THOMSON

FUNDAMENTOS DE Química Analítica

Tradução da 8ª edição norte-americana

Skoog • West • Holler • Crouch

CAPÍTULO 1

A Natureza da Química Analítica

A química analítica é uma ciência de medição que consiste em um conjunto de idéias 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* de seu corpo tetraédrico para a superfície marciana. O mundo ficou fascinado pela missão *Pathfinder*. Como resultado, inúmeros *sites* que acompanhavam a missão ficaram congestionados pelos milhões de navegadores da rede mundial de computadores que monitoravam com atenção os progressos do minúsculo jipe *Sojourner* em sua busca por informações relacionadas com a natureza do planeta vermelho. O experimento-chave do *Sojourner* utilizou o APXS, ou espectrômetro de raios X por prótons alfa, que combina três técnicas instrumentais avançadas, a espectroscopia retrodispersiva de Rutherford, espectroscopia de emissão de prótons e fluorescência de raios X. Os dados de APXS foram coletados pela *Pathfinder* e transmitidos para a Terra para análise posterior, visando determinar a identidade e concentração da maioria dos elementos da tabela periódica.[1] A determinação da composição elementar das rochas marcianas permitiu que geólogos as identificassem e comparassem com rochas terrestres. A missão *Pathfinder* é um exemplo excelente que ilustra uma aplicação da química analítica a problemas práticos. Os experimentos realizados pela nave espacial e os dados gerados pela missão também ilustram como a química analítica recorre à ciência e à tecnologia por meio de disciplinas amplamente diversificadas, como a física nuclear e a química, para identificar e determinar as quantidades relativas das substâncias em amostras de matéria.

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. A **análise quantitativa** determina as quantidades relativas das espécies, ou **analitos**, em termos numéricos. Os dados do espectrômetro APXS do *Sojourner* contêm ambos os tipos de informação. Observe que a separação química dos vários elementos contidos nas rochas foi desnecessária no experimento de APXS. Freqüentemente, uma etapa de separação é parte necessária do processo analítico. Como veremos, a análise qualitativa é muitas vezes uma parte integral da etapa de separação e a determinação da identidade dos analitos

A **análise qualitativa** revela a *identidade* dos elementos e compostos de uma amostra.

A **análise quantitativa** indica a *quantidade* de cada substância presente em uma amostra.

Os **analitos** são os componentes de uma amostra a ser determinados.

[1] Para informações detalhadas sobre a instrumentação APXS contida no *Sojourner*, vá ao endereço *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse na página do livro e, no item *material suplementar para estudantes*, no menu *Chapter Resources*, escolha *web works*. Localize a seção *Chapter 1* e encontre os *links* para a descrição geral do pacote de instrumentos do *Sojourner*, um artigo que descreve em detalhes a operação do instrumento APXS e os resultados das análises elementares de várias rochas marcianas.

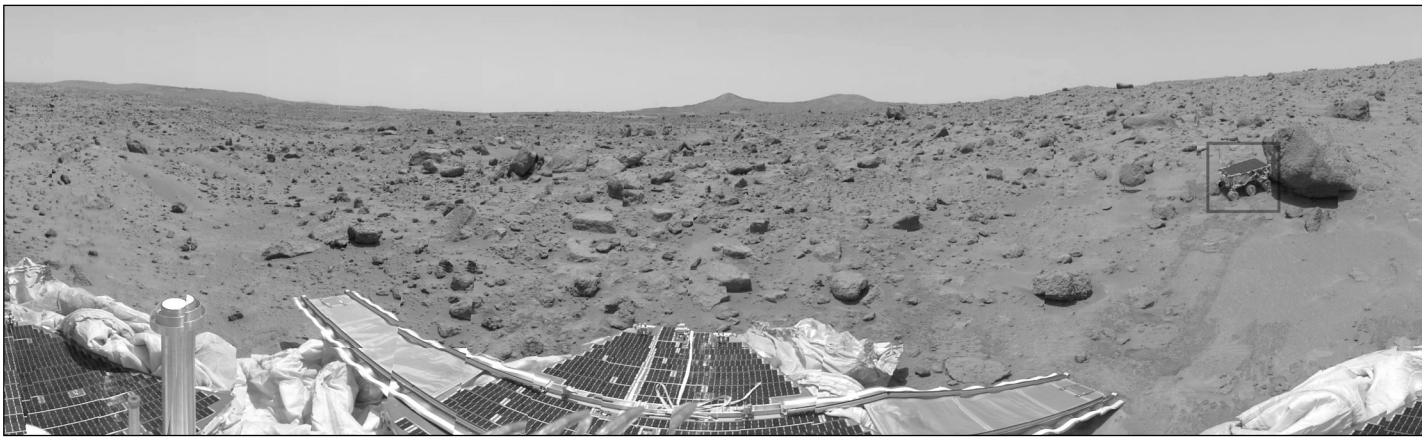
constitui-se em um auxílio essencial para a análise quantitativa. Neste livro, vamos explorar os métodos quantitativos de análise, os métodos de separação e os princípios que regem suas operações.

1A O PAPEL DA QUÍMICA ANALÍTICA

A química analítica é empregada na indústria, na medicina e em todas as outras ciências. Considere alguns exemplos. As concentrações de oxigênio e de dióxido de carbono são determinadas em milhões de amostras de sangue diariamente e usadas para diagnosticar e tratar doenças. As quantidades de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono presentes nos gases de descarga veiculares são determinadas para se avaliar a eficiência dos dispositivos de controle da poluição do ar. As medidas quantitativas de cálcio iônico no soro sangüíneo ajudam no diagnóstico de doenças da tireóide em seres humanos. A determinação quantitativa de nitrogênio em alimentos indica o seu valor protéico e, desta forma, o seu valor nutricional. A análise do aço durante sua produção permite o ajuste nas concentrações de elementos, como o carbono, níquel e cromo, para que se possa atingir a resistência física, a dureza, a resistência à corrosão e a flexibilidade desejadas. O teor de mercaptanas no gás de cozinha deve ser monitorado com freqüência, para garantir que este tenha um odor ruim a fim de alertar a ocorrência de vazamentos. Os fazendeiros planejam a programação da fertilização e a irrigação para satisfazer as necessidades das plantas, durante a estação de crescimento, que são avaliadas a partir de análises quantitativas nas plantas e nos solos nos quais elas crescem.

As medidas analíticas quantitativas também desempenham um papel fundamental em muitas áreas de pesquisa na química, bioquímica, biologia, geologia, física e outras áreas da ciência. Por exemplo, determinações quantitativas dos íons potássio, cálcio e sódio em fluidos biológicos de animais permitem aos fisiologistas estudar o papel desses íons na condução de sinais nervosos, assim como na contração e no relaxamento muscular. Os químicos solucionam os mecanismos de reações químicas por meio de estudos da velocidade de reação. A velocidade de consumo de reagentes ou de formação de produtos, em uma reação química, pode ser calculada a partir de medidas quantitativas feitas em intervalos de tempo iguais. Os cientistas de materiais confiam muito nas análises quantitativas de germânio e silício cristalinos em seus estudos sobre dispositivos semicondutores. As impurezas presentes nesses dispositivos estão na faixa de concentração de 1×10^{-6} a 1×10^{-9}%. Os arqueólogos identificam a fonte de vidros vulcânicos (obsidiana) pelas medidas de concentração de elementos minoritários em amostras de vários locais. Esse conhecimento torna possível rastrear as rotas de comércio pré-históricas de ferramentas e armas confeccionadas a partir da obsidiana.

Muitos químicos, bioquímicos e químicos medicinais despendem bastante tempo no laboratório reunindo informações quantitativas sobre sistemas que são importantes e interessantes para eles. O papel central da química analítica nessa área do conhecimento, assim como em outras, está ilustrado na Figura 1-1. Todos os ramos da química baseiam-se nas idéias e nas técnicas da química analítica. A química analítica tem uma



função similar em relação a muitas outras áreas do conhecimento listadas no diagrama. A química é freqüentemente denominada *a ciência central*; sua posição superior central e a posição central da química analítica na figura enfatizam essa importância. A natureza interdisciplinar da análise química a torna uma ferramenta vital em laboratórios médicos, industriais, governamentais e acadêmicos em todo o mundo.

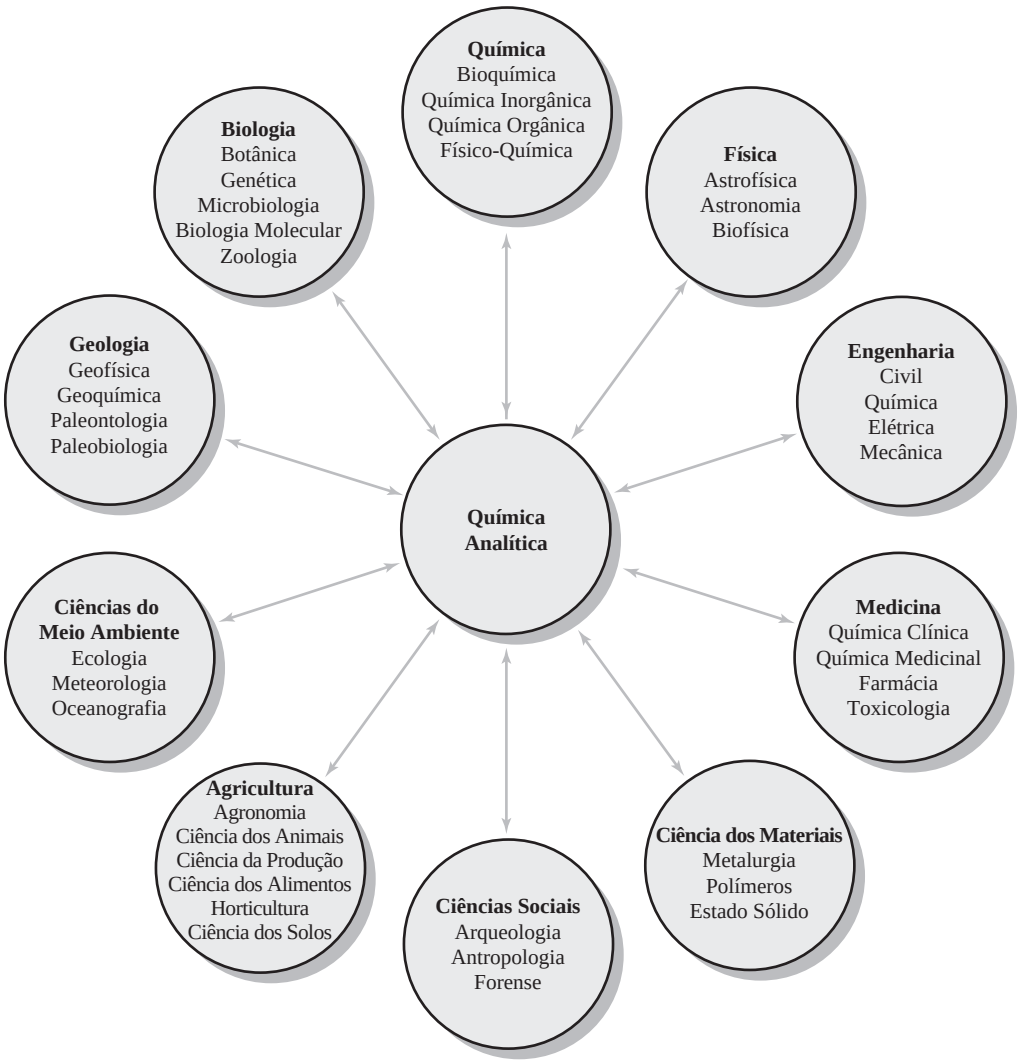
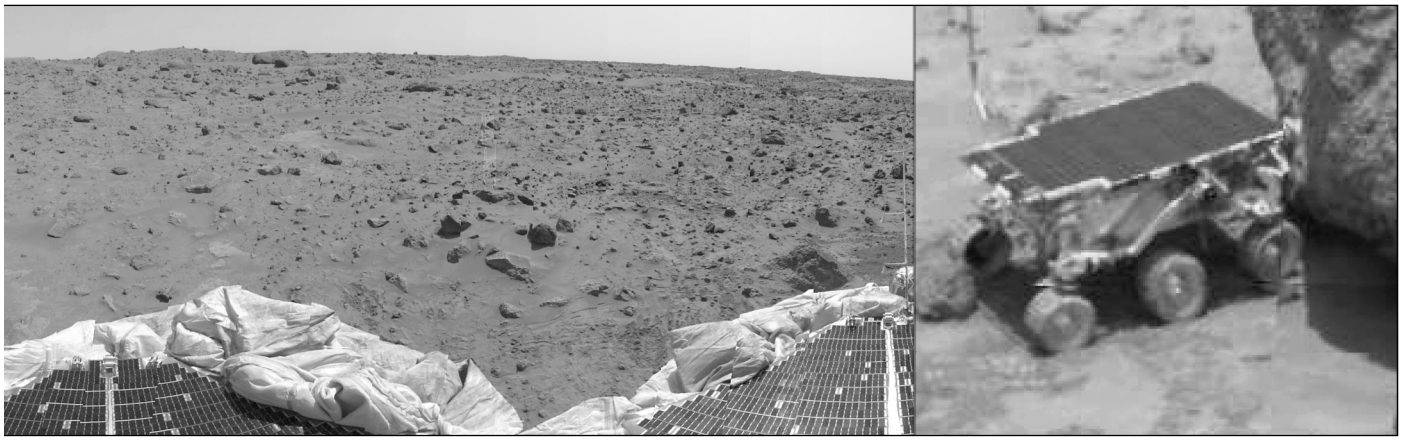


Figura 1-1 Relações entre a química analítica, outras áreas da química e outras ciências. A localização central da química analítica no diagrama representa sua importância e a abrangência de sua interação com muitas outras disciplinas.



Solo de Marte. Cortesia da NASA

1B MÉTODOS ANALÍTICOS QUANTITATIVOS

Calculamos os resultados de uma análise quantitativa típica, a partir de duas medidas. Uma delas é a massa ou o volume de uma amostra que está sendo analisada. A outra é a medida de alguma grandeza que é proporcional à quantidade do analito presente na amostra, como massa, volume, intensidade de luz ou carga elétrica. Geralmente essa segunda medida completa a análise, e classificamos os métodos analíticos de acordo com a natureza dessa medida final. Os **métodos gravimétricos** determinam a massa do analito ou de algum composto quimicamente a ele relacionado. Em um **método volumétrico**, mede-se o volume da solução contendo reagente em quantidade suficiente para reagir com todo analito presente. Os **métodos eletroanalíticos** envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como o potencial, corrente, resistência e quantidade de carga elétrica. Os **métodos espectroscópicos** baseiam-se na medida da interação entre a radiação eletromagnética e os átomos ou as moléculas do analito, ou ainda a produção de radiação pelo analito. Finalmente, um grupo de métodos variados inclui a medida de grandezas, como razão massa-carga de moléculas por espectrometria de massas, velocidade de decaimento radiativo, calor de reação, condutividade térmica de amostras, atividade óptica e índice de refração.

1C UMA ANÁLISE QUANTITATIVA TÍPICA

Uma análise quantitativa típica envolve uma seqüência de etapas, mostrada no fluxograma da Figura 1-2. Em alguns casos, uma ou mais dessas etapas podem ser omitidas. Por exemplo, se a amostra for líquida, podemos evitar a etapa de dissolução. Os primeiros 29 capítulos deste livro focalizam as três últimas etapas descritas na Figura 1-2.

Na etapa de determinação, medimos uma das propriedades mencionadas na Seção 1B. Na etapa de cálculo, encontramos a quantidade relativa do analito presente nas amostras. Na etapa final, avaliamos a qualidade dos resultados e estimamos sua confiabilidade.

Nos parágrafos que seguem, você vai encontrar uma breve visão geral sobre cada uma das nove etapas mostradas na Figura 1-2. Então, apresentaremos um estudo de caso para ilustrar essas etapas na resolução de um importante problema analítico prático. Os detalhes do estudo de caso prenunciam muitos dos métodos e idéias que você vai explorar em seus estudos envolvendo a química analítica.

1C-1 A Escolha do Método

A primeira etapa essencial de uma análise quantitativa é a seleção do método, como mostrado na Figura 1-2. Algumas vezes a escolha é difícil e requer experiência, assim como intuição. Uma das primeiras questões a ser considerada no processo de seleção é o nível de exatidão requerido. Infelizmente, a alta confiabilidade quase sempre requer grande investimento de tempo. Geralmente, o método selecionado representa um compromisso entre a exatidão requerida e o tempo e recursos disponíveis para a análise.

Uma segunda consideração relacionada com o fator econômico é o número de amostras que serão analisadas. Se existem muitas amostras, podemos nos dar o direito de gastar um tempo considerável em operações preliminares, como montando e calibrando instrumentos e equipamentos e preparando soluções-padrão. Se temos apenas uma única amostra, ou algumas poucas amostras, pode ser mais apropriado selecionar um procedimento que dispense ou minimize as etapas preliminares.

Finalmente, a complexidade e o número de componentes presentes da amostra sempre influenciam, de certa forma, a escolha do método.

1C-2 Obtenção da Amostra

Como ilustrado na Figura 1-2, a próxima etapa em uma análise quantitativa é a obtenção da amostra. Para gerar informações representativas, uma análise precisa ser realizada com uma amostra que tem a mesma composição do material do qual ela foi tomada. Quando o material é amplo e **heterogêneo**, grande esforço

é requerido para se obter uma amostra representativa. Considere, por exemplo, um vagão contendo 25 toneladas de minério de prata. O comprador e o vendedor do minério precisam concordar com o preço, que deverá ser baseado no conteúdo de prata do carregamento. O minério propriamente dito é inerentemente heterogêneo, consistindo em muitos torrões que variam em tamanho e igualmente no conteúdo de prata.

Um material é **heterogêneo** se suas partes constituintes podem ser distinguidas visualmente ou com o auxílio de um microscópio. O carvão, os tecidos animais e o solo são materiais heterogêneos.

A **dosagem** desse carregamento será realizada em uma amostra que pesa cerca de um grama. Para que a análise seja significativa, essa pequena amostra deve ter uma composição que seja representativa das 25 toneladas (ou aproximadamente 25.000.000 g) do minério contido no carregamento. O isolamento de um grama do material que represente de forma exata a composição média de aproximadamente 25.000.000 g

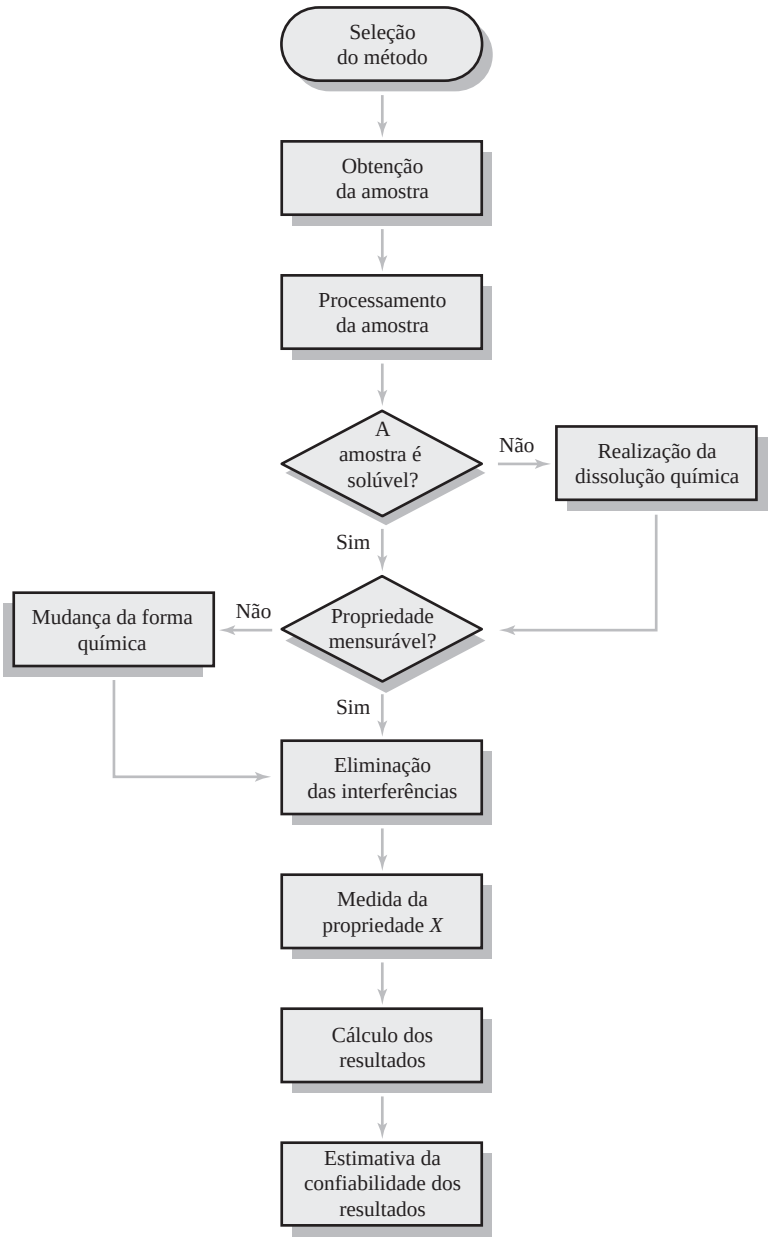


Figura 1-2 Fluxograma mostrando as etapas envolvidas em uma análise quantitativa. Existe grande número de caminhos possíveis para percorrer as etapas em uma análise quantitativa. No exemplo mais simples, representado pela seqüência vertical central, selecionamos um método, adquirimos e processamos a amostra, dissolvemos a amostra em um solvente apropriado, medimos uma propriedade do analito e estimamos a confiabilidade dos resultados. Dependendo da complexidade da amostra e do método escolhido, várias outras etapas podem ser necessárias.

Uma **dosagem** é o processo de determinar quanto de uma dada amostra é o material indicado pela sua descrição. Por exemplo, uma liga de zinco é dosada para se determinar seu conteúdo em zinco e sua dosagem representa um valor numérico específico.

► *Analisam-se amostras e determinam-se substâncias*. Por exemplo, uma amostra de sangue é analisada para se determinar a concentração de várias substâncias tais como gases sangüíneos e glicose. Portanto, falamos em determinação de gases sangüíneos ou glicose e *não* em análise de gases sangüíneos ou glicose.

de toda a amostra é uma tarefa difícil, que exige manipulação cuidadosa e sistemática de todo o material do carregamento. A **amostragem** é o processo de coletar uma pequena massa de um material cuja composição represente exatamente o todo do material que está sendo amostrado. Os detalhes da amostragem são explorados no Capítulo 8.

A coleta de espécimes de fontes biológicas representa um segundo tipo de problema de amostragem. A amostragem de sangue humano para a determinação de gases sangüíneos ilustra a dificuldade de obtenção de uma amostra representativa de um sistema biológico complexo. A concentração de oxigênio e dióxido de carbono no sangue depende de uma variedade de fatores fisiológicos e ambientais. Por exemplo, a aplicação inadequada de um torniquete ou movimento da mão pode causar uma flutuação na concentração de oxigênio no sangue. Uma vez que os médicos tomam suas decisões de vida ou morte baseados em resultados de determinações de gases sangüíneos, procedimentos rigorosos têm sido desenvolvidos para a amostragem e o transporte de espécimes para os laboratórios clínicos. Esses procedimentos garantem que a amostra seja representativa do paciente no momento em que é coletada e que sua integridade seja preservada até que a amostra possa ser analisada.

Muitos problemas envolvendo amostragem são mais fáceis de ser resolvidos que os dois descritos neste momento. Não importando que a amostragem seja simples ou complexa, todavia, o analista deve ter a certeza de que a amostra de laboratório é representativa do todo antes de realizar a análise. Freqüentemente, a amostragem é a etapa mais difícil e a fonte dos maiores erros. A confiabilidade dos resultados finais da análise nunca será maior que a confiabilidade da etapa de amostragem.

1C-3 O Processamento da Amostra

A terceira etapa em uma análise é o processamento da amostra, como mostrado na Figura 1-2. Sob certas circunstâncias, nenhum processamento é necessário antes da etapa de medida. Por exemplo, uma vez que uma amostra de água é retirada de um córrego, um lago ou de um oceano, seu pH pode ser medido diretamente. Na maior parte das vezes, porém, devemos processar a amostra de alguma forma. A primeira etapa é, muitas vezes, a preparação da amostra de laboratório.

Preparação da Amostra de Laboratório

Uma amostra de laboratório sólida é triturada para diminuir o tamanho das partículas, misturada para garantir homogeneidade e armazenada por vários períodos antes do início da análise. A absorção ou liberação de água pode ocorrer durante cada uma das etapas, dependendo da umidade do ambiente. Como qualquer perda ou ganho de água altera a composição química de sólidos, é uma boa idéia secar as amostras logo antes do início da análise. Alternativamente, a umidade de uma amostra pode ser determinada no momento da análise, em um procedimento analítico à parte.

As amostras líquidas apresentam um conjunto de problemas ligeiramente diferentes, mas ainda assim relacionados, durante a etapa de preparação. Se essas amostras forem deixadas em frascos abertos, os solventes podem evaporar e alterar a concentração do analito. Se o analito for um gás dissolvido em um líquido, como em nosso exemplo sobre gases sangüíneos, o frasco da amostra deve ser mantido dentro de um segundo recipiente selado, talvez durante todo o procedimento analítico, para prevenir a contaminação por gases atmosféricos. Medidas especiais, incluindo a manipulação da amostra e a medida em atmosfera inerte, podem ser exigidas para preservar a integridade da amostra.

Definição das Réplicas de Amostras

A maioria das análises químicas é realizada em réplicas de amostras cujas massas ou volumes tenham sido determinados cuidadosamente por medições feitas com uma balança analítica ou com um dispositivo

volumétrico preciso. As réplicas melhoram a qualidade dos resultados e fornecem uma medida da confiabilidade. As medidas quantitativas em **réplicas** são geralmente expressas em termos da média e vários testes estatísticos são executados para estabelecer a confiabilidade.

Réplicas de amostras são as porções de um material, que possuem o mesmo tamanho e que são tratadas por um procedimento analítico ao mesmo tempo e da mesma forma.

Preparo de Soluções: Alterações Físicas e Químicas

A maioria das análises é realizada com soluções da amostra preparadas em um solvente adequado. Idealmente, o solvente deve dissolver toda a amostra, incluindo o analito, de forma rápida e completa. As condições da dissolução devem ser suficientemente brandas de forma que perdas do analito não venham a ocorrer. Em nosso fluxograma da Figura 1-2, perguntamos se a amostra é solúvel no solvente escolhido. Infelizmente vários materiais que precisam ser analisados são insolúveis em solventes comuns. Os exemplos incluem os minerais à base de silício, os polímeros de alta massa molar e as amostras de tecido animal. Nessas circunstâncias, devemos seguir o fluxograma para a etapa à direita e realizar alguns tratamentos químicos drásticos. A conversão do analito em materiais dessa natureza em uma forma solúvel é, freqüentemente, a tarefa mais difícil e demorada no processo analítico. A amostra pode necessitar de aquecimento em soluções aquosas de ácidos fortes, bases fortes, agentes oxidantes, agentes redutores ou alguma combinação desses reagentes. Pode ser necessária a ignição da amostra ao ar ou ao oxigênio para realizar sua fusão, sob elevadas temperaturas, na presença de vários fundentes. Uma vez que o analito esteja solubilizado, perguntamos se a amostra apresenta uma propriedade que seja proporcional à sua concentração e se podemos medi-la. Caso contrário, outras etapas químicas podem ser necessárias para converter o analito a uma forma adequada para a etapa de medida, como podemos observar na Figura 1-2. Por exemplo, na determinação de manganês em aço, o manganês deve ser oxidado para MnO_4^- antes da medida da absorbância da solução colorida (ver Capítulo 26). Nesse momento da análise, pode-se prosseguir diretamente para a etapa de medida, porém, na maioria dos casos, devemos eliminar as interferências na amostra antes de realizar as medidas, como ilustrado no fluxograma.

1C-4 A Eliminação de Interferências

Uma vez que temos a amostra em solução e convertemos o analito a uma forma apropriada para a medida, a próxima etapa será eliminar substâncias presentes na amostra que possam interferir na medida (ver Figura 1-2). Poucas propriedades químicas e físicas de importância na química analítica são exclusivas de uma única substância química. Ao contrário, as reações usadas e as propriedades medidas são características de um grupo de elementos ou compostos. As espécies além do analito, que afetam a medida final, são chamadas **interferências** ou **interferentes**. Um plano deve ser traçado para se isolar os analitos das interferências antes que a medida final seja feita. Não há regras claras e rápidas para a eliminação de interferências; de fato, a resolução desse problema pode ser o aspecto mais crítico de uma análise. Os capítulos 30 a 35 descrevem os métodos de separação.

Interferência ou **interferente** é uma espécie que causa um erro na análise pelo aumento ou atenuação (diminuição) da quantidade que está sendo medida.

Técnicas ou reações que funcionam para um único analito são denominadas **específicas**. Técnicas ou reações que se aplicam a poucos analitos são chamadas **seletivas**.

1C-5 Calibração e Medida da Concentração

Todos os resultados analíticos dependem de uma medida final X de uma propriedade física ou química do analito, como mostrado na Figura 1-2. Essa propriedade deve variar de uma forma conhecida e reprodutível com a concentração c_A do analito. Idealmente, a medida da propriedade é diretamente proporcional à concentração. Isto é,

$$c_A = kX$$

A **matriz**, ou **matriz** da amostra, são todos os outros componentes da amostra na qual o analito está contido.

O processo de determinação de k, uma etapa importante na maioria das análises, é denominado **calibração**.

em que k é uma constante de proporcionalidade. Com duas exceções, os métodos analíticos requerem a determinação empírica de k com padrões químicos para os quais c_A é conhecido.[2] O processo de determinação de k é então uma etapa importante na maioria das análises; essa etapa é chamada **calibração**. Examinaremos a calibração com algum detalhe no Capítulo 8.

1C-6 Cálculo dos Resultados

O cálculo das concentrações dos analitos a partir de dados experimentais é, em geral, relativamente fácil, particularmente com as calculadoras e os computadores modernos. Essa etapa é apresentada na penúltima etapa da Figura 1-2. Esses cálculos são baseados nos dados experimentais crus (na forma em que foram originalmente obtidos) coletados na etapa de medida, nas características dos instrumentos de medida e na estequiometria das reações químicas. Muitos exemplos desses cálculos aparecem ao longo deste livro.

1C-7 A Avaliação dos Resultados pela Estimativa da Confiabilidade

Como mostra a Figura 1-2, os resultados analíticos são incompletos sem uma estimativa de sua confiabilidade. O analista deve prover alguma medida das incertezas associadas aos resultados quando se espera que os dados tenham algum significado. Os capítulos 5, 6 e 7 apresentam métodos detalhados para a realização dessa importante etapa final do processo analítico.

► Um resultado analítico sem uma estimativa da confiabilidade não vale nada.

1D UM PAPEL INTEGRADO DA ANÁLISE QUÍMICA: SISTEMAS CONTROLADOS POR REALIMENTAÇÃO

Geralmente, a química analítica não é um fim em si mesma, mas sim parte de um cenário maior, no qual podemos usar os resultados analíticos para ajudar na manutenção ou na melhora da saúde de um paciente, para controlar a quantidade de mercúrio em peixes, para regular a qualidade de um produto, para determinar a situação de uma síntese ou para saber se existe vida em Marte. A análise química é o elemento de medida em todos esses exemplos e em muitos outros casos. Considere o papel da análise quantitativa na determinação e controle das concentrações de glicose no sangue. O fluxograma da Figura 1-3 ilustra o processo. Os pacientes com diabetes insulino-dependentes desenvolvem hiperglicemia, que se manifesta quando a concentração de glicose no sangue fica acima do valor normal entre 60 e 95 mg/dL. Iniciamos nosso exemplo estabelecendo que o estado desejado é aquele no qual o nível sangüíneo de glicose seja menor que 95 mg/dL. Muitos pacientes precisam monitorar seu nível de glicose no sangue submetendo periodicamente amostras a um laboratório de análises clínicas ou por medidas feitas por eles mesmos, usando um medidor eletrônico portátil de glicose.

A primeira etapa no processo de monitoração consiste em se determinar o estado real por meio da coleta de uma amostra de sangue do paciente e da medida do nível de glicose no sangue. Os resultados são mostrados e então o estado real é comparado com o desejado (ver Figura 1-3). Se o nível medido de glicose no sangue estiver acima de 95 mg/dL, o nível de insulina no paciente, que é a quantidade de controle, deve ser aumentado por injeção ou administração oral. Depois de algum tempo, para permitir que a insulina faça efeito, o nível de glicose é novamente medido para determinar se o estado desejado foi alcançado. Se o nível estiver abaixo do valor-limite crítico, o nível de insulina foi mantido, então não há a necessidade de se aplicar mais insulina. Após um tempo apropriado, o nível de glicose no sangue é novamente medido e o ciclo, repetido. Dessa forma, o nível de insulina no sangue do paciente, e portanto o nível de glicose, é mantido no, ou abaixo do, valor-limite crítico, mantendo o metabolismo do paciente sob controle.

[2] As duas exceções são os métodos gravimétricos, discutidos no Capítulo 12, e os métodos coulométricos, considerados no Capítulo 22. Em ambos os métodos, k pode ser calculada a partir de constantes físicas conhecidas.

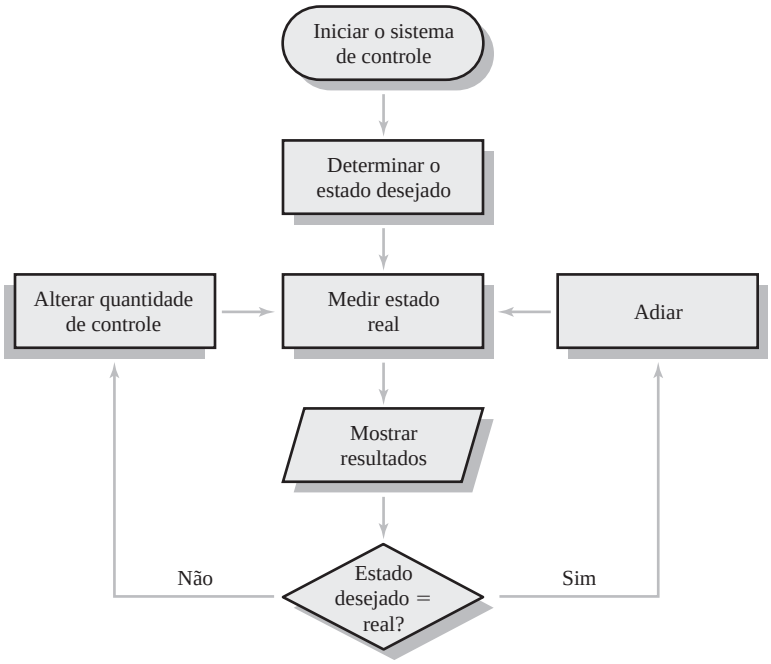


Figura 1-3 Fluxograma de um sistema controlado por realimentação. O estado desejado é determinado, o estado real do sistema é medido e os dois estados são comparados. A diferença entre os dois estados é utilizada para alterar uma quantidade controlável que resulta em uma mudança no estado do sistema. As medidas quantitativas são novamente realizadas pelo sistema e a comparação é repetida. A nova diferença entre o estado desejado e o estado real é outra vez empregada para alterar o estado do sistema, se necessário. O processo cuida para que haja monitoração e respostas contínuas para a manutenção da quantidade controlável e, portanto, o estado real em níveis adequados. O texto descreve a monitoração e o controle da concentração de glicose no sangue como um exemplo de um sistema controlado por realimentação.

O processo de medir e controlar continuamente é com freqüência denominado **sistema controlado por realimentação** e o ciclo envolvendo medida, comparação e controle é chamado **ciclo de realimentação**. Essas idéias encontram vasta aplicação em sistemas biológicos e bioquímicos, e sistemas mecânicos e eletrônicos. Da medida e do controle da concentração de manganês em aço até a manutenção dos níveis adequados de cloro em uma piscina, a análise química desempenha um papel central em uma ampla gama de sistemas.

DESTAQUE 1-1

Morte de Cervos: Um Estudo de Caso Ilustrando o Uso da Química Analítica na Solução de um Problema em Toxicologia

As ferramentas da química analítica moderna são amplamente aplicadas em investigações ambientais. Neste destaque, descrevemos um estudo de caso no qual a análise quantitativa foi empregada para se determinar o agente que causava mortes em uma população de cervos de caudas brancas, habitantes de uma área recreacional de preservação da vida selvagem em Kentucky. Vamos começar por uma descrição do problema e então mostrar como as etapas ilustradas na Figura 1-2 foram utilizadas para resolver o problema analítico. Este estudo de caso também mostra como a análise química é empregada em um contexto amplo, como parte essencial de um sistema de controle por realimentação, como descrito na Figura 1-3.

O Problema

O incidente começou quando um guarda florestal encontrou um cervo de cauda branca morto, próximo a um lago no território da Lakes National Recreation Area, na região oeste de Kentucky. O guarda florestal solicitou a ajuda de um químico do laboratório estadual de diagnóstico veterinário para encontrar a causa da morte, visando tentar prevenir futuras mortes de cervos.

(continua)

O guarda e o químico investigaram o local onde a carcaça do cervo em estado avançado de decomposição havia sido encontrada. Em decorrência do estado adiantado de decomposição, não foi possível coletar qualquer amostra de tecido. Poucos dias após o início das investigações, o guarda encontrou mais dois cervos mortos no mesmo local. O químico foi chamado ao local das mortes, onde o guarda e ele colocaram os cervos em um caminhão para transportá-los ao laboratório de diagnóstico veterinário. Os investigadores então conduziram um exame cuidadoso da área vizinha para encontrar pistas da causa das mortes.

A busca cobriu cerca de 2 acres ao redor do lago. Os investigadores notaram que a grama nos arredores dos postes da linha de transmissão de energia estava seca e descolorida. Eles especularam que um herbicida poderia ter sido usado na grama. Um ingrediente comumente encontrado em herbicidas é o arsênio em alguma de suas várias formas, incluindo trióxido de arsênio, arsenito de sódio, metanoarsenato monossódico e metanoarsenato dissódico. O último composto é o sal dissódico do ácido metanoarsênico, $CH_3AsO(OH)_2$, que é bastante solúvel em água e assim é usado como ingrediente ativo em muitos herbicidas. A atividade do herbicida metanoarsenato dissódico deve-se à sua reatividade ante a grupos sulfidrílicos (S–H) do aminoácido cisteína. Quando a cisteína das enzimas de plantas reage com compostos de arsênio, a função da enzima é inibida e a planta finalmente morre. Infelizmente, efeitos químicos similares acontecem também em animais. Portanto, os investigadores coletaram as amostras da grama morta descolorida para fazer alguns testes em conjunto com as amostras de órgãos do cervo. Eles planejavam analisar as amostras para confirmar a presença de arsênio e, se houvesse, determinar sua concentração nas amostras.

Seleção do Método

Uma estratégia para a determinação de arsênio em amostras biológicas pode ser encontrada nos métodos publicados pela Associação dos Químicos Analíticos Oficiais (Association of Official Analytical Chemists – AOAC).[3] Esse método envolve a destilação do arsênio como arsina, que é então determinada por medidas colorimétricas.

Processamento da Amostra: Obtendo Amostras Representativas

De volta ao laboratório, os cervos foram dissecados e seus rins, removidos para análise. Os rins foram escolhidos porque o patogênico suspeito (arsênio) é eliminado rapidamente do animal pelo trato urinário.

Processamento da Amostra: Preparação de uma Amostra de Laboratório

Cada rim foi cortado em pedaços, triturado e homogeneizado em um liquidificador de alta velocidade. Essa etapa reduziu o tamanho dos pedaços de tecido e homogeneizou a amostra de laboratório resultante.

Processamento da Amostra: Definição das Réplicas de Amostras

Três amostras de 10 g do tecido homogeneizado de cada cervo foram colocadas em cadinhos de porcelana.

Fazendo Química: Dissolução das Amostras

Para se obter uma solução aquosa do analito para a análise, foi necessário calcinar ao ar a amostra até convertê-la a cinzas transformando a matriz orgânica em dióxido de carbono e água. Esse processo envolveu o aquecimento de cada cadinho e amostra cuidadosamente sobre uma chama até que a amostra parasse de produzir fumaça. O cadinho foi então colocado em uma mufla e aquecido a 555 °C por duas horas. A calcinação a seco serviu para liberar o analito do material orgânico e convertê-lo a pentóxido de arsênio. O sólido seco presente em cada cadinho foi então dissolvido em HCl diluído, que converteu o As_2O_5 a H_3AsO_4 solúvel.

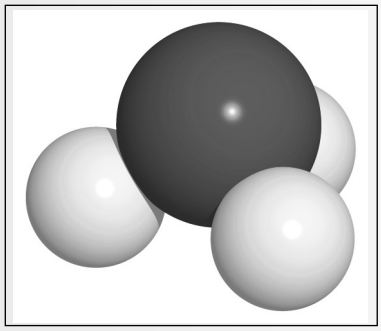
Eliminando Interferências

O arsênio pode ser separado de outras substâncias que podem interferir na análise pela sua conversão à arsina, AsH_3, um gás incolor tóxico que é evolvido quando a solução de H_3AsO_3 é tratada

[3] *Official Methods of Analysis,* 15. ed., p. 626. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, 1990.

com zinco. As soluções resultantes das amostras de cervos e grama foram combinadas com Sn^{2+} e uma pequena quantidade de íon iodeto foi adicionada para catalisar a redução do H_3AsO_4 para H_3AsO_3 de acordo com a seguinte reação:

$$H_3AsO_4 + SnCl_2 + 2HCl \rightarrow H_3AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$$

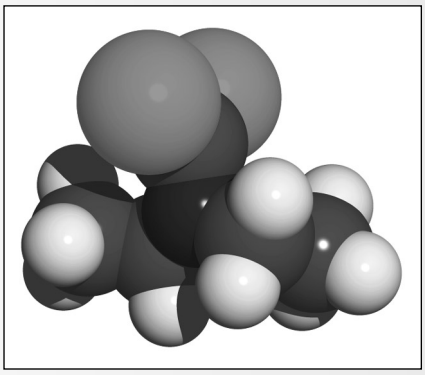


Ao longo deste texto, vamos apresentar modelos de moléculas que são importantes na química analítica. Aqui mostramos a arsina, AsH_3. A arsina é um gás incolor, extremamente tóxico, com um odor muito forte de alho. Os métodos analíticos envolvendo a geração de arsina devem ser conduzidos com atenção e ventilação adequada.

O H_3AsO_3 foi então convertido a AsH_3 pela adição do metal zinco como segue:

$$H_3AsO_3 + 3Zn + 6HCl \rightarrow AsH_3(g) + 3ZnCl_2 + 3H_2O$$

Toda a reação foi realizada em frascos equipados com rolhas e tubos de recolhimento para que a arsina pudesse ser coletada na solução de absorção, como mostrado na Figura 1D-1. O arranjo garantiu que as interferências permanecessem no frasco de reação e que apenas a arsina fosse coletada pelo absorvente em frascos transparentes especiais denominados cubetas.



Modelo molecular para o dietilditiocarbamato. Esse composto é um reagente analítico utilizado na determinação de arsênio, como ilustrado neste destaque.

A arsina borbulhada na solução contida na cubeta reagiu com o dietilditiocarbamato de prata para formar um complexo colorido de acordo com a seguinte equação:

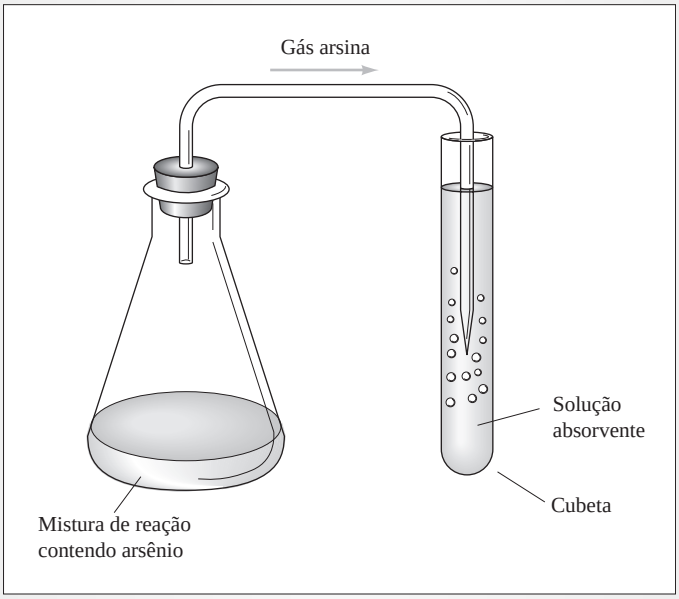
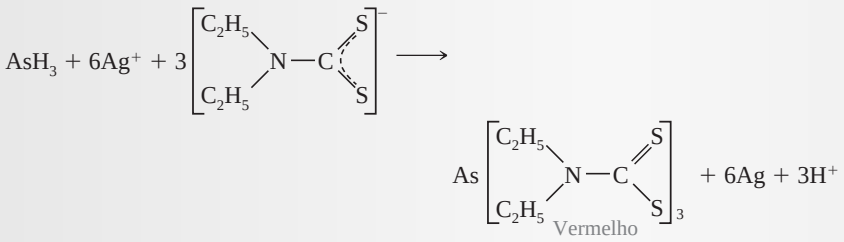


Figura 1D-1 Um aparato de fácil construção para a geração de arsina, AsH_3.

(continua)



Medida da Quantidade do Analito

A quantidade de arsênio presente em cada amostra foi determinada por meio da utilização de um instrumento chamado espectrofotômetro, para medir a intensidade da cor vermelha formada nas cubetas. Como será discutido no Capítulo 26, um espectrofotômetro fornece um número chamado **absorbância**, que é diretamente proporcional à concentração da espécie responsável pela cor. Para usar a absorbância com finalidade analítica, uma curva de calibração deve ser gerada pela medida da absorbância de várias soluções contendo concentrações conhecidas do analito. A parte superior da Figura 1D-2 mostra que a cor se torna mais intensa à medida que a concentração de arsênio nos padrões aumenta, de 0 até 25 partes por milhão (ppm).

Calculando as Concentrações

As absorbâncias das soluções-padrão contendo concentrações conhecidas de arsênio são lançadas em um gráfico para produzir uma curva de calibração, apresentada na parte inferior da Figura 1D-2. Cada linha vertical, mostrada entre as partes superior e inferior da Figura 1D-2, relaciona uma solução ao seu ponto correspondente no gráfico. A intensidade da cor de cada solução é representada pela sua absorbância, que é colocada no eixo vertical do gráfico da curva de calibração. Observe que as absorbâncias aumentam de 0 a 0,72 à medida que a concentração de arsênio aumenta de 0 até 25 ppm. As concentrações de arsênio em cada solução-padrão correspondem às linhas-guias verticais da curva de calibração. Essa curva é então utilizada para determinar a concentração de duas das soluções desconhecidas mostradas à direita. Primeiro localizamos as absorbâncias das soluções desconhecidas no eixo das absorbâncias do gráfico e então lemos as concentrações correspondentes no eixo das concentrações. As linhas partindo das cubetas para a curva de calibração mostram que as concentrações de arsênio nos dois cervos eram de 16 ppm e 22 ppm, respectivamente.

O arsênio presente nos tecidos renais de um animal é tóxico em níveis superiores a cerca de 10 ppm, assim é provável que os cervos tenham sido mortos pela ingestão de um composto contendo arsênio. Os testes também revelaram que as amostras de grama continham cerca de 600 ppm de arsênio. Esses níveis muito elevados de arsênio sugerem que a grama foi pulverizada com um herbicida à base de arsênio. Os investigadores concluíram que os cervos provavelmente morreram em decorrência da ingestão da grama envenenada.

Estimando a Confiabilidade dos Resultados

Os dados desses experimentos foram analisados empregando-se os métodos estatísticos descritos nos capítulos 5, 6 e 7. Para cada uma das soluções-padrão de arsênio e das amostras dos cervos, a média de três medidas de absorbância foi calculada. A absorbância média das réplicas é uma medida mais confiável da concentração de arsênio que uma única medida. A análise de mínimos quadrados (ver Seção 8C) foi utilizada para encontrar a melhor linha reta entre os pontos e para localizar as concentrações das amostras desconhecidas, juntamente com suas incertezas estatísticas e limites de confiança.

Nesta análise, a formação de um produto de reação altamente colorido serviu tanto para confirmar a provável presença de arsênio quanto para fornecer uma estimativa confiável da sua concentração nos cervos e na grama. Com base nesses resultados, os investigadores recomendaram que o uso de herbicidas contendo arsênio fosse suspenso na área de vida selvagem, para proteger os cervos e outros animais que podem comer as plantas no local.

Este estudo de caso exemplifica como a análise química é utilizada para identificar e quantificar os produtos químicos perigosos no meio

ambiente. Muitos dos métodos e instrumentos da química analítica são empregados rotineiramente para gerar informações vitais em estudos ambientais e toxicológicos desse tipo. O fluxograma da Figura 1-3 pode ser aplicado neste estudo de caso. O estado desejável é a concentração de arsênio abaixo do nível tóxico. A análise química é usada para determinar o estado real ou a concentração de arsênio no meio ambiente, e esse valor é comparado com a concentração desejável. A diferença é então utilizada para determinar ações apropriadas (como a diminuição no uso de herbicidas à base de arsênio) de forma que garanta que os cervos não sejam envenenados por quantidades excessivas de arsênio no meio ambiente, que neste exemplo é o sistema controlado.

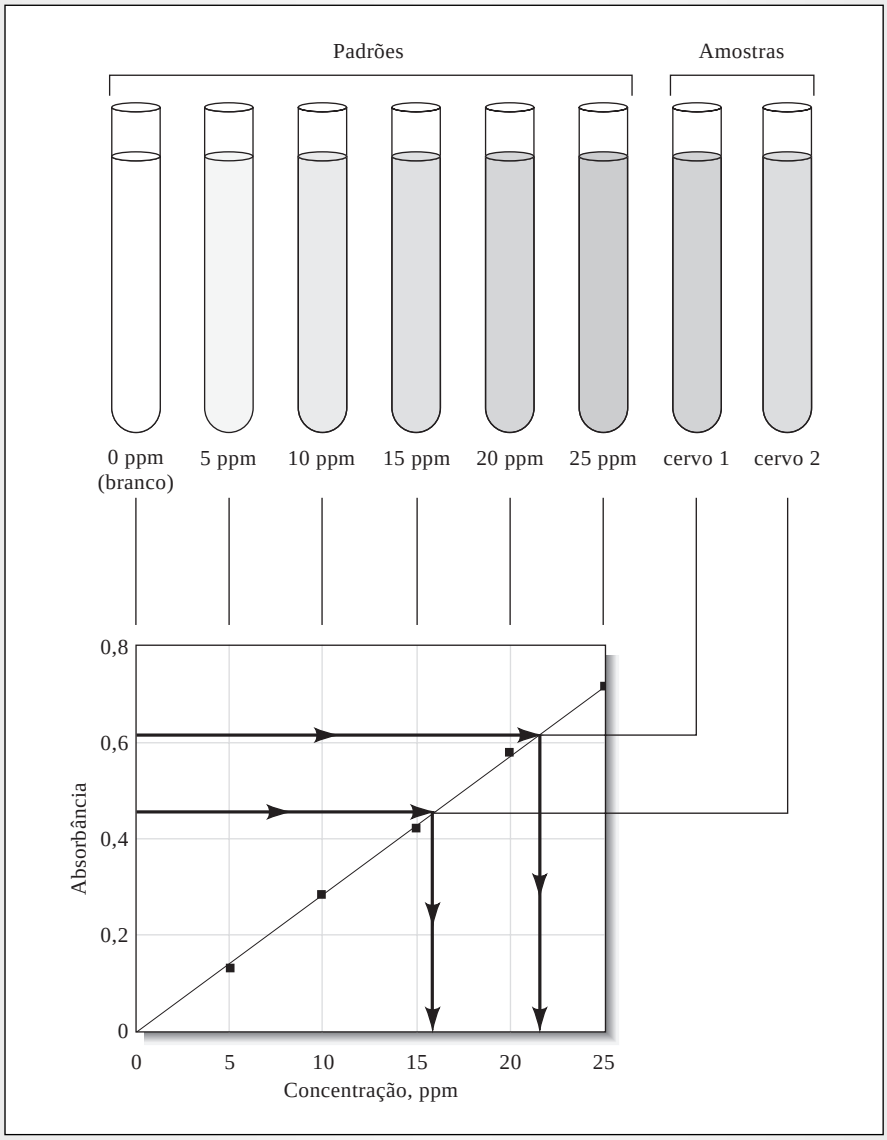


Figura 1D-2 Construção e uso de uma curva de calibração para determinar a concentração de arsênio. As absorbâncias das soluções das cubetas são medidas empregando-se um espectrofotômetro. Os valores de absorbância são então lançados em um gráfico contra as concentrações das soluções contidas nas cubetas, como ilustrado no gráfico. Finalmente, as concentrações das soluções desconhecidas são lidas a partir do gráfico, como mostrado pelas *setas*.

PARTE I

Ferramentas da Química Analítica

Capítulo 2
Produtos Químicos, Equipamentos e Operações Unitárias em Química Analítica

Capítulo 3
Utilização de Planilhas de Cálculo na Química Analítica

Capítulo 4
Cálculos Empregados na Química Analítica

Capítulo 5
Erros em Análises Químicas

Capítulo 6
Erros Aleatórios em Análises Químicas

Capítulo 7
Tratamento e Avaliação Estatística de Dados

Capítulo 8
Amostragem, Padronização e Calibração

Uma conversa com *Richard N. Zare*

A escolha da carreira de Richard Zare foi feita quando um professor de química inadvertidamente o introduziu à espectroscopia.[1] *Quando percebeu o poder da técnica – e o que poderia fazer para se aprimorar no assunto –, ele descobriu que havia encontrado o trabalho de sua vida. Zare introduziu as técnicas a laser na análise química e as tem empregado para estudar problemas químicos importantes. Ele também anteviu o desenvolvimento de novas técnicas de separação. Zare mantém muitos compromissos acadêmicos, incluindo os últimos 20 anos na Universidade de Stanford. Ele já foi agraciado com muitos títulos honorários e prêmios, mais notadamente a Medalha Nacional de Ciências, em 1983, em reconhecimento ao seu trabalho em fluorescência induzida por laser, e o Prêmio Welsh de Química, um prêmio pelo total da sua obra.*

P: Você foi encorajado por sua família a se tornar um químico?

R: Meu pai estudou para ser químico, mas deixou o curso de pós-graduação quando se casou com minha mãe, durante os anos da Depressão. Tínhamos muitos livros de química em casa, mas me foi dito que eles conduziam apenas à infelicidade e que eu não deveria lê-los. Isto apenas me encorajou a olhá-los e eu costumava lê-los com a ajuda de uma lanterna, sob as cobertas, em minha cama. Meus pais não permitiam que eu tivesse um *kit* de química, então iniciei um relacionamento de amizade com o farmacêutico local, que me fornecia produtos químicos aos quais eu não teria acesso hoje em dia. Com eles, montei várias pirotecnias e uma vez coloquei fogo no porão.

P: Como você foi apresentado à espectroscopia?

R: Em Harvard, cursei uma disciplina sobre análise quantitativa, para a qual tínhamos de fazer uma análise gravimétrica de cálcio em calcário. Mas o professor nos disse que estávamos perdendo nosso tempo; qualquer pessoa inteligente usaria espectroscopia atômica. Perguntei o que era aquilo e ele me falou para ler um pequeno livro escrito por Gerhard Herzberg, que mais tarde ganhou o Prêmio Nobel por causa da espectroscopia. Eu li e naquele verão, em minha casa, construí meu próprio arco de carbono, para obter espectros atômicos de vários compostos.

P: Você tem trabalhado bastante com laser. Como isto influenciou sua carreira?

R: Quando eu era um estudante de pós-graduação, os lasers estavam sendo desenvolvidos e os físicos os chamavam de "solução na busca de um problema". Eu tinha uma idéia muito clara sobre para que eles seriam bons. Inicialmente, empreguei-os para obter os primeiros espectros de fluorescência de moléculas. Mais tarde, utilizei a fluorescência induzida a laser e a ionização multifotônica intensificada por ressonância de forma pioneira como métodos de detecção que identificam a distribuição de estado interna de produtos de reação. Estive entre os primeiros a utilizar os lasers para preparar reagentes em estados internos específicos, para que suas reatividades pudessem ser estudadas em função do tipo e da quantidade de movimentação interna. Também desenvolvi o uso da excitação e detecção polarizada, que fornece informações sobre a geometria da região de um estado de transição.

Um momento decisivo em minha carreira aconteceu quando proferi uma palestra em um encontro da American Chemical Society. Eu tinha desenvolvido uma técnica para a detecção de produtos de reação a partir de moléculas formadas em feixes moleculares cruzados. O Dr. Larry Seitz, do Departamento de Agricultura, estava nessa sessão por engano. Ele perguntou se eu poderia detectar aflatoxinas, um metabólito venenoso encontrado em grãos mofados. Disse-lhe que eu poderia se conseguisse colocá-las em fase gasosa e eles fluorescessem. Não sabia que as aflatoxinas se decompunham sob aquecimento. Nós nos correspondemos e fiquei intrigado com sua pergunta, "como você poderia detectar aflatoxina quando não pode vaporizá-la?". Isso me levou a pensar sobre o uso de separações cromatográficas empregando fluorescência induzida a laser como sistema de detecção. Então, esse foi um pequeno passo para me tornar interessado em todos os tipos de técnicas de separação e todos os tipos de detectores que poderiam ser acoplados a elas. Assim nasceu um físico-químico e químico analítico híbrido.

Eu me considero um inventor frustrado. E fico sempre me perguntando, "será que não existe um jeito melhor de fazer isto?"; assim testo as coisas. Estou muito interessado nos avanços da instrumentação, como ela altera a habilidade de analisar compostos químicos e como ela precisa trabalhar com quantidades cada vez menores de material.

P: Você acredita no valor da espectroscopia. O que a torna tão valiosa?

R: Eu vejo a espectroscopia como o uso da absorção, emissão, ou espalhamento da radiação eletromagnética pela matéria, para estudar qualitativamente ou quantitativamente a natureza da matéria e os processos que ela sofre. A matéria pode ser átomos, moléculas, íons atômicos ou moleculares, ou sólidos. A interação da radiação com a matéria pode provocar o redirecionamento da radiação ou transições entre níveis de energia de

[1] Espectroscopia é a ciência da interação da matéria com a radiação eletromagnética, como descrito nos capítulos 24-28.

átomos e moléculas, ou ambos. Os efeitos mais sutis envolvem não apenas a cor ou comprimento de onda da radiação, mas sua variação de intensidade e na polarização da luz. É pela espectroscopia que somos capazes de conhecer tanto sobre o mundo, incluindo aquilo que não podemos tocar, como analisar a luz estelar para saber o que ela nos conta sobre as estrelas.

Eu me considero um inventor frustrado. E fico sempre me perguntando, "será que não existe um jeito melhor de fazer isto?"; assim testo as coisas.

P: O uso da espectroscopia *ring-down*[2] de cavidade o tem intrigado de maneira especial. Você poderia descrever essa técnica?

R: Por um longo período as pessoas têm olhado a absorção colocando uma amostra entre uma fonte e um detector e observando a atenuação da intensidade do feixe de luz em função do comprimento de onda. Praticamente tudo apresenta uma característica de absorção, mas esta não é muito sensível porque a fonte de luz flutua com o tempo.

A alternativa a esse problema consiste em colocar a amostra entre dois espelhos e enviar um pulso de luz nessa cavidade óptica. A luz será refletida no espelho, atravessando a cada vez a amostra. O que o detector lê é um trem de pulsos de luz que deixa o espelho final, com cada pulso tendo menor intensidade que o anterior. A cavidade óptica é, na realidade, um dispositivo de armazenamento de energia, e a velocidade com que perde energia, chamada velocidade de *ring-down*, depende da qualidade dos espelhos e da absorção da amostra, mas não da intensidade do pulso de luz. Se você coloca na cavidade um pulso grande ou pequeno, ou mesmo uma série de pulsos irreprodutíveis, todos são atenuados (*ring-down*) na mesma velocidade. Assim, pela medida da velocidade de atenuação, somos capazes de fazer medidas de absorção mais precisas. Eu uso essa técnica para estudar íons em plasmas, bem como analitos em líquidos.

P: Que tipo de trabalho você tem focalizado no nível molecular e celular?

R: Estou interessado na análise de constituintes químicos de células: como as células se comunicam umas com as outras, como elas respondem quando são quimicamente estimuladas e como os compartimentos individuais das células funcionam. Atualmente, estou me esforçando para miniaturizar dispositivos de separação para análises químicas, usando um formato capilar ou sistemas microfluídicos (*microchip*). Quando passamos a empregar esses dispositivos diminutos, um prêmio poderia ser dado para quem puder detectar o que você tem ali.

Temos trabalhado com receptores e como variam sua conformação quando um ligante, um agonista ou antagonista, se liga a eles. Recentemente mostramos que um evento de reconhecimento molecular no receptor dispara uma cascata bioquímica que amplifica a presença do analito. A amplificação também pode ser alcançada pela abertura de um canal iônico na membrana da célula para permitir que um grande número de íons flua pela membrana, os quais podem ser detectados posteriormente pela técnica *patch-clamp*. A sensibilidade é tão alta que a ligação de um único ligante ao receptor resulta em um sinal detectável.

P: Conte-nos sobre o uso que você faz de lasers em espectroscopia. Que tipo de estudos interessantes tem feito?

R: Desenvolvemos também a espectrometria de massas de dessorção a laser e de ionização a laser para a análise de adsorbatos em superfícies, como partículas de poeira interplanetária e amostras de meteoros. Utilizamos um laser para aquecer rapidamente a amostra e evaporar as moléculas de sua superfície. Um segundo laser intercepta a pluma de moléculas formada e ioniza as que absorvem aquela cor de luz. Então pesamos os íons empregando um espectrômetro de massas. Temos analisado partículas de grafite extraídas de meteoritos e encontrado moléculas policíclicas aromáticas (MPAs). As MPAs têm uma razão entre os isótopos de C^{12} – C^{13} que se assemelha àquela dos grãos de grafite, os quais se acredita serem os remanescentes da poeira estelar da qual nosso sistema solar se condensou há cerca de 4,5 bilhões de anos. Essas são as primeiras moléculas interestelares observadas diretamente em laboratório.

Recentemente temos utilizado a espectrometria de massas de ionização a laser para examinar sedimentos contaminados dragados para entender a natureza de poluentes ambientais, como MPAs e bifenilas policloradas (BPCs). Temos observado que os iguais se juntam com os iguais; a maior parte dos contaminantes vai para as partículas de carvão. Isso levanta questões importantes quanto à remediação adequada de locais contaminados. No momento, eles armazenam os sedimentos, mas poderia ser melhor adicionar carvão e manter os contaminantes seqüestrados. Enquanto você não souber o que está lá, não pode tomar uma decisão política racional.

P: Mesmo com toda essa pesquisa, você encontra tempo para se dedicar ao ensino de muitos estudantes. Poderia mostrar rapidamente sua filosofia e objetivos para o ensino?

R: Eu tenho ensinado química para calouros tantas vezes que a disciplina é avaliada de uma forma absoluta. A vantagem é que os estudantes não estão competindo, assim eles podem trabalhar em conjunto e ensinar uns aos outros. O laboratório se integra às aulas teóricas. Sintetizamos um composto, purificamos ele e olhamos algumas de suas propriedades físicas, tanto estruturais quanto dinâmicas. Quero que os estudantes se tornem resolvedores ativos dos problemas e que entendam que eles não vêm com os rótulos das disciplinas em que são abordados. No ensino universitário, muito do conhecimento adquirido é "desintegrado" nas disciplinas ministradas por diferentes departamentos, ao passo que a solução de problemas reais requerer "reintegração" desse conhecimento, freqüentemente de uma nova maneira. ■

[2] NT: O termos em inglês empregado para nomear essa técnica é *cavity ring-down spectrometry*. O termo composto *ring-down* faz referência ao efeito cílico de atenuação ao longo do tempo da intensidade de um pulso de radiação eletromagnética inserido no sistema no qual a amostra é colocada entre dois espelhos.

CAPÍTULO 2

Produtos Químicos, Equipamentos e Operações Unitárias em Química Analítica

No coração da química analítica existe um conjunto essencial de operações e equipamentos que são necessários para o trabalho em laboratório na disciplina e que serve de base para seu crescimento e desenvolvimento. Muitas operações, como aquelas empregadas na determinação de nitrogênio em amostras de matéria orgânica pelo método de Kjeldahl, foram desenvolvidas há mais de um século. No entanto, esse método é ainda amplamente utilizado na agronomia e nas ciências do solo.

Neste capítulo vamos apresentar as ferramentas, as técnicas e os compostos químicos que são utilizados pelos químicos analíticos. O desenvolvimento dessas ferramentas iniciou-se há mais de dois séculos e continua nos dias atuais. Como a tecnologia da química analítica tem sido aprimorada com o advento das balanças eletrônicas, tituladores automáticos e instrumentos controlados por computador, a velocidade, a conveniência, a exatidão e a precisão dos métodos analíticos também têm sido aprimoradas. Por exemplo, a determinação da massa de uma amostra, que requeria entre cinco e dez minutos há 40 anos, é agora realizada em poucos segundos. Os cálculos que demoravam de dez a 20 minutos quando se utilizavam as tábuas de logaritmos, agora podem ser feitos quase instantaneamente em uma planilha eletrônica de cálculo. Nossa experiência com essas brilhantes inovações tecnológicas freqüentemente nos leva à impaciência com as técnicas, algumas vezes tediosas, da química analítica clássica. É essa impaciência que governa a busca pelo desenvolvimento de tecnologias melhores. Além disso, os métodos fundamentais têm sido com freqüência modificados, no interesse da velocidade ou conveniência, sem sacrificar a exatidão ou a precisão.

Devemos enfatizar, entretanto, que muitas das operações unitárias encontradas no laboratório são eternas. Essas operações, comprovadas e confiáveis, têm evoluído gradativamente durante os últimos dois séculos. De tempos em tempos, as instruções fornecidas neste capítulo podem parecer, de certa forma, por demais orientadas. Embora tentemos explicar por que as operações unitárias são desenvolvidas da maneira como descrevemos, você poderá se sentir tentado a modificar um procedimento ou ignorar uma etapa aqui ou ali, para poupar tempo e esforço. Devemos precavê-lo contra a modificação de técnicas e procedimentos, a menos que você tenha discutido a modificação proposta com o seu professor e tenha considerado suas conseqüências cuidadosamente. Essas modificações podem provocar erros nos resultados, incluindo níveis inaceitáveis de exatidão e precisão; no pior caso possível, um acidente sério pode acontecer. Hoje em dia, o tempo requerido para se preparar uma solução cuidadosamente padronizada de hidróxido de sódio é praticamente o mesmo de há cem anos.

O domínio das ferramentas da química analítica lhe será útil em disciplinas de química e em áreas científicas correlatas. Além disso, seus esforços serão premiados com a satisfação de ter realizado uma análise com altos níveis de boa prática analítica e com níveis de exatidão e precisão consistentes com as limitações da técnica.

2A SELEÇÃO E MANUSEIO DE REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS

A pureza dos reagentes tem um peso importante na exatidão vinculada a qualquer análise. É, portanto, essencial que a qualidade de um reagente seja consistente com seu propósito de uso.

2A-1 Classificação de Produtos Químicos

Grau do Reagente

Os produtos químicos de grau reagente estão de acordo com os padrões mínimos estabelecidos pelo Comitê de Reagentes Químicos da American Chemical Society (ACS)[1] e são utilizados onde for possível no trabalho analítico. Alguns fornecedores rotulam seus produtos com os limites máximos de impureza permitidos pelas especificações da ACS; outros mostram nos rótulos as concentrações verdadeiras para as várias impurezas.

Grau-Padrão Primário

As qualidades requeridas para um **padrão primário**, além da extraordinária pureza, são discutidas na Seção 13A-2. Os reagentes com grau-padrão primário foram cuidadosamente analisados pelo fornecedor e a dosagem está impressa no rótulo do frasco. O Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (National Institute of Standards and Technology — NIST) é uma fonte excelente de padrões primários. Essa agência também fornece **padrões de referência**, que são substâncias complexas analisadas exaustivamente.[2]

◄ O National Institute of Standards and Technology (NIST) é o nome atual do órgão anteriormente denominado National Bureau of Standards.

Reagentes Químicos para Uso Especial

Os produtos químicos que tenham sido preparados para uma aplicação específica também estão disponíveis. Entre eles estão incluídos os solventes para espectrofotometria e para cromatografia líquida de alta eficiência. As informações pertinentes ao uso pretendido são fornecidas juntamente com esses reagentes. Os dados fornecidos para um solvente espectrofotométrico, por exemplo, podem incluir sua absorbância em comprimentos de onda selecionados e seu comprimento de onda de corte do ultravioleta.

2A-2 Regras para o Manuseio de Reagentes e Soluções

Uma análise química de alta qualidade requer reagentes e soluções com purezas conhecidas. Um frasco de um reagente de grau químico, aberto recentemente, pode ser utilizado normalmente, com confiança; se essa mesma confiança pode ser justificada quando o frasco estiver pela metade, isso depende inteiramente da maneira como ele tem sido manuseado desde que foi aberto. As seguintes regras devem ser observadas para prevenir a contaminação acidental de reagentes e soluções.

1. Selecione o produto com o melhor grau disponível para o trabalho analítico. Quando for possível, utilize o menor frasco capaz de fornecer a quantidade desejada.

---

[1] Comitê de Reagentes Analíticos, *Reagent Chemicals*, 9. ed. Washington, DC: American Chemical Society, 2000.

[2] O Programa de Materiais de Referência Padrão (Standard Reference Materials Program — SRMP) do NIST comercializa milhares de materiais de referência. O NIST mantém um catálogo e uma lista de preços desses materiais em uma seção que está vinculada ao seu *site* principal, no endereço *www.nist.gov*. Materiais de referência podem ser adquiridos pela Internet.

2. Tampe todo e qualquer frasco *imediatamente* após a retirada de um produto químico; não confie em ninguém mais para fazer isso.
3. Segure a tampa dos frascos de reagentes entre seus dedos; nunca coloque a tampa sobre a mesa.
4. *Nunca devolva qualquer excesso de reagente ao frasco original, a menos que você seja instruído a fazê-lo*. O dinheiro economizado com a devolução de excessos raramente vale o risco de contaminar todo o frasco.
5. Nunca coloque espátulas, colheres ou facas em um frasco contendo um reagente sólido, a menos que você seja instruído a fazê-lo. Em vez disso, agite o frasco ainda fechado vigorosamente, ou bata-o suavemente sobre uma mesa de madeira para romper qualquer incrustação; então despeje a quantidade desejada. Ocasionalmente essas medidas não são eficientes e, nesses casos, uma colher de porcelana limpa deve ser utilizada.
6. Mantenha a estante de reagentes e a balança de laboratório limpas e bem organizadas. Limpe qualquer derramamento imediatamente, mesmo se alguém estiver esperando para usar o mesmo produto químico ou reagente.
7. Observe os regulamentos locais relacionados ao descarte de sobras de reagentes e soluções.

2B LIMPEZA E MARCAÇÃO DE MATERIAIS DE LABORATÓRIO

Uma análise química é rotineiramente realizada em duplicata ou triplicata. Assim, cada frasco que mantém uma amostra deve estar marcado para que seu conteúdo possa ser positivamente identificado. Os frascos, os béqueres e alguns cadinhos têm pequenas áreas gravadas, nas quais marcas semipermanentes podem ser feitas com um lápis.

Canetas especiais para marcar as superfícies de porcelana se encontram disponíveis. A marca é gravada permanentemente durante a vitrificação, pelo aquecimento a altas temperaturas. Uma solução saturada de cloreto de ferro(III), embora não tão satisfatória quanto as preparações comerciais, também pode ser usada para a marcação.

Cada béquer, frasco ou cadinho que vão conter uma amostra devem ser completamente lavados antes de ser utilizados. O aparato precisa ser lavado com uma solução detergente, a quente, e então deve ser enxaguado – inicialmente com copiosas quantidades de água corrente, e finalmente inúmeras vezes com pequenas porções de água deionizada.[3] Um recipiente de vidro limpo de forma apropriada será recoberto com um filme uniforme e contínuo de água. *Às vezes é necessário secar a superfície interna de um recipiente de vidro antes do seu uso*; a secagem é normalmente uma perda de tempo, no melhor dos casos, e uma fonte potencial de contaminação, no pior deles.

► Não seque a superfície interior de materiais de vidro ou porcelana, a menos que você seja instruído a fazê-lo.

Um solvente orgânico, como o benzeno ou a acetona, pode ser efetivo na remoção de filmes de gordura. Os fornecedores de produtos químicos também oferecem preparações comerciais para a eliminação desses filmes.

2C EVAPORAÇÃO DE LÍQUIDOS

Freqüentemente faz-se necessário diminuir o volume de uma solução que contenha um soluto não volátil. A Figura 2-1 ilustra como isso é feito. A cobertura com vidro de relógio com frisos em relevo em sua face convexa permite que os vapores escapem e protege a solução remanescente de contaminação acidental.

[3] As referências para água deionizada feitas neste capítulo são igualmente aplicáveis à água destilada.

Utilizar espaçadores para afastar uma tampa de vidro convencional da boca do béquer é menos satisfatório do que usar o vidro de relógio especial mostrado.

A evaporação é freqüentemente difícil de ser controlada por causa da tendência de algumas soluções de se sobreaquecerem de forma localizada. O **borbulhamento** intenso e abrupto que resulta pode ser suficientemente vigoroso para causar a perda parcial da solução. O aquecimento cuidadoso e brando minimizará o perigo de tais perdas. Onde o seu uso for permitido, pérolas ou contas de vidro também poderão prevenir o borbulhamento.

Algumas espécies indesejáveis podem ser eliminadas durante a evaporação. Por exemplo, cloreto e nitrato podem ser removidos de uma solução pela adição de ácido sulfúrico e pela evaporação até que grandes quantidades de fumos brancos de trióxido de enxofre sejam observadas (essa operação deve ser realizada em capela de exaustão). A uréia é eficiente na remoção do íon nitrato e óxidos de nitrogênio de soluções ácidas. O cloreto de amônio é removido com maior eficiência pela adição de ácido nítrico concentrado e evaporação da solução a um volume menor. O íon amônio é oxidado rapidamente quando aquecido; a solução é então evaporada até a secura.

Os constituintes orgânicos podem ser freqüentemente eliminados de uma solução pela adição de ácido sulfúrico e aquecimento até o aparecimento de fumos de trióxido de enxofre (em capela); esse processo é conhecido como **calcinação úmida**. O ácido nítrico pode ser adicionado ao final do aquecimento para acelerar a oxidação dos últimos traços de matéria orgânica presentes.

Charles D. Winters

Figura 2-1 Arranjo para a evaporação de um líquido.

A **ebulição abrupta** é a ebulição repentina, freqüentemente violenta, que tende a espirrar a solução para fora do seu recipiente.

A **mineralização por via úmida** consiste na oxidação dos constituintes orgânicos de uma amostra com reagentes oxidantes como o ácido nítrico, o ácido sulfúrico, o peróxido de hidrogênio, o bromo aquoso ou uma combinação desses reagentes.

2D MEDIDA DE MASSA

Na maioria das análises, uma *balança analítica* precisa ser utilizada para se obter massas altamente exatas. As *balanças de laboratório* menos exatas também são empregadas para as medidas de massa quando a demanda por confiabilidade não for crítica.

2D-1 Tipos de Balanças Analíticas

Por definição, uma **balança analítica** é um instrumento usado na determinação de massas com uma capacidade máxima que varia de 1 g até alguns quilogramas, com uma precisão de pelo menos 1 parte em 10^5 em sua capacidade máxima. A precisão e a exatidão de muitas balanças analíticas modernas excedem a 1 parte em 10^6 em sua capacidade total.

Uma **balança analítica** tem capacidade máxima que varia de 1 g a muitos quilogramas e precisão na sua capacidade máxima de ao menos 1 parte em 10^5.

As balanças analíticas mais comumente encontradas (**macrobalanças**) têm uma capacidade máxima que varia entre 160 e 200 g. Com essas balanças, as medidas podem ser feitas com um desvio-padrão de $\pm$0,1 mg. As **balanças semimicroanalíticas** têm uma carga máxima de 10 a 30 g com uma precisão de $\pm$0,01 mg. Uma **balança microanalítica** típica tem capacidade de 1 a 3 g e uma precisão de $\pm$0,001 mg.

Uma **macrobalança** é o tipo mais comum de balança analítica; ela suporta a carga máxima de 160 a 200 g e tem precisão de 0,1 mg.

Uma **balança semimicroanalítica** suporta a carga máxima de 10 a 30 g e tem precisão de 0,01 mg.

Uma **balança microanalítica** apresenta a carga máxima de 1 a 3 g e tem precisão de 0,001 mg, ou 1 μg.

A balança analítica tem sofrido uma drástica evolução nas últimas décadas. A balança analítica tradicional tinha dois pratos ligados a cada uma das extremidades de um braço leve que ficava colocado

sobre um cutelo localizado no centro do braço. O objeto a ser pesado era colocado em um dos pratos; pesos-padrão suficientes eram então adicionados a outro prato para reposicionar o braço em sua posição original. A pesagem com essa **balança de dois pratos** era tediosa e demorada.

A primeira **balança analítica de prato único** surgiu no mercado em 1946. A velocidade e conveniência de pesar com essa balança eram amplamente superiores ao que se podia realizar com a balança de dois pratos tradicional. Conseqüentemente, essa balança substituiu rapidamente a anterior na maioria dos laboratórios. A balança de prato único está sendo substituída atualmente pela balança analítica eletrônica, que não tem braço nem cutelo. Esse tipo de balança é discutido na Seção 2D-2. A conveniência, a exatidão e a capacidade de controle e manipulação de dados por computador das balanças analíticas asseguram que as balanças mecânicas de prato único vão eventualmente desaparecer de cena. O desenho e a operação das balanças de prato único são descritos resumidamente na Seção 2D-3.

2D-2 A Balança Analítica Eletrônica[4]

A Figura 2-2 apresenta o diagrama e a foto de uma balança analítica eletrônica. O prato situa-se acima de um cilindro metálico oco que é circundado por uma bobina que se encaixa no pólo interno de um ímã permanente. Uma corrente elétrica percorre a bobina e produz um campo magnético que segura, ou **levita**, o cilindro, o prato, o braço indicador e qualquer massa que esteja no prato. A corrente é ajustada para que o nível do braço indicador fique na posição de nulo quando o prato estiver vazio. A colocação de um objeto no prato provoca um movimento do próprio prato e do braço de controle para baixo, o que aumenta a quantidade de luz que incide na fotocélula do detector de nulo. A corrente que atinge a fotocélula é amplificada, alimentando a bobina, o que cria um campo magnético maior, fazendo que o prato retorne para a posição original no detector do zero. Um dispositivo como este, no qual uma pequena corrente elétrica faz que um sistema mecânico mantenha sua posição zero, é chamado **sistema servo**. A corrente requerida para manter o prato e o objeto na posição de nulo é diretamente proporcional à massa do objeto e é prontamente medida, transformada em sinal digital e apresentada no visor. A calibração de uma balança analítica envolve o uso de uma massa-padrão e ajuste da corrente de forma que o peso-padrão seja exibido no mostrador.

Levitar significa provocar a suspensão de um objeto no ar.

O **sistema servo** é um dispositivo no qual uma pequena corrente elétrica faz que um sistema mecânico retorne à posição de nulo.

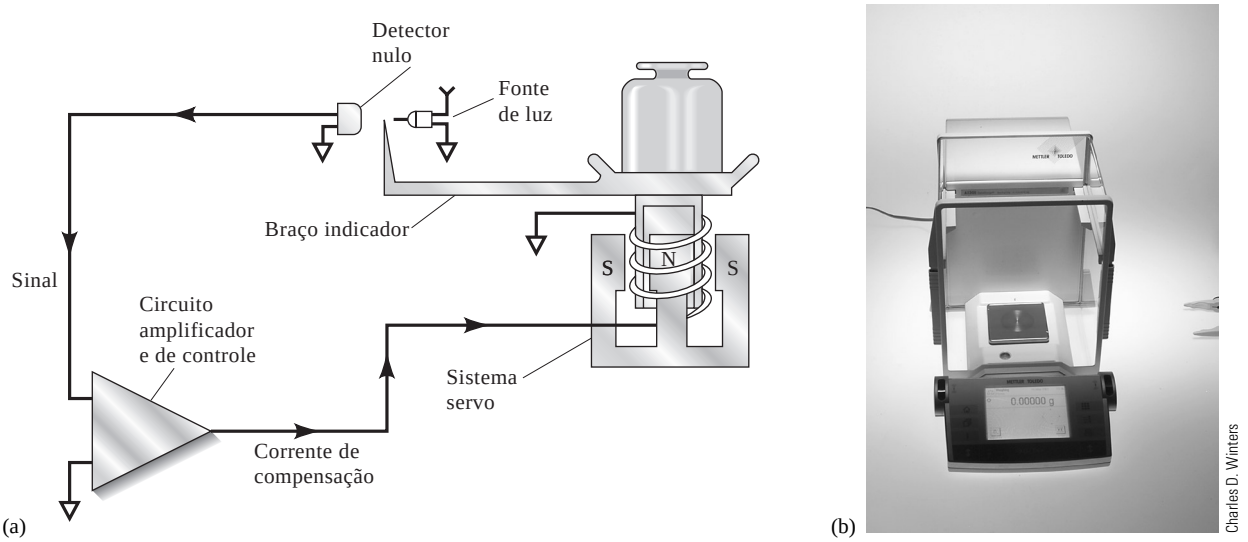


Figura 2-2 Balança analítica eletrônica. (a) Diagrama de blocos. (b) Foto de uma balança eletrônica [(*a*) *Reimpresso de* R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, 1982, n. 54, p. 973A. Publicado em 1982 pela American Chemical Society.]

[4] Para uma discussão mais detalhada, ver R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, 1982, n. 54, p. 973A; K. M. Lang, *Amer. Lab.*, 1983, v. 15, n. 3, p. 72.

A Figura 2-3 mostra as configurações de duas balanças analíticas eletrônicas. Em cada uma delas, o prato é ligado a um sistema confinado conhecido coletivamente como **célula**. A célula incorpora vários flexores que permitem movimentos limitados do prato e previne que forças de torção (resultantes de cargas localizadas fora do centro) perturbem o alinhamento do mecanismo da balança. Na posição nula, o braço fica paralelo ao horizonte gravitacional e cada pivô flexor permanece em uma posição relaxada.

A Figura 2-3a exibe uma balança eletrônica com o prato localizado abaixo da célula. Uma precisão maior é obtida com esse arranjo, em relação àquela do sistema de prato localizado acima da célula (prato superior), apresentado na Figura 2-3b. Mesmo assim, as balanças eletrônicas deste último tipo têm uma precisão que se iguala ou excede àquelas das melhores balanças mecânicas e, além disso, garantem fácil acesso ao prato da balança.

As balanças eletrônicas geralmente realizam um **controle automático de tara** que leva o mostrador à leitura igual a zero com um recipiente (como uma "barquinha" ou frasco de pesagem) sobre o prato. Muitas balanças permitem a tara de até 100% da sua capacidade.

A **tara** é a massa de um frasco de amostra vazio. Tarar é o processo de ajuste da balança para apresentar leitura zero na presença da tara.

Algumas balanças eletrônicas apresentam capacidades e precisões duplas. Essa característica permite que sua capacidade seja reduzida daquela de uma macrobalança para aquela de uma semimicrobalança (30 g) com ganho correspondente na precisão para 0,01 g. Esse tipo de balança é, na verdade, duas balanças em uma.

Uma balança analítica eletrônica moderna provê uma velocidade e uma facilidade de uso sem precedentes. Por exemplo, um instrumento pode ser controlado por meio de toques em várias posições ao longo de uma única barra. Uma posição da barra liga ou desliga o instrumento, outra calibra automaticamente a balança com o uso de uma massa-padrão ou um par de massas e uma terceira zera o mostrador, com ou sem um objeto sobre o prato. Medidas de massas confiáveis são obtidas com pouco ou mesmo sem nenhum treinamento.

◄ Fotografias de uma balança eletrônica moderna são mostradas nos encartes coloridos 19 e 20.

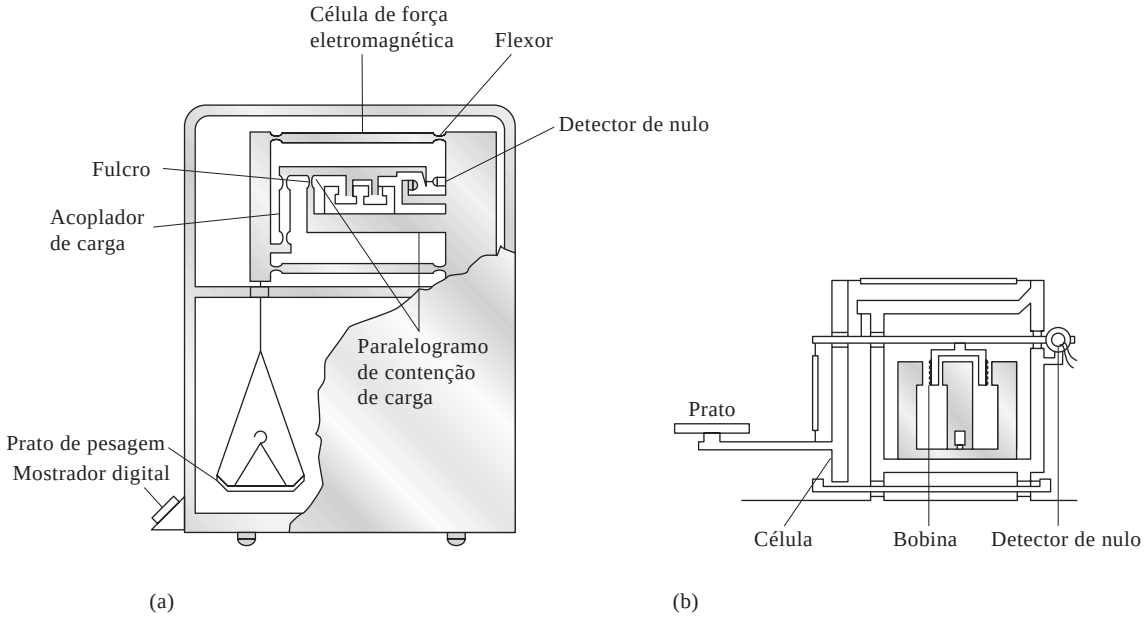


Figura 2-3 Balanças analíticas eletrônicas. (a) Configuração clássica com o prato abaixo da célula. (b) Configuração com prato acima da célula (prato superior). Observe que o mecanismo fica abrigado em um gabinete dotado de janelas. [(*a*) *Reimpresso* de R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, 1982, n. 54, p. 973A. Publicado em 1982 pela American Chemical Society. (*b*) *Reimpresso* de K. M. Lang. *Amer. Lab*., 1983, v. 15, n. 3, p. 72. Copyright 1983 da International Scientific Communications, Inc.]

2D-3 A Balança Analítica Mecânica de Prato Único

Componentes

Embora elas sejam consideravelmente diferentes na aparência e nas características de desempenho, todas as balanças mecânicas, de dois pratos e de prato único, têm vários componentes em comum. A Figura 2-4 exibe um diagrama de uma balança mecânica típica de prato único. O fundamental nessa balança é o **braço** leve que é suportado em uma superfície plana, por um **cutelo** em forma de prisma (*A*). Ligado à extremidade esquerda do braço está o prato que vai sustentar o objeto a ser pesado e um conjunto completo de pesos mantidos suspensos. Esses pesos podem ser levantados do braço, um de cada vez, por um arranjo mecânico que é acionado por botões de controle localizados no exterior do gabinete da balança. A extremidade à direita do braço segura o contrapeso de maneira que seu tamanho equilibre o prato e os pesos localizados na extremidade esquerda do braço.

Os dois **cutelos** de uma balança mecânica são dispositivos de ágata ou safira, em forma de prisma, que mantêm uma posição de mínimo atrito com as duas superfícies planas contidas em **estribos** que também são feitos de ágata ou safira.

Um segundo cutelo (*B*) está localizado próximo à extremidade esquerda do braço e suporta uma segunda superfície plana, a qual está localizada na parte interna de um **estribo** que une o prato ao braço de suporte. Os dois cutelos e suas superfícies planas são fabricados a partir de materiais extremamente duros (ágata ou safira sintética) e formam dois suportes que permitem movimentos do braço e do prato com mínimo atrito. O desempenho de uma balança mecânica depende de maneira crítica da perfeição desses dois suportes.

As balanças de prato único também são equipadas com uma **trava do braço** e uma **trava do prato**. A trava do braço é um dispositivo mecânico que levanta o braço de forma que o cutelo central não toque mais em sua superfície de sustentação e libere simultaneamente o estribo do contato com o cutelo externo. O objetivo de ambas as travas é o de prevenir danos aos suportes enquanto os objetos são colocados ou removidos do prato. Quando acionada, a trava do braço suporta a maior parte do peso do prato e de seu conteúdo e assim impede as oscilações. Ambas as travas são controladas por uma alavanca montada externamente ao gabinete da balança e devem estar acionadas quando a balança não estiver em uso.

► Para evitar danos aos cutelos e superfícies dos suportes, o sistema de travas de uma balança mecânica deve estar ligado em todos os momentos, com exceção da etapa de pesagem.

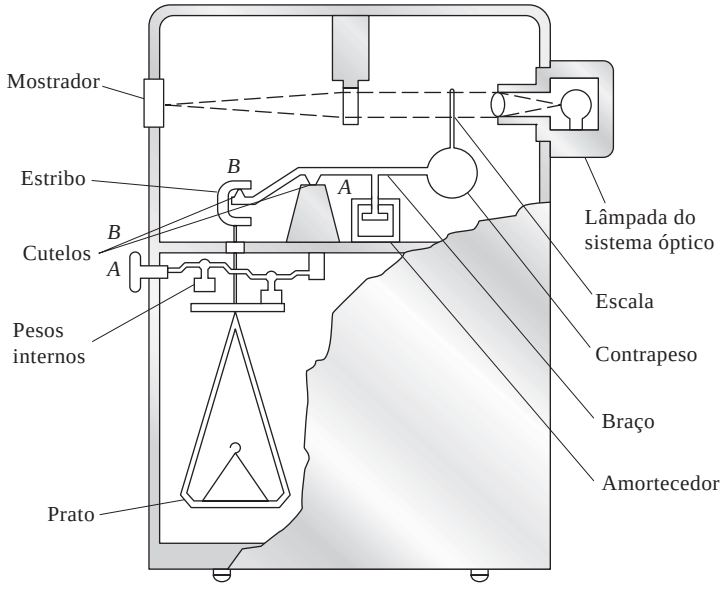


Figura 2-4 Balança analítica mecânica de prato único. (De R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, p. 1982, n. 54, p. 973A. Publicado em 1982 pela American Chemical Society.)

Um **amortecedor** a ar está posicionado próximo à extremidade oposta à do prato. Esse dispositivo consiste em um pistão que se move em um cilindro concêntrico, ligado ao gabinete da balança. O ar que ocupa o cilindro sofre expansão e contração quando o braço se movimenta; o braço retorna rapidamente ao repouso em função dessa oposição ao movimento.

A proteção contra as correntes de ar é necessária para permitir a diferenciação entre pequenas diferenças de massa (<1 mg). Uma balança analítica, portanto, está sempre dentro de um gabinete equipado com portas, para permitir a introdução ou remoção de objetos.

Pesagem com uma Balança de Prato Único

O braço de uma balança adequadamente ajustada apresenta uma posição essen-

cialmente horizontal quando não existem objetos no prato e todos os pesos estão em seus lugares. Quando o prato e as travas estão liberados, o braço fica livre para girar em torno do cutelo. A colocação de um objeto no prato faz que o lado esquerdo do braço se mova para baixo. Os pesos são então sistematicamente removidos, um a um, do braço da balança, até que o desbalanceamento seja menor que 100 mg. O ângulo de deflexão do braço, em relação à sua posição horizontal original, é diretamente proporcional aos pesos que precisam ser removidos para que o braço retorne à sua posição horizontal original. O sistema óptico mostrado na parte superior da Figura 2-4 mede esse ângulo de deflexão e o converte em miligramas. O **retículo**, que é uma pequena tela transparente montada no braço da balança, é marcado com uma escala que varia entre 0 e 100 mg. Um feixe de luz passa através da escala e de uma série de lentes de aumento, as quais por sua vez focalizam uma pequena parte da escala aumentada em uma placa de vidro recoberta localizada na parte frontal da balança. Um vernier torna possível ler essa escala próximo a 0,1 mg.

Precauções no Uso de uma Balança Analítica

A balança analítica é um instrumento delicado que você precisa manusear com cuidado. Consulte seu professor para obter as instruções detalhadas com relação ao processo de pesagem em seu modelo específico de balança. Observe as seguintes regras gerais no trabalho com uma balança analítica, não obstante a marca ou modelo:

1. Centralize tanto quanto possível a carga no prato da balança.
2. Proteja a balança contra a corrosão. Os objetos a serem colocados sobre o prato devem ser limitados a metais inertes, plásticos inertes e materiais vítreos.
3. Observe as precauções especiais (ver Seção 2E-6) para a pesagem de líquidos.
4. Consulte o professor se julgar que a balança precisa de ajustes.
5. Mantenha a balança e seu gabinete meticulosamente limpos. Um pincel feito de pêlos de camelo é útil na remoção de material derramado ou poeira.
6. Sempre deixe que um objeto que tenha sido aquecido retorne à temperatura ambiente antes de pesá-lo.
7. Utilize uma tenaz ou pinça para prevenir a absorção da umidade de seus dedos por objetos secos.

2D-4 Fontes de Erros na Pesagem

Correção do Empuxo[5]

O **erro devido ao empuxo** afetará os dados se a densidade do objeto que está sendo pesado diferir significativamente da das massas-padrão. Esse erro tem sua origem na diferença da força de flutuação exercida pelo meio (ar) no objeto e nas massas. A correção do empuxo para balanças eletrônicas[6] pode ser feita com as seguintes equações:

Um **erro devido ao empuxo** é um erro de pesagem que se desenvolve quando o objeto que está sendo pesado apresenta uma densidade significativamente diferente daquela das massas-padrão.

$$P_1 = P_2 + P_2\left(\frac{d_{ar}}{d_{obj.}} - \frac{d_{ar}}{d_{massas}}\right) \qquad (2\text{-}1)$$

em que P_1 é a massa corrigida do objeto, P_2 é a massa dos padrões, $d_{obj.}$ é a densidade do objeto, d_{massas} é a densidade das massas padrão e d_{ar} é a densidade do ar deslocado por eles; d_{ar} tem um valor de 0,0012 g/cm^3.

As conseqüências da Equação 2-1 são mostradas na Figura 2-5, na qual o erro relativo devido ao empuxo é representado graficamente em função da densidade dos objetos pesados ao ar utilizando-se massas de aço inoxidável. Observe que esse erro é de menos de 0,1% para objetos que têm uma densidade igual ou superior a 2 g/cm^3. Assim, raramente é necessário aplicar uma correção para a massa da maioria dos sólidos. No entanto, o mesmo não se pode dizer dos sólidos de menor densidade, líquidos ou gases, para estes os efeitos do empuxo são significativos e uma correção precisa ser aplicada.

---

[5] Para informações adicionais, ver R. Battino; A. G. Williamson, *J. Chem. Educ.*, 1984, n. 64, p. 51.

[6] As correções do empuxo para balanças mecânicas de prato único são diferentes daquelas das balanças eletrônicas. Para uma discussão detalhada das diferenças nas correções, ver M. R. Winward et al., *Anal. Chem.*, 1977, n. 49, p. 2126.

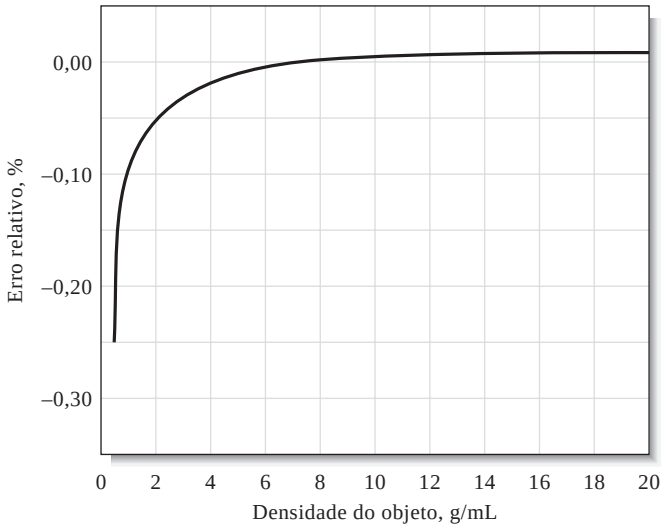


Figura 2-5 Efeito do empuxo em dados de pesagem (densidade dos pesos = 8 g/cm^3). Gráfico do erro relativo em função da densidade do objeto que está sendo pesado.

A densidade das massas utilizados nas balanças de prato único (ou para calibrar balanças analíticas) varia de 7,8 a 8,4 g/cm^3, dependendo do fabricante. O uso do valor 8 g/cm^3 é adequado na maioria das vezes. Se uma exatidão maior se faz necessária, as especificações da balança a ser utilizada devem ser consultadas para os dados de densidade necessários.

EXEMPLO 2-1

Um frasco vazio pesou 7,6500 g e, após a introdução de um líquido orgânico com uma densidade de 0,92 g/cm^3, 9,9700 g. A balança era equipada com massas de aço inoxidável (d = 8,0 g/cm^3). Corrija a massa da amostra devido ao efeito de empuxo.

A massa aparente do líquido é de 9,9700 − 7,6500 = 2,3200 g. A mesma força de empuxo age no frasco durante ambas as pesagens; assim, precisamos considerar apenas a força que age nos 2,3200 g do líquido. Substituindo-se 0,0012 g/cm^3 da d_{ar}, 0,92 g/cm^3 da $d_{obj.}$ e 8,0 g/cm^3 da d_{massas} na Equação 2-1, constatamos que a massa corrigida é

$$P_1 = 2{,}3200 + 2{,}3200\left(\frac{0{,}0012}{0{,}92} - \frac{0{,}0012}{8{,}0}\right) = 2{,}3227 \text{ g}$$

Efeitos da Temperatura

As tentativas de se pesar um objeto cuja temperatura é diferente daquela de seus arredores resultarão em erros significativos. As falhas ocorridas por não se esperar tempo suficiente para que um objeto aquecido retorne à temperatura ambiente são a fonte mais comum desse problema. Os erros devido à diferença de temperatura têm duas fontes. Na primeira, as correntes de convecção dentro do gabinete da balança exercem um efeito de empuxo sobre o prato e o objeto. E na segunda, o ar aquecido aprisionado em um frasco fechado pesa menos que o mesmo volume de ar sob temperaturas mais baixas. Ambos os efeitos fazem que a massa aparente do objeto seja menor. Esse erro pode atingir valores tão grandes quanto 10 ou 15 mg para um cadinho de filtração de porcelana ou um pesa-filtro típicos (Figura 2-6). Os objetos aquecidos precisam ser sempre resfriados até a temperatura ambiente antes de serem pesados.

► Sempre deixe os objetos aquecidos retornarem à temperatura ambiente antes de tentar pesá-los.

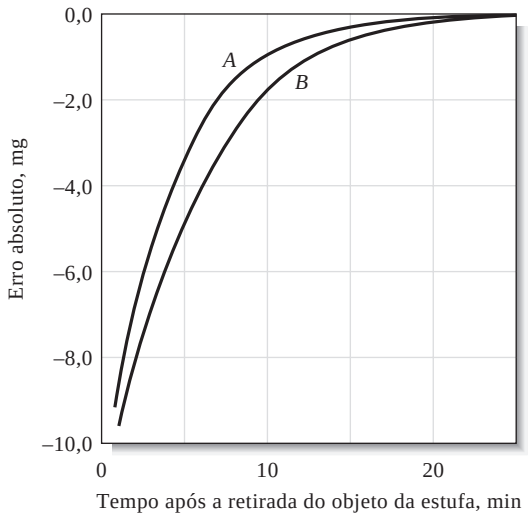


Figura 2-6 Efeito da temperatura sobre os dados de pesagem. Erros absolutos em função do tempo após o objeto ter sido removido de uma estufa a 110 °C. *A*: cadinho de filtração de porcelana. *B*: pesa-filtro contendo cerca de 7,5 g de KCl.

Outras Fontes de Erros

Um objeto de porcelana ou de vidro pode adquirir, ocasionalmente, uma carga estática suficiente para fazer que a balança funcione de forma errática; esse problema é particularmente sério quando a umidade relativa é baixa. Descargas espontâneas ocorrem freqüentemente após um curto período. Uma fonte de baixa intensidade de radioatividade (como um pincel de fotógrafo) colocada no gabinete da balança fornecerá íons suficientes para dispersar a carga. Alternativamente, o objeto pode ser limpo com uma camurça levemente umedecida.

A escala óptica de balanças mecânicas de prato único deve ser verificada regularmente quanto à exatidão, particularmente sob condições de carga da balança que necessitem de toda a faixa da escala. Um peso-padrão de 100 mg é utilizado nessa verificação.

2D-5 Balanças Auxiliares

◄ Utilize balanças auxiliares para pesagens que não demandem grande exatidão.

As balanças menos precisas que as analíticas têm uso extensivo no laboratório analítico. Elas oferecem vantagens como rapidez, robustez, grande capacidade e conveniência; devem ser utilizadas sempre que não seja necessária uma elevada sensibilidade.

As balanças auxiliares do tipo de prato superior são particularmente convenientes. Uma balança de prato superior sensível vai acomodar de 150 a 200 g com uma precisão de cerca de 1 mg – uma ordem de grandeza menor que uma balança macroanalítica. Algumas balanças desse tipo toleram cargas tão grandes quanto 25.000 g, com uma precisão de $\pm 0{,}05$ g. A maioria é equipada com um dispositivo de tara que traz a leitura da balança para o zero, com um frasco vazio colocado sobre o prato. Algumas são totalmente automáticas, não requerem ajustes manuais ou manuseio de massas e fornecem uma leitura digital da massa. As balanças de prato superior modernas são eletrônicas.

A balança de braço triplo, com sensibilidade menor que aquela das balanças típicas de prato superior, também é útil. Trata-se de uma balança de prato único com três décadas de pesos que deslizam sobre escalas individuais calibradas. A precisão de uma balança de braço triplo pode ser uma ou duas ordens de grandeza menor que aquela para uma balança de prato superior, mas é adequada para muitas operações de pesagem. Esse tipo de balança oferece as vantagens de simplicidade, durabilidade e baixo custo.

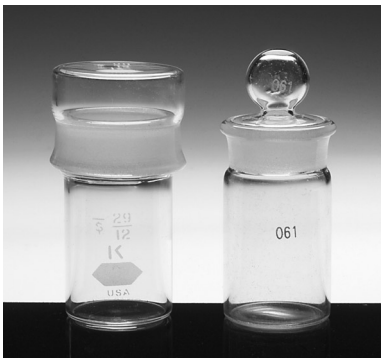
2E EQUIPAMENTOS E MANIPULAÇÕES ASSOCIADOS À PESAGEM

A massa de muitos sólidos varia com a umidade, devido à sua tendência em absorver apreciáveis quantidades de água. Esse efeito é especialmente pronunciado quando uma grande área superficial fica exposta, como em reagentes químicos ou em uma amostra que tenha sido triturada até se tornar um pó fino. A primeira etapa em uma análise típica, então, envolve a secagem da amostra para que os resultados não sejam afetados pela umidade da atmosfera do ambiente.

Secagem ou ignição até massa constante é um processo no qual um sólido sofre um ciclo envolvendo etapas de aquecimento, resfriamento e pesagem até que seu peso torne-se constante na faixa de 0,2 a 0,3 mg.

Uma amostra, um precipitado ou um frasco são levados à massa constante por meio de um ciclo que envolve o aquecimento (normalmente por uma ou mais horas) sob temperaturas apropriadas, o resfriamento e a pesagem. Esse ciclo é repetido tantas vezes quantas forem necessárias até que se obtenham massas sucessivas que concordem entre si na faixa de 0,2 a 0,3 mg. O estabelecimento de uma massa constante fornece alguma garantia de que o processo químico ou físico que ocorre durante o aquecimento (ou ignição) tenha se completado.

2E-1 Frascos para Pesagem



Charles D. Winters

Figura 2-7 Frascos típicos para pesagem.

Os sólidos são convenientemente secos e armazenados em **frascos tipo pesa-filtro**; duas variedades comuns deles são exibidas na Figura 2-7. A porção esmerilhada da tampa do frasco mostrado à esquerda fica do lado de fora e não entra em contato com seu conteúdo; desse modo elimina-se a possibilidade de parte da amostra ficar retida e subseqüentemente perdida na superfície esmerilhada do vidro.

Os frascos plásticos para pesagem encontram-se disponíveis; a durabilidade é a principal vantagem destes sobre os frascos de vidro.

2E-2 Dessecadores e Dessecantes

A secagem em estufa é a maneira mais comum de se remover umidade de sólidos. Essa abordagem não é apropriada para substâncias que se decompõem ou para aquelas nas quais a água não é removida na temperatura da estufa.

Para minimizar a absorção de umidade, os materiais secos são armazenados em **dessecadores**, enquanto se resfriam. A Figura 2-8 apresenta os componentes de um dessecador típico. A base contém um agente químico de secagem, como o cloreto de cálcio anidro, o sulfato de cálcio anidro (Drierita), o perclorato de magnésio anidro (Anidrona ou Deidrita) ou o pentóxido de fósforo. As superfícies de vidro esmerilhado são finamente recobertas com graxa.

Um **dessecador** é um dispositivo para a secagem de substâncias ou objetos.

Quando se remove ou se recoloca a tampa de um dessecador, faz-se uso de um movimento de deslizamento para minimizar a perturbação da amostra. Uma vedação é alcançada por uma pequena rotação e pressão sobre a tampa já posicionada.

Quando se coloca um objeto aquecido em um dessecador, o aumento da pressão devido ao aquecimento do ar aprisionado em seu interior pode ser suficiente para romper a vedação existente entre a tampa e a base. Ao contrário, se a vedação não for rompida, o resfriamento dos objetos aquecidos pode provocar o desenvolvimento de um vácuo parcial. Ambas as condições podem fazer que o conteúdo do dessecador fique fisicamente perdido ou contaminado. Embora vá de encontro à finalidade do uso do dessecador, sempre permita que um resfriamento parcial ocorra antes da colocação da tampa. Também é útil romper a vedação uma ou duas vezes durante o resfriamento para minimizar a formação de vácuo excessivo. Finalmente, mantenha a tampa presa com seus polegares enquanto estiver movendo o dessecador de um lugar para outro.

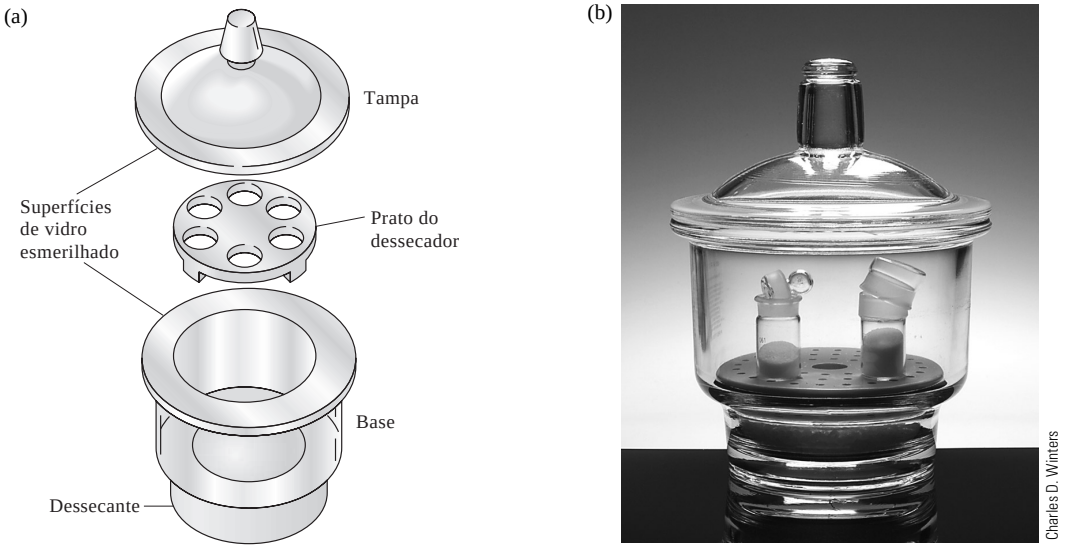


Figura 2-8 (a) Componentes de um dessecador típico. A base contém um agente químico de secagem, que normalmente é coberto com uma tela e um prato de porcelana com furos, para acomodar os pesa-filtros ou cadinhos. (b) Foto de um dessecador contendo pesa-filtros com sólidos secos.

Os materiais altamente higroscópicos devem ser armazenados em frascos contendo tampas justas, como os pesa-filtros; as tampas permanecem no lugar enquanto estiverem no dessecador. A maior parte dos outros sólidos pode ser armazenada destampada de forma segura.

2E-3 Manipulação de Frascos de Pesagem

O aquecimento entre 105 °C e 110 °C por uma hora é suficiente para remover a umidade da superfície da maior parte dos sólidos. A Figura 2-9 mostra a maneira recomendada de secar uma amostra. O pesa-filtro está dentro de um béquer rotulado, que está tampado com um vidro de relógio com friso. Esse arranjo protege a amostra de contaminação acidental e também permite o livre acesso do ar. Os cadinhos contendo precipitados que podem ser liberados da umidade por simples aquecimento podem ser tratados da mesma forma. O béquer que contém o pesa-filtro, ou cadinho, a ser seco precisa ser cuidadosamente marcado para identificação.

Figura 2-9 Arranjo para a secagem de amostras.

Evite tocar os objetos secos com os dedos porque quantidades detectáveis de água ou de gordura contidas na pele podem ser transferidas para o objeto. Ao contrário, use tenazes, pinças com pontas de camurça, luvas de algodão limpas ou tiras de papel para manipular os objetos secos para pesagem. A Figura 2-10 mostra como um pesa-filtro é manipulado com o auxílio de tiras de papel.

Figura 2-10 Transferência quantitativa de uma amostra sólida. Observe o uso da pinça para segurar o pesa-filtro e de uma tirra de papel para segurar a tampa e evitar o contato da pele com o vidro.

2E-4 Pesagem por Diferença

A pesagem por diferença é um método simples para se determinar a massa de uma série de amostras. Primeiro, o pesa-filtro e seu conteúdo são pesados. Uma amostra é transferida do pesa-filtro para outro recipiente; batidas suaves com a ponta dos dedos indicadores mantêm controle sobre a quantidade de amostra removida. Após a transferência, o primeiro frasco e o restante de seu conteúdo são pesados. A massa da

amostra é a diferença entre as duas pesagens. É crucial que todo o sólido removido do frasco pesado seja transferido sem perda para o segundo recipiente.

2E-5 Pesagem de Sólidos Higroscópicos

As substâncias higroscópicas absorvem umidade da atmosfera rapidamente e, portanto, necessitam manuseio especial. Você precisa de um pesa-filtro para cada amostra a ser pesada. Coloque a quantidade necessária aproximada de amostra nos pesa-filtros individuais e aqueça-os pelo tempo adequado. Quando o aquecimento estiver terminado, tampe os pesa-filtros rapidamente e deixe-os resfriar em um dessecador. Pese um dos pesa-filtros após abri-lo momentaneamente para liberar qualquer vácuo. Esvazie rapidamente o conteúdo do pesa-filtro no frasco que vai receber a amostra, tampe imediatamente e pese novamente o pesa-filtro, juntamente com qualquer sólido que não tenha sido transferido. Repita o procedimento para cada amostra e determine a massa necessária por diferença.

2E-6 Pesagem de Líquidos

A massa de um líquido é sempre obtida por diferença. Os líquidos que não são corrosivos e relativamente não voláteis podem ser transferidos para frascos previamente pesados com tampas de ajuste perfeito (como os pesa-filtros); a massa do frasco é subtraída da massa total.

Um líquido volátil ou corrosivo deve ser selado em uma ampola de vidro pesada. A ampola é aquecida e o seu gargalo é então imerso na amostra; com o resfriamento, o líquido é sugado para o interior do bulbo. A ampola é então invertida e o gargalo selado com uma pequena chama. A ampola e seu conteúdo, juntamente com qualquer vidro removido durante a vedação, são resfriados até atingirem a temperatura ambiente e pesados. Então a ampola é transferida para um frasco apropriado e é quebrada. Uma correção de volume devido ao vidro da ampola pode ser necessária, se o frasco coletor for do tipo volumétrico.

2F FILTRAÇÃO E IGNIÇÃO DE SÓLIDOS

2F-1 Equipamentos

Cadinhos Simples

Os cadinhos simples servem apenas como frascos. Os cadinhos de porcelana, de óxido de alumínio, de silicatos e de platina mantêm massa constante – dentro dos limites do erro experimental – e são utilizados, principalmente, para converter precipitados em uma forma adequada para a pesagem. O sólido é primeiramente coletado em um filtro de papel. O filtro e seu conteúdo são então transferidos para um cadinho pesado e o papel é calcinado.

Os cadinhos simples de níquel, de ferro, de prata e de ouro são usados como frascos para fusão a altas temperaturas de amostras que não são solúveis em reagentes aquosos. Os ataques por ambos, a atmosfera e o conteúdo podem provocar alterações de massa nesses cadinhos. Mais do que isso, esses ataques vão contaminar a amostra com espécies removidas dos cadinhos. Deve-se utilizar um cadinho cujos produtos vão oferecer a menor interferência em etapas subseqüentes da análise.

Cadinhos de Filtração

Os cadinhos de filtração servem não somente como frascos, mas também como filtros. O vácuo é usado para acelerar a filtração; um ajuste adequado entre o cadinho e o frasco de filtração pode ser obtido com qualquer um dos inúmeros tipos de adaptadores de borracha (ver Figura 2-11; um arranjo completo para filtração é mostrado na Figura 2-16). A coleta de um precipitado utilizando-se um cadinho de filtração é, freqüentemente, mais rápida do que com papel.

Os cadinhos de **vidro sinterizado** são produzidos com porosidades fina, média e grossa (marcados como *f, m* e *g*). O limite máximo de temperatura para um cadinho de vidro sinterizado é, normalmente, de cerca de 200 °C. Os cadinhos de filtração feitos inteiramente de quartzo podem tolerar temperaturas substancialmente

mais elevadas sem qualquer dano. O mesmo é verdadeiro para os cadinhos com porcelana não vitrificada ou com óxido de alumínio. Os últimos não são tão caros quanto os de quartzo.

Os **cadinhos Gooch** têm o fundo perfurado, que suporta uma camada filtrante fibrosa. O amianto era usado como camada filtrante para os cadinhos Gooch; as restrições atuais ao emprego desse material, em alguns países, praticamente eliminaram seu uso. As camadas filtrantes de lã de vidro na forma de pequenos círculos têm sido utilizadas atualmente no lugar do amianto; e são usadas aos pares para proteger contra a quebra durante a filtração. Elas podem tolerar temperaturas superiores a 500 °C e são bem menos higroscópicas que o amianto.

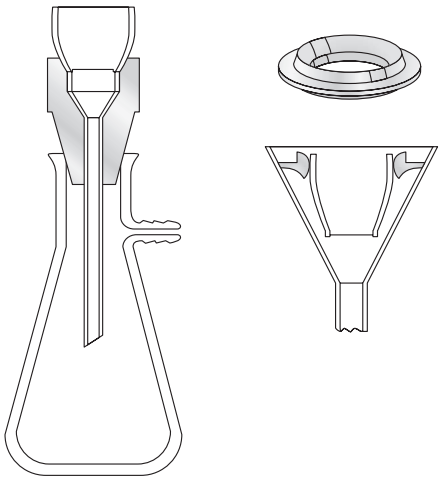


Figura 2-11 Adaptadores para cadinhos de filtração.

Filtro de Papel

O papel é um importante meio de filtração. O papel isento de cinzas é produzido a partir de fibras de celulose que foram tratadas com ácidos clorídrico e fluorídrico para remover impurezas metálicas e sílica; a amônia é então utilizada para neutralizar os ácidos. Os sais de amônio residuais presentes em muitos filtros podem ser suficientes para afetar a determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl (ver Seção 37C-11).

Todos os papéis tendem a absorver a umidade da atmosfera e o papel-filtro isento de cinzas não é exceção. Assim sendo, é necessário destruir o papel por ignição se o precipitado coletado tiver de ser pesado. Tipicamente, discos de papel-filtro isento de cinzas de 9 ou 11 cm deixam um resíduo que pesa menos que 0,1 mg, uma quantidade normalmente negligenciável. O papel-filtro isento de cinzas pode ser encontrado em várias porosidades.

Os precipitados gelatinosos, como o hidróxido de ferro(III), entopem os poros de qualquer camada filtrante. Um papel-filtro isento de cinzas de porosidade grosseira é mais eficiente na filtração desses sólidos, mas mesmo assim ocorre o entupimento. Esse problema pode ser minimizado pela mistura de uma dispersão de papel-filtro isento de cinzas com o precipitado antes da filtração. A polpa de papel-filtro encontra-se disponível e é oferecida na forma de tabletes por fornecedores de produtos químicos; se necessária, a polpa pode ser preparada por meio do tratamento de um pedaço de papel isento de cinzas com ácido clorídrico concentrado e enxaguando-se a massa restante para a remoção do ácido.

A Tabela 2-1 resume as características de meios de filtração comuns. Nenhum deles satisfaz a todos os requisitos.

TABELA 2-1

Comparação dos Meios de Filtração para Análise Gravimétrica

Característica	Papel	Cadinho Gooch, Camada Filtrante de Lã de Vidro	Cadinho de Vidro	Cadinho de Porcelana	Cadinho de Óxido de Alumínio
Velocidade da filtração	Lenta	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
Conveniência e facilidade de preparação	Problemática, inconveniente	Conveniente	Conveniente	Conveniente	Conveniente
Temperatura de ignição máxima, °C	Nenhuma	>500	200–500	1.100	1.450
Reatividade química	Carbono tem propriedades redutoras	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte
Porosidade	Várias disponíveis	Várias disponíveis	Várias disponíveis	Várias disponíveis	Várias disponíveis
Conveniência com precipitados gelatinosos	Satisfatória	Inadequada, o filtro tende a entupir	Inadequada, o filtro tende a entupir	Inadequada, o filtro tende a entupir	Inadequada, o filtro tende a entupir
Custo	Baixo	Baixo	Alto	Alto	Alto

Equipamentos de Aquecimento

Muitos precipitados podem ser pesados diretamente após ter adquirido massa constante em uma estufa de secagem a baixa temperatura. Esse forno é eletricamente aquecido, sendo capaz de manter a temperatura constante na faixa de 1 °C (ou superior). As temperaturas de trabalho máximas variam entre 140 °C e 260 °C, dependendo da marca e do modelo; para muitos precipitados, 110 °C é uma temperatura de secagem satisfatória. A eficiência de uma estufa de secagem aumenta grandemente pela circulação forçada de ar. A passagem de ar previamente seco através de uma estufa programada para operar sob pressão reduzida representa uma melhoria adicional.

Os fornos de microondas de laboratório são muito populares atualmente. Onde aplicáveis, eles reduzem significativamente os ciclos de secagem. Por exemplo, as amostras de suspensões, que requerem de 12 a 16 h para a secagem em um forno convencional, podem ser secas entre cinco e seis minutos no forno de microondas.[7] O tempo necessário para a secagem de precipitados de cloreto de prata, oxalato de cálcio e sulfato de bário, para análises gravimétricas, também é reduzido significativamente.[8]

Uma lâmpada de aquecimento comum pode ser utilizada para secar precipitados que tenham sido recolhidos em papel-filtro isento de cinzas e também para carbonizar o papel. O processo é finalizado de forma conveniente pela calcinação a altas temperaturas em mufla.

Os queimadores são fontes convenientes de calor intenso. A temperatura máxima alcançável depende do *design* do queimador e das propriedades de queima do combustível. Dos três queimadores de laboratório mais comuns, o queimador do tipo Meker é o que fornece as temperaturas mais elevadas, seguido dos queimadores do tipo Tirril e Bunsen.

Um forno elétrico potente (**mufla**) é capaz de manter temperaturas controladas de 1.100 °C ou mais elevadas. As tenazes longas e as luvas resistentes ao calor são necessárias para a proteção, na transferência de objetos para ou da mufla.

2F-2 Filtração e Ignição de Precipitados

Preparação dos Cadinhos

O cadinho usado na conversão do precipitado de uma forma adequada para pesagem deve manter – dentro dos limites dos erros experimentais – a massa constante durante a secagem ou calcinação. Em primeiro lugar, o cadinho deve ser limpo criteriosamente (os cadinhos de filtração são limpos de maneira conveniente por retrolavagem em um sistema de filtração); depois, deve ser submetido ao mesmo procedimento de aquecimento e resfriamento necessário ao precipitado. Esse processo deve ser repetido até que se atinja a massa constante (página 28), isto é, até que as pesagens consecutivas apresentem diferença menor ou igual a 0,3 mg.

► A retrolavagem de um cadinho de filtração é feita colocando-se o cadinho de cabeça para baixo no adaptador (Figura 2-11) e sugando a água através do cadinho invertido.

Filtração e Lavagem de Precipitados

Decantação é o processo de verter um líquido suavemente de forma a não movimentar o sólido contido no fundo do recipiente.

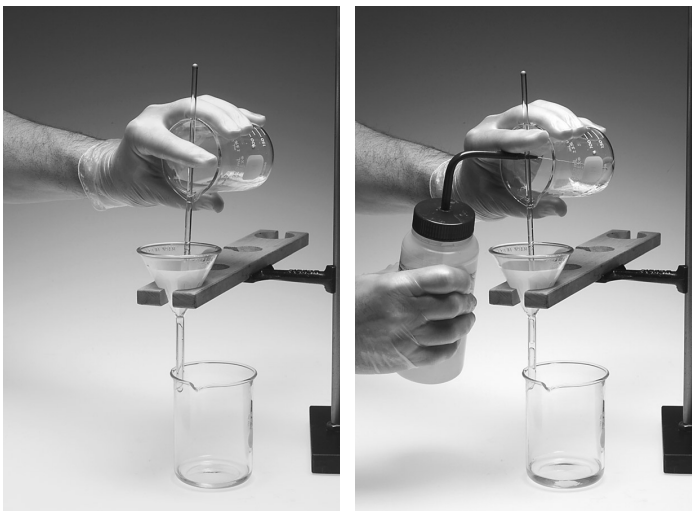
As etapas envolvidas na filtração de um precipitado analítico são **decantação**, **lavagem** e **transferência**. Na decantação, a maior quantidade possível de líquido sobrenadante deve passar através do filtro, enquanto o sólido precipitado é mantido essencialmente em repouso no béquer em que foi formado. Esse procedimento acelera a velocidade de filtração retardando o tempo para que os poros do meio de filtração sejam entupidos pelo precipitado. Um bastão de vidro é usado para direcionar o fluxo do decantado (Figura 2-12). Quando o fluxo cessa, a gota de líquido que permanece no bico do béquer deve ser recolhida com o bastão de vidro e devolvida para o seu interior, onde se encontra o precipitado. O líquido de lavagem é adicionado ao béquer, sendo vigorosamente misturado com o precipitado. Deixa-se

[7] D. G. Kuehn; R. L. Brandvig, et al., *Amer. Lab.*, 1986, v. 18, n. 7, p. 31. Ver também *Anal. Chem.*, 1986, n. 58, 1424A; E. S. Beary, *Anal. Chem.*, 1988, n. 60, p. 742.

[8] R. Q.Thompson; M. J. Ghadradhi, *Chem. Educ.*, 1993, n. 70, p. 170.

assentar o sólido e, então, esse líquido também é decantado através do filtro. Várias dessas lavagens podem ser necessárias, dependendo do precipitado. A maior parte das lavagens deve ser realizada *antes* que a totalidade do sólido seja transferida; essa técnica resulta em um precipitado lavado de maneira mais eficiente e em uma filtração mais rápida.

O processo de transferência está ilustrado na Figura 2-12b. A totalidade do precipitado é transferida do béquer para o filtro por jatos diretos do líquido de lavagem. Como na decantação e lavagem, um bastão de vidro direciona o fluxo do material para o meio de filtração.



(a) (b)

Figura 2-12 (a) Lavagem por decantação. (b) Transferência do precipitado.

Os últimos traços do precipitado que ficam aderidos à parte interna do béquer são removidos com um **policial**, que consiste em um pequeno pedaço de um tubo de borracha, amassado em uma de suas extremidades. O lado aberto da outra extremidade do tubo é adaptado à ponta de um bastão de vidro e umedecido com o líquido de lavagem antes do seu uso. Qualquer sólido coletado com ele combina-se com a porção principal no filtro. Pequenos pedaços de papel isento de cinzas podem ser utilizados para retirar os últimos traços de precipitado de óxido de ferro hidratado da parede do béquer; esses papéis são calcinados juntamente com o papel no qual a maior parte do precipitado foi previamente recolhida.

Muitos precipitados possuem a exasperada propriedade de **ascensão por capilaridade** ou de se mover sobre uma superfície úmida, contra a força da gravidade. Os filtros nunca são enchidos acima de três quartos de sua capacidade, para prevenir a possível perda de precipitados por ascensão por capilaridade. A adição de uma pequena quantia de um detergente não iônico, como, por exemplo, o Triton X-100, ao líquido sobrenadante ou líquido de lavagem, pode ajudar a minimizar a ascensão por capilaridade.

Ascensão por capilaridade é um processo no qual um sólido se move para cima nas laterais de um recipiente ou papel filtro úmido.

Um precipitado gelatinoso precisa ser completamente lavado antes de ser deixado para secar. Esses precipitados encolhem e desenvolvem rachaduras à medida que secam. Adições sucessivas do líquido de lavagem simplesmente passam pelas rachaduras e resultam em pouca ou nenhuma lavagem.

◄ Não permita que um precipitado gelatinoso seque até que ele tenha sido completamente lavado.

2F-3 Instruções para Filtração e Ignição de Precipitados

Preparação do papel-filtro

A Figura 2-13 mostra a seqüência de dobra e fixação de um papel-filtro em um funil de haste de 60º. O papel é dobrado exatamente em sua metade (a), firmemente pressionado, e dobrado novamente (b). Um pequeno pedaço triangular de um dos cantos é rasgado paralelamente à segunda dobra (c). O papel então é aberto de maneira que o quarto inteiro forme um cone (d). O cone é ajustado no funil e a segunda dobra é amassada (e). A fixação se completa pelo umedecimento do cone com água de uma pisseta e com batidas *de leve* dadas com a ponta dos dedos (f). Não deve haver vazamento de ar entre o funil e um cone adequadamente fixado; além disso, a haste do funil será preenchida com uma coluna contínua de líquido.

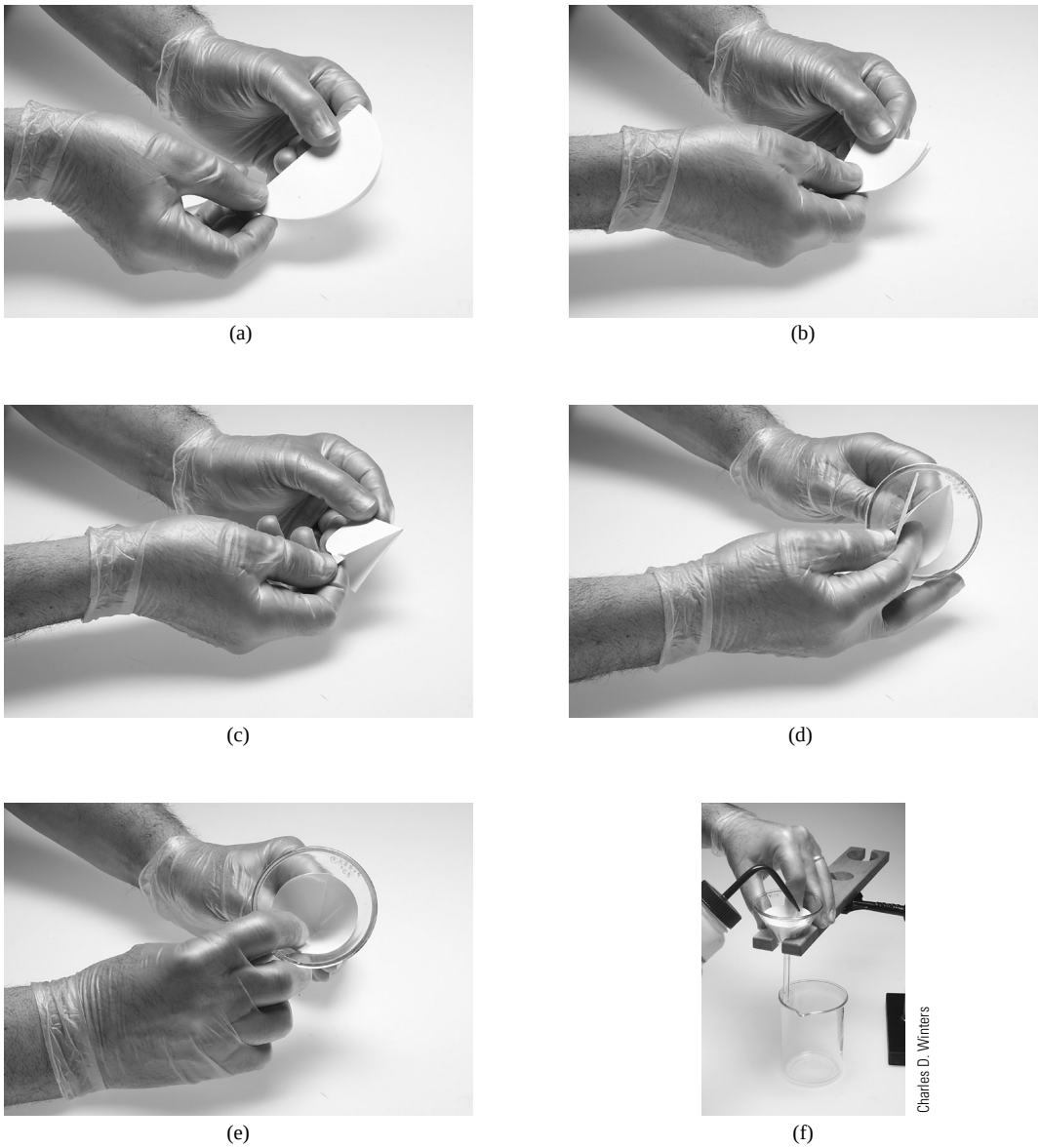
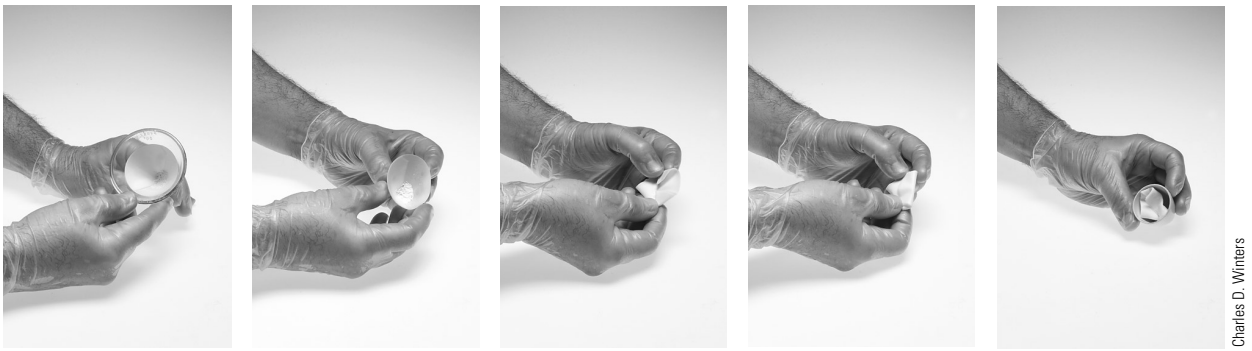


Figura 2-13 Dobra e fixação de um papel-filtro. (a) Dobre o papel exatamente em sua metade e pressione-o firmemente. (b) Dobre o papel uma segunda vez. (c) Rasgue um dos cantos do papel em uma linha paralela à segunda dobra. (d) Abra o papel na metade inteira para formar um cone. (e) Ajuste o cone firmemente no funil. Então (f) umedeça levemente o papel e bata delicadamente para fixar o papel no lugar.

Transferência do Papel e do Precipitado para um Cadinho

Após a filtração e lavagem terem sido completadas, o filtro e seu conteúdo precisam ser transferidos do funil para um cadinho que tenha sido levado a massa constante. O papel-filtro isento de cinzas úmido tem baixa resistência e deve ser manuseado com cuidado durante a transferência. O perigo de rasgar é minimizado consideravelmente se o papel for deixado para secar um pouco antes de ser removido do funil.

A Figura 2-14 ilustra o processo de transferência. A porção triplamente dobrada do papel-filtro é retirada do funil (a) para achatar o cone ao longo de sua extremidade superior (b); os cantos são então dobrados para dentro (c); a extremidade superior também é dobrada (d). Finalmente, o papel e seu conteúdo são colocados dentro do cadinho (e) de forma que a massa do precipitado fique próxima ao fundo do cadinho.



(a) (b) (c) (d) (e)

Figura 2-14 Transferência do papel filtro e precipitado de um funil para um cadinho. (a) Puxe a porção triplamente dobrada do cone para o lado oposto do funil. (b) Remova o cone do funil e achate-o ao longo de sua extremidade superior. (c) Dobre os cantos para dentro. (d) Dobre a extremidade superior do cone de forma que mantenha o precipitado dentro do papel. (e) Posicione suavemente o papel dobrado e seu conteúdo dentro do cadinho.

Calcinação de Filtros de Papel

Se uma lâmpada de aquecimento for empregada, o cadinho é colocado em uma superfície limpa, não reativa, como, por exemplo, uma tela metálica coberta com papel-alumínio. Então a lâmpada é posicionada cerca de 1 cm acima da boca do cadinho e ligada. A carbonização ocorre rapidamente sem necessidade de muita atenção. O processo será consideravelmente acelerado se o papel for umedecido com apenas uma gota de uma solução de nitrato de amônio concentrada. O carbono residual é eliminado com um queimador, como descrito no próximo parágrafo.

◄ Deve-se ter um queimador para cada cadinho. Você pode calcinar vários papéis-filtro ao mesmo tempo.

Deve-se prestar muita atenção se um queimador for empregado para calcinar um papel-filtro. O queimador produz temperaturas muito mais elevadas que a lâmpada de aquecimento. Assim sendo, a perda mecânica do precipitado pode ocorrer se a umidade for expelida muito rapidamente nas etapas iniciais do aquecimento, ou se o papel pegar fogo. A redução parcial de alguns precipitados também pode ocorrer, por meio da reação com o carbono aquecido do papel carbonizado; essa redução é um problema sério se a reoxidação após a calcinação for inconveniente. Essas dificuldades podem ser minimizadas posicionando-se o cadinho como ilustrado na Figura 2-15. A posição inclinada permite o acesso irrestrito de ar; uma tampa de cadinho deve estar disponível para extinção de qualquer chama.

O aquecimento deve ter início com uma chama baixa. A temperatura é gradualmente aumentada tão logo a umidade evolva e o papel comece a carbonizar. A quantidade de fumaça liberada indica a intensidade do aquecimento que pode ser tolerada. Pequenas faíscas são normais. Um aumento significativo na fumaça indica que o papel está próximo de entrar em ignição e o aquecimento deve ser momentaneamente interrompido. Qualquer chama deve ser imediatamente extinta com uma tampa de cadinho. (A tampa pode tornar-se escura devido à condensação de produtos carbonáceos; esses produtos precisam ser removidos, em última instância, da tampa por calcinação para se confirmar a ausência de partículas do precipitado.) Quando não houver mais a liberação de fumaça, o aquecimento deve ser aumentado para eliminar o carbono residual. Um aquecimento forte, se necessário, pode ser realizado.

Essa seqüência comum precede a calcinação final do precipitado em uma mufla, na qual uma atmosfera redutora é igualmente indesejável.

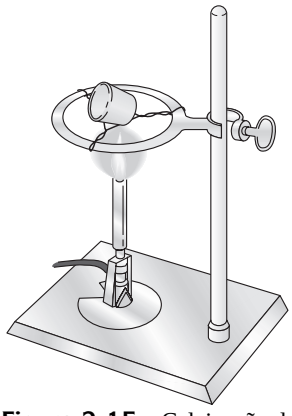


Figura 2-15 Calcinação de um precipitado. Pode-se observar a posição inicial adequada para a carbonização preliminar.

Uso de Cadinhos de Filtração

Um sistema de filtração a vácuo (Figura 2-16) é empregado quando um cadinho de filtração pode ser utilizado no lugar do papel. O frasco de contenção (*trap*) isola o frasco com o filtro da fonte de vácuo.

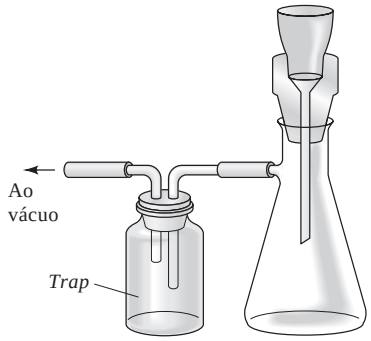


Figura 2-16 Sistema para filtração a vácuo. O *trap* isola o frasco com o filtro da fonte de vácuo.

2F-4 Regras para Manipulação de Objetos Aquecidos

A adoção cuidadosa das seguintes regras vai minimizar a possibilidade de perda acidental de um precipitado:

1. Pratique manipulações pouco familiares antes de colocá-las em uso.
2. *Nunca* coloque um objeto aquecido na bancada; ao contrário, coloque-o sobre uma gaze ou uma placa de cerâmica resistente ao calor.
3. Deixe um cadinho, que tenha sido submetido à chama intensa de um queimador, ou a uma mufla, resfriar momentaneamente (em uma gaze ou placa de cerâmica), antes de transferi-lo para o dessecador.
4. Mantenha tenazes e pinças usadas no manuseio de objetos aquecidos rigorosamente limpas. Particularmente, não deixe que suas pontas toquem a bancada.

2G MEDIDA DE VOLUME

A medida precisa de volumes é tão importante para um método analítico quanto a medida precisa da massa.

2G-1 Unidades de Volume

A unidade de volume é o **litro** (L), definido como um decímetro cúbico. O **mililitro** (mL) corresponde a um milésimo de um litro (0,001 L) e é usado quando o litro representa uma unidade de volume inconvenientemente grande. O microlitro (μL) é 10^{-6} L ou 10^{-3} mL.

O **litro** corresponde a um decímetro cúbico. O **mililitro** é 10^{-3} L.

2G-2 O Efeito da Temperatura na Medida de Volumes

O volume ocupado por uma certa massa de líquido varia com a temperatura, assim como o dispositivo que abriga o líquido, durante a medida. Em sua maioria, os dispositivos de medida volumétricos são feitos de vidro, que felizmente têm um pequeno coeficiente de expansão. Conseqüentemente, as variações no volume de um recipiente de vidro, com a temperatura, não precisam ser consideradas no trabalho analítico corriqueiro.

O coeficiente de expansão para uma solução aquosa diluída (aproximadamente 0,025%/°C) é tal que uma variação de 5 °C tem um efeito mensurável na confiabilidade de medidas volumétricas normais.

As medidas volumétricas precisam ser relacionadas a alguma temperatura-padrão; esse ponto de referência normalmente é de 20 °C. A temperatura ambiente da maioria dos laboratórios é suficientemente próxima a 20 °C, para tornar desnecessárias as correções para a temperatura em medidas de volume de soluções aquosas. Em contraste, o coeficiente de expansão para líquidos orgânicos pode requerer correções para diferenças de temperatura de 1 °C ou menos.

EXEMPLO 2-2

Uma amostra de 40,00 mL é tomada a partir de uma solução aquosa a 5 °C; que volume ela ocuparia a 20 °C?

$$V_{20^\circ} = V_{5^\circ} + 0{,}00025(20 - 5)(40{,}00) = 40{,}00 + 0{,}15 = 40{,}15 \text{ mL}$$

2G-3 Aparatos para Medidas Precisas de Volume

O volume pode ser medido de maneira confiável com uma **pipeta**, uma **bureta**, ou um **frasco volumétrico**.

O equipamento volumétrico é marcado pelo fabricante para indicar não apenas a sua forma de calibração, geralmente TD para dispensar (*to deliver*) ou TC para conter (*to contain*), como também a temperatura na qual a calibração se aplica estritamente. As pipetas e as buretas são normalmente calibradas para dispensar volumes específicos, enquanto os frascos volumétricos são calibrados para conter um dado volume.

◄ Tipos de materiais de vidro incluem os de Classe A e Classe B. O recipiente Classe A é fabricado com vidros Pyrex, borossilicato ou Kimax (ver tabelas nesta página e nas páginas 38 e 39), para as menores tolerâncias. As tolerâncias da Classe B (econômica) são aproximadamente duas vezes superiores às da Classe A.

Pipetas

As pipetas permitem a transferência de volumes exatamente conhecidos de um recipiente para outro. Tipos comuns de pipetas são mostrados na Figura 2-17; as informações relacionadas ao seu uso são dadas na Tabela 2-2. Uma pipeta **volumétrica** ou de **transferência** (Figura 2-17a) dispensa um volume fixo único, entre 0,5 e 200 mL. Muitas pipetas têm códigos coloridos para cada volume, para conveniência na identificação e manuseio. As **pipetas de medida** (Figura 2-17b e c) são calibradas em unidades convenientes para permitir a liberação de qualquer volume até sua capacidade máxima, variando de 0,1 a 25 mL.

As pipetas volumétricas e graduadas são preenchidas até a marca de calibração pela abertura inferior; a maneira pela qual a transferência se completa depende do seu tipo específico. Como existe uma atração entre a maioria dos líquidos e o vidro, uma pequena quantidade de líquido costuma ficar retida na ponta da pipeta após esta ser esvaziada. Esse líquido residual nunca deve ser assoprado em uma pipeta volumétrica ou em algumas pipetas graduadas; pode ser assoprado em outros tipos de pipeta (Tabela 2-2).

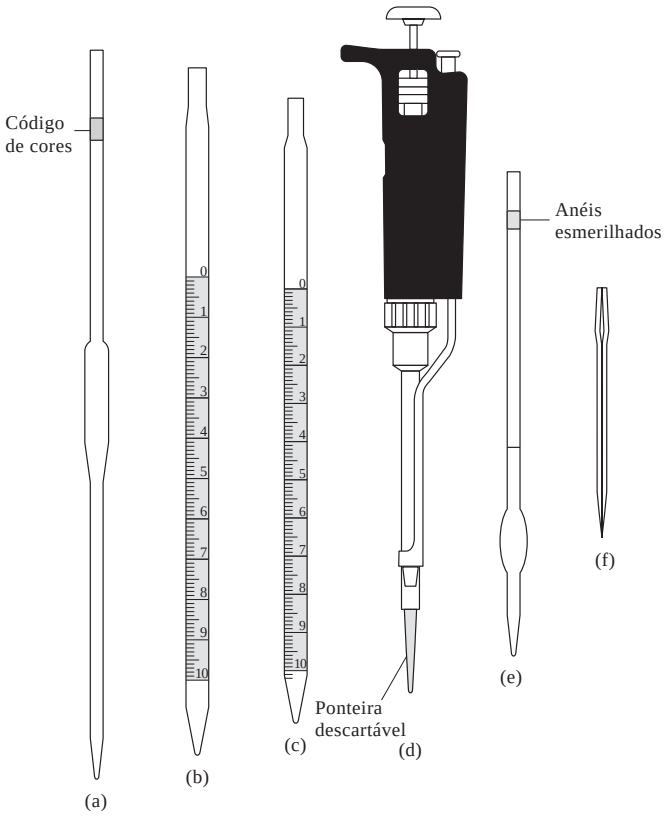


Figura 2-17 Pipetas típicas: (a) pipeta volumétrica, (b) pipeta de Mohr, (c) pipeta sorológica, (d) micropipeta Eppendorf, (e) pipeta de Ostwald–Folin e (f) pipeta lambda.

TABELA 2-2

Características de Pipetas

Nome	Tipo de Calibração*	Função	Capacidade Disponível, mL	Tipo de Drenagem
Volumétrica	TD	Liberação de volumes fixos	1–200	Livre
Mohr	TD	Liberação de volumes variáveis	1–25	Até a menor linha de calibração
Sorológica	TD	Liberação de volumes variáveis	0,1–10	Soprar a última gota†
Sorológica	TD	Liberação de volumes variáveis	0,1–10	Até a menor linha de calibração
Ostwald–Folin	TD	Liberação de volumes fixos	0,5–10	Soprar a última gota†
Lambda	TC	Conter um volume fixo	0,001–2	Lavar com solvente adequado
Lambda	TD	Liberação de volume fixo	0,001–2	Soprar a última gota†
Eppendorf	TD	Liberação de volumes fixos ou variáveis	0,001–1	Ponteira esvaziada por deslocamento de ar

*TD, para dispensar; TC, para conter.
†Um anel fosco próximo ao topo da pipeta indica que a última gota deve ser assoprada.

Tolerâncias de Pipetas de Transferência Classe A

Capacidade, mL	Tolerâncias, mL
0,5	±0,006
1	±0,006
2	±0,006
5	±0,01
10	±0,02
20	±0,03
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,08

Faixa de Precisão de Micropipetas Eppendorf Típicas

Faixa de Volume, μL	Desvio-padrão, μL
1–20	<0,04 a 2 μL
	<0,06 a 20 μL
10–100	<0,10 a 15 μL
	<0,15 a 100 μL
20–200	<0,15 a 25 μL
	<0,30 a 200 μL
100–1.000	<0,6 a 250 μL
	<1,3 a 1.000 μL
500–5.000	<3 a 1,0 mL
	<8 a 5,0 mL

As micropipetas portáteis Eppendorf (Figuras 2-17d e 2-18a) dispensam volumes ajustáveis de líquidos na faixa de microlitros. Com essas pipetas, um volume conhecido e ajustável de ar é deslocado da ponteira de plástico descartável pressionando-se o botão localizado na parte superior da pipeta até uma primeira parada. Esse botão opera um pistão provido de uma mola, que força o ar para fora da pipeta. O volume do ar deslocado pode variar em função do ajuste de um micrômetro digital localizado na parte frontal ou superior do dispositivo. A ponteira de plástico é então mergulhada no líquido e a pressão no botão, liberada, provocando a sucção do líquido para dentro da ponteira. Então a ponteira é colocada junto à parede do recipiente de coleta e o botão é novamente pressionado até a primeira parada. Após um segundo, o botão é pressionado até a segunda parada, que esvazia completamente a ponteira. A faixa de volumes e a precisão de pipetas típicas desse tipo são mostradas na margem à direita. A exatidão e precisão de pipetas automáticas dependem de alguma forma da habilidade e experiência dos operadores e, portanto, devem ser calibradas para trabalhos mais importantes.[9]

Inúmeras pipetas *automáticas* estão disponíveis para situações que demandam o escoamento repetido de um volume específico. Além disso, as micropipetas motorizadas, controladas por computador, encontram-se disponíveis hoje em dia (ver Figura 2-18b). Esses dispositivos são programados para funcionar como pipetas, dispensadoras de múltiplos volumes, buretas e meios de diluição de amostras. O volume desejado é digitado em um teclado e exibido em um painel LCD. Um pistão motorizado dispensa o líquido. Volumes máximos variam de 10 a 2.500 μL.

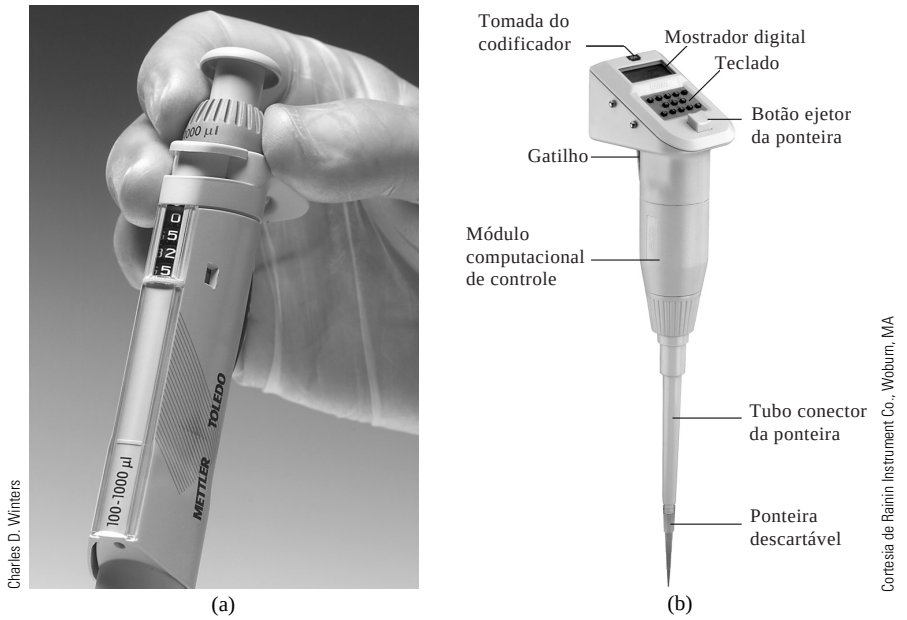


Figura 2-18 (a) Pipeta automática de volume variável, 100–1.000 μL. A 100 μL, a exatidão é de 3,0% e a precisão é de 0,6%. A 1.000 μL, a exatidão é de 0,6% e a precisão é de 0,2%. O volume é ajustado usando-se o botão, como apresentado na foto. O volume mostrado é de 525 μL. (b) Uma pipeta motorizada portátil, operada a bateria e controlada por computador.

[9] M. Connors; R. Curits, *Amer. Lab. News Ed.*, jun. 1999, p. 21-22.

Buretas

As buretas, assim como as pipetas graduadas, tornam possível o escoamento de qualquer volume até a capacidade máxima do dispositivo. A precisão alcançável com uma bureta é substancialmente maior que a precisão de uma pipeta.

Uma bureta consiste em um tubo calibrado para abrigo do titulante, mais uma válvula pela qual a vazão do titulante é controlada. Essa válvula é a principal fonte de diferenças entre as buretas. A válvula de pinça mais simples é composta por uma bolinha de vidro finamente ajustada, colocada em um tubo de borracha curto, que conecta a bureta e sua ponteira (Figura 2-19a); o líquido escoa pela conta de vidro apenas quando o tubo é deformado.

Uma bureta equipada com uma torneira de vidro depende do uso de um lubrificante aplicado entre as superfícies esmerilhadas da torneira e do cilindro para uma vedação bem eficiente. Algumas soluções, notadamente de bases, provocam o emperramento da torneira quando permanecem na bureta por longos períodos; portanto, uma limpeza completa é necessária após sua utilização. As válvulas feitas em Teflon são encontradas comumente; essas válvulas não são afetadas pelos reagentes mais comuns e não requerem o uso de um lubrificante (Figura 2-19b).

Tolerâncias de Buretas Classe A

Volume, mL	Tolerâncias, mL
5	±0,01
10	±0,02
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,20

Tolerâncias de Frascos Volumétricos Classe A

Capacidade, mL	Tolerâncias, mL
5	±0,02
10	±0,02
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,08
250	±0,12
500	±0,20
1.000	±0,30
2.000	±0,50

Frascos Volumétricos

Os frascos volumétricos (Figura 2-20) são fabricados com capacidades que variam de 5 mL a 5 L e são geralmente calibrados para conter um volume específico quando preenchidos até uma linha gravada no gargalo do frasco. Eles são utilizados para a preparação de soluções-padrão e para a diluição de amostras, a volumes fixos, antes da tomada de alíquotas com uma pipeta. Alguns também são calibrados para dispensar certos volumes; estes são distinguidos prontamente devido à presença de duas linhas de referência localizadas no gargalo. Se a dispensa do volume indicado for desejada, o frasco é preenchido até a linha superior.

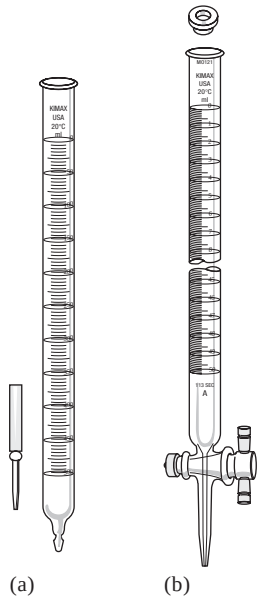


Figura 2-19 Buretas: (a) válvula de conta de vidro, (b) válvula de Teflon.

Figura 2-20 Frascos volumétrios típicos.

2G-4 Utilização de Equipamentos Volumétricos

A marcação de volumes é realizada pelo fabricante nos equipamentos volumétricos limpos. O mesmo grau de limpeza é necessário, no laboratório, se essas marcas devem manter-se fiéis a seu valor indicado. Somente superfícies limpas de vidro formam um filme uniforme de líquido após um escoamento. A sujeira ou a gordura provocam rupturas nesse filme; a presença de rupturas é uma indicação certa de uma superfície suja.

Limpeza

Um breve banho em uma solução de detergente morna é normalmente suficiente para remover a gordura e a sujeira, responsáveis por rupturas do filme de água. Os banhos prolongados devem ser evitados, porque uma área áspera ou anel áspero tende a se formar na interface detergente/ar. Esse anel não pode ser removido, provocando a quebra do filme e tornando o equipamento inútil.

Após a limpeza, o aparato precisa ser completamente enxaguado com água de torneira e então com três ou quatro porções de água destilada. Raramente é necessário secar um material volumétrico.

Evitando a Paralaxe

A superfície superior de um líquido confinado em um tubo estreito exibe uma curvatura característica, ou **menisco**. É uma prática comum o uso da base do menisco como ponto de referência na calibração e na utilização de equipamentos volumétricos. Esse mínimo pode ser estabelecido mais exatamente segurando-se um cartão opaco, ou um pedaço de papel, atrás da graduação do equipamento (Figura 2-21).

> Um **menisco** é a superfície curva de um líquido na sua interface com a atmosfera.

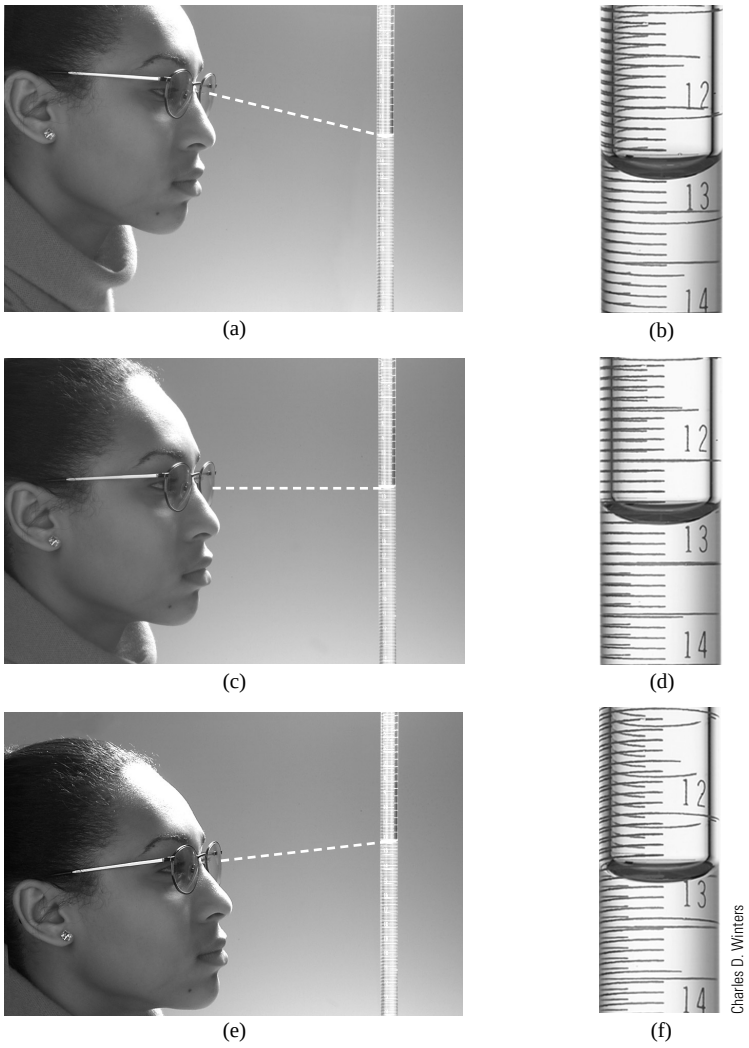


Figura 2-21 Leitura de uma bureta. (a) A estudante olha a bureta de uma posição acima da linha perpendicular a ela e faz uma leitura (b) de 12,58 mL. (c) A estudante olha a bureta de uma posição perpendicular a ela e faz uma leitura (d) de 12,62 mL. (e) A estudante olha a bureta de uma posição abaixo da linha perpendicular a ela e faz uma leitura (f) de 12,67 mL. Para se evitar o problema da paralaxe, as leituras da bureta devem ser feitas consistentemente sobre a linha perpendicular a ela, como mostrado em (c) e (d).

Na leitura de volumes, o olho precisa estar no nível da superfície do líquido, para se evitar o erro devido à **paralaxe**, uma condição que faz que o volume pareça menor que seu valor verdadeiro, se o menisco for visto de cima, e maior, se o menisco for visto de baixo. (Figura 2-21).

A **paralaxe** é o deslocamento aparente do nível de um líquido ou de um ponteiro, à medida que o observador muda de posição. A paralaxe ocorre quando um objeto pode ser visto a partir uma posição que não seja a do ângulo correto para a sua observação.

2G-5 Instruções para Uso de uma Pipeta

As seguintes instruções são especificamente apropriadas para as pipetas volumétricas, mas podem ser modificadas para a utilização com outros tipos de pipetas.

O líquido é sugado para o interior da pipeta pela aplicação de um pequeno vácuo. *A boca jamais deve ser utilizada para a sucção por causa do risco de ingestão acidental do líquido que está sendo pipetado*. Em vez disso, um bulbo de sucção de borracha (Figura 2-22a), ou um tubo de borracha conectado a um sistema de vácuo, deve ser empregado.

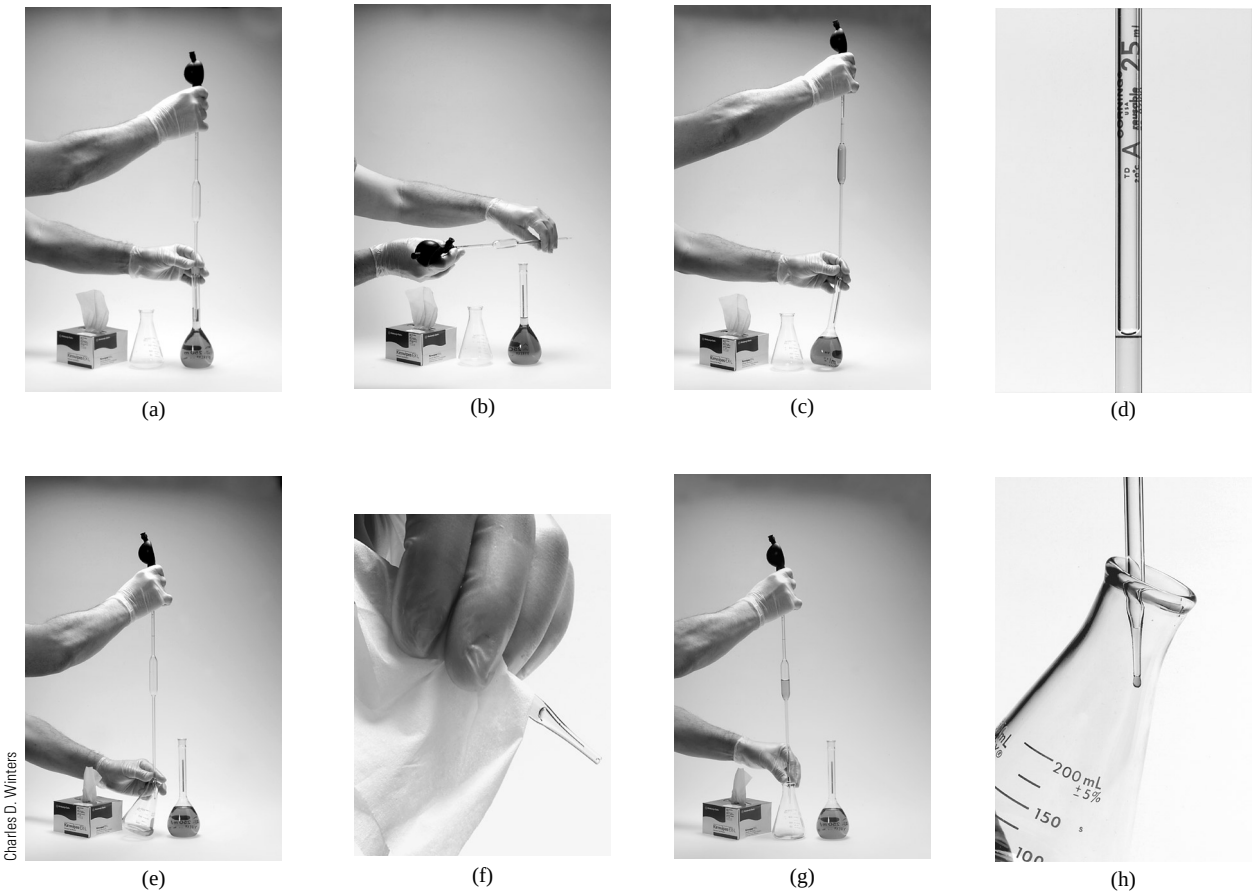


Figura 2-22 Escoamento de uma alíquota. (a) Aspire uma quantidade pequena do líquido para o interior da pipeta e (b) umedeça a superfície interior do vidro inclinando e girando a pipeta. Repita esse procedimento mais duas vezes. A seguir, (c) enquanto estiver mantendo a ponta da pipeta junto à superfície interna do frasco volumétrico, deixe que o nível do líquido desça até que a base do menisco esteja alinhada com a linha gravada na haste da pipeta (d). Remova a pipeta do frasco volumétrico e incline-a (e) até que o líquido seja ligeiramente sugado para cima e (f) limpe a ponta da pipeta com um lenço de papel, como indicado pela figura. Então, enquanto estiver segurando a pipeta verticalmente, (g) permita que o líquido escoe para o frasco coletor, até que uma pequena quantidade do líquido permaneça no interior da ponta da pipeta e uma gota permaneça em seu exterior. Finalmente, incline ligeiramente o frasco como mostrado em (h), e toque a ponta da pipeta na parede interna do frasco. Quando essa etapa for completada, uma pequena porção do líquido vai permanecer na pipeta. *Não remova esse líquido remanescente*. A pipeta é calibrada para dispensar de maneira reprodutível o volume indicado, quando essa pequena porção de líquido permanece na sua ponta.

Limpeza

Use um bulbo de borracha para aspirar uma solução de detergente para um nível de 2 a 3 cm acima da marca de calibração da pipeta. Escoe essa solução e então enxágüe a pipeta com várias porções de água corrente. Inspecione se há a quebra do filme; repita essa etapa do ciclo de limpeza, se necessário. Finalmente, encha a pipeta com água destilada até um terço de sua capacidade e gire-a cuidadosamente para que toda a sua superfície interior seja umedecida. Repita essa etapa de enxágüe pelo menos duas vezes.

Medida de uma Alíquota

Uma **alíquota** é uma fração medida do volume de uma amostra líquida.

Utilize um bulbo de borracha para aspirar um pequeno volume do líquido a ser amostrado para dentro da pipeta e molhe completamente toda a sua superfície interior. Repita essa etapa com *pelo menos* duas porções adicionais. Então, encha cuidadosamente a pipeta até um nível acima da marca da graduação (Figura 2-22). Rapidamente, substitua o bulbo pelo *dedo indicador* para interromper o escoamento do líquido (Figura 2-22b). Esteja certo de que não haja bolhas no interior do líquido ou espuma em sua superfície. Incline ligeiramente a pipeta e limpe qualquer líquido aderido ao seu exterior (Figura 2-22c). Toque a ponta da pipeta na parede de um frasco de vidro (*não* o recipiente para o qual a alíquota será transferida) e, vagarosamente, deixe que o nível do líquido diminua liberando parcialmente o dedo indicador (Nota 1). Cesse o escoamento assim que a base do menisco coincidir exatamente com a marca graduada. Então coloque a pipeta bem dentro do frasco coletor e deixe o líquido escoar. Quando o escoamento cessar, descanse a ponta da pipeta contra a parede interna do frasco por pelo menos dez segundos (Figura 2-22d). Finalmente, retire a pipeta com um movimento em rotação para remover qualquer líquido aderido à sua ponta. *O pequeno volume remanescente dentro da ponta de uma pipeta volumétrica não deve ser assoprado ou enxaguado para dentro do frasco coletor* (Nota 2).

Notas

1. O líquido pode ser mantido sob um nível constante com maior facilidade se o dedo indicador estiver *ligeiramen*te úmido. A umidade excessiva torna o controle impossível.
2. Enxágüe a pipeta completamente após seu uso.

2G-6 Instruções para Uso da Bureta

Uma bureta precisa ser escrupulosamente limpa antes de seu uso; além disso, sua válvula não deve estar vazando.

Limpeza

Limpe perfeitamente o tubo da bureta com detergente e uma escova longa. Enxágüe completamente com água da torneira e então com água destilada. Verifique a ocorrência de quebra no filme de água. Repita o tratamento se necessário.

Lubrificação da Torneira de Vidro

Cuidadosamente, remova toda a graxa antiga da torneira de vidro e seu tambor com uma toalha de papel e seque ambas as partes completamente. Engraxe-a ligeiramente, tomando cuidado para evitar a área adjacente ao furo. Coloque a torneira no tambor e gire-a vigorosamente com uma leve pressão para dentro. Uma quantidade adequada de lubrificante foi empregada quando (1) a área de contato entre a torneira e o tambor mostra-se quase transparente, (2) a vedação ante o líquido é efetiva e (3) não há graxa no orifício da ponta da bureta.

Notas

1. Os filmes de graxa que não são afetados por soluções de limpeza podem ser removidos com solventes orgânicos, como acetona ou benzeno. Uma lavagem completa com detergente deve ser feita após esse tratamento. O uso de lubrificantes de silicone não é recomendado; as contaminações desses preparados são difíceis – se não impossíveis – de ser removidas.

2. Enquanto o fluxo de líquido não for impedido, a obstrução parcial da ponta da bureta com a graxa de torneira não é uma questão séria. A remoção é mais bem realizada com solventes orgânicos. A obstrução durante uma titulação pode ser liberada por aquecimento *brando* da ponta da bureta com um fósforo aceso.

3. Antes de uma bureta ser utilizada novamente após sua remontagem, é aconselhável testar possíveis vazamentos. Simplesmente encha a bureta com água e certifique-se de que a leitura do volume não varie com o tempo.

Preenchimento

Tenha a certeza de que a torneira esteja fechada. Adicione 5 a 10 mL do titulante e, cuidadosamente, gire a bureta para molhar seu interior completamente. Deixe o líquido escoar pela ponta da bureta. *Repita esse procedimento pelo menos mais duas vezes*. Em seguida, encha a bureta bem acima da marca zero. Libere a ponta de bolhas de ar girando rapidamente a torneira e permitindo que pequenas quantidades do titulante sejam escoadas. Finalmente, baixe o nível do líquido bem próximo ou um pouco abaixo da marca zero. Deixe o filme drenar (≈1 min) e então registre a leitura do volume inicial, estimando-o o mais próximo de 0,01 mL.

◀ Leituras da bureta devem ser estimadas o mais próximo de 0,01 mL.

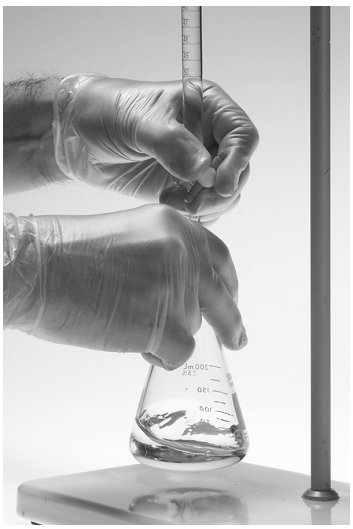


Figura 2-23 Método recomendado para manipulação da torneira de uma bureta.

Titulação

A Figura 2-23 ilustra o método preferido para a manipulação de uma torneira; quando você posiciona sua mão como mostrado, seu apoio na torneira tende a mantê-la firmemente fixa. Certifique-se de que a ponta da bureta esteja bem dentro do frasco de titulação. Introduza o titulante em incrementos de cerca de 1 mL. Gire (ou agite) constantemente para garantir uma mistura completa. Diminua o tamanho dos incrementos à medida que a titulação avança; adicione o titulante gota a gota nas proximidades do ponto final (Nota 2). Quando parecer que apenas mais algumas gotas são necessárias para se atingir o ponto final, enxágüe as paredes do recipiente (Nota 3). Deixe o titulante drenar da parede interna da bureta (pelo menos 30 segundos) até completar a titulação. Então, anote o volume final, novamente o mais próximo de 0,01 mL.

Notas

1. Quando não estão familiarizados com uma titulação em particular, muitos analistas preparam uma amostra extra. Nenhum cuidado é tomado com sua titulação, uma vez que sua função é revelar a natureza do ponto final e fornecer uma estimativa grosseira de quanto titulante se faz necessário. Esse sacrifício deliberado de uma amostra freqüentemente resulta em uma economia global de tempo.

2. Incrementos menores que uma gota podem ser adicionados permitindo-se a formação de uma gota na ponta da bureta e então tocando a ponta na parede do frasco. Essa gota parcial é combinada com a totalidade do líquido como exposto na Nota 3.

3. Em vez de ser enxaguado, ao se aproximar do final da titulação, o frasco pode ser inclinado e girado para que todo o líquido agregue alguma gota aderida à superfície interna do frasco.

2G-7 Instruções para Uso de Frascos Volumétricos

Antes de ser colocados em uso, os frascos volumétricos precisam ser lavados com detergente e enxaguados completamente. Apenas raramente eles precisam ser secos. Se necessário, no entanto, a secagem é mais bem realizada prendendo-se o frasco na posição invertida. A inserção de um tubo de vidro conectado a uma linha de vácuo acelera o processo.

Pesagem Direta em Frasco Volumétrico

A preparação direta de soluções-padrão requer a introdução de uma massa conhecida do soluto no frasco volumétrico. A utilização de um funil para sólidos ("barquinha") minimiza a possibilidade de perda do sólido durante a transferência. Enxágüe o funil perfeitamente; recolha a água das lavagens no frasco volumétrico.

O procedimento anterior pode não ser apropriado se for necessário o aquecimento para a dissolução do soluto. Em vez disso, pese o sólido em um béquer ou outro recipiente, adicione o solvente, aqueça para dissolver o soluto e deixe a solução resfriar até a temperatura ambiente. Transfira essa solução quantitativamente para o frasco volumétrico, como descrito na próxima seção.

Transferência Quantitativa de Líquidos para um Frasco Volumétrico

Insira um funil no gargalo do frasco volumétrico; use um bastão de vidro para direcionar o fluxo de líquido do béquer para o funil. Com o bastão, retire a última gota de líquido do béquer. Enxágüe o bastão e o interior do béquer com água destilada e transfira as águas de lavagem para o frasco volumétrico, como antes. Repita o processo de enxágüe *pelo menos* mais duas vezes.

► O soluto deve ser completamente dissolvido antes de se diluir a solução até a marca.

Diluição até a Marca

Após o soluto ter sido transferido, encha o frasco até a metade e agite o conteúdo para apressar a dissolução. Adicione mais solvente e em seguida misture bem. Leve o líquido quase até a marca e deixe drenar por algum tempo (≈1 min); em seguida, use um gotejador para fazer qualquer adição final necessária do solvente (ver nota a seguir). Tampe o frasco com firmeza e inverta-o repetidamente para garantir a completa mistura. Transfira o conteúdo para um frasco de armazenamento que esteja seco ou que tenha sido enxaguado com várias pequenas porções da solução do frasco volumétrico.

Nota

Se, como acontece algumas vezes, o nível do líquido exceder a marca de calibração, a solução pode ser aproveitada, corrigindo-se para o excesso de volume. Use uma fita adesiva para marcar a posição do menisco. Após o frasco ter sido esvaziado, preencha-o com água de novo, cuidadosamente, até a marca do fabricante. Use uma bureta para determinar o volume adicional necessário para encher o frasco até que o menisco esteja na marca da fita colada. Esse volume precisa ser adicionado ao volume nominal do frasco quando a concentração da solução for calculada.

2H CALIBRAÇÃO DO MATERIAL DE VIDRO VOLUMÉTRICO

O material de vidro volumétrico é calibrado pela medida da massa do líquido (geralmente água destilada ou deionizada) de densidade e na temperatura conhecidos, que é contida no (ou dispensada do) recipiente volumétrico. A correção para o empuxo precisa ser feita na realização da calibração (Seção 2D-4), uma vez que a densidade da água é bastante diferente daquelas dos pesos.

Os cálculos associados com a calibração, apesar de não serem difíceis, são de alguma forma complexos. Os dados brutos das pesagens são primeiramente corrigidos para o empuxo, com a Equação 2-1. Em seguida, o volume do aparato na temperatura de calibração (T) é obtido pela divisão da densidade do líquido, naquela temperatura, pela massa corrigida. Finalmente, esse volume é corrigido para a temperatura-padrão de 20 °C, assim como no Exemplo 2-2.

A Tabela 2-3 é fornecida para auxiliar nos cálculos do empuxo. As correções para o empuxo, em relação a pesos de aço inoxidável ou latão (a diferença de densidade entre os dois é suficientemente pequena, podendo ser negligenciada) e para as variações no volume da água e recipientes de vidro, foram incorporadas nesses dados. A multiplicação pelo fator adequado, presente na Tabela 2-3, converte a massa de água na temperatura T para (1) o volume correspondente naquela temperatura ou (2) o volume a 20 °C.

TABELA 2-3

Volume Ocupado por 1,000 g de Água, Pesado ao Ar, Empregando-se Massas-padrão de Aço Inoxidável*

	Volume, mL	
Temperatura, *T*, °C	Em *T*	Corrigida para 20 °C
10	1,0013	1,0016
11	1,0014	1,0016
12	1,0015	1,0017
13	1,0016	1,0018
14	1,0018	1,0019
15	1,0019	1,0020
16	1,0021	1,0022
17	1,0022	1,0023
18	1,0024	1,0025
19	1,0026	1,0026
20	1,0028	1,0028
21	1,0030	1,0030
22	1,0033	1,0032
23	1,0035	1,0034
24	1,0037	1,0036
25	1,0040	1,0037
26	1,0043	1,0041
27	1,0045	1,0043
28	1,0048	1,0046
29	1,0051	1,0048
30	1,0054	1,0052

*Foram aplicadas as correções para o empuxo (pesos de aço inoxidável) e variações no volume do recipiente.

EXEMPLO 2-3

Uma pipeta de 25 mL dispensa 24,976 g de água pesados empregando-se massas de aço inoxidável a 25 °C. Use os dados da Tabela 2-3 para calcular o volume dispensado pela pipeta a 25 °C e a 20 °C.

$$\text{A 25 °C:} \quad V = 24{,}976\ \text{g} \times 1{,}0040\ \text{mL/g} = 25{,}08\ \text{mL}$$
$$\text{A 20 °C:} \quad V = 24{,}976\ \text{g} \times 1{,}0037\ \text{mL/g} = 25{,}07\ \text{mL}$$

2H-1 Instruções Gerais para a Calibração

Todo o material volumétrico deve estar cuidadosamente livre de quebras de filme de água antes de ser calibrado. As buretas e as pipetas não precisam ser secas; os frascos volumétricos devem ser completamente escoados e secos à temperatura ambiente. A água usada na calibração deve estar em equilíbrio térmico com o ambiente. Essa condição é mais bem estabelecida pela aspiração prévia da água, anotando sua temperatura em intervalos freqüentes e esperando até que não ocorram mais variações.

Embora uma balança analítica possa ser utilizada para a calibração, a pesagem até as miligramas mais próximas é perfeitamente satisfatória para todos os volumes, com exceção daqueles muito pequenos. Assim, uma balança de prato superior é mais conveniente que uma balança analítica. Os pesa-filtros ou erlenmeyers, bem fechados, podem ser empregados como coletores de líquidos de calibração.

Calibração de uma Pipeta Volumétrica

Determine a massa do recipiente tampado vazio até a miligrama mais próxima. Transfira a porção de água, sob equilíbrio térmico, para o recipiente com a pipeta, pese o recipiente coletor e seu conteúdo (novamente,

até o miligrama mais próximo) e calcule a massa de água dispensada a partir da diferença nas duas massas. Com o auxílio da Tabela 2-3, calcule o volume dispensado. Repita a calibração várias vezes; calcule o volume médio dispensado e seu desvio padrão.

Calibração de uma Bureta

Encha a bureta com a água mantida em equilíbrio térmico e certifique-se de que não haja bolhas aprisionadas na sua ponta. Deixe drenar por cerca de um minuto; então, abaixe o nível do líquido até que a base do menisco alcance a marca de 0,00 mL. Toque a ponta da bureta na parede de um béquer para retirar alguma gota aderida. Espere dez minutos e verifique novamente o volume; se a torneira estiver bem fechada, não deverá ocorrer qualquer variação perceptível. Durante esse intervalo, pese (até o miligramo mais próximo) um erlenmeyer de 125 mL equipado com uma rolha de borracha.

Quando a torneira estiver bem fechada, transfira lentamente (a cerca de 10 mL/min) aproximadamente 10 mL de água para o frasco. Toque a ponta da bureta na parede do frasco. Espere um minuto, registre o volume que foi aparentemente dispensado e encha novamente a bureta. Pese o frasco e seu conteúdo até o miligrama mais próximo; a diferença entre essa massa e o valor inicial representa a massa de água escoada. Use a Tabela 2-3 para converter essa massa para o volume verdadeiro. Subtraia o volume aparente do verdadeiro. Essa diferença é a correção que deve ser aplicada no volume aparente para fornecer o valor verdadeiro. Repita a calibração até que uma concordância ao nível de $\pm 0{,}02$ mL seja alcançada.

Começando novamente da marca zero, repita a calibração, escoando dessa vez cerca de 20 mL para o frasco coletor. Teste a bureta em intervalos de 10 mL em todo o seu volume. Prepare um gráfico da correção para ser aplicada em função do volume dispensado. A correção associada a qualquer volume escoado pode ser determinada a partir do gráfico.

Calibração de um Frasco Volumétrico

Pese o frasco limpo e seco com precisão de um miligrama. Então, encha até a marca com água em equilíbrio térmico e pese novamente. Com o auxílio da Tabela 2-3, calcule o volume contido.

Calibração de um Frasco Volumétrico em Relação a uma Pipeta

A calibração de um frasco volumétrico em relação a uma pipeta representa um excelente método para a partição de uma amostra em alíquotas. Essas instruções relacionam-se a uma pipeta de 50 mL e a um frasco volumétrico de 500 mL; outras combinações são igualmente convenientes.

Transfira cuidadosamente dez alíquotas de 50 mL da pipeta para o frasco volumétrico de 500 mL seco. Marque a posição do menisco com uma etiqueta adesiva. Cubra com verniz para garantir que seja permanente. A diluição até a etiqueta permite que a mesma pipeta dispense precisamente uma alíquota de um décimo da solução do frasco. Observe que a recalibração é necessária se outra pipeta for utilizada.

2I O CADERNO DE LABORATÓRIO

Um caderno de laboratório é necessário para registrar as medidas e as observações relacionadas a uma análise. O caderno deve ser permanentemente mantido como uma única peça, com páginas numeradas consecutivamente (se necessário, as páginas devem ser numeradas à mão antes que qualquer registro seja feito). A maioria dos cadernos tem amplo espaço; não há a necessidade de congestionar registros.

As primeiras páginas devem ser reservadas para uma tabela de conteúdo, que deve ser atualizada a cada registro feito.

2I-1 Manutenção de um Caderno de Laboratório

1. *Registre todos os dados e observações a caneta diretamente no caderno*. A organização é desejável, mas você não deve obtê-la transcrevendo dados para esse caderno de uma folha de papel ou de outro caderno. O risco de perder – ou de transferir incorretamente – algum dado crucial, comprometendo um experimento, é inaceitável.

2. Anteceda cada registro ou conjunto de registros com um cabeçalho ou legenda. Uma série de dados de pesagem de cadinhos vazios deve ter o cabeçalho "massas de cadinhos vazios" (ou algo similar), por exemplo, e a massa de cada cadinho deve ser identificada pelo mesmo número ou letra usada para identificá-lo.
3. Coloque a data em cada página do caderno, à medida que ele for sendo usado.
4. *Nunca* tente apagar ou modificar um registro incorreto. Em vez disso, risque-o com uma linha horizontal única e coloque o registro correto o mais próximo possível. Não escreva sobre números incorretos; com o tempo, isso pode tornar impossível se distinguir entre o registro correto e o incorreto.
5. *Nunca* remova as páginas do caderno. Desenhe linhas diagonais sobre qualquer página que tenha de ser desconsiderada. Forneça um breve argumento para desconsiderar a página.

► Lembre-se de que você pode descartar um dado experimental *apenas se tiver a certeza de ter cometido um erro experimental*. Assim sendo, você deve anotar as observações experimentais cuidadosamente em seu caderno, tão logo elas sejam geradas.

◄ Uma anotação no caderno de laboratório jamais deve ser apagada; em vez disso, deve ser apenas riscada.

2I-2 Formato do Caderno de Laboratório

O professor deve ser consultado em relação ao formato a ser usado na manutenção do caderno de laboratório.[10] Uma convenção envolve o uso de cada página consecutivamente para o registro de dados e observações, à medida que eles ocorrem. A análise completa é então resumida na página seguinte (isto é, páginas das faces esquerda e direita). Como mostrado na Figura 2-24, a primeira dessas duas páginas deve conter as seguintes anotações:

1. O título do experimento ("Determinação Gravimétrica de Cloreto").
2. Um breve enunciado dos princípios nos quais a análise é baseada.
3. Um resumo completo dos dados de pesagem, volumétricos e/ou de resposta instrumental, necessários para se calcular os resultados.
4. Um comentário sobre o melhor valor do conjunto de resultados e um relato de sua precisão.

A segunda página deve conter os seguintes itens:

1. As equações para as principais reações envolvidas na análise.
2. Uma equação mostrando como os resultados foram calculados.
3. Um resumo das observações que parecem dar sustentação à validade de um resultado específico ou de toda a análise. *Qualquer uma dessas anotações deve ter sido registrada originalmente no caderno no momento em que a observação foi feita*.

08

Determinação Gravimétrica de Cloreto

O cloreto presente em uma amostra solúvel foi precipitado como AgCl e pesado como tal.

Massas das amostras	1	2	3
Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
– massa do frasco, g	27,2185	26,8105	26,4517
massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588
Massas dos cadinhos vazios	~~20,7925~~	~~22,8311~~	~~21,2488~~
	20,7926	22,8311	~~21,2482~~
			21,2483
Massa dos cadinhos com AgCl, g	~~21,4294~~	~~23,4920~~	~~21,8324~~
	~~21,4297~~	~~23,4914~~	21,8323
	21,4296	23,4915	
Massa de AgCl, g	0,6370	0,6604	0,5840
Porcentagem Cl^-	40,10	40,04	40,27
Porcentagem média Cl^-		40,12	
Desvio-padrão relativo		3,0 partes por mil	
		Data de início 10/01/03	
		Data do término 16/01/03	

Figura 2-24 Página de dados do caderno de laboratório.

[10] Ver também Howard M. Kanare, *Writing the Laboratory Notebook*. Washington, DC 20036: The American Chemical Society, 1985.

2J SEGURANÇA NO LABORATÓRIO

O trabalho em um laboratório envolve necessariamente um grau de risco; acidentes podem acontecer e acontecem. A adoção rigorosa das normas apresentadas a seguir vai contribuir na prevenção (ou minimização dos efeitos) de acidentes.

1. De início, conheça a localização do lava-olhos, cobertor antifogo, chuveiro de emergência e extintores de incêndio mais próximos. Aprenda a utilizar adequadamente cada um destes itens e não hesite em usá-los caso haja necessidade.
2. ***Use óculos de segurança o tempo todo***. O risco potencial de danos sérios e talvez permanentes faz que seja obrigatório o uso de proteção para os olhos, o tempo todo, por estudantes, professores e visitantes. Os óculos de proteção devem ser colocados antes da entrada no laboratório e utilizados continuamente até a hora da saída. Danos sérios aos olhos têm ocorrido para as pessoas que estão desenvolvendo atividades tão inócuas quanto usar computadores ou escrever no caderno de laboratório; esses acidentes resultam da perda de controle, de terceiros, sobre um dado experimento. Os óculos para a correção da visão não são substitutos adequados para aqueles de proteção, como, por exemplo, os aprovados pela Administração de Segurança e Saúde no Trabalho (Office of Safety and Health Administration — OSHA). A lentes de contato *nunca* devem ser usadas no laboratório porque os vapores podem reagir com elas, tendo um efeito danoso para os olhos.
3. A maior parte dos produtos químicos usados em laboratórios é tóxica; alguns são muito tóxicos e outros – tais como soluções de ácidos e bases concentradas – são altamente corrosivos. Evite o contato desses líquidos com a pele. Caso isso ocorra, lave *imediatamente* a área afetada com grandes quantidades de água. Se uma solução corrosiva for derramada sobre a roupa, remova o traje imediatamente. Tempo é de grande importância; não fique preocupado com constrangimentos.
4. *NUNCA* realize um experimento sem autorização. Experimentos sem autorização são a causa de expulsão em muitas instituições.
5. Nunca trabalhe sozinho no laboratório; certifique-se de que haja sempre alguém à vista.
6. Nunca leve comida ou bebida para o laboratório. Não tome líquidos em recipientes de vidro de laboratório. Não fume no laboratório.
7. Use sempre um bulbo de borracha ou outro dispositivo para aspirar líquidos em uma pipeta. *NUNCA* use a boca para fazer a sucção.
8. Use calçado adequado (não usar sandálias). Prenda os cabelos com uma rede apropriada. Um avental de laboratório vai dar alguma proteção e pode ser necessário.
9. Seja extremamente cuidadoso ao tocar objetos que tenham sido aquecidos. Vidro quente se parece com vidro frio.
10. Sempre dê polimento à ponta de tubos de vidro recentemente cortados. *NUNCA* tente forçar a passagem de tubos de vidro por orifícios de rolhas. Em vez disso, tenha a certeza de que ambos, o tubo e o orifício, estejam úmidos com água contendo sabão. Proteja as mãos com várias camadas de uma toalha enquanto estiver inserindo o tubo de vidro em rolhas.
11. Utilize sempre a capela de exaustão quando os vapores tóxicos ou gases nocivos possam ser evolvidos. Seja cauteloso ao fazer testes para determinar odores; use sua mão para puxar os vapores em direção ao nariz.
12. Notifique imediatamente o professor em caso de ferimento.
13. Descarte as soluções e produtos químicos como orientado. É ilegal despejar soluções contendo metais pesados e solventes orgânicos na pia em muitas localidades; procedimentos alternativos são necessários para o descarte desses resíduos líquidos.

CAPÍTULO 3

Utilização de Planilhas de Cálculo em Química Analítica

Desde a forma como lidamos com nossas finanças, utilizando programas como o Quicken, até a maneira que nos comunicamos com nossos amigos, familiares e colegas, usando o Eudora e o Microsoft Outlook, o microcomputador tem revolucionado praticamente todos os aspectos de nossas vidas. Os físico-químicos usam aplicativos, como o Hyperchem e o Gaussian, para realizar cálculos quânticos. Os químicos biológicos e orgânicos utilizam programas de mecânica molecular, como, por exemplo, o Spartan, para prever e investigar as propriedades de moléculas. Os químicos inorgânicos empregam o ChemDraw para visualizar as moléculas. Alguns programas transcendem a especialização e são utilizados em um amplo espectro de áreas. Na química analítica, e em muitas outras áreas da química e da ciência, as planilhas eletrônicas de cálculos fornecem um meio de armazenagem, análise e organização de dados textuais e numéricos. O Microsoft Excel é um exemplo desse tipo de programa.

A revolução do computador pessoal nos últimos 20 anos tem produzido muitas ferramentas úteis para os estudantes, os químicos e outros cientistas. Um dos maiores exemplos desses aplicativos é a planilha de cálculos, que é versátil, poderosa e fácil de usar. As planilhas eletrônicas são utilizadas na manutenção de registros, cálculos matemáticos, análise estatística, ajustes de curvas, plotagem de gráficos, análise financeira, gerenciamento de dados e uma variedade de outras tarefas, limitadas apenas pela imaginação do usuário. Os programas de planilhas de cálculo no estado da arte têm muitas funções embutidas para auxiliar na realização de tarefas em cálculos envolvendo a química analítica. Neste texto, apresentamos exemplos para ilustrar algumas dessas tarefas e planilhas para a sua realização.[1] Existe uma necessidade crescente de construir e manter bases de dados em química analítica, com informações que têm sido geradas nos laboratórios, obtidas ou importadas da Internet ou enviadas, através de correio eletrônico, por nossos colegas. Essa necessidade geralmente requer a reformatação das tabelas de dados resultantes para atender a nossos propósitos. Neste capítulo, mostramos como processar e apresentar grandes quantidades de dados usando funções embutidas numéricas, estatísticas e de gráficos do Excel.

[1] Para mais informações sobre o uso de planilhas de cálculos em química, ver F. J. Holler; S. R. Crouch, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry.* Belmont, CA: Brooks/Cole, 2003.

3A MANUTENÇÃO DE REGISTROS E REALIZAÇÃO DE CÁLCULOS

EXERCÍCIO COM PLANILHA ELETRÔNICA 1

Os programas de planilhas de cálculos mais populares incluem o Microsoft Excel, Lotus 1-2-3 e Quattro Pro. Em função de sua ampla disponibilidade e utilidade geral, optamos por ilustrar nossos exemplos usando o Microsoft Excel para PC. Embora a sintaxe e os comandos para outros aplicativos de planilhas sejam de alguma forma diferentes daqueles do Excel, os conceitos gerais e princípios de operação são similares. Os exemplos que apresentamos podem ser desenvolvidos por meio de qualquer aplicativo de planilha de cálculos; as instruções em si necessitam ser modificadas se for utilizado outro aplicativo que não seja o Excel.[2] Em nossos exemplos, vamos considerar que o Excel esteja configurado com as opções mais freqüentes, da mesma forma como foi entregue pelo fabricante, a menos que especifiquemos o contrário.

Na prática, aprendemos melhor fazendo do que lendo o que deve ser feito. Embora os fabricantes de *softwares* tenham feito grandes esforços para aprimorar a redação de manuais para seus produtos, é bem verdade que, geralmente, quando sabemos o suficiente para ler um manual de um programa eficientemente, não precisamos mais do manual. Com isso em mente, temos planejado uma série de exercícios envolvendo planilha de cálculos, que estão envolvidos no contexto da química analítica. Introduzimos comandos e sintaxes apenas quando são necessários a uma tarefa específica, de forma que, se você precisar de informações mais detalhadas, consulte as janelas de ajuda do Excel ou a documentação de seu programa. No Excel, a ajuda está disponível com um toque do botão do mouse, clicando-se em **Ajuda/Ajuda do Microsoft Excel** ou pressionando-se a tecla F1. Além disso, a última versão do Microsoft Office, que inclui o Excel, apresenta um menu no canto esquerdo superior do monitor que permite que você digite questões e obtenha ajuda suscetível ao contexto.

3A-1 Iniciando

Neste livro, vamos considerar que você esteja familiarizado com o Windows. Se você precisar de ajuda com o Windows, consulte o guia *Iniciando* ou a ajuda on-line disponível no Windows. Na maioria das versões do Windows, por exemplo, você pode conseguir ajuda abrindo o menu **Iniciar** e clicando em **Ajuda**. Para ilustrar o uso de planilhas de cálculo, vamos usar o Excel para exercer a função da página do caderno de laboratório, exibida na Figura 2-24. Para começar, devemos iniciar o Excel clicando duas vezes no seu ícone, mostrado à margem, na área de trabalho do computador. Alternativamente, em versões recentes do Windows e do Microsoft Office, clicar em **Iniciar/Programas/Microsoft Excel** na barra de ferramentas. A janela mostrada na Figura 3-1 então será aberta.

A janela contém uma **planilha** que consiste em uma grade de células dispostas em linhas e colunas. As linhas são denominadas 1, 2, 3 e assim por diante, e as colunas, A, B, C e assim por diante, na margem da planilha. Cada célula tem uma localização única, especificada por seu endereço. Por exemplo, a **célula ativa**, que é circundada por uma linha escura na Figura 3-1, tem o endereço A1. O endereço da célula ativa é sempre apresentado no quadro logo acima da primeira coluna da planilha mostrada na **barra de fórmulas**. Você pode verificar essa forma de identificação da célula ativa clicando em várias células da planilha.

Digitação de Textos na Planilha de Cálculos

As células podem conter texto, números ou fórmulas. Vamos começar digitando algum texto na planilha. Clique na célula A1, e digite **`Determinação Gravimétrica de Cloreto`** seguido pela tecla Enter

[2] D. Diamond; V. C. A. Hanratty, *Spreadsheet Applications in Chemistry Using Microsoft Excel*. Nova York: John Wiley & Sons, 1997; Freiser, H., *Concepts & Calculations in Analytical Chemistry:* A Spreadsheet Approach. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992; R. de Levie, *Principles of Quantitative Chemical Analysis*. Nova York: McGraw-Hill, 1997; R. de Levie, *A Spreadsheet Workbook for Quantitative Chemical Analysis*. Nova York: McGraw-Hill, 1992.

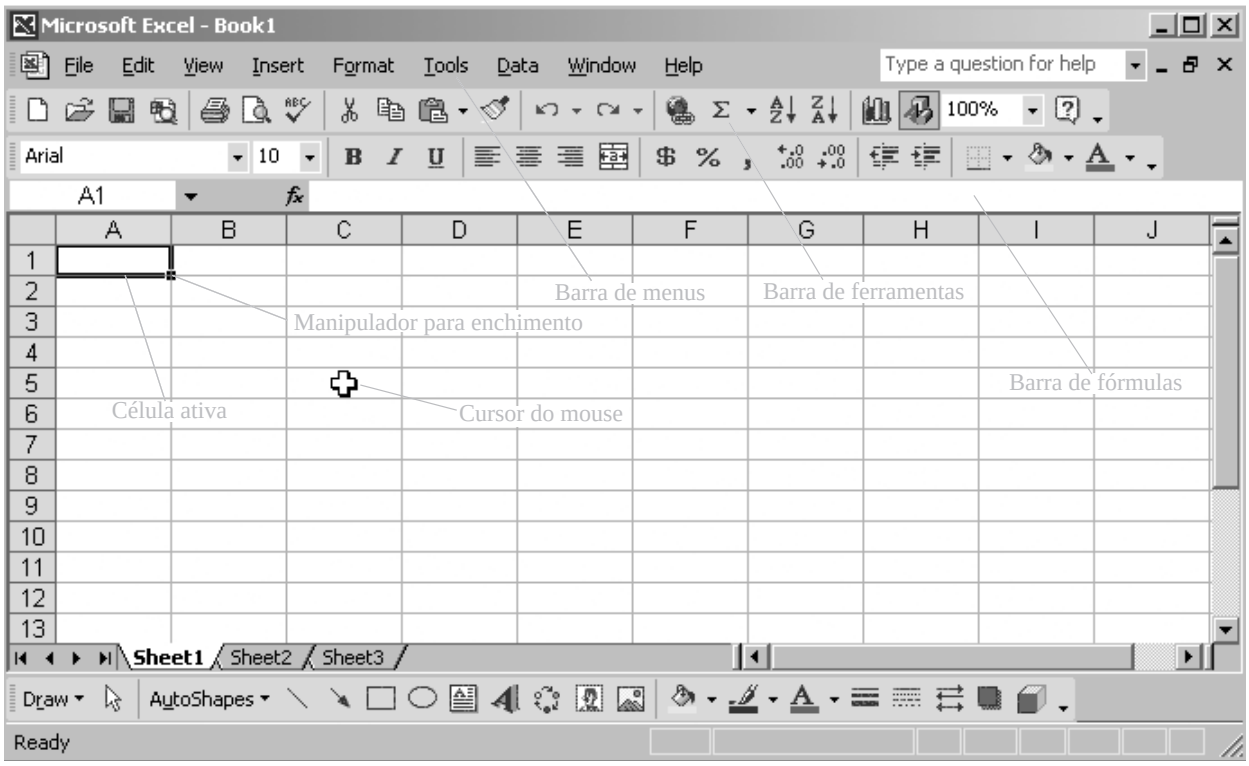


Figura 3-1 Janela de abertura do Microsoft Excel. Observe a localização da barra de menus, da barra de ferramentas, da célula ativa e do cursor do mouse.

[↵]. Observe que a célula ativa agora é a A2, assim você pode digitar **Amostras** [↵]. À medida que você digita, os dados aparecem na barra de fórmulas. Se você cometer um erro, apenas dê um clique no mouse posicionado na barra de fórmulas e faça as correções necessárias, usando as teclas *backspace* ou *delete*. Continue a digitar nas células da coluna A como mostrado a seguir.

Massa do frasco com amostra, g[↵]
Massa do frasco sem amostra, g[↵]
Massa da amostra, g[↵]
[↵]
Massas dos cadinhos, com AgCl, g[↵]
Massas dos cadinhos, vazios, g[↵]
Massa do AgCl, g[↵]
[↵]
% de cloreto[↵]
% média de cloreto[↵]
Desvio padrão, % de cloreto[↵]
DPR, partes por mil[↵]

Quando você terminar de digitar o texto, a planilha deverá ser semelhante àquela mostrada na Figura 3-2.

Mudando a Largura de uma Coluna

Observe que as legendas que você digitou na coluna A são maiores que ela. Você pode alterar a largura dela colocando o cursor do mouse no limite entre as colunas A e B, no topo da coluna, como mostrado na Figura 3-3a, e arrastando o limite para a direita até que todo o texto seja inserido nela, conforme apresentado na Figura 3-3b.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras			
3	Massa do frasco com amostra, g			
4	Massa do frasco sem amostra, g			
5	Massa da amostra, g			
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g			
8	Massas dos cadinhos, vazios, g			
9	Massa do AgCl, g			
10				
11	% de cloreto			
12	% média de cloreto			
13	Desvio padrão, % de cloreto			
14	DPR, partes por mil			
15				

Figura 3-2 Aparência da planilha após a digitação dos textos identificadores.

► Fórmulas do Excel sempre começam com o sinal de igual [=].

Inserindo Números na Planilha

Agora vamos digitar alguns dados numéricos na planilha. Clique na célula B2 e digite

1[↵]
27,6115[↵]
27,2185[↵]

Na célula B5, queremos calcular a diferença entre os dados das células B3 e B4, então, digitamos

=b3-b4[↵]

A expressão que você acabou de digitar é chamada **fórmula**. No Excel, a fórmula começa com o sinal de igual **[=]** seguido pela expressão numérica desejada. Observe que a diferença entre os conteúdos das células B3 e B4 é mostrada na célula B5. Agora, continue digitando os dados até que a planilha se pareça com aquela representada na Figura 3-4.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras			
3	Massa do frasco com amostra, g			
4	Massa do frasco sem amostra, g			
5	Massa da amostra, g			
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g			
8	Massas dos cadinhos, vazios, g			
9	Massa do AgCl, g			
10				
11	% de cloreto			
12	% média de cloreto			
13	Desvio padrão, % de cloreto			
14	DPR, partes por mil			
15				
16				

(a)

	A	B	C
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto		
2	Amostras		
3	Massa do frasco com amostra, g		
4	Massa do frasco sem amostra, g		
5	Massa da amostra, g		
6			
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g		
8	Massas dos cadinhos, vazios, g		
9	Massa do AgCl, g		
10			
11	% de cloreto		
12	% média de cloreto		
13	Desvio padrão, % de cloreto		
14	DPR, partes por mil		
15			
16			

(b)

Figura 3-3 Alterando a largura da coluna. (a) Posicione o cursor do mouse no limite entre as colunas A e B e arraste para a direita até a posição mostrada em (b).

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras	1	2	3
3	Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Massa do frasco sem amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Massa da amostra, g	0,3930		
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g			
8	Massas dos cadinhos, vazios, g			
9	Massa do AgCl, g			

Figura 3-4 Amostra de registro de dados.

Preenchimento de Células Usando o Autopreenchimento

As fórmulas das células C5 e D5 são idênticas à fórmula da célula B5, exceto as células de referência para os dados, que são diferentes. Na célula C5, queremos calcular a diferença entre os conteúdos nas células C3 e C4, e na célula D5, queremos obter a diferença entre D3 e D4. Poderíamos digitar as fórmulas nas células C5 e D5, como fizemos para a célula B5, mas o Excel proporciona uma maneira fácil de duplicá-las, e automaticamente altera para nós as células de referência para os valores apropriados. Para duplicar uma fórmula já existente nas células adjacentes, simplesmente dê um clique na célula contendo a fórmula, que em nosso exemplo é a célula B5, então clique no comando autopreenchimento (ver Figura 3-1) e arraste o canto do retângulo para a direita, de forma que ele englobe as células onde você deseja que a fórmula seja duplicada. Tente isto agora. Clique na célula B5, em seguida, clique no autopreenchimento e arraste para a direita, preenchendo as células C5 e D5. Quando você liberar o botão do mouse, a planilha deve se parecer com aquela mostrada na Figura 3-5. Agora dê um clique na célula B5 e veja a fórmula na barra de fórmulas. Compare-a com aquelas das células C5 e D5.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras	1	2	3
3	Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Massa do frasco sem amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588

Figura 3-5 Utilização do autopreenchimento para copiar as fórmulas para células adjacentes de uma planilha. Neste exemplo, damos um clique na célula B5, em seguida, no autopreenchimento e arrastamos o retângulo para a direita para preencher as células C5 e D5. As fórmulas nas células B5, C5 e D5 são idênticas, mas as células de referência nas fórmulas referem-se aos dados das colunas B, C e D, respectivamente.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras	1	2	3
3	Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Massa do frasco sem amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g	21,4296	23,4915	21,8323
8	Massas dos cadinhos, vazios, g	20,7926	22,8311	21,2483
9	Massa do AgCl, g			

Figura 3-6 Inserção de dados na planilha em preparação para os cálculos da massa de cloreto de prata seco nos cadinhos.

Queremos realizar as mesmas operações nos dados das linhas 7, 8 e 9 apresentados na Figura 3-6. Então, digite os dados restantes na planilha agora.

Mais uma vez, clique na célula B9 e digite a seguinte fórmula:

=b7–b8[↵]

Novamente, clique na célula B9, depois, no autopreenchimento e o arraste pelas colunas C e D para copiar a fórmula para as células C9 e D9. A massa do cloreto de prata agora deve ser calculada para os três cadinhos.

◄ O autopreenchimento permite que você copie o conteúdo de uma célula para as outras células, tanto horizontal quanto verticalmente, mas não em ambos. Apenas clique no autopreenchimento e o arraste a partir da célula corrente para a última célula onde você queira que a célula original seja copiada.

3A-2 Realização de Cálculos Complexos com o Excel

Como aprenderemos no Capítulo 12, a equação para encontrar a % de cloreto na amostra é

$$\%\ \text{cloreto} = \frac{\dfrac{\text{massa de AgCl}}{\text{massa molar do AgCl}} \times \text{massa molar do Cl}}{\text{massa da amostra}} \times 100\%$$

$$= \frac{\dfrac{\text{massa de AgCl}}{143{,}321\ \text{gramas/mol}} \times 35{,}4527\ \text{g/mol}}{\text{massa da amostra}} \times 100\%$$

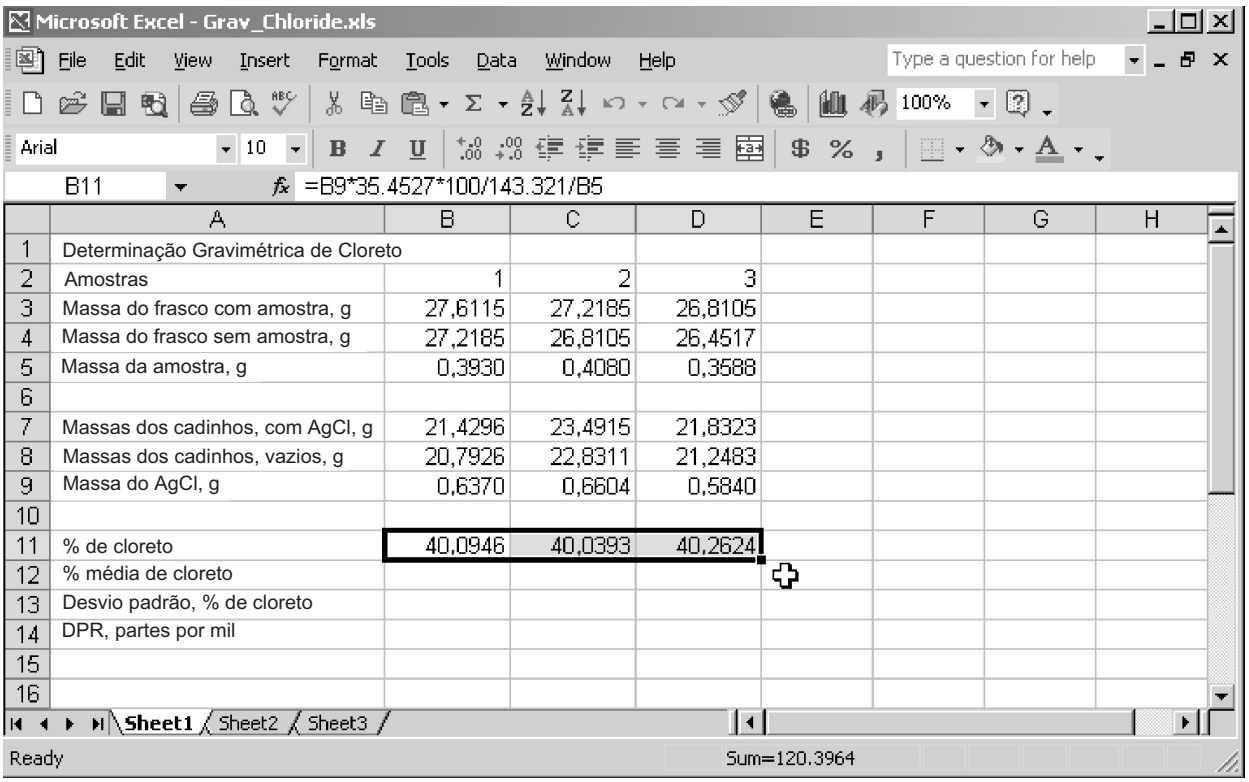
Nossa tarefa neste momento é traduzir essa equação para uma fórmula do Excel e digitá-la na célula B11, como mostrado:

=B9*35,4527*100/143,321/B5[↵]

Uma vez que você tenha digitado a fórmula, dê um clique na célula B11 e arraste o autopreenchimento para copiar a fórmula para as células C11 e D11. A % de cloreto para as amostras 2 e 3 deverá aparecer neste instante na planilha, como exemplificado na Figura 3-7.

Vamos completar e documentar a planilha no Capítulo 6, após termos explorado alguns dos cálculos importantes de análise estatística. Agora, clique em **Arquivo/Salvar Como...** na barra de menus, digite um nome de arquivo como **`cloreto_grav`**, e grave a planilha em um disquete ou outro meio de recuperação e edição posterior. O Excel automaticamente incluirá a extensão de arquivo **`.xls`** no nome do arquivo, para que apareça como **`cloreto_grav.xls`** no disco.

Na construção dessa planilha, aprendemos algumas operações básicas, incluindo a digitação de textos na planilha, alteração da largura da coluna com o mouse, duplicação de células com o autopreenchimento e digitação de fórmulas na planilha.



	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto							
2	Amostras	1	2	3				
3	Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105				
4	Massa do frasco sem amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517				
5	Massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588				
6								
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g	21,4296	23,4915	21,8323				
8	Massas dos cadinhos, vazios, g	20,7926	22,8311	21,2483				
9	Massa do AgCl, g	0,6370	0,6604	0,5840				
10								
11	% de cloreto	40,0946	40,0393	40,2624				
12	% média de cloreto							
13	Desvio padrão, % de cloreto							
14	DPR, partes por mil							
15								
16								

Figura 3-7 Completando o cálculo da porcentagem de cloreto. Digite a fórmula na célula B11, dê um clique no manipulador de preenchimento e arraste para a direita até a célula D11.

3B CÁLCULO ENVOLVENDO MASSA MOLAR USANDO O EXCEL

EXERCÍCIO COM PLANILHA ELETRÔNICA 2

Neste exercício, vamos aprender como importar dados a partir de uma fonte externa, como manipular os dados para obter os valores numéricos desejados para as massas molares dos elementos, como encontrar os valores apropriados das massas molares dos elementos e, finalmente, como calcular as massas molares dos compostos. As funções do Excel necessárias para realizar essas tarefas nos servirão como bom exemplo de realização de uma variedade de outras manipulações de dados e cálculos.

3B-1 Importação de Dados a partir de Páginas da *Web*[3]

O desenvolvimento da Internet, que resultou em uma alta capacidade de armazenamento e recuperação de dados textuais e numéricos, tem tornado muito fácil o acesso aos valores mais atualizados de massas molares, constantes universais da natureza e dados originais da literatura científica.

A vantagem potencialmente mais relevante da importação direta de dados numéricos é a eliminação dos erros humanos decorrentes da transcrição. Mais do que isso, se você necessita de mais que alguns poucos valores, a importação dos mesmos poupa um tempo considerável. Se apenas alguns valores precisam ser importados, a maneira mais fácil de introduzir dados em uma planilha de cálculos é usar os recursos básicos de edição de todos os programas do Windows. Por exemplo, você pode simplesmente selecionar o conjunto de números ou caracteres desejado, clicar em **Editar/Copiar** (ou no atalho do teclado **[Ctrl-c]**) e então posicionar o cursor no local desejado na planilha e clicar em **Editar/Colar [Ctrl-v]** ou **Editar/Colar Especial...** Você pode testar essa função usando seu navegador na Internet para surfar no *site* de buscas **www.google.com.br**, procurando por documentos que contenham as palavras-chave "iupac atomic weights", e navegando no *site* da União Internacional de Química Pura e Aplicada (Inernational Union of Pure and Applied chemistry – Iupac). Esse *site* tem uma página que contém uma tabela com os pesos atômicos mais atualizados.[4] Utilize seu *mouse* para destacar e selecionar toda a tabela, incluindo as cinco legendas acima das colunas e digite **[Ctrl-c]**. Essa ação copia os dados da tabela para a área de transferência do seu computador. Então, mude para o Excel, clique na célula A1 em uma nova planilha e dê um clique na opção **Editar/Colar Especial...** e uma janela similar àquela mostrada na Figura 3-8 deverá aparecer.

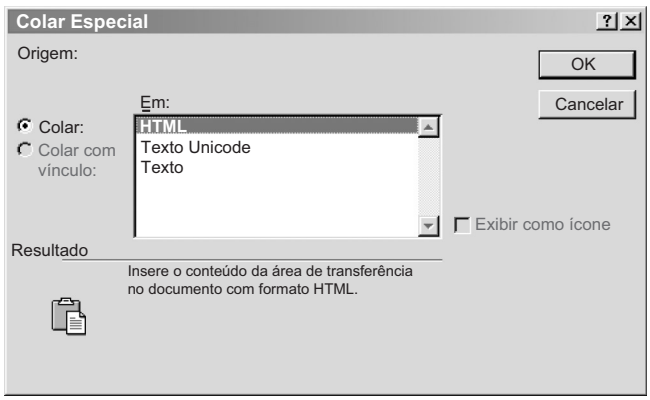


Figura 3-8 Opção do Windows para o comando **Editar/Colar Especial...** no Excel.

◄ Digite [Alt-tab] para migrar entre programas.

◄ A importação de dados freqüentemente minimiza erros de digitação e pode poupar bastante tempo.

Clique em **HTML** para destacar o texto e então **OK** e sua planilha deve se parecer com a que está simulada na Figura 3-9. HTML refere-se à linguagem de formatação de hipertexto, usada para codificar muitas páginas da *Web*. Quando você copiou os dados das tabelas, instruções ocultas em HTML foram incluídas para permitir que o Excel organize os dados na sua planilha praticamente da mesma forma que apareciam originalmente no *site*. Se a sua versão do programa não tem o comando **Editar/Colar Especial.../HTML**, então clique na célula A1, apenas cole a tabela **[Ctrl-v]** e você poderá obter resultados similares.

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	

Figura 3-9 Tabela com dados de pesos atômicos do *site* da Iupac copiadas para o Excel como HTML (linguagem de formatação de hipertexto). A tabela está selecionada e é um pouco difícil de ser lida, uma vez que ainda não foi formatada no Excel.

Observe que o texto está confinado em células, o que torna a tabela de dados difícil de ser lida. Você pode alterar manualmente a largura das colunas, como discutido previamente, mas

[3] NRT: Atenção, as conclusões e as interpretações sobre valores numéricos a partir deste ponto do capítulo supõem que o caractere decimal seja o ponto (“.”). Sua planilha pode ser configurada para reconhecer a vírgula (“,”) para a mesma função. Neste caso, as interpretações do Excel não serão as mesmas aqui descritas.

[4] T. B. Coplen, *Pure Appl. Chem.*, 2001, n. 73, p. 667-683.

existe outra forma melhor, mais automática, de melhorar a aparência e a legibilidade da tabela. A tabela de dados já deverá ter sido selecionada, então clique em **Formatar/Células...** e, em seguida, na indicação **Alinhamento**, depois, clique duas vezes para reverter a seleção no botão **Retorno Automático de texto** e, após isto, clique em **OK**. Finalmente, clique em **Formatar/Coluna/AutoAjuste da seleção**, e sua planilha deve estar formatada e legível, como representada na Figura 3-10. Role a planilha para baixo e observe que cada coluna está agora com a largura exata para acomodar o número máximo de caracteres na coluna e que nenhuma célula tem seu texto confinado. O texto nas células está alinhado a esquerda e dados numéricos estão alinhados à direita.

3B-2 Lidando com Seqüência de Caracteres (*Strings*)

Geralmente, o Excel é capaz de reconhecer o tipo de dados que foi inserido ou importado para as suas células. Por exemplo, na célula A2, o programa reconheceu o número 1 e então esse número está alinhado à direita na célula. De fato, todos os números atômicos contidos na coluna A são reconhecidos corretamente como dados numéricos. Na célula C2 o Excel reconhece que a célula contém apenas caracteres alfabéticos, que estão alinhados à esquerda. Observe também que a célula E2 tem um pequeno triângulo no canto superior esquerdo, indicando que há um problema com a célula. Se você clicar na célula E2, uma pequena caixa contendo um ponto de exclamação aparece, e se posicionar o cursor sobre a caixa, surge outra caixa informando-lhe que existe alguma confusão no tipo de dado contido na célula. O Excel interpreta os dados (1, 2, 3) como datas. Não vamos utilizar os dados presentes na coluna E, dessa forma vamos ignorar os erros desse tipo nessa coluna. Números sem vírgulas na coluna E são interpretados como valores numéricos.

Vamos então focalizar nos pesos atômicos contidos na coluna D e observar algumas características importantes dos dados. De agora em diante, e em todo o livro, vamos nos referir a **massas atômicas**, em vez de pesos atômicos. Primeiro, o Excel interpretou os dados da coluna D como texto, em vez de dados numéricos. Isso acontece porque existe um dígito entre parênteses ao final de cada linha. Esse dígito é a incerteza na última posição da massa atômica. Por exemplo, podemos escrever a massa atômica do hidrogênio como 1.00794 ± 0.00007 em vez de 1.00794(7). Como vamos aprender, no Capítulo 6, as incertezas em massas atômicas podem ser empregadas para calcular incertezas em quaisquer resultados que sejam originados de massas atômicas, tais como massas molares de compostos. Embora seja uma tarefa relativamente simples cortar (**[Ctrl-x]** ou **Editar/Recortar**) e colar a incerteza em outra célula, esta poderia apenas ser apagada de cada uma das células, caso não se precise dela. Para ver como o Excel interpreta as massas atômicas sem as incertezas nos parênteses, clique em D2, copie os dados, depois, clique na célula G2 e cole os dados para essa célula. Então clique na barra de fórmulas, use a tecla [**Backspace**] ou [**Delete**] para remover os caracteres "(7)", e pressione a tecla **[Enter]**. Observe que neste instante o Excel interpreta a massa atômica do hidrogênio como um dado numérico e o número 1.00794 fica alinhado à direita na célula. Seria simples, mas ao mesmo tempo tedioso, realizar essas operações em todas as 113 massas atômicas contidas na tabela; além disso, haveria muitas chances de apagar-se um caractere por engano e criar erros na tabela. Felizmente, o Excel tem muitas funções internas que nos permitem tratar de situações como esta encontrada aqui.

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	

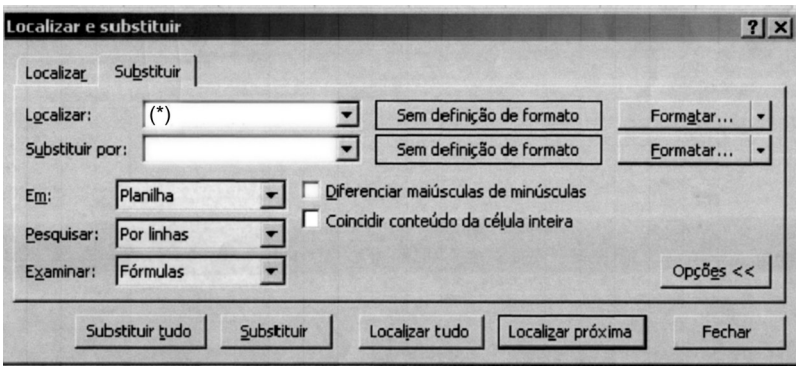
Figura 3-10 Tabela de pesos atômicos com formato da Iupac.

Localizar e Substituir

Uma maneira de remover as incertezas expressas nos parênteses na tabela de massas atômicas é usar a função **Localizar/Substituir** do Excel. Vamos ilustrar essa abordagem com alguns dos dados. Copie as massas atômicas do hidrogênio até o cobre, incluindo as incertezas, na coluna F, células F2:F30. Agora selecione as células F2:F30. Vá para o menu **Editar** e escolha **Substituir**. Isso deve levar à janela **Localizar e Substituir** mostrada a seguir. Tenha certeza de que a pasta **Substituir** esteja selecionada, como indicado.

Digite **(*)** na caixa **Localizar**: e deixe a caixa **Substituir por:** em branco. Nesse caso o asterisco é um "coringa". A escolha de **(*)** faz — à medida que você pesquise o texto — qualquer coisa, que esteja incluída entre parênteses, ser localizada e substituída, neste caso, por nada. Na caixa **Pesquisar**, escolha **Por colunas**. Agora clique em **Substituir tudo**. Observe que os caracteres entre parênteses e os próprios parênteses foram removidos dos 29 registros. Agora apague os 29 registros na coluna F, uma vez que não vamos explorar essa abordagem além disso.

Embora a função **Localizar/Substituir** funcione bem para esses dados, ela não é geralmente tão útil como uma função embutida para a manipulação de seqüências de caracteres alfanuméricos. Essas funções são chamadas **funções de seqüências**. Usaremos funções de seqüências para remover as incertezas entre parênteses dos dados contidos na coluna D e para produzir uma coluna numérica de massas atômicas.



A função LOCALIZAR

A função da planilha do Excel, denominada **LOCALIZAR(localizar_texto;no_texto;núm_inicial)**, permite localizar a posição de algum caractere alfanumérico que especificamos no texto da seqüência. Por exemplo, em nossa tabela de massas atômicas, seria útil reconhecer onde os parênteses estão em cada uma das seqüências de caracteres (*strings*) da coluna D. Considere, uma vez mais, a massa atômica do hidrogênio, representada na célula D2, como a seqüência de caracteres "1.00794(7)". Colocamos a seqüência entre aspas porque o Excel reconhece os caracteres entre aspas como seqüências. Se contarmos os caracteres na seqüência da esquerda para a direita, veremos que o parêntese da esquerda está na oitava posição e o parêntese da direita está na décima. O Excel nos permite localizar automaticamente a posição do parêntese da esquerda usando a função LOCALIZAR("(","1,00794(7)",1), na qual a seqüência "(" é a função **localizar_texto**; a seqüência "1.00794(7)" refere-se à seqüência **no_texto**; e o número 1 refere-se a **núm_inicial**, que é a posição do caractere na seqüência na qual gostaríamos que o Excel iniciasse a contagem. Se o **núm_inicial** for omitido, ele é considerado como o primeiro caractere da seqüência. Teste a função clicando na célula G2 e digitando

Uma **seqüência de caracteres** é um grupo de caracteres alfabéticos e/ou numéricos.

```
=LOCALIZAR("(".”1.00794(7)”,1)[↵]
```

◄ A função LOCALIZAR detecta um caractere ou seqüência de caracteres em outra seqüência e revela sua localização. A fórmula **=LOCALIZAR ("&", "Lei & Ordem")** produz o número 5 porque "&" é a quinta posição na seqüência "Lei & Ordem".

que produz o número 8 na célula G2, indicando que o parêntese da esquerda ocorre na oitava posição de caractere da massa atômica. Agora clique na célula G3, e digite

```
=LOCALIZAR(")".”1.00794(7)”,1)[↵]
```

e o número 10 aparece na célula G3, indicando a posição do parêntese à direita. Podemos usar a função LOCALIZAR para encontrar a posição de qualquer caractere em qualquer seqüência. Agora, em vez de digitar a seqüência, podemos utilizar sua referência de célula, que, no caso da massa atômica do hidrogênio, é D2. Clique na célula G2 e digite

=LOCALIZAR("(",D2)[↵]

e uma vez mais o número 8 aparece na célula. Observe que o comando **núm_inicial** foi omitido, uma vez que desejamos iniciar a busca com o primeiro caractere na seqüência. Novamente, use o autopreenchimento para copiar a célula G2 para as células G3:G10 e sua planilha deverá se parecer com aquela mostrada na Figura 3-11. Após ter observado os resultados da localização dos parênteses nas células G3:G10 e verificado que os números resultantes correspondem às posições dos parênteses à esquerda nas células D2:D10, pressione a tecla **Delete** para limpar a coluna G.

	A	B	C	D	E	F	G
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes		
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3		8
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2		9
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4		7
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)			9
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3		7
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2		8
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2		8
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2		8
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)			11

Figura 3-11 Planilha mostrando os resultados da utilização da função LOCALIZAR para encontrar a posição do parêntese à esquerda em cada uma das massas atômicas das células D2 até D10.

A Função EXT.TEXTO

Agora que aprendemos como encontrar caracteres contidos em seqüências, podemos usar a função **EXT.TEXTO(texto,núm_inicial,núm_caract)** do Excel para extrair os dados numéricos das seqüências da coluna D. A variável **texto** é a seqüência de caracteres de interesse; **núm_inicial** é a posição do caractere onde gostaríamos que a extração tivesse início; e **núm_caract** é o número de caracteres que queremos extrair da seqüência. Em nosso exemplo, a posição inicial é sempre 1, porque todas as seqüências começam com o primeiro dígito da massa atômica. O número de caracteres será determinado pela função LOCALIZAR, que encontrará o parêntese à esquerda para nós, como anteriormente. Podemos fazer um teste clicando na célula F2 e digitando

=EXT.TEXTO(D2,1,LOCALIZAR("(",D2))[↵]

► A função EXT.TEXTO produz uma seqüência a partir de uma segunda seqüência pela especificação da posição do primeiro caractere da seqüência procurada e do número de caracteres desejado. Por exemplo, **=EXT.TEXTO("Oh, Irmão, Onde Está Você?",5,5)** fornece a seqüência de caracteres "Irmão". Observe que os espaços são contados como caracteres.

Você poderá observar que a massa atômica do hidrogênio aparece na célula F2, mas ainda não a temos da maneira correta, porque o parêntese à esquerda aparece ao final da seqüência. Essa dificuldade é facilmente resolvida digitando-se –1 ao final da função LOCALIZAR, que subtrai um da posição do caractere do parêntese à esquerda, para fornecer a posição do último caractere da massa atômica. Clique na célula F2, então clique na barra de fórmulas ao final da função LOCALIZAR e altere o conteúdo da célula para o seguinte:

=EXT.TEXTO(D2,1,LOCALIZAR("(",D2)−1)[↵]

Agora a massa atômica do hidrogênio aparece como 1.00794 na célula. Tudo o que resta a fazer é clicar no autopreenchimento da célula F2 e arrastá-lo até o final da tabela para extrair as massas atômicas das seqüências. Sua planilha por enquanto deve estar parecida com aquela representada na Figura 3-12. Observe a coluna F e verá que algumas massas atômicas ainda não são mostradas corretamente. A massa atômica do lítio surge como [6.941 e as outras (elementos 43, 61, 84-89 e 93-114) aparecem com a notação #VALOR!, que indica um erro, uma vez que não há parêntese nas seqüências.

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	1.00794
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	4.002602
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	[6.941
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		9.012182
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	10.811
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	12.0107
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2	14.0067
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2	15.9994
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)		18.9984032

Figura 3-12 Extração de massas atômicas de seqüências de caracteres. A maioria das massas atômicas aparece corretamente, na coluna F, exceto para o lítio e para vários outros que contêm colchetes.

Neste momento, você pode apenas copiar os valores das seqüências a partir da coluna D, colá-los na coluna F e editar individualmente as seqüências para que não apareçam parênteses, colchetes ou incertezas na coluna D. Os problemas no final desse capítulo pedem que você indique as fórmulas que permitam efetuar essas conversões automaticamente. O Excel tem funções que permitem a você realizar as verificações de resultados das funções para que, na ocorrência de erros, possa fazer as correções automaticamente. Vamos deixar a discussão dessas funções para mais tarde.

3B-3 Utilização de PROCV para Localizar Dados em uma Planilha

O objetivo final deste exercício é calcular a massa molar de compostos de uma maneira relativamente simples e automática. Uma vez que temos os símbolos para todos os elementos na coluna B de nossa planilha e as massas atômicas correspondentes dos elementos na coluna D, poderia ser bastante útil se houvesse uma maneira de procurar uma dada massa atômica especificando-se apenas o seu símbolo. O Excel fornece uma forma conveniente de resolver essa tarefa. A função **PROCV (valor_procurado;matriz_tabela;núm_índice_coluna;procurar_intervalo)** localiza o **valor_procurado** na primeira coluna de uma seção de uma planilha especificada pela **matriz_tabela** e retorna o conteúdo correspondente na coluna indicada pelo **núm_índice_coluna**. Vamos agora usar essa função para procurar a massa atômica do flúor. Comece clicando na célula G1 e digitando

◄ PROCV("massa", A1:B5,2,FALSO) varre a primeira coluna da matriz, entre a célula A1 e B5 (ver a seguir), buscando a seqüência de caracteres "massa" e retorna o valor na coluna 2 correspondente à seqüência. Neste exemplo, obtemos 0,357. Se uma equivalência exata não for encontrada, ocorre um erro.

```
Elemento[→]
Nº Átomos[→]
Massa At.[↵]
=PROCV("F",B2:F114,5,FALSO)[↵]
```

	A	B
1	volume	2
2	temperatura	300
3	massa	0.357
4	mol	0,5
5	constante dos gases	0.0821

Sua planilha deve ficar parecida com aquela mostrada na Figura 3-13, com a massa molar do flúor indicada na célula I2. O Excel procurou a

massa atômica do flúor (especificada pelo símbolo "F" como o **valor_procurado**) na região retangular da planilha especificada pela variável **matriz_tabela**, que, neste exemplo, é B2:F114. Essa região, ou **matriz**, contém os símbolos atômicos na primeira coluna da matriz (coluna B na planilha) e as massas atômicas extraídas na quinta coluna (coluna F na planilha).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes		Element	No. Atoms	At. Mass
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	1.00794			18.9984032
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	4.002602			
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	6.941			
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		9.012182			
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	10.811			
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	12.0107			
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2	14.0067			
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2	15.9994			
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)		18.9984032			

Figura 3-13 Usando VLOOKUP para procurar e mostrar a massa atômica de flúor.

Assim, **núm_índice_coluna** é definido como 5 na função, para indicar que queremos a massa atômica na quinta coluna da matriz. O Excel considera que o valor procurado está contido na primeira coluna da matriz. A variável lógica **procurar_intervalo**, que aqui é definida como FALSO, diz ao Excel que a combinação entre o símbolo atômico que está sendo procurado e o resultado precisa ser *exata*. Se essa variável for definida com VERDADEIRA, o PROCV localizará uma combinação aproximada. Se nenhuma combinação for localizada, isso resultará em erro. Tente vários símbolos de elementos diferentes na função PROCV na célula I2 e observe os resultados.

Agora vamos generalizar a função **procurar** para que possamos encontrar a massa atômica de qualquer elemento simplesmente digitando seu símbolo em uma célula. Clique na célula I2, depois, na barra de fórmulas e edite o conteúdo para ler o seguinte:

=PROCV(G2,B2:F114,5,FALSO)[↵]

G	H	I
Element	No. Atoms	At. Mass
Fe		55.845
S		32.065

Figura 3-14 Massas atômicas de dois elementos quaisquer podem ser procuradas digitando-se seus símbolos nas células G2 e G3.

A condição de erro #N/L então aparece na célula I2, uma vez que a célula G2 está vazia e assim não contém nenhum símbolo de elemento. Clique na célula G2 e digite **Fe**. A massa atômica do ferro agora aparece na célula I2. Teste digitando vários outros símbolos de elementos na célula G2 e observe os resultados. Quando notar que a função **procurar** está funcionando adequadamente, clique na célula I2 e copie seu conteúdo para a célula I3, usando o autopreenchimento. Então digite vários símbolos de elementos na célula G3 e sua planilha ficará parecida com a mostrada na Figura 3-14.

3B-4 Realização de Cálculos

A última etapa de nosso exercício é a criação de fórmulas que vão calcular a massa molar de um composto a partir da massa atômica procurada pelas funções na célula G2 e G3. Vamos nos ater a compostos binários, no momento, e deixar casos mais complexos para os problemas contidos no final do capítulo. Vamos calcular a massa molar do NaCl. Comece clicando na célula G2 e digite

Na[→]
1[↵]
1[←]
C1[↵]

Sua planilha, nesse instante, deve mostrar as massas atômicas do Na e do Cl nas células I2 e I3, respectivamente, e o número 1 nas células H2 e H3, para indicar o número de átomos de cada elemento da fórmula do NaCl. Agora clique na célula J1 e digite o seguinte:

```
Massa[↵]
=H2*I2[↵]
```

Copie a fórmula de J2 para J3 usando o autopreenchimento e digite a seguinte equação na célula J4.

```
=J2+J3[↵]
```

Essa fórmula soma os conteúdos das células J2 e J3, que contêm a massa total do Na e do Cl, e mostra a massa molar do NaCl na célula J4. Sua planilha, novamente, deve mostrar-se como a exibida na Figura 3-15. Teste essa planilha com vários compostos binários da tabela de massas molares ao final deste livro-texto. Verifique as massas molares da planilha em relação àquelas que você encontrar na tabela. Observe que o Excel não tem uma maneira automática de verificar os algarismos significativos; assim, as massas molares calculadas usando sua planilha precisam ser arredondadas para refletir apenas aqueles dígitos que são significativos. No Capítulo 6, vamos explorar os métodos que lidam com algarismos significativos em resultados calculados. Para finalizar esta atividade, dê um nome descritivo de arquivo à sua planilha e grave-a em um disco para uso futuro.

G	H	I	J
Elemento	Nº de Áts.	Massa At.	Massa
Na	1	22,989770	22,98977
Cl	1	35,453	35,453
			58,44277

Figura 3-15 Cálculos da massa molar do NaCl. A planilha é genérica para compostos binários. Digite o símbolo do primeiro elemento na célula G1 e o número de átomos do elemento na célula H1. Digite o símbolo e o número de átomos do segundo elemento nas células G2 e H2. A massa molar do composto é mostrada na célula J4.

Neste capítulo, começamos a explorar o uso de planilhas de cálculo eletrônicas na química analítica. Examinamos várias das operações básicas do uso de planilhas, incluindo a inserção de dados, importação de dados, manuseio de seqüências de caracteres e cálculos básicos. Em outras planilhas contidas neste livro, evoluiremos nas técnicas que adquirirmos e aprenderemos muito mais sobre o Excel, o que será útil em nosso estudo da química analítica e suas áreas correlatas.

► Nossa planilha funciona apenas para dois elementos. O que deve ser alterado para fazer que ela se estenda para mais que dois elementos? Existe algum modo de implementar a planilha para um número qualquer de elementos? Você pode notar que, à medida que se acrescenta mais ferramentas à caixa de ferramentas do Excel, podem existir maneiras melhores e mais sofisticadas para se calcular massas molares.

EXERCÍCIOS NA WEB

wwwwwwwww
wwwwwwwwwww
wwwwwwwwwwwww

Direcione seu navegador para um programa de busca e localize uma tabela HTML da densidade da água em função da temperatura, expressa pelo menos a intervalos de um grau, em um intervalo de 15 °C a 30 °C. Utilize as palavras-chave como “tabela densidade temperatura água g/mL”. Copie e cole a tabela na planilha, como HTML, para que os dados sejam mostrados em uma matriz de células. Grave a planilha em um arquivo para recuperação posterior no Problema 3-10.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***3-1.** Descreva o uso das seguintes funções do Excel, após ler sobre eles no menu de ajuda do programa.
(a) RAIZ QUADRADA
(b) SOMA
(c) PI
(d) FATORIAL
(e) EXP
(f) LOG

3-2. Use o menu de ajuda do Excel para procurar o uso da função CONT.NUM. Utilize a função para determinar o número de dados em cada coluna da planilha da Figura 3-7. A função CONT.NUM é bastante útil para a determinação do número de dados registrados em uma dada área da planilha.

3-3. Prepare uma planilha similar àquela mostrada na Figura 3-7 para a determinação gravimétrica de níquel usando dimetilglioxima. Ver Seção 37B-3 para detalhes. Use a tabela do Problema 3-9 para calcular a massa molar do $Ni(DMG)_2$ se estiver disponível.

***3-4.** Escreva uma fórmula no Excel usando as funções LOCALIZAR e EXT.TEXTO para eliminar os colchetes e as incertezas da massa atômica do lítio na tabela da Iupac e para mostrar os caracteres numéricos do peso atômico.

3-5. Desenvolva uma fórmula no Excel, para os elementos 43, 61, 84 a 89 e 93 a 114, que removerá automaticamente os colchetes da tabela de massas atômicas da Iupac para eliminar o erro #VALOR! descrito na seção 3B-2.

***3-6.** Desenvolva uma fórmula no Excel usando as funções LOCALIZAR e EXT.TEXTO que mostrarão automaticamente as incertezas nas massas atômicas da tabela da Iupac.

3-7. Utilize a planilha da Figura 3-15 para calcular as massas molares dos seguintes compostos.
(a) HCl
(b) NH_3
(c) ZnS
(d) AgCl
(e) $PbCl_2$
(f) Bi_2O_3
(g) Al_2O_3

3-8. Modifique a planilha do Excel na Figura 3-15 para calcular a massa molar de compostos contendo (a) três elementos e (b) cinco elementos.

3-9. Modifique a planilha na Figura 3-15 para calcular as massas molares dos seguintes compostos.
(a) Na_2SO_4
(b) $Ba(IO_3)_2$
(c) CaC_2O_4
(d) $KMnO_4$
(e) $K_4Fe(CN)_6$
(f) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

3-10. **Exercício Desafiador**. A Equação 2-1 permite o cálculo da correção do empuxo do ar para os dados de massa. Suponha que esteja calibrando uma pipeta de 100 mL por meio da pesagem de alíquotas de água em uma balança analítica e deseja preparar uma planilha para corrigir suas massas de água, para o empuxo, a várias temperaturas. A coluna final da sua planilha deve conter o erro porcentual na pesagem, em função da temperatura. Como ponto de partida, use a tabela de densidades da água que você obteve na Seção Exercícios na Web, neste capítulo. Alternativamente, você pode procurar os dados no *CRC Handbook of Chemistry and Physics* ou outra fonte de referência e digite-os na sua planilha. Use a lei dos gases ideais para calcular a densidade do ar a temperaturas de 15 °C a 30 °C, em intervalos de um grau. Considere que o ar tenha 78% de nitrogênio e 22% de oxigênio, que a densidade das massas-padrão usados para calibrar sua balança seja de 8,0 g/cm^3 e a pressão atmosférica, de 1 atm.
(a) Seus resultados indicam que é necessário fazer correções devido ao empuxo do ar quando se calibra uma pipeta? Justifique.

*As respostas para as questões e os problemas marcados com asteriscos são fornecidas no final do livro.

(b) A temperatura é uma variável importante na correção para o empuxo durante a calibração de uma pipeta? Explique.

(c) Que outro papel sua tabela de densidade da água, em função da temperatura, desempenha na calibração de uma pipeta?

(d) Se você fez dez réplicas de determinações da massa de água dispensada por uma pipeta de 100 mL e a massa *aparente* média da água dispensada a 19 °C foi de 99,736 g, qual o volume corrigido da pipeta?

(e) Qual o volume da pipeta corrigido para o empuxo do ar em suas pesagens?

(f) Um fator adicional que determina o volume de líquido dispensado por uma pipeta é a expansão e a contração do vidro, à medida que a temperatura se altera. O volume do recipiente de vidro a uma dada temperatura T é dado por $V_T = V_{20}[1 + a(T - 20\ °C)]$, em que V_{20} é o volume do recipiente a 20 °C e a é coeficiente de expansão cúbico do vidro. O coeficiente de expansão cúbico varia com o tipo de vidro, mas para o vidro típico de borossilicato, $a = 0{,}000010$ mL/mL/°C. Adicione uma coluna à sua planilha que corrija a expansão do vidro com a temperatura e comente sobre esse efeito em relação a outros efeitos que você tenha investigado.

(g) Qual o volume verdadeiro da pipeta de 100 mL?

CAPÍTULO 4

Cálculos Empregados na Química Analítica

© CSIRO Austrália.

O número de Avogadro é uma das constantes físicas mais importantes e é fundamental no estudo da química. Um esforço global está sendo feito para determinar esse número com exatidão de 1 parte em 100 milhões. Várias esferas de silício ultrapuro têm sido fabricadas especificamente para essa tarefa, e reivindica-se que elas sejam as mais perfeitas do mundo. O diâmetro de 10 cm da esfera é uniforme em 40 nm. Medindo-se o diâmetro, a massa, a massa molar do silício e a distância entre os átomos de silício, é possível calcular o número de Avogadro. Uma vez determinado, esse número pode ser usado para fornecer um novo padrão de massa – o quilograma de silício. Para mais informações, ver o Problema 4-39 e os Exercícios na Web.

Neste capítulo, vamos descrever vários métodos empregados para calcular os resultados de uma análise quantitativa. Começaremos apresentando o sistema SI de unidades e a distinção entre massa e peso. Então, vamos discutir o mol, a medida da quantidade de uma substância química. Em seguida, consideraremos as várias formas pelas quais a concentração é expressa. Finalmente, vamos tratar a estequiometria química. Provavelmente, você já se deparou com a maior parte do material contido neste capítulo em disciplinas de química geral.

4A ALGUMAS UNIDADES IMPORTANTES

4A-1 Unidades SI

► SI é o acrônimo para a expressão em francês *Système International d'Unités*.

Os cientistas ao redor do mundo adotam um sistema padronizado de medidas, conhecido como **Sistema Internacional de Unidades (SI)**. Esse sistema está baseado nas sete unidades fundamentais apresentadas na Tabela 4-1. Inúmeras outras unidades úteis, como volt, hertz, coulomb e joule, têm sua origem a partir das unidades básicas.

Para expressar quantidades medidas pequenas ou grandes, em termos de poucos dígitos, são usados prefixos juntamente com as unidades básicas e outras unidades. Como mostrado na Tabela 4-2, esses prefixos multiplicam as unidades por várias potências de 10. Por exemplo, o comprimento de onda da radiação amarela usado na determinação de sódio por fotometria de chama é de cerca de $5{,}9 \times 10^{-7}$ m, que pode ser expresso de forma

A **unidade ångstrom**, **Å**, que não pertence ao sistema internacional, é uma unidade de comprimento amplamente utilizada para expressar o comprimento de onda de radiações muito curtas, como raios X (1 Å = 0,1 nm = 10^{-10} m). Assim sendo, a radiação deste tipo situa-se na faixa de 0,1 a 10 Å.

mais compacta como 590 nm (nanômetros); o volume de um líquido injetado em uma coluna cromatográfica é freqüentemente de cerca de 50×10^{-6} L, ou 50 μL (microlitros); ou a quantidade de memória de um disco rígido de 20×10^{9} bytes, ou 20 Gbytes (gigabytes).

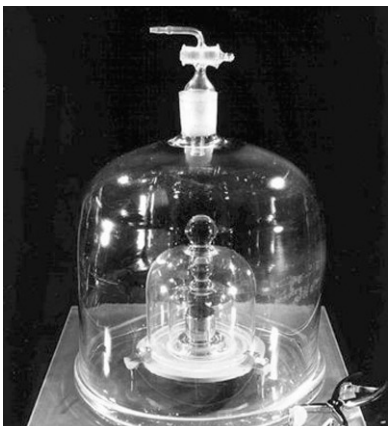
Na química analítica, freqüentemente determinamos a quantidade de espécies químicas a partir de medidas da massa. Para essas medidas, as unidades métricas de quilogramas (kg), gramas (g), miligramas (mg) ou microgramas (μg) são empregadas. Volumes de líquidos são medidos em unidades SI de litros (L), mililitros (mL) e algumas vezes microlitros (μL).

TABELA 4-1

Unidades Básicas SI

Quantidade Física	Nome da Unidade	Abreviatura
Massa	quilograma	kg
Comprimento	metro	m
Tempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Quantidade de substância	mol	mol
Corrente elétrica	ampère	A
Intensidade luminosa	candela	cd

O litro, a unidade SI para volume, é definido exatamente como 10^{-3} m^3. O mililitro é definido como 10^{-6} m^3, ou 1 cm^3.



Cortesia de Bureau International des Poids et Mesure, BIPM, França

Por mais de um século, o quilograma tem sido definido como a massa de um único padrão de platina-irídio, mantido em um laboratório em Sèvres, na França. Infelizmente, o padrão é bastante impreciso em relação a outros padrões, tais como o metro, que é definido como a distância que a luz viaja em 1/299792458 segundo. Um consórcio mundial de metrologistas está trabalhando na determinação do número de Avogadro com 1 parte em 100 milhões, e esse número poderá então ser usado para definir o quilograma padrão como 1000/12 para o número de Avogadro de átomos de carbono. Para obter mais informações sobre esse projeto, ver a foto de abertura deste capítulo e o Problema 4-39.

4A-2 A Distinção entre Massa e Peso

A **massa**, ***m***, é a medida invariável da quantidade de matéria. O peso, ***p***, é a força de atração gravitacional entre a matéria e a Terra.

É importante entender a diferença entre massa e peso. **Massa** é uma medida invariável da quantidade de matéria contida em um objeto. **Peso** é a força da atração entre um objeto e sua vizinhança, principalmente a Terra. Uma vez que a atração gravitacional varia dependendo da localização, o peso de um objeto depende de onde ele é avaliado. Por exemplo, um cadinho *pesa* menos em Denver que em Atlantic City (ambas as cidades estão aproximadamente na mesma latitude) porque a força atrativa entre o cadinho e a Terra é menor na altitude elevada de Denver. De maneira similar, o cadinho *pesa* mais em Seattle que no Panamá (ambas as cidades estão no nível do mar) porquanto a Terra é um tanto achatada nos pólos e a força de atração aumenta significativamente com a latitude. A massa do cadinho, entretanto, permanece constante a despeito de onde você a tenha medido.

O peso e a massa estão relacionados pela conhecida expressão

$$p = mg$$

em que p é peso de um objeto, m é a sua massa e g é a aceleração da gravidade.

Uma análise química sempre está baseada na massa. Assim, os resultados nunca dependerão da localidade. Uma balança é usada para comparar a massa de um objeto com a massa de um ou mais padrões. Como g afeta a ambos, igualmente, o objeto de massa desconhecida e os pesos-padrão, a massa do objeto é idêntica à massa do padrão com a qual está sendo comparada.

A distinção entre massa e peso é freqüentemente esquecida no uso comum e o processo de comparar as massas é normalmente chamado *pesagem*. Mais do que isso, os objetos com massa conhecida, assim como os resultados das pesagens, são freqüentemente chamados *pesos*. Tenha sempre em mente, contudo, que dados analíticos são baseados na massa em vez do peso. Portanto, ao longo deste livro usaremos massa em lugar de peso para descrever as quantidades de substâncias ou objetos. Por outro lado, devido a ausência de uma palavra mais apropriada, usaremos "pesar" para o ato de determinar a massa de um objeto. Igualmente, com freqüência utilizaremos "pesos" para expressar as massas-padrão usadas na pesagem.

TABELA 4-2

Prefixos para as Unidades

Prefixo	Abreviatura	Multiplicador
yotta-	Y	10^{24}
zetta-	Z	10^{21}
exa-	E	10^{18}
peta-	P	10^{15}
tera-	T	10^{12}
giga-	G	10^{9}
mega-	M	10^{6}
kilo-	k	10^{3}
hecto-	h	10^{2}
deca-	da	10^{1}
deci-	d	10^{-1}
centi-	c	10^{-2}
mili-	m	10^{-3}
micro-	μ	10^{-6}
nano-	n	10^{-9}
pico-	p	10^{-12}
femto-	f	10^{-15}
atto-	a	10^{-18}
zepto-	z	10^{-21}
yocto-	y	10^{-24}

4A-3 O Mol

O **mol** é a unidade SI para a quantidade de espécies químicas. Está sempre associado com a fórmula química e representa o número de Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$) de partículas representadas por aquela fórmula. A **massa molar** ($\mathcal{M}$) de uma substância é a massa em gramas de 1 mol da substância. Massas molares são calculadas pela soma das massas atômicas de todas as substâncias que estão contidas na fórmula química. Por exemplo, a massa molar do formaldeído, CH_2O, é

$$\mathcal{M}_{CH_2O} = \frac{1\ \cancel{\text{mol C}}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{12{,}0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol C}}} + \frac{2\ \cancel{\text{mol H}}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{1{,}0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol H}}} + \frac{1\ \cancel{\text{mol O}}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{16{,}0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol O}}} = 30{,}0\ \text{g/mol } CH_2O$$

e para a glicose, $C_6H_{12}O_6$, é

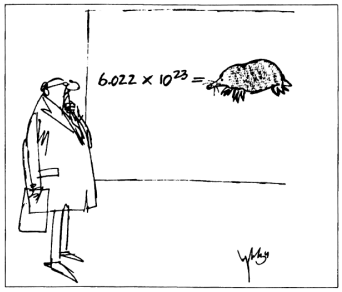
$$\mathcal{M}_{C_6H_{12}O_6} = \frac{6\ \cancel{\text{mol C}}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{12{,}0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol C}}} + \frac{12\ \cancel{\text{mol H}}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{1{,}0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol H}}} + \frac{6\ \cancel{\text{mol O}}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{16{,}0\ \text{g}}{\cancel{\text{mol O}}} = 180{,}0\ \text{g/mol } C_6H_{12}O_6$$

Assim, 1 mol de formaldeído tem uma massa de 30,0 g e 1 mol de glicose tem uma massa de 180,0 g.

DESTAQUE 4-1

Unidade de Massa Atômica e o Mol

As massas dos elementos listados na tabela ao final deste livro são *massas relativas* em termos de *unidades de massa atômica* (*uma*) ou *daltons*. A unidade de massa atômica está baseada em uma escala relativa cuja referência é o isótopo do carbono ^{12}C, ao qual foi atribuída exatamente a massa de 12 *uma*. Assim, a *uma* é, por definição, 1/12 da massa de um átomo neutro de ^{12}C. Então, a *massa molar* $\mathcal{M}$ do ^{12}C é definida como a massa em *gramas* de $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos do isótopo de carbono-12, ou exatamente 12 g.



Um **mol** de uma espécie química é $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos, moléculas, íons, elétrons, pares iônicos ou partículas subatômicas.

Da mesma forma, a massa molar de outro elemento qualquer é a massa em gramas de $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos do elemento e é numericamente igual à massa atômica do elemento em unidades *uma*. Assim, a massa atômica do oxigênio de ocorrência natural é 15,9994 *uma*; sua massa molar é 15,9994 g.

Charles D. Winters

Aproximadamente um mol de diversos elementos. No sentido horário a partir da esquerda acima temos 64 g de pequenas esferas de cobre, 27 g de folhas de alumínio amassadas, 207 g de chumbo de espingarda, 24 g de limalha de magnésio, 52 g de pedaços de crômio e 32 gramas de enxofre em pó. Os beckers na foto têm um volume de 50 ml.

4A-4 O Milimol

Algumas vezes é mais conveniente fazer os cálculos com milimols (mmol) do que com o mol; o milimol é 1/1.000 do mol. A massa em gramas de um milimol, a massa milimolar (m$\mathcal{M}$), também é 1/1.000 da massa molar.

4A-5 Cálculos da Quantidade de uma Substância em Mols ou Milimols

Os dois exemplos que seguem ilustram como o número de mols e milimols de uma espécie pode ser determinado a partir da sua massa em gramas ou da massa de uma espécie quimicamente relacionada.

EXEMPLO 4-1

Quantos mols e milimols de ácido benzóico ($\mathcal{M} = 122{,}1$ g/mol) estão contidos em 2,00 g do ácido puro?

Se usarmos HBz para simbolizar o ácido benzóico, podemos escrever que 1 mol de HBz tem uma massa de 122,1 g. Assim,

$$\text{quantidade de HBz} = n_{\text{HBz}} = 2{,}00 \text{ g } \cancel{\text{HBz}} \times \frac{1 \text{ mol HBz}}{122{,}1 \text{ g } \cancel{\text{HBz}}} \qquad (4\text{-}1)$$

$$= 0{,}0164 \text{ mol HBz}$$

Para obtermos o número de milimols, dividimos pela massa milimolar (0,1221 g/mmol). Isto é,

$$\text{quantidade de HBz} = 2{,}00 \text{ g } \cancel{\text{HBz}} \times \frac{1 \text{ mmol HBz}}{0{,}1221 \text{ g } \cancel{\text{HBz}}} = 16{,}4 \text{ mmol HBz}$$

◄ DESAFIO. Mostre que a relação interessante e útil que se segue está correta: 1 mol de unidades de massa atômica $= 6{,}022 \times 10^{23}$ *uma* $= 1$ g.

◄ O número de mols n_X de uma espécie X de massa molar $\mathcal{M}_X$ é dado por

$$n_X = \frac{\text{massa}_X}{\mathcal{M}_X}$$

quantidade de

$$X = n_X = \frac{\text{g X}}{\text{g X/mol X}}$$

$$= \text{g X} \times \frac{\text{mol X}}{\text{g X}}$$

O número de milimols é dado por

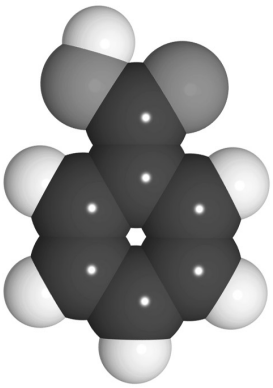
quantidade de

$$X = n_X = \frac{\text{g X}}{\text{g X/mmol X}}$$

$$= \text{g X} \times \frac{\text{mmolX}}{\text{g X}}$$

Na realização de cálculos deste tipo, você deve incluir todas as unidades, assim como fazemos em todo este capítulo. Essa prática freqüentemente revela erros na montagem das equações.

◄ 1 mmol $= 10^{-3}$ mol



Modelo molecular do ácido benzóico, C_6H_5COOH. O ácido benzóico ocorre largamente na natureza, particularmente em frutos vermelhos. É amplamente utilizado como conservante em alimentos, gorduras e sucos de frutas, como agente fixador no tingimento de tecidos e como padrão em calorimetria e análise ácido-base.

EXEMPLO 4-2

Quantos gramas de Na^+ (22,99 g/mol) estão contidos em 25,0 g de Na_2SO_4 (142,0 g/mol)?

A fórmula química nos diz que 1 mol de Na_2SO_4 contém 2 mols de Na^+. Isto é,

$$\text{quantidade de } Na^+ = n_{Na^+} = \text{nº } \cancel{\text{mol } Na_2SO_4} \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}$$

Para obtermos o número de mols de Na_2SO_4, procedemos como no Exemplo 4-1:

$$\text{quantidade de } Na_2SO_4 = n_{Na_2SO_4} = 25{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{142{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}}$$

Combinando esta equação com a primeira, temos

$$\text{quantidade de } Na^+ = n_{Na^+} = 25{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol } Na_2SO_4}}{142{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}} \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}$$

Para obtermos a massa de sódio em 25,0 g de Na_2SO_4, multiplicamos o número de mols de átomos de Na^+ pela massa molar do Na^+, 22,99 g. Isto é,

$$\text{massa } Na^+ = \text{nº } \cancel{\text{mol } Na^+} \times \frac{22{,}99 \text{ g } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na^+}}$$

Substituindo a equação anterior temos a quantidade em gramas de Na^+:

$$\text{massa de } Na^+ = 25{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol } Na_2SO_4}}{142{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}} \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}} \times \frac{22{,}99 \text{ g } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na^+}} = 8{,}10 \text{ g } Na^+$$

DESTAQUE 4-2

O Método da Análise Dimensional para o Exemplo 4-2

Alguns estudantes e professores acham mais fácil escrever a solução do problema de forma que as unidades presentes no denominador de cada termo seguinte eliminem as unidades presentes no numerador do anterior, até que a resposta seja obtida. Esse método tem sido denominado **método da análise dimensional**. Nesse caso, no Exemplo 4-2 as unidades da resposta são g Na^+ e as unidades dadas são g Na_2SO_4. Assim, podemos escrever

$$25{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{\text{mol } Na_2SO_4}{142{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}}$$

Primeiro, elimina-se o mol do Na_2SO_4

$$25{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{\text{mol } Na_2SO_4}{142{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}} \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}$$

e então elimina-se o mol do Na^+. Isto é,

$$25{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4} \times \frac{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}{142{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2SO_4}} \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}} \times \frac{22{,}99 \text{ g } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na^+}} = 8{,}10 \text{ g } Na^+$$

4B SOLUÇÕES E SUAS CONCENTRAÇÕES

4B-1 Concentrações de Soluções

Os químicos expressam as concentrações de espécies em solução de várias maneiras. As mais importantes são descritas nesta seção.

Concentração Molar

A **concentração molar** c_X de uma solução contendo a espécie química X é dada pelo número de mols da espécie que está contida em 1 L de solução (*e não em 1 L do solvente*). A unidade da concentração molar é a **molaridade**[1], M, que tem as dimensões mol L^{-1}. A molaridade também expressa o número de milimols de um soluto por mililitro de solução.

$$c_X = \frac{\text{nº mol do soluto}}{\text{nº L da solução}} = \frac{\text{nº mmol do soluto}}{\text{nº mL da solução}} \tag{4-2}$$

EXEMPLO 4-3

Calcular a concentração molar de etanol em uma solução aquosa que contém 2,30 g de C_2H_5OH (46,07 g/mol) em 3,50 L de solução.

Uma vez que a molaridade é o número de mols do soluto por litro da solução, ambas as quantidades serão necessárias. O número de litros é dado por 3,50, assim o que precisamos é converter o número de gramas de etanol para o correspondente número de mols.

$$\begin{aligned}\text{quantidade de } C_2H_5OH = n_{C_2H_5OH} &= 2{,}30 \text{ g } \cancel{C_2H_5OH} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46{,}07 \text{ g } \cancel{C_2H_5OH}} \\ &= 0{,}04992 \text{ mol } C_2H_5OH\end{aligned}$$

Para obtermos a concentração molar, $c_{C_2H_5OH}$, dividimos pelo volume. Assim,

$$\begin{aligned}c_{C_2H_5OH} &= \frac{2{,}30 \text{ g } \cancel{C_2H_5OH} \times \dfrac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46{,}07 \text{ g } \cancel{C_2H_5OH}}}{3{,}50 \text{ L}} \\ &= 0{,}0143 \text{ mol } C_2H_5OH/L = 0{,}0143 \text{ mol } L^{-1}\end{aligned}$$

Concentração Molar Analítica A **concentração molar analítica** de uma solução fornece o número *total* de mols de um soluto em 1 L de solução (ou o número total de milimols em 1 mL). Isto é, a molaridade analítica especifica a receita pela qual a solução pode ser preparada. Por exemplo, uma solução de ácido sulfúrico que tem uma concentração analítica de 1,0 mol L^{-1} pode ser preparada pela dissolução de 1,0 mol, ou 98 g, de H_2SO_4 em água, diluindo para exatamente 1,0 L.

A **concentração molar analítica** é o número total de mols de um soluto, a despeito do seu estado químico, em 1 L de solução. A molaridade analítica descreve como uma solução de uma dada molaridade pode ser preparada.

Concentração Molar de Equilíbrio A **concentração molar de equilíbrio** expressa a concentração molar de uma espécie em particular, em uma solução, no equilíbrio. Para determinar a concentração molar de uma espécie, é necessário conhecer como o soluto se comporta quando é dissolvido em um solvente. Por exemplo, a concentração molar da espécie do H_2SO_4 em uma solução, com uma concentração analítica de 1,0 mol L^{-1} é 0,0 mol L^{-1} porque o ácido sulfúrico está totalmente dissociado em uma mistura dos íons H^+, HSO_4^- e SO_4^{2-}; essencialmente nenhuma molécula de H_2SO_4 está presente na solução. As concentrações de equilíbrio, e desta forma as concentrações molares das espécies, desses três íons são 1,01, 0,99 e 0,01 mol L^{-1}, respectivamente.

A **concentração molar de equilíbrio** é a concentração molar de uma espécie em particular, em uma solução.

◀ Alguns químicos preferem distinguir entre concentração de uma espécie e concentração analítica de uma forma diferente. Eles usam **concentração molar** para concentração de uma espécie e **concentração formal** (F) para concentração analítica. Aplicando-se essa convenção ao nosso exemplo, podemos dizer que a concentração formal de H_2SO_4 é 1,0 F, enquanto sua concentração molar é 0,0 M.

As concentrações molares de equilíbrio são freqüentemente simbolizadas colocando-se colchetes ao redor da fórmula química da espé-

[1] NRT: Nesta tradução não se empregará a unidade M e as concentrações molares serão expressas em mol L^{-1}, conforme recomendações da iupac.

► Neste exemplo a *concentração molar analítica* do H_2SO_4 é dada por $c_{H_2SO_4} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$ porque estas são as duas únicas espécies contendo sulfato presentes em solução.

cie, assim para nossa solução de H_2SO_4, com uma concentração analítica de 1,0 mol L^{-1}, podemos escrever

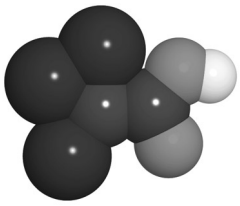
$$[H_2SO_4] = 0{,}00 \text{ mol } L^{-1} \qquad [H^+] = 1{,}01 \text{ mol } L^{-1}$$
$$[HSO_4^-] = 0{,}99 \text{ mol } L^{-1} \qquad [SO_4^{2-}] = 0{,}01 \text{ mol } L^{-1}$$

EXEMPLO 4-4

Calcular as concentrações molares analítica e de equilíbrio para as espécies do soluto presentes em uma solução aquosa que contém 285 mg de ácido tricloroacético, Cl_3CCOOH (163,4 g/mol), em 10 mL (o ácido é 73% ionizável em água).

Como no Exemplo 4-3, calculamos o número de mols de Cl_3CCOOH, o qual designamos como HA, e dividimos pelo volume da solução, 10,0 mL, ou 0,01000 L. Assim,

$$\text{quantidade de HA} = n_{HA} = 285 \text{ mg HA} \times \frac{1 \text{ mg HA}}{1.000 \text{ mg HA}} \times \frac{1 \text{ mol HA}}{163{,}4 \text{ g HA}}$$
$$= 1{,}744 \times 10^{-3} \text{ mol HA}$$



Modelo molecular do ácido tricloroacético, Cl_3CCOOH. A forte acidez, particular ao ácido tricloroacético, é freqüentemente atribuída ao efeito indutivo dos três átomos de cloro ligados ao final da molécula, em oposição ao próton ácido. A densidade eletrônica é removida para longe do grupo carboxilato, assim o ânion tricloroacetato, que é formado quando o ácido se dissocia, é estabilizado. O ácido é empregado na precipitação de proteínas e em preparações dermatológicas usadas na remoção de tecidos indesejados.

Então, a concentração molar analítica, c_{HA} é

Nessa solução, 73% do HA se dissocia, dando H^+ e A^-:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Então a molaridade da espécie HA é 27% de c_{HA}. Assim,

$$[HA] = c_{HA} \times (100 - 73)/100 = 0{,}174 \times 0{,}27 = 0{,}047 \text{ mol } L^{-1}$$

A molaridade da espécie A^- é igual a 73% da concentração analítica de HA. Isto é,

$$[A^-] = \frac{73 \text{ mol } A^-}{100 \text{ mol HA}} \times 0{,}174 \frac{\text{mol HA}}{L} = 0{,}127 \text{ mol } L^{-1}$$

Como 1 mol de H^+ é formado para cada mol de A^-, também podemos escrever

$$[H^+] = [A^-] = 0{,}127 \text{ mol } L^{-1}$$

EXEMPLO 4-5

Descreva a preparação de 2,00 L de $BaCl_2$ 0,108 mol L^{-1}, a partir do $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244,3 g/mol).

Para determinar o número de gramas do soluto a ser dissolvido e diluído para 2,00 L, observamos que 1 mol do diidratado gera 1 mol de $BaCl_2$. Portanto, para produzir essa solução vamos precisar de

$$2{,}00 \text{ L} \times \frac{0{,}108 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{L} = 0{,}216 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Então, a massa de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ é

$$0{,}216 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O \times \frac{244{,}3 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\text{mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 52{,}8 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Dissolvem-se 52,8 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ em água e dilui-se para 2,00 L.

◀ O número de mols da espécie A em uma solução de A é dado por

$$\text{nº mol A} = n_A = c_A \times V_A = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \text{L}$$

em que V_A é o volume da solução em litros.

EXEMPLO 4-6

Descreva a preparação de 500 mL de uma solução de Cl^- 0,0740 mol L^{-1}, preparada a partir de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244,3 g/mol) sólido.

$$\text{massa } BaCl_2 \cdot 2H_2O = \frac{0{,}0740 \text{ mol } Cl^-}{\text{L}} \times 0{,}500 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{2 \text{ mol } Cl^-} \times \frac{244{,}3 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\text{mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 4{,}52 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Dissolvem-se 4,52 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ em água e dilui-se para 0,500 L ou 500 mL.

Concentração Porcentual

Com freqüência os químicos expressam concentrações em termos de porcentagem (partes por cem). Infelizmente, essa prática pode ser uma fonte de ambigüidade, pois a composição porcentual de uma solução pode ser expressa de várias maneiras. Três métodos comuns são:

$$\text{porcentual em massa (m/m)} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100\%$$

$$\text{porcentual em volume (m/v)} = \frac{\text{volume do soluto}}{\text{volume da solução}} \times 100\%$$

$$\text{porcentual em massa/volume (m/v)} = \frac{\text{massa do soluto, g}}{\text{volume de solução, mL}} \times 100\%$$

◀ Porcentual em massa é às vezes chamado porcentual em peso, e abreviado como p/p.

Note que o denominador em cada uma das expressões refere-se à *solução*, em vez do solvente. Observe também que as duas primeiras expressões não dependem das unidades empregadas (contanto, obviamente, que haja consistência entre o numerador e o denominador). Na terceira expressão, as unidades precisam ser definidas, uma vez que o numerador e o denominador têm diferentes unidades, que não podem ser canceladas. Das três expressões, apenas o porcentual em massa tem a virtude de ser independente da temperatura.

O porcentual em massa é freqüentemente empregado para expressar a concentração de reagentes aquosos comerciais. Por exemplo, o ácido nítrico é vendido como uma solução a 70%, o que significa que o reagente contém 70 g de HNO_3 por 100 g de solução (ver Exemplo 4-10).

O porcentual em volume é comumente usado para especificar a concentração de um soluto preparado pela diluição de um composto líquido puro em outro líquido. Por exemplo, uma solução aquosa de metanol a 5% descreve *geralmente* uma solução preparada pela diluição de 5,0 mL de metanol puro em água suficiente para perfazer 100 mL.

O porcentual em massa/volume é geralmente empregado para indicar a composição de soluções aquosas diluídas de reagentes sólidos. Por exemplo, o nitrato de prata a 5% aquoso normalmente refere-se a uma solução preparada pela dissolução de 5 g de nitrato de prata em água suficiente para perfazer 100 mL de solução.

► Você sempre deve especificar o tipo de porcentual quando relata a concentração desta forma.

Para evitar incertezas, sempre especifique explicitamente o tipo de composição porcentual que está em discussão. Se essa informação inexiste, o usuário precisa decidir intuitivamente qual dos vários tipos está envolvido. O erro potencial resultante de uma opção incorreta é considerável. Por exemplo, uma solução de hidróxido de sódio comercial a 50% (m/m) contém 763 g do reagente por litro, o que corresponde a 76,3% (m/v) de hidróxido de sódio.

Partes por Milhão e Partes por Bilhão

► Uma regra útil para o cálculo envolvendo partes por milhão consiste em lembrar que para soluções aquosas diluídas, cujas densidades são aproximadamente 1,00 g/mL, 1 ppm = 1,00 mg/L. Isto é,

$$c_{ppm} = \frac{\text{massa do soluto (mg)}}{\text{volume da solução (L)}} \quad (4\text{-}3)$$

$$c_{ppb} = \frac{\text{massa do soluto (g)}}{\text{massa da solução (g)}} \times 10^9 \text{ ppb} = 1{,}00\ \mu\text{g/L}$$

Para soluções muito diluídas, uma maneira conveniente de expressar a concentração é em partes por milhão:

$$c_{ppm} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

em que c_{ppm} é a concentração em partes por milhão. Obviamente, a unidade da massa no numerador e no denominador precisa concordar. Para soluções ainda mais diluídas 10^9 ppb em vez de 10^6 ppm é empregada na equação anterior para fornecer o resultado em partes por bilhão (ppb). O termo *partes por mil* (ppmil) também é encontrado, especialmente em oceanografia.

EXEMPLO 4-7

Qual é a molaridade do K^+ em uma solução que contém 63,3 ppm de $K_3Fe(CN)_6$ (329,3 g/mol)?

Uma vez que a solução é tão diluída, é razoável considerar que sua densidade é 1,00 g/mL. Portanto, de acordo com a Equação 4-2,

$$63{,}3 \text{ ppm } K_3Fe(CN)_6 = 63{,}3 \text{ mg } K_3Fe(CN)_6/\text{L}$$

$$\frac{\text{nº mol } K_3Fe(CN)_6}{\text{L}} = \frac{63{,}3 \text{ mg } \cancel{K_3Fe(CN)_6}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g } \cancel{K_3Fe(CN)_6}}{1.000 \text{ mg } \cancel{K_3Fe(CN)_6}} \times \frac{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{329{,}3 \text{ g } \cancel{K_3Fe(CN)_6}}$$

$$= 1{,}922 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1{,}922 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[K^+] = \frac{1{,}922 \times 10^{-4} \text{ mol } \cancel{K_3Fe(CN)_6}}{\text{L}} \times \frac{3 \text{ mol } K^+}{1 \text{ mol } \cancel{K_3Fe(CN)_6}}$$

$$= 5{,}77 \times 10^{-4} \frac{\text{mol } K^+}{\text{L}} = 5{,}77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Razões de Volumes Solução-Diluente

A composição de uma solução diluída é especificada, algumas vezes, em termos do volume de uma solução mais concentrada e do volume do solvente usado na sua diluição. O volume do primeiro é separado daquele do último por dois pontos. Assim, uma solução de HCl 1:4 contém quatro volumes de água para cada volume de ácido clorídrico concentrado. Esse método de notação é freqüentemente ambíguo, uma vez que a concentração da solução original não é sempre óbvia para o leitor. Mais do que isto, sob certas circunstâncias 1:4 significa diluir um volume com três volumes. Em função dessas incertezas, você deve evitar o uso das razões solução-diluente.

p-Funções

Freqüentemente os cientistas expressam a concentração de uma espécie em termos de **p-função** ou **p-valor**. O p-valor é o logaritmo negativo (na base 10) da concentração molar da espécie. Assim, para a espécie X,

◀ A p-função mais bem conhecida é o pH, que é o logaritmo negativo da $[H^+]$.

$$pX = -\log [X]$$

Conforme mostrado nos exemplos que se seguem, p-valores oferecem a vantagem de permitir que as concentrações, que variam de dez ou mais ordens de grandeza, sejam expressas em termos de números pequenos positivos.

EXEMPLO 4-8

Calcular o p-valor para cada íon presente em uma solução que é $2{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em NaCl e $5{,}4 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em HCl.

$$pH = -\log [H^+] = -\log (5{,}4 \times 10^{-4}) = 3{,}27$$

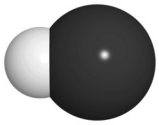
Para obtermos pNa, escrevemos

$$pNa = -\log (2{,}00 \times 10^{-3}) = -\log 2{,}00 \times 10^{-3} = 2{,}699$$

A concentração total de Cl^- é dada pela soma das concentrações dos dois solutos:

$$\begin{aligned}[Cl^-] &= 2{,}00 \times 10^{-3}\,M + 5{,}4 \times 10^{-4}\,\text{mol}\,L^{-1} \\ &= 2{,}00 \times 10^{-3}\,M + 0{,}54 \times 10^{-3}\,\text{mol}\,L^{-1} = 2{,}54 \times 10^{-3}\,\text{mol}\,L^{-1}\end{aligned}$$

$$pCl = -\log 2{,}54 \times 10^{-3} = 2{,}595$$



Modelo molecular do HCl. O cloreto de hidrogênio é um gás que consiste em moléculas diatômicas heteronucleares. O gás é extremamente solúvel em água; quando uma solução do gás é preparada, e somente então, as moléculas se dissociam para formar o ácido clorídrico aquoso, o qual consiste em íons H_3O^+ e Cl^-.

Observe que no Exemplo 4-8, e no seguinte, os resultados são arredondados de acordo com as regras listadas na página 125.

EXEMPLO 4-9

Calcular a concentração molar de Ag^+ em uma solução com pAg de 6,372.

$$\begin{aligned}pAg &= -\log [Ag^+] = 6{,}372 \\ \log [Ag^+] &= -6{,}372 \\ [Ag^+] &= 4{,}246 \times 10^{-7} \approx 4{,}25 \times 10^{-7}\,\text{mol}\,L^{-1}\end{aligned}$$

4B-2 Densidade e Gravidade Específica de Soluções

Densidade e gravidade específica são termos muitas vezes encontrados na literatura analítica. A **densidade** de uma substância é a sua massa por unidade de volume, enquanto sua **gravidade específica** é a razão da sua massa e da massa de um volume igual de água a 4 °C. A densidade apresenta unidades de quilogramas por litro ou miligramas por mililitro no sistema métrico. A gravidade específica é adimensional e, assim sendo, não está vinculada a qualquer sistema específico de unidades. Por essa razão, a gravidade específica é largamente utilizada na descrição de itens comerciais (ver Figura 4-1). Uma vez que a densidade da água é aproximadamente 1,00 g/mL e

Densidade é a massa de uma substância por unidade de volume. Em unidades SI, a densidade é expressa em unidades kg/L ou, alternativamente, em g/mL.

Gravidade específica é a razão da massa de uma substância pela massa de um volume igual de água.

como empregamos o sistema métrico em todo este livro, a densidade e a gravidade específica são usadas com o mesmo significado. As gravidades específicas de alguns ácidos e bases concentrados são fornecidas na Tabela 4-3.

EXEMPLO 4-10

Calcular a concentração molar de HNO_3 (63,0 g/mol) em uma solução com uma gravidade específica de 1,42 e 70,5% em HNO_3 (m/m).

Vamos, primeiro, calcular a quantidade em gramas do ácido por litro da solução concentrada

$$\frac{\text{g HNO}_3}{\text{L reagente}} = \frac{1{,}42\ \text{kg reagente}}{\text{L reagente}} \times \frac{10^3\ \text{g reagente}}{\text{kg reagente}} \times \frac{70{,}5\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g reagente}} = \frac{1.001\ \text{g HNO}_3}{\text{L reagente}}$$

Então

$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{1.001\ \text{g HNO}_3}{\text{L reagente}} \times \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} = \frac{15{,}9\ \text{mol HNO}_3}{\text{L reagente}} \approx 16\ \text{mol L}^{-1}$$

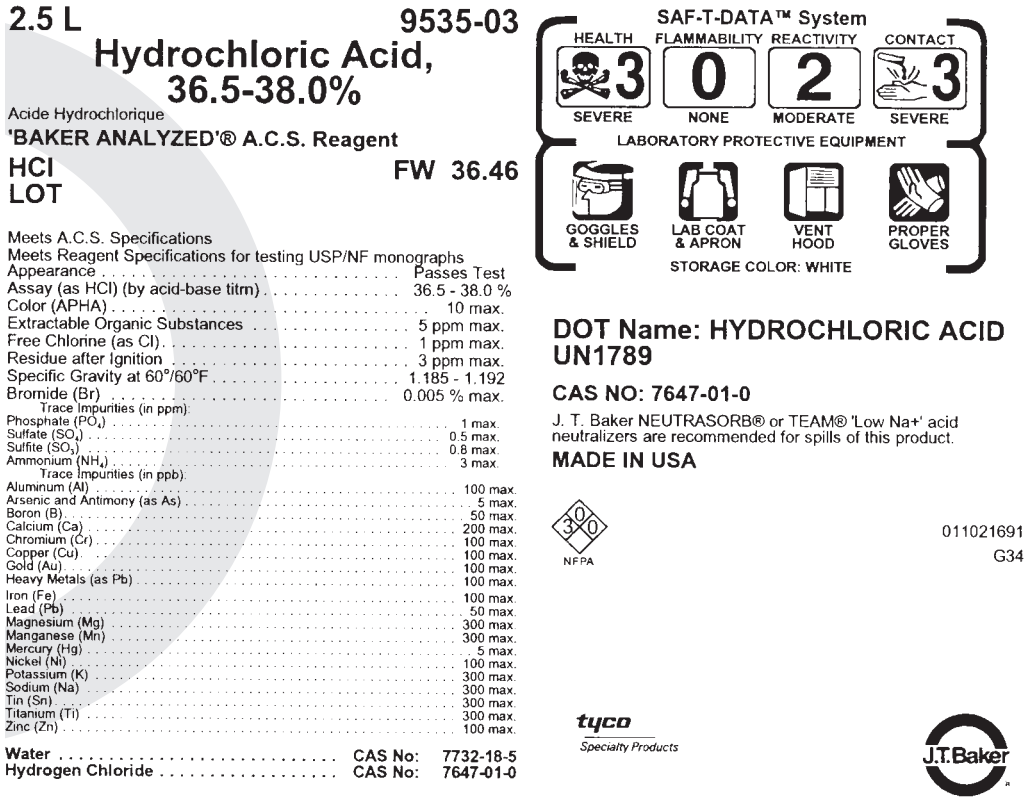


Figura 4-1 Rótulo de um frasco de ácido clorídrico de grau reagente. Observe que a gravidade específica do ácido em uma faixa de temperatura de 60° a 80 °F é indicada no rótulo.
(Etiqueta fornecida por Mallinckrodt Baker, Inc., Phillipsburg, NJ 08865.)

TABELA 4-3

Gravidades Específicas de Ácidos e Bases Comerciais Concentrados

Reagente	Concentração, % (m/m)	Gravidade Específica
Ácido acético	99,7	1,05
Amônia	29,0	0,90
Ácido clorídrico	37,2	1,19
Ácido fluorídrico	49,5	1,15
Ácido nítrico	70,5	1,42
Ácido perclórico	71,0	1,67
Ácido fosfórico	86,0	1,71
Ácido sulfúrico	96,5	1,84

EXEMPLO 4-11

Descreva a preparação de 100 mL de HCl 6,0 mol L^{-1} a partir da solução concentrada, com uma gravidade específica de 1,18 e 37% (m/m) em HCl (36,5 g/mol).

Procedendo como no Exemplo 4-10, primeiro calculamos a concentração molar do reagente concentrado. Então calculamos o número de mols do ácido que precisamos para a solução diluída. Finalmente, dividimos o segundo valor pelo primeiro para obter o volume de ácido concentrado requerido. Assim, para obter a concentração molar da solução concentrada, escrevemos

$$c_{HCl} = \frac{1{,}18 \times 10^3 \text{ g } \cancel{\text{reagente}}}{\text{L reagente}} \times \frac{37 \text{ g } \cancel{\text{HCl}}}{100 \text{ g } \cancel{\text{reagente}}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36{,}5 \text{ g } \cancel{\text{HCl}}} = 12{,}0 \text{ mol } L^{-1}$$

O número de mols de HCl requerido é dado por

$$\text{nº mol HCl} = 100 \cancel{\text{mL}} \times \frac{1 \cancel{\text{L}}}{1.000 \cancel{\text{mL}}} \times \frac{6{,}0 \text{ mol HCl}}{\cancel{\text{L}}} = 0{,}600 \text{ mol HCl}$$

Finalmente, para obter o volume do reagente concentrado, escrevemos

$$\text{vol. reagente concentrado} = 0{,}600 \cancel{\text{mol HCl}} \times \frac{1 \text{ L reagente}}{12{,}0 \cancel{\text{mol HCl}}}$$

$$= 0{,}0500 \text{ L ou } 50{,}0 \text{ mL}$$

Assim, dilui-se 50 mL do reagente concentrado para 600 mL.

A solução para o Exemplo 4-11 baseia-se na relação útil que se segue, a qual será utilizada inúmeras vezes:

$$V_{conc} \times c_{conc} = V_{dil} \times c_{dil} \qquad (4\text{-}4)$$

em que os dois termos à esquerda são o volume e a concentração molar do ácido concentrado que está sendo utilizado para preparar uma solução diluída de volume e concentração dadas pelos termos correspondentes à direita. Essa equação baseia-se no fato que o número de mols do soluto presente na solução diluída deve ser igual a número de mols no reagente concentrado. Observe que o volume pode ser expresso em mililitros ou litros desde que as mesmas unidades sejam empregadas para ambas as soluções.

◀ A Equação 4-4 pode ser usada com as unidades L e mol/L ou mL e mmol/L. Assim,

$$L_{conc} \times \frac{mol_{conc}}{L_{conc}} = L_{dil} \times \frac{mol_{dil}}{L_{dil}}$$

$$mL_{conc} \times \frac{mmol_{conc}}{mL_{conc}} = mL_{dil} \times \frac{mmol_{dil}}{mL_{dil}}$$

4C ESTEQUIOMETRIA QUÍMICA

A **estequiometria** de uma reação é a relação entre o número de mols de reagentes e produtos, como especificada por uma equação balanceada.

A **estequiometria** é definida como a relação quantitativa existente entre as espécies químicas que reagem entre si. Esta seção fornece uma breve revisão da estequiometria e suas aplicações em cálculos que envolvem a química.

4C-1 Fórmulas Empíricas e Fórmulas Moleculares

Uma **fórmula empírica** fornece a razão mais simples de números inteiros de átomos que fazem parte de um composto químico. Em contraste, a **fórmula molecular** especifica o número de átomos presentes em uma molécula. Duas ou mais substâncias podem ter a mesma fórmula empírica, mas fórmulas moleculares diferentes.

Por exemplo, CH_2O representa tanto a fórmula empírica quanto a fórmula molecular do formaldeído; também é a fórmula empírica para diversas substâncias, como o ácido acético, $C_2H_4O_2$, gliceraldeído, $C_3H_6O_3$, e glicose, $C_6H_{12}O_6$, assim como para mais de 50 outras substâncias que contêm seis ou menos átomos de carbono. A fórmula empírica é obtida a partir da composição porcentual de um composto. A fórmula molecular requer, adicionalmente, o conhecimento da massa molar da espécie.

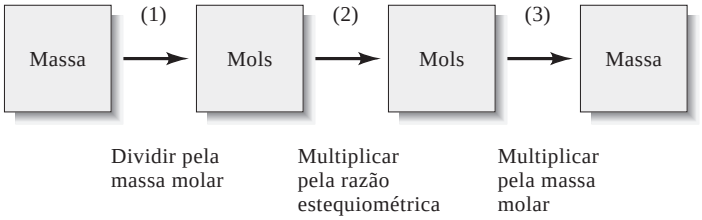


Figura 4-2 Fluxograma para a realização de cálculos estequiométricos. (1) Quando a massa de um reagente é dada, primeiramente, ela é convertida em número de mols, usando a massa molar. (2) Então, a razão estequiométrica fornecida pela equação química da reação é utilizada para encontrar o número de átomos do outro reagente que se combina com a substância original, ou o número de mols do produto que são formados. (3) Finalmente, a massa do outro reagente ou do produto é calculada a partir da sua massa molar.

Uma **fórmula estrutural** fornece informações adicionais. Por exemplo, os produtos químicos etanol e dimetil éter têm a mesma fórmula molecular C_2H_6O. Suas fórmulas estruturais, C_2H_5OH e CH_3OCH_3, revelam diferenças estruturais entre estes compostos que não são mostradas em sua fórmula molecular usual.

4C-2 Cálculos Estequiométricos

Uma equação química balanceada fornece as razões de combinação, ou estequiometria – em unidades de mols – de reagentes e seus produtos. Assim, a equação

$$2NaI(aq) + Pb(NO_3)_2(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2NaNO_3(aq)$$

► Normalmente o estado físico da substância, que aparece na equação, indicado pelas letras (*g*), (*l*), (*s*) e (*aq*), refere-se aos estados gasoso, líquido, sólido e solução aquosa, respectivamente.

indica que 2 mols de iodeto de sódio aquoso se combinam com 1 mol de nitrato de chumbo aquoso para produzir 1 mol de iodeto de chumbo sólido e 2 mols de nitrato de sódio aquoso.[2]

O Exemplo 4-12 demonstra como os pesos em gramas, de reagentes e produtos, estão relacionados em uma reação química. Da mesma

[2] Nesse caso, é vantajoso mostrar a reação em termos dos compostos químicos. Se desejarmos focalizar nossa atenção sobre as espécies que efetivamente reagem, a reação iônica líquida seria preferível:

$$2I^-(aq) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow PbI_2(s)$$

maneira, como mostrado na Figura 4-2, os cálculos desse tipo constituem um processo de três etapas envolvendo (1) transformação da massa conhecida de uma substância, em gramas, para o correspondente número de mols, (2) multiplicação por um fator que considera a estequiometria e (3) nova conversão dos dados em mols para a unidade métrica requerida para a resposta.

EXEMPLO 4-12

(a) Qual a massa de $AgNO_3$ (169,9 g/mol) necessária para converter 2,33 g de Na_2CO_3 (106,0 g/mol) para Ag_2CO_3? (b) Qual a massa de Ag_2CO_3 (275,7 g/mol) que será formada?

(a) $Na_2CO_3(aq) + 2AgNO_3(aq) \rightarrow Ag_2CO_3(s) + 2NaNO_3(aq)$

Etapa nº 1.
$$\text{nº mol } Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3} = 2{,}33 \text{ g } \cancel{Na_2CO_3} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{106{,}0 \text{ g } \cancel{Na_2CO_3}}$$
$$= 0{,}02198 \text{ mol } Na_2CO_3$$

Etapa nº 2. A equação balanceada mostra que

$$\text{nº mol } AgNO_3 = n_{AgNO_3} = 0{,}02198 \text{ mol } \cancel{Na_2CO_3} \times \frac{2 \text{ mol } AgNO_3}{1 \text{ mol } \cancel{Na_2CO_3}}$$
$$= 0{,}04396 \text{ mol } AgNO_3$$

Aqui a razão estequiométrica é (2 mol $AgNO_3$) / (1 mol Na_2CO_3).

Etapa nº 3.
$$\text{massa } AgNO_3 = 0{,}04396 \cancel{\text{ mol } AgNO_3} \times \frac{169{,}9 \text{ g } AgNO_3}{\cancel{\text{mol } AgNO_3}}$$
$$= 7{,}47 \text{ g } AgNO_3$$

(b) $\text{nº mol } Ag_2CO_3 = \text{nº mol } Na_2CO_3 = 0{,}02198 \text{ mol}$

$$\text{massa } Ag_2CO_3 = 0{,}02198 \cancel{\text{ mol } Ag_2CO_3} \times \frac{275{,}7 \text{ g } Ag_2CO_3}{\cancel{\text{mol } Ag_2CO_3}}$$
$$= 6{,}06 \text{ g } Ag_2CO_3$$

EXEMPLO 4-13

Qual a massa de Ag_2CO_3 (275,7 g/mol) formada quando 25,0 mL de $AgNO_3$ 0,200 mol L^{-1} são misturados com 50,0 mL de Na_2CO_3 0,0800 mol L^{-1}?

A mistura dessas duas soluções resultará em uma (e apenas uma) das três alternativas que seguem:

(a) Um excesso de $AgNO_3$ permanecerá após a reação ter se completado.
(b) Um excesso de Na_2CO_3 permanecerá após a reação ter se completado.
(c) Não existirá excesso de qualquer reagente (isto é, o número de mols de Na_2CO_3 é exatamente igual a duas vezes o número de mols de $AgNO_3$).

Como primeiro passo, precisamos estabelecer qual das situações se aplica, calculando as quantidades de reagentes (em unidades químicas) disponíveis inicialmente.

As quantidades iniciais são

$$\text{quantidade de } AgNO_3 = n_{AgNO_3} = 25{,}0 \text{ } \cancel{\text{mL } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ L } \cancel{AgNO_3}}{1.000 \text{ } \cancel{\text{mL } AgNO_3}}$$
$$\times \frac{0{,}200 \text{ mol } AgNO_3}{\cancel{\text{L } AgNO_3}} = 5{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3$$

(continua)

$$\text{nº mol } Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3} = 50{,}0 \text{ mL } Na_2CO_3 \times \frac{1 \text{ L } Na_2CO_3}{1.000 \text{ mL } Na_2CO_3} \times \frac{0{,}0800 \text{ mol } Na_2CO_3}{\text{L } Na_2CO_3} = 4{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3$$

Como cada íon CO_3^{2-} reage com dois íons Ag^+, $2 \times 4{,}00 \times 10^{-3} = 8{,}00 \times 10^{-3}$ mol $AgNO_3$ é necessário para reagir com o Na_2CO_3. Uma vez que temos $AgNO_3$ em quantidade insuficiente, a situação (b) prevalece e a quantidade de Ag_2CO_3 produzida será limitada pela quantidade de $AgNO_3$ disponível. Assim,

$$\text{massa } Ag_2CO_3 = 5{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mol } Ag_2CO_3}{2 \text{ mol } AgNO_3} \times \frac{275{,}7 \text{ g } Ag_2CO_3}{\text{mol } Ag_2CO_3} = 0{,}689 \text{ g } Ag_2CO_3$$

EXEMPLO 4-14

Qual será a concentração molar analítica de Na_2CO_3 na solução produzida quando 25,0 mL de $AgNO_3$ 0,200 mol L^{-1} são misturados com 50,0 mL de Na_2CO_3 0,0800 mol L^{-1}?

No exemplo anterior, vimos que a formação de $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol de $AgNO_3$ vai requerer $2{,}50 \times 10^{-3}$ mol de Na_2CO_3. O número de mols de Na_2CO_3 que não reage é dado por

$$n_{Na_2CO_3} = 4{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3 - 5{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2 \text{ mol } AgNO_3} = 1{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3$$

Por definição, a molaridade é o número de mols de Na_2CO_3/L. Assim,

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{1{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3}{(50{,}0 + 25{,}0) \text{ mL}} \times \frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0{,}0200 \text{ mol } L^{-1} \text{ } Na_2CO_3$$

Neste capítulo, revimos muitos dos conceitos químicos básicos e dos conhecimentos necessários para um estudo efetivo da química analítica. Nos capítulos restantes deste livro você irá desenvolver seus conhecimentos alicerçando-se firmemente sobre esses fundamentos, à medida que você passe a explorar os métodos de análise química.

EXERCÍCIOS NA WEB

Este capítulo se iniciou com um destaque a respeito de esferas de silício praticamente perfeitas, que estão sendo utilizadas para se determinar o número de Avogadro. Use seu navegador na Web para se conectar em *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item material suplementar para estudantes, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção *Chapter 4* e clique no *link* para o Australian National Measurement Laboratory. Leia o artigo sobre o número de Avogadro e o quilograma de silício. Que fatores limitam a exatidão na determinação deste número? Quais as incertezas atuais e definitivas na medida da massa molar do silício, no número de átomos por célula unitária, na massa, no volume e nos parâmetros do cristal de silício?

QUESTÕES E PROBLEMAS

4-1. Defina
*(a) milimol.
(b) massa molar.
*(c) massa milimolar.
(d) partes por milhão.

4-2. Qual a diferença entre concentração molar de uma espécie e concentração molar analítica?

***4-3.** Dê dois exemplos de unidades com origem em unidades fundamentais SI.

4-4. Simplifique as seguintes quantidades usando uma unidade com o prefixo apropriado:
*(a) $3{,}2 \times 10^5$ Hz.
(b) $4{,}56 \times 10^{-8}$ g.
*(c) $8{,}43 \times 10^5$ μmol.
(d) $6{,}5 \times 10^6$ s.
*(e) $8{,}96 \times 10^4$ nm.
(f) 72.000 g.

***4-5.** Quantos íons Na^+ estão contidos em 5,43 g de Na_3PO_4?

4-6. Quantos íons K^+ estão contidos em 6,76 mol de K_3PO_4?

***4-7.** Encontre o número de mols das espécies indicadas em
(a) 4,96 g de B_2O_3.
(b) 333 mg de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
(c) 8,75 g de Mn_3O_4.
(d) 167,2 mg de CaC_2O_4.

4-8. Encontre o número de milimols das espécies indicadas em
(a) 57 mg de P_2O_5.
(b) 12,92 g de CO_2.
(c) 40,0 g de $NaHCO_3$.
(d) 850 mg de $MgNH_4PO_4$.

***4-9.** Encontre o número de milimols do soluto em
(a) 2,00 L de $KMnO_4$ $3{,}25 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}.
(b) 750 mL de KSCN 0,0555 mol L^{-1}.
(c) 250 mL de uma solução que contém 5,41 ppm de $CuSO_4$.
(d) 3,50 L de KCl 0,333 mol L^{-1}.

4-10. Encontre o número de milimols do soluto em
(a) 175 mL de $HClO_4$ 0,320 mol L^{-1}.
(b) 15,0 L de K_2CrO_4 $8{,}05 \times 10^{-3}$.
(c) 5,00 L de uma solução aquosa que contém 6,75 ppm de $AgNO_3$.
(d) 851 mL de KOH 0,0200 mol L^{-1}.

***4-11.** Qual a massa em miligramas de
(a) 0,777 mol de HNO_3?
(b) 500 mmol de MgO?
(c) 22,5 mol de NH_4NO_3?
(d) 4,32 mol de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (548,23 g/mol)?

4-12. Qual a massa em gramas de
(a) 7,1 mol de KBr?
(b) 20,1 mmol de PbO?
(c) 3,76 mol de $MgSO_4$?
(d) 9,6 mmol de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$?

4-13. Qual a massa em miligramas do soluto em
*(a) 26,0 mL de sucrose (342 g/mol) 0,250 mol L^{-1}?
*(b) 2,92 L de H_2O_2 $4{,}76 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}?
(c) 656 mL de uma solução que contém 4,96 ppm de $Pb(NO_3)_2$?
(d) 6,75 mL de KNO_3 0,0619 mol L^{-1}?

4-14. Qual a massa em gramas do soluto em
*(a) 450 mL de H_2O_2 0,164 mol L^{-1}?
*(b) 27,0 mL de ácido benzóico (122 g/mol) $8{,}75 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}?
(c) 3,50 L de uma solução que contém 21,7 ppm de $SnCl_2$?
(d) 21,7 mL de $KBrO_3$ 0,0125 mol L^{-1}?

4-15. Calcule o p-valor para cada um dos seguintes íons indicados:
*(a) Na^+, Cl^- e OH^- em uma solução que é 0,0335 mol L^{-1} em NaCl e 0,0503 mol L^{-1} em NaOH.
(b) Ba^{2+}, Mn^{2+} e Cl^- em uma solução que é $7{,}65 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em $BaCl_2$ e 1,54 mol L^{-1} em $MnCl_2$.
*(c) H^+, Cl^- e Zn^{2+} em uma solução que é 0,600 mol L^{-1} em HCl e 0,101 mol L^{-1} em $ZnCl_2$.
(d) Cu^{2+}, Zn^{2+} e NO_3^- em uma solução que é $4{,}78 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} em $Cu(NO_3)_2$ e 0,104 mol L^{-1} em $Zn(NO_3)_2$.
*(e) K^+, OH^- e $Fe(CN)_6^{4-}$ em uma solução que é $2{,}62 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} em $K_4Fe(CN)_6$ e $4{,}12 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} em KOH.
(f) H^+, Ba^{2+} e ClO_4^- em uma solução que é $3{,}35 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em $Ba(ClO_4)_2$ e $6{,}75 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em $HClO_4$.

4-16. Calcule a concentração molar iônica do H_3O^+ em uma solução que tem um pH de

*(a) 4,76.
(b) 4,58.
*(c) 0,52.
(d) 13,62.
*(e) 7,32.
(f) 5,76.
*(g) −0,31.
(h) −0,52.

4-17. Calcule as p-funções para cada íon em uma solução que é
*(a) 0,0200 mol L^{-1} em NaBr.
(b) 0,0100 mol L^{-1} em $BaBr_2$.
*(c) $3,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em $Ba(OH)_2$.
(d) 0,040 mol L^{-1} em HCl e 0,020 mol L^{-1} em NaCl.
*(e) $6,7 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em $CaCl_2$ e $7,6 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em $BaCl_2$.
(f) $4,8 \times 10^{-8}$ M em $Zn(NO_3)_2$ e $5,6 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} em $Cd(NO_3)_2$.

4-18. Converta as p-funções dadas a seguir para concentrações molares
*(a) pH = 9,67.
(b) pOH = 0,135.
*(c) pBr = 0,034.
(d) pCa = 12,35.
*(e) pLi = −0,221.
(f) pNO_3 = 7,77.
*(g) pMn = 0,0025.
(h) pCl = 1,020.

***4-19.** A água do mar contém uma média de $1,08 \times 10^3$ ppm de Na^+ e 270 ppm de SO_4^{2-}. Calcule
(a) as concentrações molares de Na^+ e SO_4^{2-}, uma vez que a densidade média da água do mar é de 1,02 g/mL.
(b) pNa e pSO_4 para a água do mar.

4-20. O soro sangüíneo humano contém em média 18 mg de K^+ e 365 mg de Cl^- por 100 mL. Calcule
(a) a concentração molar de cada uma dessas espécies; use 1,00 g/mL como a densidade do soro sangüíneo.
(b) pK e pCl para o soro sangüíneo humano.

***4-21.** Uma solução foi preparada dissolvendo-se 5,76 g de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (277,85 g/mol) em água suficiente para perfazer 2,000 L. Calcule
(a) a concentração molar analítica do $KCl \cdot MgCl_2$ nessa solução.
(b) a concentração molar de Mg^{2+}.
(c) a concentração molar de Cl^-.
(d) o porcentual em peso/volume de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.
(e) o número de milimols de Cl^- em 25,0 mL dessa solução.
(f) ppm de K^+.
(g) pMg para a solução.
(h) pCl para a solução.

4-22. Uma solução foi preparada dissolvendo-se 1.210 mg de $K_3Fe(CN)_6$ (329,2 g/mol) em água suficiente para perfazer 775 mL. Calcule
(a) a concentração molar analítica de $K_3Fe(CN)_6$.
(b) a concentração molar de K^+.
(c) a concentração molar de $Fe(CN)_6^{3-}$.
(d) o porcentual em peso/volume de $K_3Fe(CN)_6$.
(e) o número de milimols de K^+ em 50,0 mL dessa solução.
(f) ppm de $Fe(CN)_6^{3-}$.
(g) pK para a solução.
(h) $pFe(CN)_6$ para a solução.

***4-23.** Uma solução de $Fe(NO_3)_3$ (241,86 g/mol) a 6,42% (p/p) tem uma densidade de 1,059 g/mL. Calcule
(a) a concentração molar analítica de $Fe(NO_3)_3$ nessa solução.
(b) a concentração molar de NO_3^- nessa solução.
(c) a massa em gramas de $Fe(NO_3)_3$ contida em cada litro dessa solução.

4-24. Uma solução de $NiCl_2$ (129,61 g/mol) a 12,5% (m/m) tem uma densidade de 1,149 g/mL. Calcule
(a) a concentração molar de $NiCl_2$ nessa solução.
(b) a concentração molar de Cl^- nessa solução.
(c) a massa em gramas de $NiCl_2$ contida em cada litro dessa solução.

***4-25.** Descreva a preparação de
(a) 500 mL de etanol (C_2H_5OH, 46,1 g/mol) a 4,75% (m/v).
(b) 500 g de etanol aquoso a 4,75% (m/m).
(c) 500 mL de etanol aquoso a 4,75% (m/m).

4-26. Descreva a preparação de
(a) 2,50 L de glicerol ($C_3H_8O_3$, 92,1 g/mol) aquoso a 21,0% (m/v).
(b) 2,50 kg de glicerol aquoso a 21,0% (m/m).
(c) 2,50 L de glicerol aquoso a 21,0% (v/v).

***4-27.** Descreva a preparação de 750 mL de H_3PO_4 6,00 mol L^{-1} a partir do reagente comercial com 86% (m/m) de H_3PO_4 e uma gravidade específica de 1,71.

4-28. Descreva a preparação de 900 mL de HNO_3 3,00 mol L^{-1} a partir do reagente comercial com 70,5% (m/m) de HNO_3 e uma gravidade específica de 1,42.

***4-29.** Descreva a preparação de
(a) 500 mL de $AgNO_3$ 0,0750 mol L^{-1} a partir do reagente sólido.
(b) 1,00 L de HCl 0,285 mol L^{-1}, a partir de uma solução 6,00 mol L^{-1} do reagente.
(c) 400 mL de uma solução com 0,0810 mol L^{-1} em K^+, a partir do reagente sólido $K_4Fe(CN)_6$.
(d) 600 mL de $BaCl_2$ a 3,00% (m/v) a partir de uma solução de $BaCl_2$ 0,400 mol L^{-1}.
(e) 2,00 L de $HClO_4$ 0,120 mol L^{-1} a partir do reagente comercial [71,0% $HClO_4$ (m/m), gr esp 1,67].
(f) 9,00 L de uma solução com 60,0 ppm de Na^+, a partir do Na_2SO_4 sólido.

4-30. Descreva a preparação de
(a) 5,00 L de $KMnO_4$ 0,0500 mol L^{-1} a partir do reagente sólido.
(b) 4,00 L de $HClO_4$ 0,250 mol L^{-1}, a partir de uma solução 8,00 mol L^{-1} do reagente.
(c) 400 mL de uma solução com 0,0250 mol L^{-1} de I^-, a partir do reagente sólido MgI_2.
(d) 200 mL de $CuSO_4$ a 1,00% (m/v) a partir de uma solução de $CuSO_4$ 0,365 mol L^{-1}.
(e) 1,50 L de NaOH 0,215 mol L^{-1} a partir do reagente comercial [50% NaOH (m/m), gr esp 1,525].
(f) 1,50 L de uma solução com 12,0 ppm de K^+, a partir do $K_4Fe(CN)_6$ sólido.

***4-31.** Que massa de $La(IO_3)_3$ (663,6 g/mol) sólido é formada quando 50,0 mL de La^{3+} 0,250 mol L^{-1} são misturados com 75,0 mL de IO_3^- 0,302 mol L^{-1}?

4-32. Que massa de $PbCl_2$ (278,10 g/mol) sólido é formada quando 200 mL de Pb^{2+} 0,125 mol L^{-1} são misturados com 400 mL de Cl^- 0,175 mol L^{-1}?

***4-33.** Exatamente 0,2220 g de Na_2CO_3 puro foram dissolvidos em 100,0 mL de HCl 0,0731 mol L^{-1}.
(a) Que massa em gramas de CO_2 foi liberada?
(b) Qual é a concentração molar do reagente presente em excesso (HCl ou Na_2CO_3)?

4-34. Exatamente 25,0 mL de uma solução de Na_3PO_4 0,3757 mol L^{-1} foram misturados com 100,0 mL de $HgNO_3$ 0,5151 mol L^{-1}.
(a) Que massa de Hg_3PO_4 sólido foi formada?
(b) Qual é a concentração molar da espécie que não reagiu (Na_3PO_4 ou $HgNO_3$) após a reação ter sido completada?

***4-35.** Exatamente 75,00 mL de uma solução de Na_2SO_3 0,3132 mol L^{-1} foram tratados com 150,0 mL de $HClO_4$ 0,4025 mol L^{-1} e fervidos para remover o SO_2 formado.
(a) Qual foi a massa em gramas de SO_2 que foi liberada?
(b) Qual a concentração da espécie que não reagiu (Na_2SO_3 ou $HClO_4$) após a reação ter sido completada?

4-36. Qual a massa de $MgNH_4PO_4$ que precipitou quando 200,0 mL de uma solução de $MgCl_2$ a 1,000% (m/v) foi tratada com 40,0 mL de Na_3PO_4 0,1753 mol L^{-1} e um excesso de NH_4^+? Qual era a concentração molar do excesso de reagente (Na_3PO_4 ou $MgCl_2$) após a reação ter sido completada?

***4-37.** Que volume de $AgNO_3$ 0,01000 mol L^{-1} seria necessário para precipitar todo o I^- presente em 200,0 mL de uma solução que continha 24,32 ppmil de KI?

4-38. Exatamente 750,0 mL de uma solução que continha 480,4 ppm de $Ba(NO_3)_2$ foram misturados com 200,0 mL de uma solução que era 0,03090 mol L^{-1} em $Al_2(SO_4)_3$.

(a) Que massa de $BaSO_4$ sólido foi formada?

(b) Qual era a concentração molar da espécie que não reagiu [$Al_2(SO_4)_3$ ou $Ba(NO_3)_2$]?

4-39. **Exercício Desafiador.** De acordo com Kenny et al.,[3] o número de Avogadro N_A pode ser calculado com base na seguinte equação, usando medidas realizadas em uma esfera fabricada a partir de um monocristal ultrapuro de silício.

$$N_A = \frac{n\mathcal{M}_{Si}(4/3)\pi r^3}{ma^3}$$

em que

N_A = número de Avogadro
n = número de átomos por célula unitária no retículo cristalino do silício
$\mathcal{M}_{Si}$ = massa molar do silício
r = raio da esfera do silício
m = massa da esfera
a = parâmetro do retículo cristalino = $d(220)\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}$

(a) Derive a equação para o número de Avogadro.

(b) A partir dos dados coletados por Kenny et al., descritos na tabela a seguir, calcule a densidade do silício e sua incerteza. Você pode querer adiar o cálculo da incerteza até que tenha estudado o Capítulo 6.

Variável	Valor	Incerteza
Raio da esfera, m	0,046817226	0,0000000015
Massa da esfera, kg	1,001132893	0,000000075
Massa molar, kg	0,028085521	0,000000004
Distância do retículo $d(220)$, m	$192015{,}585 \times 10^{-15}$	$0{,}010 \times 10^{-15}$
Átomos/célula unitária	7,99999992	0,00000001

(c) Calcule o número de Avogadro e sua incerteza.

(d) Qual das variáveis na tabela tem influência mais significativa no valor que você calculou? Por quê?

(e) Que métodos experimentais foram utilizados para fazer as medidas mostradas na tabela?

(f) Comente sobre as variáveis experimentais que podem contribuir para a incerteza em cada medida.

(g) Sugira maneiras por meio das quais a determinação do número de Avogadro poderia ser aprimorada.

(h) Procure os valores aceitos e suas incertezas (1998 ou anterior) para o número de Avogadro no *site* do NIST em constantes físicas fundamentais e compare com seus valores calculados. Qual é o erro em seu valor, para o número de Avogadro? Utilize o *Google* para localizar o *site* do NIST.

(i) Que inovações tecnológicas ocorridas nas últimas décadas têm levado à disponibilidade corriqueira de silício na forma ultrapura?

[3] M. J. Kenny, et al., *IEEE Trans. Instrument. Meas.*, 2001, n. 50, p. 587.

CAPÍTULO 5

Erros em Análises Químicas

Algumas vezes os erros podem ser catastróficos, como o famoso acidente de trem ocorrido na estação de Montparnasse, em Paris. Um trem vindo de Granville, França, em 22 de outubro de 1895, atingiu a plataforma e as paredes da estação por causa de uma falha nos freios. A locomotiva caiu 30 pés, na rua abaixo, matando uma mulher. Felizmente, ninguém no trem ficou seriamente ferido, embora os passageiros tenham sido bastante sacudidos.

Raramente os erros cometidos em uma análise química são tão drásticos, mas podem ter efeitos igualmente sérios, conforme será mostrado neste capítulo. Entre outras aplicações, os resultados analíticos são normalmente utilizados no diagnóstico de doenças, na avaliação de resíduos e poluentes perigosos, na solução de grandes crimes e no controle de qualidade de produtos industrializados. Os erros nesses resultados podem ter conseqüências pessoais e sociais sérias. Este capítulo descreve os vários tipos de erros encontrados nas análises químicas e os métodos que podemos utilizar para detectá-los.

As medidas invariavelmente envolvem erros e incertezas. Apenas alguns deles ocorrem devido a equívocos cometidos pelo analista. Mais comumente, os **erros** são causados por padronizações ou calibrações malfeitas ou variações aleatórias e incertezas nos resultados. Calibrações freqüentes, padronizações e análises de amostras conhecidas podem ser usadas, algumas vezes, para minimizar todos esses fatores, exceto os erros e as incertezas aleatórios. No limite, entretanto, os erros envolvidos nas medidas são uma parte inerente do mundo quantitativo em que vivemos. Por conta disso, é impossível realizar uma análise química que seja totalmente livre de erros ou incertezas. Apenas podemos desejar minimizar os erros e estimar sua grandeza com uma exatidão aceitável.[1] Neste capítulo e nos dois seguintes, exploramos a natureza dos erros experimentais e seus efeitos sobre os resultados das análises químicas.

O termo **erro** tem dois significados ligeiramente diferentes. Em primeiro lugar, os erros referem-se às diferenças existentes entre um valor medido e o valor "verdadeiro" ou "conhecido". Em segundo, o erro geralmente denota a incerteza estimada, associada a uma medida ou a um experimento.

O efeito de erros em dados analíticos é descrito na Figura 5-1, que apresenta resultados para as determinações quantitativas de ferro. Seis porções iguais de uma solução aquosa contendo uma concentração "conhecida"[2] de 20,00 ppm de ferro(III) foram analisadas exatamente da mesma forma. Observe que os resultados variaram entre um valor mínimo de 19,4 ppm e um máximo de 20,3 ppm de ferro. O valor médio, ou a **média**, $\bar{x}$, dos dados é 19,78 ppm, que arredondamos para 19,8 ppm (ver Seção 6D-1

[1] Infelizmente, muitas pessoas não entendem essas verdades. Por exemplo, quando perguntado por um advogado de defesa em um conhecido caso de homicídio qual a margem de erro em um teste sangüíneo, o assistente do promotor público respondeu que os seus laboratórios de análise não tinham os porcentuais de erros porque "eles não tinham cometido nenhum erro" (*San Francisco Chronicle*, 29 jun. 1994, p. 4).

[2] Embora as concentrações verdadeiras nunca possam ser exatamente "conhecidas", em muitas situações temos bastante certeza do valor, como, por exemplo, quando este se refere a um padrão de referência de elevada qualidade.

O símbolo **ppm** representa partes por milhão, isto é, 20,00 partes de ferro(III) em um milhão de partes da solução.

► As incertezas nas medidas fazem os resultados de réplicas variarem.

para arredondamento de números e a convenção de algarismos significativos).

Toda medida é influenciada por muitas incertezas, que se combinam para produzir uma dispersão dos resultados, como exposto na Figura 5-1. Uma vez que as incertezas nas medidas nunca podem ser completamente eliminadas, os dados de medidas podem nos fornecer apenas uma estimativa do valor "verdadeiro". Contudo, a magnitude provável do erro envolvido em uma medida pode ser freqüentemente avaliada. Assim, é possível definir os limites entre os quais o valor verdadeiro de uma grandeza mensurável está inserido, com um dado nível de probabilidade.

Embora nem sempre seja fácil estimar a confiabilidade de dados experimentais, é importante fazê-lo sempre que coletamos resultados no laboratório, porque os dados com qualidade desconhecida são inúteis. Por outro lado, os resultados que não se mostram especialmente exatos podem ser interessantes se os limites das incertezas forem conhecidos.

Infelizmente, não há um método simples e amplamente aplicável para a determinação da confiabilidade dos dados com certeza absoluta. Geralmente, a estimativa da qualidade de resultados experimentais requer tanto esforço quanto a própria coleta dos dados. A confiabilidade pode ser avaliada de várias maneiras. Experimentos planejados para revelar a presença de erros podem ser realizados. Padrões de composição conhecida podem ser analisados e os resultados podem ser comparados com as composições conhecidas. Alguns minutos na biblioteca, dedicados à consulta da literatura química, podem ser benéficos. A calibração de equipamentos normalmente aumenta a qualidade dos dados. Finalmente, testes estatísticos podem ser aplicados aos dados. Como nenhuma dessas opções é perfeita, em última instância precisamos fazer julgamentos acerca da provável exatidão de nossos resultados. Esses julgamentos tendem a tornar-se mais críticos e menos otimistas com a experiência. A garantia de qualidade de métodos analíticos e as maneiras de validar e relatar resultados são discutidas posteriormente na Seção 8D-3.

Uma das primeiras questões a serem respondidas, antes do início de uma análise, é "Qual o maior erro que posso tolerar neste resultado?". A resposta para esta pergunta geralmente determina o método escolhido e o tempo requerido para completar a análise. Por exemplo, os experimentos para determinar se a concentração de mercúrio em uma amostra de água de rio excede a um certo valor podem ser feitos freqüentemente de forma mais rápida que aqueles para determinar a sua concentração específica exatamente. Aumentar a exatidão de uma determinação por um fator de dez vezes pode tomar horas, dias ou até mesmo semanas de trabalho árduo. Ninguém pode se dar ao luxo de perder tempo gerando dados mais confiáveis que o necessário para o trabalho que se quer realizar.

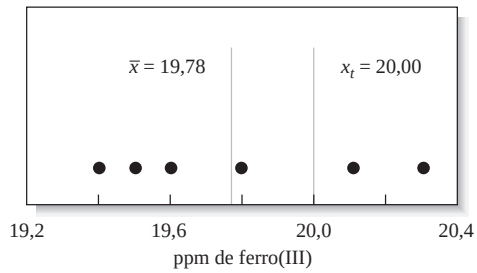


Figura 5-1 Resultados de seis réplicas de determinações de ferro em amostras aquosas de uma solução padrão contendo 20,00 ppm de ferro(III).

5A ALGUNS TERMOS IMPORTANTES

Réplicas são amostras com aproximadamente o mesmo tamanho das que são submetidas a análises *exatamente* da mesma forma.

Uma vez que uma única análise não fornece informações sobre a variabilidade dos resultados, geralmente os químicos utilizam entre duas e cinco porções (**réplicas**) de uma amostra para realizar um procedimento analítico completo. Os resultados individuais obtidos para um conjunto de medidas raramente são iguais (ver Figura 5-1), assim sendo, normalmente consideramos que o "melhor" resultado é o valor central

do conjunto. Justificamos o esforço extra requerido para analisar várias amostras de duas formas. Em primeiro lugar, o valor central de um conjunto deveria ser mais confiável que quaisquer dos resultados individuais. Normalmente, a média ou a mediana é usada como valor central do conjunto de réplicas de medidas. Em segundo, uma análise da variabilidade dos dados nos permite estimar as incertezas associadas ao resultado central.

5A-1 A Média e a Mediana

A medida mais amplamente usada como valor central é a **média**, $\bar{x}$. A média, também chamada **média aritmética**, ou simplesmente a **média**, é obtida pela divisão da soma das réplicas de medidas pelo número de medidas do conjunto:

A **média** de dois ou mais resultados é o valor médio obtido a partir deles.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \qquad (5\text{-}1)$$

◀ O símbolo Σx_i significa a soma de todos os valores x_i para as réplicas.

em que x_i representa os valores individuais de x que perfazem o conjunto de N réplicas de medidas.

A **mediana** é o resultado central quando as réplicas de dados são organizadas de acordo com uma seqüência crescente ou decrescente de valores. Existe um número igual de valores que são maiores e menores que a mediana. Para um número ímpar de resultados, a mediana pode ser avaliada diretamente. Para um número par de resultados, a média do par central é usada (ver Exemplo 5-1).

A **mediana** é o valor central em um conjunto de dados que tenham sido organizados em ordem de magnitude. A mediana é usada de forma vantajosa quando um conjunto de dados contém um valor crítico, um resultado que difere significativamente dos outros do conjunto. Um valor crítico pode ter um efeito significativo na média do conjunto, mas não tem efeito sobre a mediana.

Em casos ideais, a média e a mediana são idênticas, mas quando o número de medidas do conjunto é pequeno, normalmente seus valores diferem, como mostrado no Exemplo 5-1.

EXEMPLO 5-1

Calcule a média e a mediana para os dados mostrados na Figura 5-1.

$$\text{média} = \bar{x} = \frac{19{,}4 + 19{,}5 + 19{,}6 + 19{,}8 + 20{,}1 + 20{,}3}{6}$$
$$= 19{,}78 \approx 19{,}8 \text{ ppm de Fe}$$

Como o conjunto contém um número par de medidas, a mediana é a média do par central:

$$\text{mediana} = \frac{19{,}6 + 19{,}8}{2} = 19{,}7 \text{ ppm de Fe}$$

5A-2 Precisão

A **precisão** descreve a reprodutibilidade das medidas – em outras palavras, a proximidade entre os resultados que foram obtidos *exatamente da mesma forma*. Geralmente, a precisão de uma medida é prontamente determinada simplesmente pela repetição da medida em réplicas da amostra.

A **precisão** é a proximidade dos resultados em relação aos demais, obtidos exatamente da mesma forma.

Três termos são amplamente empregados para descrever a precisão de um conjunto de dados de réplicas: **desvio-padrão**, **variância** e o **coeficiente de variação**. Os três são uma função de quanto um resultado individual x_i difere da média, o que é denominado **desvio em relação à média**, d_i.

► Observe que os desvios em relação à média são calculados desconsiderando-se o sinal.

$$d_i = |x_i - \bar{x}| \tag{5-2}$$

A relação entre o desvio da média e os três termos relacionados à precisão é apresentada na Seção 6B.

5A-3 Exatidão

A **exatidão** é a proximidade de um valor medido em relação ao valor verdadeiro ou aceito.

► O termo "absoluto" tem um significado diferente aqui do que em matemática. Um valor absoluto em matemática significa a magnitude de um número *ignorando-se o seu sinal*. Da maneira que o utilizamos, o erro absoluto é a diferença entre um *resultado experimental e um valor aceito, incluindo-se o seu sinal*.

O **erro absoluto** de uma medida é a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro. O sinal do erro absoluto lhe diz se o valor em questão é mais alto ou mais baixo. Se o resultado da medida for menor, o sinal é negativo; se for maior, o sinal é positivo.

A **exatidão** indica a proximidade da medida do valor verdadeiro, ou aceito, e é expressa pelo *erro*. A Figura 5-2 ilustra as diferenças entre exatidão e precisão. Observe que a exatidão mede a concordância entre um resultado e o valor aceito. A *precisão*, por outro lado, descreve a concordância entre os vários resultados obtidos da mesma forma. Podemos determinar a precisão medindo as réplicas da amostra. A exatidão é com freqüência mais difícil de ser determinada porque o valor verdadeiro é geralmente desconhecido. Então, um valor aceito precisa ser utilizado em seu lugar. A exatidão é expressa em termos do erro absoluto ou erro relativo.

Erro Absoluto

O **erro absoluto** E, na medida de uma quantidade x, é dado pela equação

$$E = x_i - x_v \tag{5-3}$$

em que x_v é o valor verdadeiro, ou aceito, da quantidade. Se retornarmos aos dados mostrados na Figura 5-1, o erro absoluto do resultado imediatamente à esquerda do valor verdadeiro de 20,00 ppm é de $-0{,}2$ ppm de Fe; o resultado 20,10 ppm apresenta um erro de $+0{,}1$ ppm de Fe.

Observe que mantemos o sinal quando expressamos o erro absoluto. O sinal negativo, no primeiro caso, mostra que o resultado experimental é menor que o valor aceito, enquanto o sinal positivo, no segundo caso, indica que o resultado experimental é maior que o valor aceito.

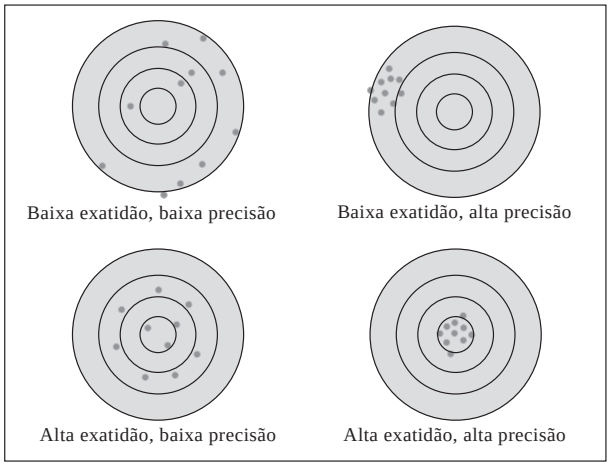


Figura 5-2 Ilustração da exatidão e precisão utilizando a distribuição de dardos como modelo. Observe que temos resultados muito precisos (superior à direita) com uma média que não é exata e uma média exata (inferior à esquerda) com dados que são imprecisos.

Erro Relativo

Em geral, o **erro relativo** E_r é uma quantidade mais útil que o erro absoluto. O erro relativo porcentual é dado pela expressão

$$E_r = \frac{x_i - x_v}{x_v} \times 100\% \qquad (5\text{-}4)$$

◄ O **erro relativo** de uma medida é o erro absoluto dividido pelo valor verdadeiro. Erros relativos podem ser expressos em termos porcentuais, partes por mil ou partes por milhão, dependendo da magnitude do resultado.

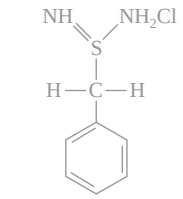
O erro relativo também é expresso em partes por mil (ppmil). Por exemplo, o erro relativo para a média dos dados da Figura 5-1 é

$$E_r = \frac{19{,}8 - 20{,}0}{20{,}0} \times 100\% = -1\%, \text{ ou } -10 \text{ ppmil}$$

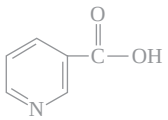
5A-4 Tipos de Erros em Dados Experimentais

A precisão de uma medida é prontamente determinada pela comparação dos dados de réplicas cuidadosas de experimentos. Infelizmente, uma estimativa da exatidão não é tão fácil de ser obtida. Para determinar a exatidão, temos de conhecer o valor verdadeiro, que geralmente é o que se busca em uma análise.

Os resultados podem ser precisos sem ser exatos e exatos sem ser precisos. O perigo de considerar que resultados precisos também são exatos é ilustrado na Figura 5-3, que resume os resultados obtidos na determinação de nitrogênio em dois compostos puros. Os pontos mostram os erros absolutos de réplicas de resultados obtidos por quatro analistas. Observe que o analista 1 obteve precisão e exatidão relativamente elevadas. O analista 2 teve uma precisão baixa, mas uma exatidão boa. Os resultados do analista 3 são surpreendentemente comuns. A precisão é excelente, mas existe um erro significativo na média numérica dos dados. Ambas, a precisão e a exatidão, são baixas nos resultados do analista 4.



Cloreto de benzil-isotiouréia



Ácido nicotínico

Pequenas quantidades de uma vitamina, o ácido nicotínico, comumente chamada *niacina*, ocorrem em todas as células vivas, sendo essenciais na nutrição de mamíferos. A vitamina é usada na prevenção e tratamento da pelagra.

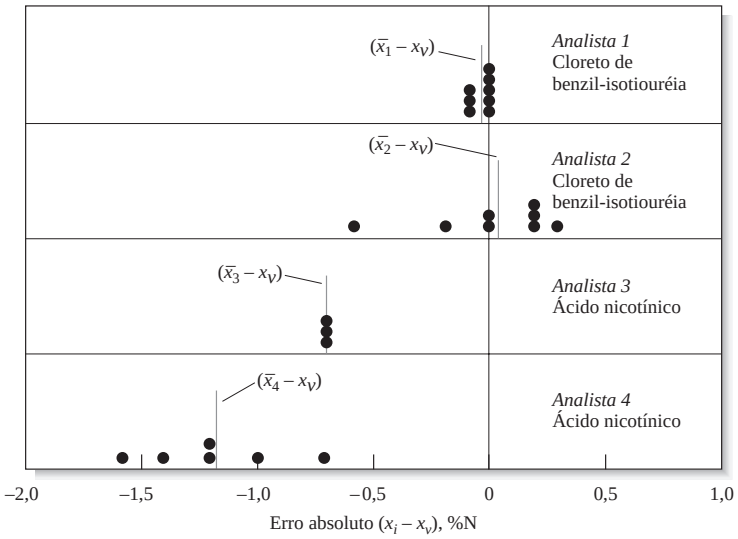


Figura 5-3 Erro absoluto na determinação de nitrogênio por micro-Kjeldahl. Cada ponto representa o erro associado a uma única determinação. Cada linha vertical rotulada ($x_i - x_v$) representa o desvio médio absoluto do conjunto de dados, do valor verdadeiro. (Dados de C. O. Willits; e C. L. Ogg, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1949, n. 32, 561. Com permissão.)

Os **erros aleatórios**, ou **indeterminados**, afetam a precisão dos resultados.

As Figuras 5-1 e 5-3 sugerem que as análises químicas são afetadas por pelo menos dois tipos de erros. Um tipo, chamado **erro aleatório** (ou **indeterminado**), faz que os dados se distribuam de forma mais ou menos simétrica em torno do valor médio. Veja novamente a Figura 5-3 e observe que a dispersão dos dados, e conseqüentemente o erro aleatório, para os analistas 1 e 3 são significativamente inferiores, quando comparados com os dos analistas 2 e 4. Em geral, o erro aleatório de uma medida é refletido por sua precisão. Os erros aleatórios são discutidos em detalhes no Capítulo 6.

Os **erros sistemáticos**, ou **determinados**, afetam a exatidão dos resultados.

Um segundo tipo de erro, denominado **erro sistemático** (ou **determinado**), faz que a média de um conjunto de dados seja diferente do valor aceito. Por exemplo, a média dos resultados mostrados na Figura 5-1 tem um erro sistemático de cerca de –0,2 ppm de Fe. Os resultados dos analistas 1 e 2, na Figura 5-3, têm erros sistemáticos pequenos, mas os dados dos analistas 3 e 4 revelam erros sistemáticos de cerca de –0,7% e –1,2% para o nitrogênio. Geralmente, os erros sistemáticos presentes em uma série de réplicas de medidas fazem que os resultados sejam muito baixos ou muito altos. Um exemplo de um erro sistemático é a perda despercebida do analito durante o aquecimento de uma amostra.

Um valor **anômalo** é um resultado ocasional que ocorre em uma série de réplicas de medidas, que difere significativamente do restante dos resultados.

Um terceiro tipo de erro sistemático é o **erro grosseiro**. Os erros grosseiros diferem dos erros indeterminado e deteminado. Ocorrem, normalmente, apenas de forma ocasional, são freqüentemente grandes e podem causar resultados tanto altos quanto baixos. Esses erros são, com freqüência, resultado de erros humanos. Por exemplo, se uma parte de um precipitado for perdida antes da pesagem, os resultados analíticos serão mais baixos. Tocar um pesa-filtro com os dedos quando sua massa vazia já foi determinada fará a leitura da massa de um sólido pesado no frasco contaminado ser mais alta. Os erros grosseiros levam à ocorrência de valores **anômalos**, resultados que diferem marcadamente de todos os outros dados de um conjunto de réplicas de medidas. Não há evidência da ocorrência de erros grosseiros nas Figuras 5-1 e 5-3. Se um dos resultados exibidos na Figura 5-1 fosse, por exemplo, de 21,2 ppm de Fe, esse poderia ser um valor anômalo.

Vários testes estatísticos podem ser realizados para determinar se um resultado é anômalo (ver Seção 7D).

5B ERROS SISTEMÁTICOS

Os erros sistemáticos têm um valor definido e uma causa identificável e são da mesma ordem de grandeza para réplicas de medidas realizadas de maneira semelhante. Esses erros levam à ocorrência de um viés em um conjunto de resultados. Observe que o viés afeta todos os dados de um conjunto na mesma direção e que ele apresenta um sinal positivo ou negativo.

5B-1 Fontes de Erros Sistemáticos

O **viés** representa o erro sistemático associado a uma análise. Tem um sinal negativo se o resultado for mais baixo e um sinal positivo no caso oposto.

Existem três tipos de erros sistemáticos: (1) **Erros instrumentais** – causados pelo comportamento não ideal de um instrumento, por calibrações falhas ou pelo uso de condições inadequadas. (2) **Erros de método** – surgem do comportamento químico ou físico não ideal de sistemas analíticos. (3) **Erros pessoais** – resultam da falta de cuidado, falta de atenção ou limitações pessoais do analista.

Erros Instrumentais

Todos os dispositivos de medida são fontes potenciais de erros instrumentais sistemáticos. Por exemplo, pipetas, buretas e frascos volumétricos podem conter ou dispensar quantidades levemente diferentes

daquelas indicadas em suas graduações. Essas dificuldades têm origem na utilização de recipientes volumétricos de vidro em temperaturas diferentes daquelas nas quais foram calibrados, devido a deformações nas paredes dos recipientes, decorrentes do aquecimento durante a secagem, em decorrência de erros ocorridos na calibração original ou ainda por causa da presença de contaminantes na superfície interna dos frascos. A calibração elimina a maioria dos erros dessa natureza.

Os instrumentos eletrônicos estão sujeitos a erros instrumentais sistemáticos. Esses erros podem ter inúmeras origens. Por exemplo, os erros podem surgir devido ao decréscimo da voltagem de uma bateria, em decorrência do seu tempo de uso. Os erros também podem ocorrer se os instrumentos não forem calibrados freqüentemente, ou se forem calibrados incorretamente. O analista também pode utilizar um instrumento sob condições nas quais os erros sejam maiores. Por exemplo, um pH metro usado em um meio fortemente ácido tende a apresentar um erro ácido, como será discutido no Capítulo 20. As variações de temperatura provocam alterações em inúmeros componentes eletrônicos, o que pode levar à ocorrência de modificações nas respostas e a erros. Alguns instrumentos são suscetíveis ao ruído induzido por fontes de corrente alternada (ca), e esse ruído pode influenciar a precisão e a exatidão. Em muitos casos, erros desse tipo são detectáveis e corrigíveis.

Erros de Método

O comportamento químico ou físico não ideal de reagentes e de reações nos quais uma análise está baseada, muitas vezes, introduz erros de método sistemáticos. Essas fontes de não idealidade incluem a lentidão de algumas reações, a incompletude de outras, a instabilidade de algumas espécies, a falta de especificidade da maioria dos reagentes e a possível ocorrência de reações laterais que interferem no processo de medida. Por exemplo, um erro de método comum na análise volumétrica resulta do pequeno excesso de reagente necessário para provocar a mudança de cor do indicador que acusa o final da reação. A exatidão dessa análise é então limitada pelo próprio fenômeno que torna a titulação possível.

Outro exemplo de erro de método é ilustrado na Figura 5-3, na qual os resultados dos analistas 3 e 4 mostram um viés negativo, que pode ser conseqüência da natureza química da amostra, o ácido nicotínico. O método analítico empregado envolve a decomposição de amostras orgânicas em ácido sulfúrico concentrado a quente, que converte o nitrogênio presente na amostra em sulfato de amônio. Um catalisador, como o óxido de mercúrio ou um sal de selênio ou cobre, é muitas vezes adicionado para apressar a decomposição. A quantidade de amônia existente no sulfato de amônio é então determinada na etapa de medida. Os experimentos têm mostrado que os compostos contendo o anel piridina, como o ácido nicotínico (ver a estrutura na página 87), são decompostos de forma incompleta pelo ácido sulfúrico. Com os compostos desse tipo, o sulfato de potássio é utilizado para aumentar a temperatura de ebulição. As amostras contendo ligações N–O ou N–N precisam ser pré-tratadas ou submetidas a condições redutoras.[3] Sem essas precauções, são obtidos resultados mais baixos. É muito provável que os erros negativos ($\bar{x}_3 - x_v$) e ($\bar{x}_4 - x_v$), apontados na Figura 5-3, sejam erros sistemáticos, que podem ter sido causados pela decomposição incompleta das amostras.

◄ Dos três tipos de erros sistemáticos encontrados em uma análise química, os erros de método são geralmente os mais difíceis de se identificar e corrigir.

Os erros inerentes a um método são, freqüentemente, difíceis de ser detectados e, conseqüentemente, são os mais sérios entre os três tipos de erros sistemáticos.

Erros Pessoais

Muitas medidas demandam julgamentos pessoais. Os exemplos incluem a estimativa da posição de um ponteiro entre duas divisões de uma escala, a cor de uma solução no ponto final de uma titulação ou o nível de um líquido em relação à escala graduada de uma pipeta ou bureta (ver Figura 6-5, página 121). Julgamentos desse tipo são muitas vezes objeto de erros sistemáticos, unidirecionais. Por exemplo, uma pessoa pode estimar a posição de um ponteiro de maneira consistentemente mais alta, outra pode ser ligeiramente lenta no disparo de um cronômetro e uma terceira pode ser menos sensível a mudanças de cor.

[3] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 17, p. 17.4. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

► O daltonismo é um bom exemplo de uma limitação que pode causar um erro pessoal em uma análise volumétrica. Um famoso químico analítico daltônico convocava sua esposa para ir ao laboratório para ajudá-lo a detectar mudanças de cor no ponto final de titulações.

► Mostradores digitais e de computadores de pHmetros, balanças de laboratório e outros instrumentos eletrônicos eliminam o viés numérico, uma vez que não há julgamento envolvido na tomada de uma leitura. Entretanto, muitos deles produzem resultados com mais algarismos significativos que o necessário. O arredondamento de algarismos não significativos também pode ser uma causa de vieses (ver Seção 6D-1).

► Para preservar a integridade de dados coletados, as pessoas que realizam as medidas precisam tomar cuidado constantemente com as tendências ou vieses de origem pessoal.

Um analista que é insensível a mudanças de cor tende a usar excesso de reagente em uma análise volumétrica. Os procedimentos analíticos sempre devem ser ajustados para que qualquer limitação física conhecida do analista não provoque erros pequenos e irrelevantes.

Uma fonte universal de erros pessoais é o *prejulgamento*, ou tendência. A maior parte de nós, não importa quão honestos sejamos, tem a tendência de estimar leituras de escalas na direção da melhoria da precisão em um conjunto de resultados. Alternativamente, podemos ter uma noção preconcebida do valor verdadeiro de uma medida. De forma inconsciente, fazemos que os resultados se mantenham próximos a esse valor. O viés numérico é outra fonte de erros pessoais que varia consideravelmente de pessoa para pessoa. O viés numérico mais freqüente encontrado na estimativa da posição de um ponteiro em uma escala é a preferência pelos números 0 e 5. Também é comum o prejulgamento favorecendo números pequenos em relação aos maiores e os números pares, em relação aos ímpares.

5B-2 O Efeito de Erros Sistemáticos em Resultados Analíticos

Os erros sistemáticos podem ser tanto **constantes** como **proporcionais**. A magnitude de um erro constante permanece essencialmente a mesma quando a grandeza da quantidade medida varia. Nos erros constantes, o erro absoluto permanece constante em relação ao tamanho da amostra, mas o erro relativo varia com o aumento ou diminuição do tamanho da amostra. Os erros proporcionais aumentam ou diminuem de acordo com o tamanho da amostra tomada para a análise. Nos erros proporcionais, o erro absoluto varia com a dimensão da amostra, mas o erro relativo permanece constante independentemente da variação do tamanho da amostra.

Erros Constantes

O efeito de um erro constante torna-se mais crítico à medida que a grandeza da quantidade medida diminui. O efeito de perdas pela solubilidade nos resultados de uma análise gravimétrica, mostrados no Exemplo 5-2, ilustra esse comportamento.

EXEMPLO 5-2

Suponha que 0,50 mg de um precipitado seja perdido como resultado de ele ter sido lavado com 200 mL do líquido de lavagem. Se o precipitado pesa 500 mg, o erro relativo devido à perda pela solubilidade é de $-(0{,}50/500) \times 100\% = -0{,}1\%$. A perda da mesma quantidade de um precipitado pesando 50 mg resulta em um erro relativo de $-1{,}0\%$.

Os **erros constantes** são independentes do tamanho da amostra que está sendo analisada. Os **erros proporcionais** diminuem ou aumentam na mesma proporção do tamanho da amostra.

O excesso de reagente requerido para provocar a mudança de cor durante uma titulação é outro exemplo de erro constante. Esse volume, geralmente pequeno, permanece o mesmo a despeito do volume total de reagente necessário para a titulação. De novo, o erro relativo dessa fonte torna-se mais crítico à medida que o volume necessário para titulação diminui. Uma maneira de reduzir o efeito do erro constante é aumentar o tamanho da amostra até que o erro se torne aceitável.

Erros Proporcionais

Uma causa comum de erros proporcionais é a presença de interferentes ou contaminantes na amostra. Por exemplo, um método amplamente utilizado na determinação de cobre baseia-se na reação do cobre(II) com iodeto de potássio, para formar iodo (ver as Seções 20B-2, 37H-3 e 37H-4)[4]. A quantidade de iodo é então medida, sendo proporcional à quantidade de cobre. O ferro(III), se estiver presente, também libera iodo do iodeto de potássio. A menos que sejam tomadas as medidas que previnam essa interferência, os resultados mais altos para a porcentagem de cobre serão observados, uma vez que o iodo será produzido devido à presença de cobre(II) e ferro(III) na amostra. A dimensão desse erro é determinada pela fração da contaminação devido ao ferro, a qual é independente do tamanho da amostra tomada para a análise. Se a quantidade de amostra for duplicada, por exemplo, a quantidade de iodo liberada por ambos, cobre e o contaminante ferro, também será duplicada. Assim, o valor da porcentagem de cobre obtida é independente da dimensão da amostra.

5B-3 Detecção de Erros Sistemáticos Instrumentais e Pessoais

Alguns erros sistemáticos instrumentais podem ser determinados e corrigidos pela calibração. A calibração periódica de equipamentos é sempre desejável devido à variação, com o tempo, da resposta da maioria dos instrumentos, resultante do desgaste, da corrosão ou da manutenção inadequada. Muitos erros sistemáticos instrumentais envolvem interferências nas quais as espécies presentes na amostra afetam a resposta do analito. Uma simples calibração não corrige esses efeitos. Em vez disso, os métodos descritos na Seção 8C-3 podem ser usados quando interferências como essas ocorrerem.

A maioria dos erros pessoais pode ser minimizada por meio de cuidado e disciplina. Um bom costume consiste em verificar sistematicamente as leituras de instrumentos, os registros no caderno de laboratório e os cálculos em geral. Os erros devido a limitações do analista podem ser evitados pela escolha cuidadosa do método analítico.

◄ Após registrar uma leitura no caderno de laboratório, muitos cientistas costumam fazer uma segunda leitura e então verificam esta última em relação àquela que foi registrada, para assegurar a correção do registro.

5B-4 Detecção de Erros Sistemáticos de Método

O viés em um método analítico é particularmente difícil de ser detectado. Podemos adotar um ou mais entre os procedimentos a seguir para reconhecer e tentar livrar um método analítico de um erro sistemático.

Análise de Amostras Padrão

A melhor maneira de estimar a tendência de um método analítico é pela análise de **materiais de referência padrão**, ou seja, materiais que contêm um ou mais analitos em níveis de concentração conhecidos. Os materiais de referência padrão são obtidos de várias formas.

Os **Materiais de referência padrão (MRP)** (Standard reference materials — SRMs) são substâncias vendidas pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) e certificados quanto a conter as concentrações especificadas para um ou mais analitos.

Os materiais padrão podem ser preparados por meio de síntese. Aqui, quantidades cuidadosamente medidas dos componentes puros de um material são misturadas de forma que produza uma amostra homogênea cuja composição seja conhecida a partir das quantidades tomadas. A composição global de um material padrão sintético precisa ser muito próxima da composição da amostra que será analisada. Cuidados extremos precisam ser tomados para garantir que a concentração do analito seja exatamente conhecida. Infelizmente, um padrão sintético pode não revelar interferências inesperadas, assim a exatidão da determinação pode não ser conhecida. Além disso, essa estratégia muitas vezes não é prática.

Os materiais de referência padrão podem ser adquiridos a partir de inúmeras fontes governamentais e industriais. Por exemplo, o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia norte-americano, o NIST (antigo Bureau Nacional de Padrões) oferece mais de 1.300 materiais de referência padrão, incluindo rochas e minerais, misturas de gases, vidros, misturas de hidrocarbonetos, poeira urbana, água de chuva e sedimentos

[4] Para acessar as seções 37H e 37H-4, consulte a página do livro no site *http://www.thomsonlearning*, clicando em material **suplementar para estudantes** e, a seguir, em *Chapter 37*.

Cortesia de National Institute of Standards and Technology.

Standard reference materials from NIST.

de rios.[5] As concentrações de um ou mais componentes desses materiais foram determinadas por uma das três maneiras que seguem: (1) pela análise por meio de um método de referência previamente validado; (2) pela análise por dois ou mais métodos de medida independentes e confiáveis; ou (3) pela análise por intermédio de uma rede de laboratórios cooperados, que são tecnicamente competentes, com um conhecimento completo acerca do material a ser testado. Várias outras casas comerciais também oferecem materiais analisados para testes de métodos.[6]

Muitas vezes, a análise de materiais de referência padrão fornece resultados que diferem do valor aceito. Trata-se então de estabelecer se essa diferença ocorre devido a desvios sistemáticos ou erros aleatórios. Na Seção 7B-1 demonstraremos um teste estatístico que pode ajudá-lo a responder esta questão.

Análise Independente

Caso as amostras padrão não estejam disponíveis, um segundo método analítico, independente e confiável, pode ser usado em paralelo ao método que está sendo avaliado. O método independente deve diferir o máximo possível daquele que está sendo estudado. Isso minimiza a possibilidade de algum fator comum da amostra ter o mesmo efeito em ambos os métodos. Nesse caso, novamente, um teste estatístico precisa ser utilizado para determinar se qualquer diferença resulta de erros aleatórios associados aos dois métodos, ou devido à tendência do método em estudo (ver Seção 7B-2).

► No uso de MRP muitas vezes é difícil distinguir o desvio sistemático de erros aleatórios comuns.

Determinação do Branco

Uma solução do **branco** contém o solvente e todos os reagentes usados na análise. Quando viável, os brancos também podem conter constituintes adicionados para simular a matriz da amostra.

O termo **matriz** refere-se ao conjunto de todos os constituintes de uma amostra.

Um **branco** contém os reagentes e solventes usados na determinação, mas não o analito. Por vezes, vários dos constituintes da amostra são adicionados para simular o ambiente do analito, freqüentemente denominado **matriz da amostra**. Em uma determinação em branco, todas as etapas da análise são desenvolvidas no material denominado branco. Os resultados são então aplicados na correção das medidas feitas com a amostra. Determinações em branco revelam erros que ocorrem devido a interferentes presentes nos reagentes e frascos usados na análise. Os brancos também são usados para corrigir dados de titulações, em função do volume do reagente necessário para provocar a mudança de cor do indicador.

Variações no Tamanho da Amostra

O Exemplo 5-2, na página 90, demonstra que, com o aumento da grandeza da medida, o efeito de um erro constante diminui. Assim, os erros constantes podem muitas vezes ser detectados pela variação do tamanho da amostra.

EXERCÍCIO COM PLANILHA

CÁLCULO DE UMA MÉDIA

Neste exercício com uma planilha de cálculos, aprendemos a calcular a média de um conjunto de dados. Primeiro, definem-se as fórmulas envolvidas no cálculo da média, e, então, usamos funções embutidas do Excel para realizar a tarefa.

[5] Ver U.S. Department of Commerce, *NIST Standard Reference Materials Catalog*, 1998-99 ed., NIST Special Publication 260-98-99. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1998. Para uma descrição dos programas de materiais de referência do NIST, ver R. A. Alvarez, et al., *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, p. 1226A; ver também *http://www.nist.gov*.

[6] Por exemplo, na área de ciências clínicas e biológicas, ver Sigma Chemical Co., 3050 Spruce St., St. Louis: MO 63103, ou Bio-Rad Laboratories, 1.000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547.

Inserindo os Dados

Iniciamos o Excel com uma planilha em branco. Na célula B1, inserimos a legenda **Dados[↵]**. Agora inserimos na coluna B, sob a legenda, os dados x_i mostrados no Exemplo 5-1. Clique na célula A11 e digite

Total[↵]
N[↵]
Média[↵]

Sua planilha agora deve estar parecida com a que segue.

	A	B	C	D
1		Dados		
2		19,4		
3		19,5		
4		19,6		
5		19,8		
6		20,1		
7		20,3		
8				
9				
10				
11	Total			
12	N			
13	Média			
14				
15				

Encontrando a Média

Clique na célula B11 e digite

=SOMA(B2:B7)[↵]

Esta fórmula calcula a soma dos valores constantes nas células B2 até B7 e mostra o resultado na célula B11. Agora, na célula B12, digite

=CONT.NÚM(B2:B7)[↵]

A função CONT.NÚM conta o número de células que contêm números na faixa B2:B7 e mostra o resultado na célula B12. Uma vez que encontramos a soma dos valores e o número *N* de dados, podemos calcular a média, $\bar{x}$, digitando a seguinte fórmula na célula B13:

=B11/B12[↵]

Neste ponto do exercício, sua planilha deve estar parecida com a seguinte.

	A	B	C	D
1		Dados		
2		19,4		
3		19,5		
4		19,6		
5		19,8		
6		20,1		
7		20,3		
8				
9				
10				
11	Total	118,7		
12	N	6		
13	Média	19,78333		
14				
15				

Na Seção 6D-3 discutiremos como arredondar dados, como a média, para manter apenas os algarismos significativos.

Usando Funções Embutidas do Excel

O Excel tem funções embutidas para calcular muitas das quantidades de interesse. Agora, veremos como usá-las para calcular a média. Clique na célula C13 e digite

=MÉDIA(B2:B7)[↵]

Observe que a média determinada usando a função embutida MÉDIA, é idêntica ao valor expresso na célula B13, é idêntica ao valor determinado pela digitação da fórmula. Antes de prosseguir ou finalizar sua seção no Excel, grave seus dados em um disco como **média.xls**.

Encontrando os Desvios em Relação à Média

Com as definições dadas na Equação 5-2, neste instante podemos usar o Excel para determinar o desvio de cada valor em relação à média, em sua planilha. Clique na célula C2 e digite

=ABS(B2−$B$13)[↵]

Esta fórmula calcula o valor absoluto **ABS( )** da diferença entre o nosso primeiro valor apresentado em B2 e o valor médio em B13. A fórmula é um pouco diferente daquelas que tínhamos utilizado previamente. Digitamos o sinal cifrão, $, antes do B e do 13 na segunda célula de referência. Esse tipo de célula de referência é chamado **referência absoluta**. Isso significa que não importa onde copiemos o conteúdo da célula C2, a célula de referência sempre será a célula B13. O outro tipo de célula de referência que consideramos aqui é a **referência relativa**, exemplificada por B2. A razão para usarmos uma referência relativa para B2 e uma referência absoluta para B13 é que queremos copiar a fórmula da célula C2 nas células C3–C7, e queremos que a média **$B$13** seja subtraída de cada um dos dados sucessivos constantes na coluna B. Agora copiamos a fórmula e damos um clique na célula C2, depois clicamos no autopreenchimento e arrastamos o retângulo até a célula C7. Quando você liberar o botão do mouse, sua planilha deverá estar parecida com esta mostrada abaixo.

	A	B	C	D
1		Dados		
2		19,4	0,383333	
3		19,5	0,283333	
4		19,6	0,183333	
5		19,8	0,016667	
6		20,1	0,316667	
7		20,3	0,516667	
8				
9				
10				
11	Total	118,7		
12	N	6		
13	Média	19,78333	19,78333	
14				
15				

Agora, clique na célula C3 e observe que ela contém a fórmula **=ABS(B3−$B$13)**. Compare esta fórmula com aquela da célula C2 e nas células C4 a C7. A célula de referência absoluta **$B$13** aparece em todas as células. Como você pode ver, cumprimos nossa tarefa de calcular o desvio em relação à média para todos os dados. Agora editaremos a fórmula na célula C13 para encontrar o desvio médio dos dados.

Editando Fórmulas

Para editar a fórmula para calcular o desvio médio dos dados, clique em C13 e então clique na fórmula na barra de fórmulas. Use as teclas de setas, **[←]** e **[→]**, e **[Backspace]** o **[Delete]** para substituir os Bs das fórmulas por Cs, para lermos **=MÉDIA(C2:C7)**. Finalmente, pressione **[↵]** e o desvio médio aparecerá na célula C13. Digite a legenda **Desvio** na célula C1 para que sua planilha se pareça com a seguinte.

	A	B	C	D
1		Dados	Desvio	
2		19,4	0,383333	
3		19,5	0,283333	
4		19,6	0,183333	
5		19,8	0,016667	
6		20,1	0,316667	
7		20,3	0,516667	
8				
9				
10				
11	Total	118,7		
12	N	6		
13	Média	19,78333	0,283333	
14				
15				

Grave o arquivo clicando no ícone salvar na barra de ferramentas, ou no menu Arquivo/Salvar, ou pressionando **[Ctrl+B]**.

Neste exercício, aprendemos a calcular a média, usando ambas a função MÉDIA, embutida no Excel, e a nossa própria fórmula. No Capítulo 6 vamos usar a função DESVPAD e outras funções para completar nossa análise dos dados da determinação gravimétrica de cloreto, que iniciamos no Capítulo 2. Agora você pode fechar o Excel digitando Arquivo/Sair ou prosseguindo para o Capítulo 6 para continuar com os exercícios com planilhas de cálculos.

EXERCÍCIOS NA WEB

Métodos estatísticos são extremamente importantes, não somente em química mas em todos os aspectos da vida. Os jornais, as revistas, a televisão e a rede mundial de computadores (*World Wide Web*) nos bombardeiam com estatísticas freqüentemente confusas e desorientadoras. Vá ao endereço *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item *material suplementar para estudantes*, clique no menu do Capítulo *Resource*, escolha *Web Works* e localize a seção do *Chapter 5*. Ali você irá encontrar uma conexão para um *site* da Web que contém uma apresentação interessante de estatísticas para escritores. Use as conexões para observar as definições de média e mediana. Você irá encontrar alguns bons exemplos que utilizam salários para esclarecer a distinção entre as duas medidas da tendência central, mostra a utilidade de comparar as duas e explicita a importância de utilizar a medida apropriada para um conjunto de dados em particular. Para os nove salários fornecidos, qual é maior, a média ou mediana? Por que elas são tão diferentes neste caso?

QUESTÕES E PROBLEMAS

5-1. Explique a diferença entre
*(a) Erro constante e proporcional.
(b) Erro aleatório e sistemático.
*(c) Média e mediana.
(d) Erro absoluto e relativo.

***5-2.** Sugira algumas fontes de erros aleatórios na medida da largura de uma mesa de 3 m com uma régua de 1 m.

***5-3.** Cite três tipos de erros sistemáticos.

5-4. Descreva pelo menos três erros sistemáticos que podem ocorrer na pesagem de um sólido em uma balança analítica.

***5-5.** Descreva pelo menos três maneiras pelas quais um erro sistemático pode ocorrer durante o uso de uma pipeta para transferir um volume conhecido de um líquido.

5-6. Como os erros sistemáticos de método podem ser eliminados?

***5-7.** Que tipos de erros sistemáticos são detectados por meio da variação do tamanho da amostra?

5-8. Um método de análise gera massas de ouro que são mais baixas por um fator de 0,4 mg. Calcule o erro relativo porcentual provocado por essa incerteza se a massa de ouro na amostra for
*(a) 700 mg.
(b) 450 mg.
*(c) 250 mg.
(d) 40 mg.

5-9. O método descrito no Problema 5-8 deve ser utilizado na análise de minérios que têm cerca de 1,2% em ouro. Que massa mínima deve ter uma amostra se o erro relativo resultante da perda de 0,4 mg não puder exceder
*(a) −0,2%? (b) −0,5%?
*(c) −0,8%? (d) −1,2%?

5-10. A mudança de cor de um indicador químico necessita de um volume adicional de 0,04 mL em uma titulação. Calcule o erro relativo porcentual se o volume total da titulação for
*(a) 50,00 mL. (b) 10,0 mL.
*(c) 25,0 mL. (d) 40,0 mL.

5-11. Uma perda de 0,4 mg de Zn ocorre durante uma análise envolvendo este elemento. Calcule o erro porcentual relativo devido a essa perda se o peso de Zn na amostra for
*(a) 40 mg. (b) 175 mg.
*(c) 400 mg. (d) 600 mg.

5-12. Encontre a média e a mediana para cada um dos conjuntos de dados que seguem. Determine o desvio em relação à média para cada ponto dos conjuntos e encontre o desvio médio para cada conjunto. Use uma planilha eletrônica de cálculo, se desejar.
*(a) 0,0110 0,0104 0,0105
(b) 24,53 24,68 24,77 24,81 24,73
*(c) 188 190 194 187
(d) $4{,}52 \times 10^{-3}$ $4{,}47 \times 10^{-3}$
$4{,}63 \times 10^{-3}$ $4{,}48 \times 10^{-3}$
$4{,}53 \times 10^{-3}$ $4{,}58 \times 10^{-3}$
*(e) 39,83 39,61 39,25 39,68
(f) 850 862 849 869 865

5-13. **Problema desafiador**. Richards e Willard[7] determinaram a massa atômica do lítio e coletaram os seguintes dados.

Experimento	Massa Molar, g/mol
1	6,9391
2	6,9407
3	6,9409
4	6,9399
5	6,9407
6	6,9391
7	6,9406

(a) Encontre a massa atômica média determinada por esses pesquisadores.
(b) Encontre a mediana para a massa atômica.
(c) Considerando que o valor atualmente aceito para a massa atômica do lítio seja o valor verdadeiro, calcule o erro absoluto e o erro relativo percentual do valor determinado por Richards e Willard.
(d) Encontre na literatura química pelo menos três valores para a massa atômica do lítio que tenham sido determinados desde 1910 e ordene-os crono-

[7] T. W. Richards; H. H. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, v. 32, p. 4.

logicamente em uma tabela ou planilha de cálculo juntamente com os valores, a partir de 1817, da tabela contida no artigo de Richards e Willard. Construa um gráfico de massa atômica em função do ano, para ilustrar como a massa atômica do lítio tem mudado ao longo dos dois últimos séculos. Sugira possíveis razões pelas quais o valor mudou abruptamente perto de 1830.

(e) Os experimentos incrivelmente detalhados descritos por Richards e Willard sugerem que é improvável que a massa atômica do lítio varie muito. Discuta esta afirmativa à luz dos seus cálculos no item c.

(f) Que fatores têm levado a alterações na massa atômica desde 1910?

(g) Como você determinaria a exatidão de uma massa atômica?

CAPÍTULO 6

Erros Aleatórios em Análises Químicas

As distribuições probabilísticas a serem discutidas neste capítulo são fundamentais para o uso da estatística no julgamento da confiabilidade de dados e para o teste de várias hipóteses. O quincunce é um dispositivo mecânico que produz uma distribuição normal de probabilidade. A cada dez minutos, 30 mil bolas caem do centro superior da máquina, que tem um conjunto regular de pinos com os quais as bolas colidem aleatoriamente. Cada vez que uma bola bate em um pino, ela tem 50% de chance de cair para a esquerda ou para a direita. Após cada bola passar pelo arranjo de pinos, ela cai em um dos compartimentos verticais da caixa transparente. A altura da coluna de bolas em cada um é proporcional à probabilidade de cada bola cair em um dado compartimento.

Todas as medidas contêm erros aleatórios. Neste capítulo, vamos considerar as fontes de erros aleatórios, a determinação de sua grandeza e seus efeitos nos resultados calculados de uma análise química. Também vamos introduzir a convenção dos algarismos significativos e ilustrar seu uso na expressão de resultados analíticos.

6A A NATUREZA DOS ERROS ALEATÓRIOS

Os erros aleatórios, ou indeterminados, existem em todas as medidas. Jamais podem ser totalmente eliminados e são, muitas vezes, a maior fonte de incertezas em uma determinação. Os erros aleatórios são provocados por muitas variáveis incontroláveis que são parte inevitável de toda análise. A maioria dos fatores contribuintes do erro aleatório não pode ser claramente identificada. Mesmo que possamos identificar as fontes de incertezas, geralmente é impossível medi-las, porque a maioria delas é tão pequena que não podem ser detectadas individualmente. O efeito cumulativo das incertezas individuais, entretanto, faz que as réplicas de medidas flutuem aleatoriamente em torno da média do conjunto de dados. Por exemplo, o espalhamento dos dados das Figuras 5-1 e 5-3 é resultado direto do acúmulo de pequenas incertezas aleatórias. Representamos novamente os dados para nitrogênio Kjeldahl contidos na Figura 5-3 na forma de um gráfico de três dimensões mostrado na Figura 6-1 para melhor visualizar a precisão e a exatidão de cada analista. Observe que o erro aleatório nos resultados dos analistas 2 e 4 é muito maior que aqueles apresentados nos resultados dos analistas 1 e 3. Os resultados do analista 3 indicam uma boa precisão, mas uma baixa exatidão. Os resultados do analista 1 apontam uma excelente precisão e uma boa exatidão.

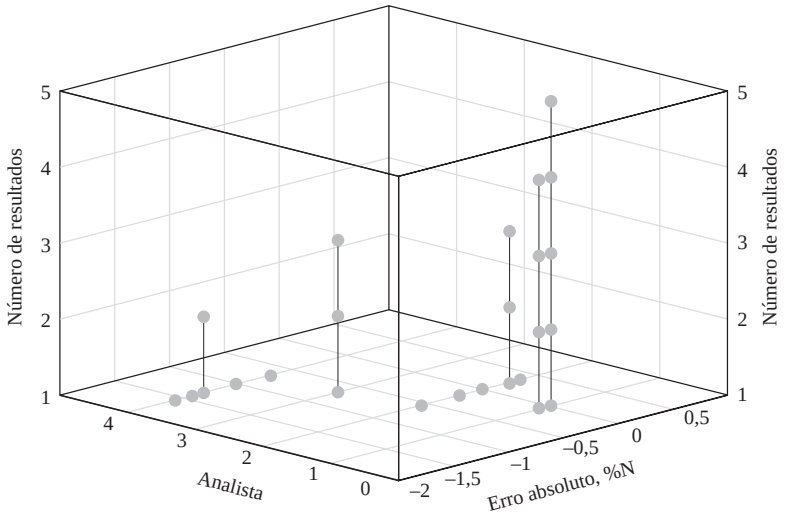


Figura 6-1 Gráfico tridimensional mostrando o erro absoluto na determinação de nitrogênio Kjeldahl por quatro analistas. Observe que os resultados do analista 1 são ambos precisos e exatos. Os resultados do analista 3 são precisos, mas o erro absoluto é grande. Os resultados dos analistas 2 e 4 são ambos imprecisos e inexatos.

6A-1 Fontes de Erros Aleatórios

Podemos ter uma idéia qualitativa de como pequenas incertezas não detectáveis produzem um erro aleatório detectável da seguinte maneira. Imagine uma situação na qual apenas quatro erros aleatórios se combinem para gerar um erro global. Vamos considerar que cada erro tenha uma probabilidade igual de ocorrer e que cada um possa fazer que o resultado final seja alto ou baixo por uma quantidade fixa $\pm U$.

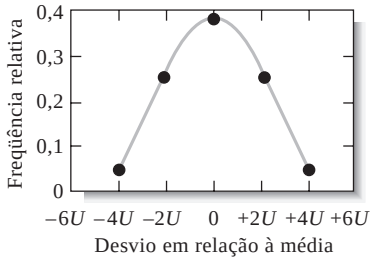
A Tabela 6-1 mostra todas as possíveis maneiras pelas quais os quatro erros podem se combinar para dar os erros indicados em relação ao valor médio. Observe que apenas uma combinação leva a um desvio de $+4\ U$, quatro combinações dão um desvio de $+2\ U$ e seis fornecem um desvio de $0\ U$. Os erros negativos apresentam a mesma relação. Esta razão de 1:4:6:4:1 é a medida da probabilidade de um desvio de cada magnitude. Se fizermos um número suficientemente alto de medidas, podemos esperar uma freqüência de distribuição como aquela apresentada na Figura 6-2a. Observe que o eixo y, no gráfico, é a freqüência relativa da ocorrência das cinco combinações possíveis.

TABELA 6-1

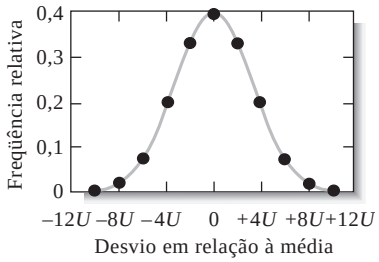
Combinações Possíveis de Quatro Incertezas de Mesma Dimensão

Combinações das Incertezas	Magnitude do Erro Aleatório	Número de Combinações	Freqüência Relativa
$+U_1+U_2+U_3+U_4$	$+4U$	1	1/16 = 0,0625
$-U_1+U_2+U_3+U_4$ $+U_1-U_2+U_3+U_4$ $+U_1+U_2-U_3+U_4$ $+U_1+U_2+U_3-U_4$	$+2U$	4	4/16 = 0,250
$-U_1-U_2+U_3+U_4$ $+U_1+U_2-U_3-U_4$ $+U_1-U_2+U_3-U_4$ $-U_1+U_2-U_3+U_4$ $-U_1+U_2+U_3-U_4$ $+U_1-U_2-U_3+U_4$	0	6	6/16 = 0,375
$+U_1-U_2-U_3-U_4$ $-U_1+U_2-U_3-U_4$ $-U_1-U_2+U_3-U_4$ $-U_1-U_2-U_3+U_4$	$-2U$	4	4/16 = 0,250
$-U_1-U_2-U_3-U_4$	$-4U$	1	1/16 = 0,0625

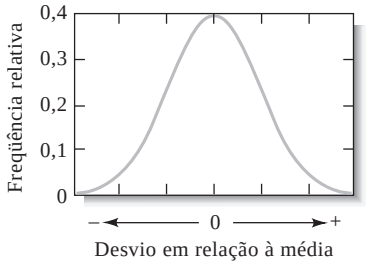
► Em nosso exemplo, todas as incertezas têm a mesma magnitude. Essa restrição não é necessária para derivar a equação para uma curva gaussiana.



(a)



(b)



(c)

Figura 6-2 Freqüência de distribuição para as medidas contendo (a) quatro incertezas aleatórias; (b) dez incertezas aleatórias; (c) um número muito alto de incertezas aleatórias.

A **faixa** de um conjunto de réplicas de medidas é a diferença entre o resultado mais alto e o mais baixo.

A Figura 6-2b exibe a distribuição teórica para dez incertezas com a mesma dimensão. Novamente, vemos que a ocorrência de maior freqüência é de um desvio zero em relação à média. No outro extremo, um desvio máximo de 10 *U* ocorre apenas cerca de uma vez em 500 medidas.

Quando o mesmo procedimento é aplicado a um número muito grande de erros individuais, isso resulta em uma curva com forma de sino como a mostrada na Figura 6-2c. Esse gráfico é chamado **curva gaussiana**, ou **curva normal de erro**.

6A-2 Distribuição de Resultados Experimentais

A partir da experiência envolvendo um grande número de determinações, observamos que a distribuição de réplicas de dados da maioria dos experimentos analíticos quantitativos se aproxima da curva gaussiana mostrada na Figura 6-2c. Como exemplo, considere os dados contidos na planilha de cálculos da Tabela 6-2, para a calibração de uma pipeta de 10 mL.[1] Nesse experimento, um pequeno frasco e sua tampa foram pesados. Dez mililitros de água foram então transferidos para o frasco com a pipeta e este foi fechado. O frasco, a tampa e a água foram pesados novamente. A temperatura da água também foi medida para se determinar sua densidade. A massa de água foi então calculada tomando-se a diferença entre as duas massas. A massa de água, dividida pela sua densidade, representa o volume dispensado pela pipeta. O experimento foi repetido 50 vezes.

Na Tabela 6-2, a média pode ser calculada com a função **=MÉDIA( )** do Excel, como descrito no Exercício com Planilha de Cálculo na Seção 5B-4. Observe que, uma vez que os dados se encontram em diferentes colunas, utilizamos a fórmula **=MÉDIA(B3:B19,E3:E19, H3:H18)** nos cálculos. A mediana é calculada usando a função **=MED ( )**. A função desvio padrão, no Excel, está descrita na Seção 6B-3. O valor máximo pode ser encontrado com a função **=MÁXIMO( )** e o valor mínimo através da função **=MÍNIMO( )**. A faixa é o valor máximo menos o valor mínimo. Os dados da Tabela 6-2 são aqueles típicos obtidos por um analista experiente a partir da pesagem até o miligrama mais próximo (que corresponde a 0,001 mL) em uma balança de prato superior, sendo cuidadoso no sentido de evitar erros sistemáticos. Mesmo assim, os resultados variaram entre 9,969 mL e 9,994 mL. Esse **espalhamento** dos dados em uma faixa de 0,025 mL resulta diretamente do acúmulo de todas as incertezas aleatórias envolvidas no experimento.

A informação contida na Tabela 6-2 é mais facilmente visualizada se os dados forem rearranjados em grupos de distribuição de freqüência, como na Tabela 6-3. Nesse caso agrupamos o número de dados que se encontram em séries de faixas adjacentes de 0,003 mL e calculamos o porcentual de medidas contidas em cada faixa. Observe que 26% dos resultados ocorrem na faixa de volume entre 9,981 e 9,983 mL. Este é o grupo que contém os valores médio e mediano de 9,982 mL. Observe também que mais da metade dos resultados estão na faixa de ±0,004 mL dessa média.

[1] Ver Seção 37A-4 sobre um experimento de calibração de uma pipeta, na página do livro no *site http://www.thomsonlearning.com.br*, clicando em material suplementar para estudante e, a seguir, em *Chapter 37*.

TABELA 6-2

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Réplicas de Dados de Calibração de uma Pipeta de 10 mL*							
2	**Tentativa**	**Volume, mL**		**Tentativa**	**Volume, mL**		**Tentativa**	**Volume, mL**
3	1	9,988		18	9,975		35	9,976
4	2	9,973		19	9,980		36	9,990
5	3	9,986		20	9,994		37	9,988
6	4	9,980		21	9,992		38	9,971
7	5	9,975		22	9,984		39	9,986
8	6	9,982		23	9,981		40	9,978
9	7	9,986		24	9,987		41	9,986
10	8	9,982		25	9,978		42	9,982
11	9	9,981		26	9,983		43	9,977
12	10	9,990		27	9,982		44	9,977
13	11	9,980		28	9,991		45	9,986
14	12	9,989		29	9,981		46	9,978
15	13	9,978		30	9,969		47	9,983
16	14	9,971		31	9,985		48	9,980
17	15	9,982		32	9,977		49	9.984
18	16	9,983		33	9,976		50	9,979
19	17	9,988		34	9,983			
20	*Dados listados na ordem da obtenção							
21	Média	9,982		Máximo	9,994			
22	Mediana	9,982		Mínimo	9,969			
23	Desvio padrão	0,0056		Faixa	0,025			

Os dados da distribuição de freqüência da Tabela 6-3 estão representados como um gráfico de barras, ou **histograma** (indicado pela letra *A* na Figura 6-3). Podemos imaginar, com o aumento do número de medidas, que o histograma aproxima-se do formato de uma curva contínua, apontada como a curva *B* na Figura 6-3. Este gráfico mostra uma curva gaussiana, ou curva de erro normal, que se aplica a um conjunto infinitamente grande de dados. A curva gaussiana tem a mesma média (9,982 mL), a mesma precisão e a mesma área sob a curva que o histograma.

Um **histograma** é um gráfico de barras como o que está representado no gráfico *A* na Figura 6-3.

As variações em medidas de réplicas, como aquelas indicadas na Tabela 6-2, resultam de numerosos erros aleatórios pequenos e individualmente indetectáveis que são atribuídos a variáveis incontroláveis associadas ao experimento. Esses pequenos erros normalmente tendem a cancelar uns aos outros, tendo assim um efeito mínimo sobre o valor médio. Ocasionalmente, entretanto, ocorrem na mesma direção, para produzir um grande erro líquido positivo ou negativo.

TABELA 6-3

Distribuição de Freqüência dos Dados da Tabela 6-2

Faixa de Volume, mL	Números na Faixa	% na Faixa
9,969–9,971	3	6
9,972–9,974	1	2
9,975–9,977	7	14
9,978–9,980	9	18
9,981–9,983	13	26
9,984–9,986	7	14
9,987–9,989	5	10
9,990–9,992	4	8
9,993–9,995	1	2
	Total = 50	Total = 100%

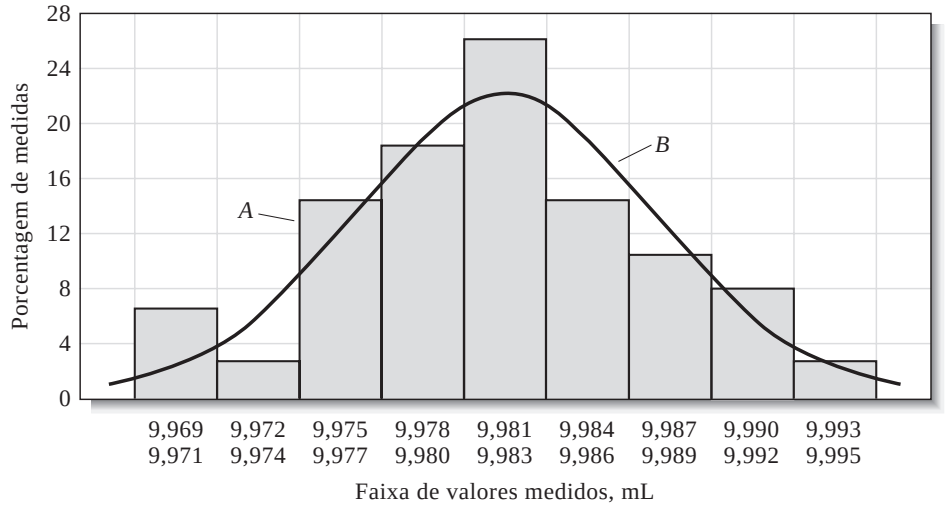


Figura 6-3 Histograma *(A)* mostrando a distribuição de 50 resultados contidos na Tabela 6-3 e uma curva gaussiana *(B)* para os dados, tendo a mesma média e desvio padrão que os dados do histograma.

Uma **curva gaussiana** ou curva normal de erro é aquela que apresenta uma distribuição simétrica dos dados em torno da média de um conjunto infinito de dados como aquele exibido na Figura 6-2c.

As fontes de incertezas aleatórias na calibração de uma pipeta incluem (1) julgamentos visuais, tais como o nível de água em relação à marca na pipeta e ao nível de mercúrio no termômetro; (2) variações no tempo de escoamento e no ângulo da pipeta, durante seu escoamento; (3) flutuações na temperatura, que afetam o volume da pipeta, a viscosidade do líquido e o desempenho da balança; e (4) vibrações e correntes de ar que causam pequenas variações nas leituras da balança. Indubitavelmente, existem muitas outras fontes de incertezas aleatórias nesse processo de calibração que não listamos aqui. Mesmo o processo simples de calibração de uma pipeta é afetado por muitas variáveis pequenas e incontroláveis. A influência cumulativa dessas variáveis é responsável pela distribuição dos resultados em torno da média.

DESTAQUE 6-1

Jogando Moedas: Uma Atividade para Ilustrar uma Distribuição Normal

Se você jogar uma moeda dez vezes, quantas vezes vai tirar cara? Tente e registre seus resultados. Repita o experimento. Seus resultados são os mesmos? Peça a um amigo ou colega de sua classe para que ele faça o mesmo experimento e organize os resultados. A tabela a seguir contém os resultados obtidos por estudantes de várias turmas de química analítica durante o período de 1980 a 1998.

Número de caras	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Freqüência	1	1	22	42	102	104	92	48	22	7	1

Some seus resultados àqueles contidos na tabela e construa um histograma similar ao mostrado na Figura 6D-1. Encontre a média e o desvio padrão (ver Seção 6B-3) para seus resultados e compare-os com os valores indicados no gráfico. A curva contínua na figura é aquela de erro normal para um número infinito de tentativas, com a mesma média e desvio padrão daqueles do conjunto de dados. Observe que a média de 5,06 é muito próxima do valor 5 que você iria prever com base nas leis da probabilidade. À medida que o número de tentativas aumenta, o formato do histograma se aproxima daquele da curva contínua e a média se aproxima de 5.

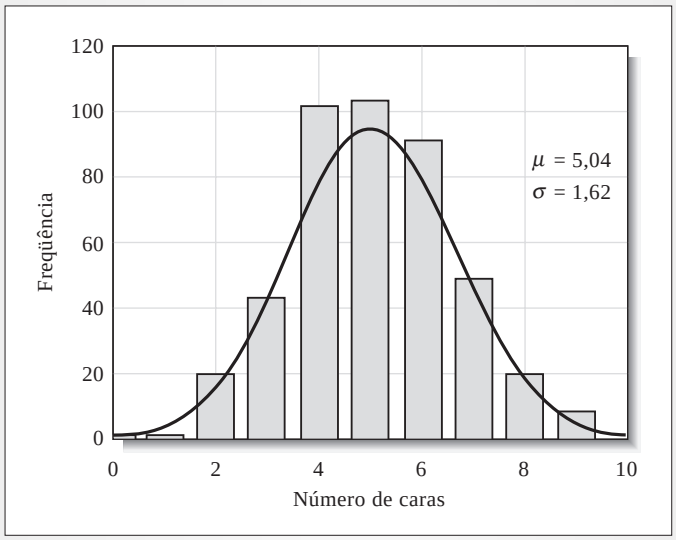


Figura 6D-1 Resultados de um experimento de jogar moedas realizado por 395 estudantes durante um período de 18 anos.

6B TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE ERROS ALEATÓRIOS

Podemos utilizar métodos estatísticos para avaliar os erros aleatórios discutidos na seção anterior. Normalmente baseamos as análises estatísticas na premissa de que os erros aleatórios contidos em resultados analíticos seguem uma distribuição gaussiana, ou normal, como aquela ilustrada na curva *B* da Figura 6-3, ou na Figura 6-2c. Os dados analíticos podem obedecer a outras distribuições que não a distribuição gaussiana. Por exemplo, os experimentos que produzem somente um resultado correto, ou um errado, fornecem dados que obedecem a uma distribuição binomial. Os experimentos envolvendo radioatividade ou contagem de fótons produzem resultados que seguem a distribuição de Poisson. Contudo, freqüentemente utilizamos a distribuição gaussiana para representar de forma aproximada essas distribuições A aproximação se torna melhor no limite de um grande número de experimentos. Assim baseamos essa discussão inteiramente em erros aleatórios normalmente distribuídos.

◀ A análise estatística revela apenas a informação que já está presente em um conjunto de dados. Isto é, *nenhuma nova informação é criada* com a utilização de tratamentos estatísticos. Os métodos estatísticos permitem, contudo, categorizar e caracterizar os dados de diferentes maneiras e tomar decisões inteligentes e objetivas acerca da qualidade e interpretação dos dados.

6B-1 Amostras e Populações

Tipicamente, em um estudo científico, inferimos informações sobre uma **população** ou **universo** a partir de observações feitas em um subconjunto, ou **amostra**. A população é a coleção de medidas de interesse e precisa ser cuidadosamente definida pelo analista. Em alguns casos, a população é finita e real, enquanto em outros é hipotética ou conceitual em sua natureza.

Uma **população** é a coleção de todas as medidas de interesse para o analista, enquanto uma **amostra** é um subconjunto de medidas selecionadas a partir da população.

Como um exemplo de uma população real, considere uma unidade de produção de tabletes de multivitaminas que gera centenas de milhares de tabletes. Não teríamos, normalmente, o tempo e os recursos necessários para testar todos os tabletes objetivando o controle de qualidade. Assim sendo, selecionamos uma amostra de tabletes para análise de acordo com princípios de amostragem estatísticos (ver Seção 8B). Então inferimos as características da população a partir daquelas da amostra.

Em muitos dos casos encontrados na química analítica, a população é conceitual. Considere, por exemplo, a determinação de cálcio em um reservatório de água de uma cidade, para medida da dureza da água. Aqui, a população é o número de medidas muito grande, quase infinito, que poderia ser feito se analisássemos todo o reservatório de água. Da mesma forma, na determinação da glicose no sangue de um paciente diabético, hipoteticamente poderíamos fazer um número extremamente grande de medidas se usássemos todo o sangue. O subconjunto da população selecionado para análise em ambos os casos é a amostra. Novamente, inferimos características da população a partir daquelas da amostra selecionada.

► Não confunda *amostra estatística* com *amostra analítica*. Quatro amostras analíticas analisadas no laboratório representam uma única amostra estatística. Essa é uma duplicação infeliz do termo amostra.

As leis da estatística têm sido desenvolvidas para as populações; muitas vezes essas leis precisam ser substancialmente modificadas quando aplicadas a pequenas amostras, uma vez que poucos dados não representam a população inteira. Na discussão que segue, primeiro descrevemos a estatística gaussiana das populações. Então, mostramos como essas relações podem ser modificadas e aplicadas para amostras pequenas de dados.

6B-2 Propriedades das Curvas Gaussianas

► A equação de uma curva gaussiana tem a forma

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

A Figura 6-4a apresenta duas curvas gaussianas com as quais construímos um gráfico da freqüência relativa *y* de vários desvios da média *versus* o desvio em relação à média. Como mostrado na margem, as curvas como estas podem ser descritas por uma equação que contém apenas dois parâmetros, a **média da população** μ e o **desvio padrão da população**, σ. O termo **parâmetro** refere-se a quantidades, como μ e σ, que definem uma população ou a distribuição. Isso está em contraste em relação a quantidades, como os valores dados *x* que são as variáveis. O termo **estatística** refere-se à estimativa de um parâmetro que é feita a partir de uma amostra de dados, como discutido a seguir. A média da amostra e o seu desvio padrão são exemplos de estatísticas que estimam os parâmetros μ e σ, respectivamente.

A Média da População μ e a Média da Amostra $\bar{x}$

Os estatísticos consideram útil saber diferenciar entre a **média da amostra** e a **média da população**. A média da amostra $\bar{x}$ é a média aritmética de uma amostra limitada retirada de uma população de dados. A média da amostra é definida como a soma dos valores medidos dividida pelo número de medidas, como dado na Equação 5-1, na página 85. Naquela equação, *N* representa o número de medidas do conjunto da

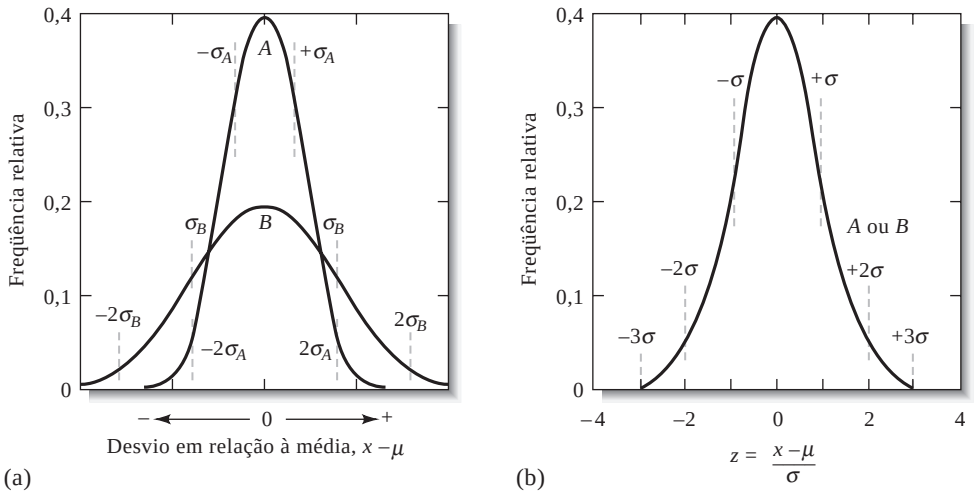


Figura 6-4 Curvas normais de erro. O desvio padrão para a curva *B* é duas vezes o da curva *A*; isto é, $\sigma_B = 2\sigma_A$. (a) A abscissa é o desvio padrão em relação à média, em unidades de medida. (b) A abscissa é o desvio em relação à média em unidades de σ. Assim, as duas curvas *A* e *B* aqui são idênticas.

amostra. A média da população μ, em contraste, é a verdadeira média para a população. Também é definida pela Equação 5-1, com o adendo que N representa o número total de medidas da população. *Na ausência de erros sistemáticos, a média da população também é o valor verdadeiro para a quantidade medida.* Para enfatizar a diferença entre as duas médias, particularmente quando N for pequeno, $\bar{x}$ difere de μ porque um pequeno número de dados pode não representar exatamente sua população. Na maioria dos casos não conhecemos μ e precisamos inferir seu valor a partir de $\bar{x}$. A diferença provável entre $\bar{x}$ e μ decresce rapidamente à medida que o número de medidas que perfazem a amostra aumenta; normalmente, uma vez que N atinge 20 a 30, essa diferença é desprezível. Observe que a média da amostra $\bar{x}$ é uma função estatística que estima o parâmetro da população μ.

◀ A média da amostra $\bar{x}$ é obtida a partir de

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

em que N é o número de medidas para o conjunto da amostra. A mesma equação é usada para calcular a média da população μ

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

na qual N, agora, é o número total de medidas para a população.

O Desvio Padrão da População (σ)

O **desvio padrão da população** σ, que é uma medida da *precisão* de uma população de dados, é fornecido pela equação

◀ Quando não existem erros sistemáticos, a média da população μ é o valor verdadeiro da quantidade medida.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2}{N}} \qquad (6\text{-}1)$$

em que N é o número de dados que compõem a população.

◀ A quantidade $(x_i - \mu)$, na Equação 6-1, é o desvio dos dados x_i em relação à média μ da população; compare com a Equação 6-4, que serve para uma amostra de dados.

As duas curvas mostradas na Figura 6-4a referem-se a duas populações de dados que diferem apenas em seus desvios padrão. O desvio padrão para o conjunto de dados que origina a curva mais larga, porém mais baixa, *B*, é o dobro daquele para as medidas que originam a curva *A*. A largura de cada curva é uma medida da precisão dos dois conjuntos de dados. Portanto, a precisão do conjunto de dados que gera a curva *A* é duas vezes melhor que aquela dos dados representados pela curva *B*.

A Figura 6-4b mostra outro tipo de curva de erro normal na qual o eixo x agora é uma nova variável z, definida como

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \qquad (6\text{-}2)$$

Observe que z é o desvio da média de um dado, relativo a um desvio padrão. Isto é, quando $x - \mu = \sigma$, z é igual a um; quando $x - \mu = 2\sigma$, z é igual a dois; e assim por diante. Uma vez que z é o desvio em relação à média com respeito ao desvio padrão, um gráfico de freqüência relativa *versus* z gera uma única curva gaussiana que descreve qualquer população de dados não importando o seu desvio padrão. Dessa forma, a Figura 6-4b é a curva de erro normal para ambos os dados usados para representar em gráfico as curvas *A* e *B* mostradas na Figura 6-4a.

◀ A quantidade z representa o desvio de um resultado da média da população em relação ao desvio padrão (em unidades de desvio padrão). É comumente dado como uma variável em tabelas estatísticas, uma vez que é uma quantidade adimensional.

A equação para a curva de erro gaussiana é

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad (6\text{-}3)$$

O quadrado do desvio padrão σ^2 também é importante devido ao fato de que essa grandeza toma parte na expressão matemática da curva gaussiana de erro. Essa quantidade é chamada **variância** (ver Seção 6B-5).

Uma curva de erro normal tem várias propriedades: (a) A média ocorre no ponto central de freqüência máxima, (b) existe uma distribuição simétrica de desvios positivos e negativos em torno do máximo e (c) existe um decaimento exponencial na freqüência à medida que a magnitude do desvio aumenta. Dessa forma, pequenas incertezas são observadas muito mais freqüentemente que as maiores.

Áreas sob uma Curva Gaussiana

O Destaque 6-2 mostra que, não obstante sua largura, 68,3% da área sob uma curva gaussiana, para uma população, estão contidos em um desvio padrão ($\pm 1\sigma$) em relação à média μ. Assim sendo, aproximadamente 68,3% dos valores que constituem a população situam-se entre esses limites. Além disso, aproximadamente 95,4% de todos os dados estão dentro do intervalo de $\pm 2\sigma$ em relação à média e 99,7% estão dentro do intervalo $\pm 3\sigma$. As linhas tracejadas verticais encontradas na Figura 6-4 revelaram as áreas limitadas pelos intervalos $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ e $\pm 3\sigma$.

Por conta das relações de áreas como essas, o desvio padrão para uma população de dados torna-se uma ferramenta útil de previsão. Por exemplo, podemos afirmar que existem 68,3% de chances de que a incerteza aleatória de qualquer medida não seja superior a $\pm 1\sigma$. De maneira similar, existem 95,4% de chances de que o erro seja menor que $\pm 2\sigma$ e assim por diante. O cálculo da área sob uma curva gaussiana é descrito no Destaque 6-2.

DESTAQUE 6-2

Cálculo da Área sob uma Curva Gaussiana

Freqüentemente nos referimos à área sob uma curva. No contexto da estatística, é importante que sejamos capazes de determinar a área sob uma curva gaussiana entre limites definidos. A área sob a curva, entre um par de limites, fornece a probabilidade de o valor medido ocorrer entre os dois limites. Surge assim uma questão de ordem prática: Como determinamos a área sob a curva?

A Equação 6-3 descreve a curva gaussiana em termos da média da população μ, e o desvio padrão σ, ou das variáveis z. Suponha que queiramos saber a área sob a curva entre -1σ e $+1\sigma$ em relação à média. Em outras palavras, queremos a área entre $\mu - \sigma$ e $\mu + \sigma$.

Podemos realizar essa operação usando cálculos, uma vez que a integral de uma equação fornece a área sob a curva descrita pela equação. Nesse caso, queremos encontrar a integral definida entre $-\sigma$ e $+\sigma$.

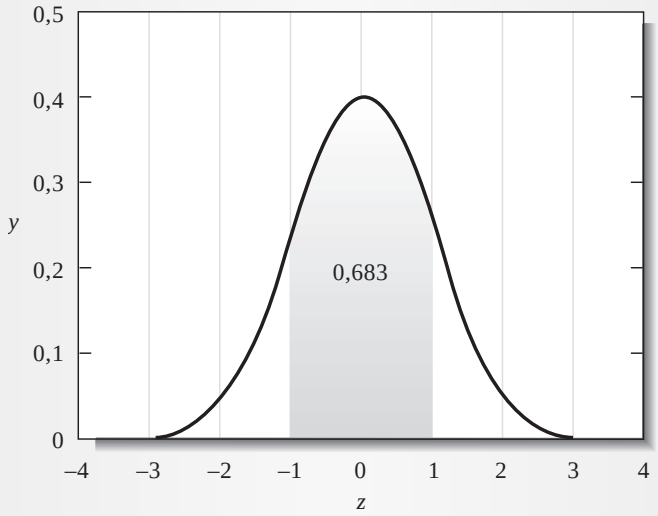
$$\text{área} = \int_{-\sigma}^{\sigma} \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}\,dx$$

É mais fácil utilizar a forma da Equação 6-3, com a variável z, assim nossa equação torna-se

$$\text{área} = \int_{-1}^{1} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\,dz$$

Uma vez que não há uma solução definida, a integral precisa ser avaliada numericamente. O resultado é

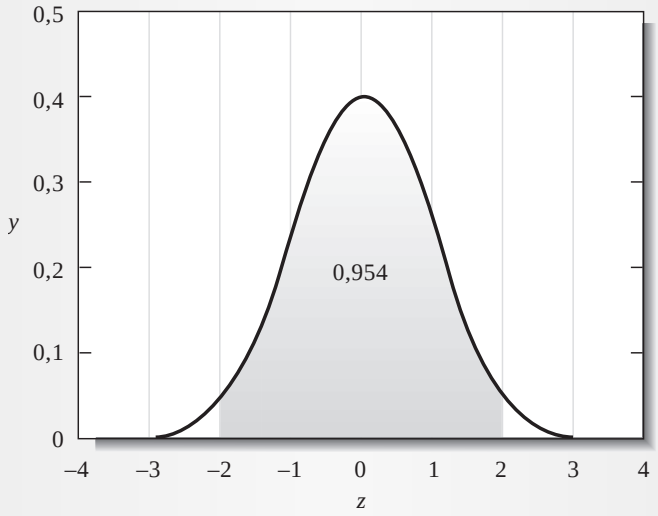
$$\text{área} = \int_{-1}^{1} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\,dz = 0{,}683$$



Curva mostrando a área de 0,683.

Da mesma forma, se queremos saber a área sob a curva gaussiana 2σ em ambos os lados da média, calculamos a seguinte integral:

$$\text{área} = \int_{-2}^{2} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 0{,}954$$

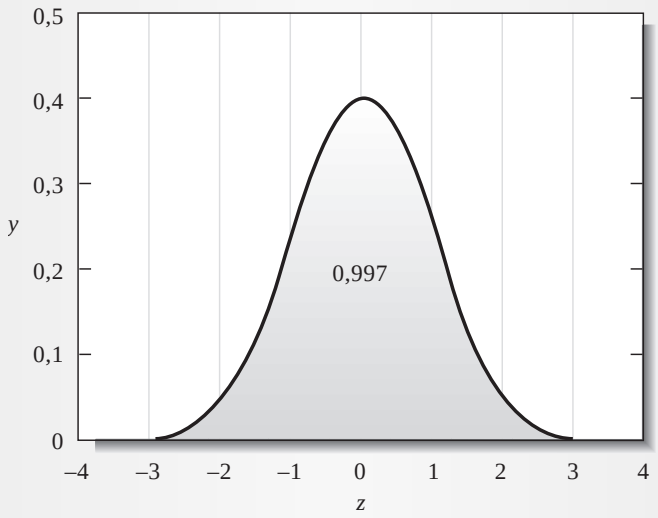


Curva mostrando a área de 0,954.

Para $\pm 3\sigma$, temos

$$\text{área} = \int_{-3}^{3} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 0{,}997$$

(continua)



Curva mostrando a área de 0,997.

Finalmente, é importante saber a área sob toda a curva gaussiana, assim encontramos a seguinte integral:

$$\text{área} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 1$$

A partir das integrais podemos ver que as áreas sob uma curva gaussiana para um, dois e três desvios padrão em relação à média são, respectivamente, 68,3%, 95,4% e 99,7% da área total sob a curva.

6B-3 O Desvio Padrão da Amostra: Uma Medida da Precisão

A Equação 6-1 precisa ser modificada quando for aplicada a uma pequena amostra de dados. Assim, o **desvio padrão da amostra** *s* é dado pela equação

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} d_i^2}{N-1}} \qquad (6\text{-}4)$$

A Equação 6-4 é aplicada para pequenos conjuntos de dados. Ela diz "Encontre os desvios em relação à média d_i, eleve-os ao quadrado, some-os, divida a soma por $N - 1$ e extraia a raiz quadrada". A quantidade $N - 1$ é chamada **número de graus de liberdade**. Geralmente, as calculadoras científicas trazem a função desvio padrão embutida. Muitas podem calcular tanto o desvio padrão da população σ, quanto o desvio padrão da amostra *s*. Para qualquer conjunto pequeno de dados, você deve empregar o desvio padrão da amostra, *s*.

em que a quantidade $(x_i - \bar{x})$ representa o desvio d_i do valor x_i em relação à média $\bar{x}$. Observe que a Equação 6-4 difere da Equação 6-1 em duas maneiras. Primeiro, a média da amostra, $\bar{x}$, aparece no lugar da média da população, μ, no numerador. Segundo, *N*, que está na Equação 6-1, é substituído pelo **número de graus de liberdade** $(N - 1)$. Quando $N - 1$ é usado no lugar de *N*, *s* representa uma estimativa imparcial do desvio padrão da população σ. Se essa substituição não for feita, o valor de *s* calculado será menor, em termos porcentuais, que o verdadeiro desvio padrão σ; isto é, *s* apresentará uma tendência de ser menor (ver Destaque 6-3).

A **variância da amostra** s^2 também é importante em cálculos estatísticos. É uma estimativa da variância da população σ^2, como será discutido na Seção 6B-5.

DESTAQUE 6-3

O Significado do Número de Graus de Liberdade

O número de graus de liberdade indica o número de resultados *independentes* que fazem parte do cálculo do desvio padrão. Quando μ for desconhecido, duas quantidades precisam ser extraídas de um conjunto de réplicas de resultados: $\bar{x}$ e s. Um grau de liberdade é utilizado para estabelecer $\bar{x}$, porque, mantidos os sinais, a soma dos desvios individuais precisa ser igual a zero. Dessa forma, quando $N - 1$ desvios tiverem sido calculados, o último deles será conhecido. Conseqüentemente, só $N - 1$ desvios fornecem uma medida *independente* da precisão do conjunto. A não utilização de $N - 1$ no cálculo do desvio padrão s, para uma amostra pequena, resulta, em média, em valores de s menores que os desvios padrão σ verdadeiros.

Uma Expressão Alternativa para o Desvio Padrão de Amostras

Para calcular s em uma calculadora que não tenha a tecla de desvio padrão, a seguinte forma rearranjada da Equação 6-4 é mais fácil de ser empregada, em vez da aplicação direta daquela equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}{N - 1}} \qquad (6\text{-}5)$$

O Exemplo 6-1 ilustra o uso da Equação 6-5 para calcular s.

EXEMPLO 6-1

Os seguintes resultados foram obtidos para réplicas da determinação de chumbo em uma amostra de sangue: 0,752; 0,756; 0,752; 0,751 e 0,760 ppm de Pb. Calcule a média e o desvio padrão para esse conjunto de dados.

Para utilizar a Equação 6-5, calculamos $\Sigma\, x_i^2$ e $(\Sigma\, x_i)^2/N$.

Amostra	x_i	x_i^2
1	0,752	0,565504
2	0,756	0,571536
3	0,752	0,565504
4	0,751	0,564001
5	0,760	0,577600
	$\Sigma\, x_i = 3{,}771$	$\Sigma\, x_i^2 = 2{,}844145$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{N} = \frac{3{,}771}{5} = 0{,}7542 \approx 0{,}754 \text{ ppm Pb}$$

$$\frac{(\Sigma x_i)^2}{N} = \frac{(3{,}771)^2}{5} = \frac{14{,}220441}{5} = 2{,}8440882$$

Substituindo os valores na Equação 6-5 chega-se a

$$s = \sqrt{\frac{2{,}844145 - 2{,}8440882}{5 - 1}} = \sqrt{\frac{0{,}0000568}{4}} = 0{,}00377 \approx 0{,}004 \text{ ppm Pb}$$

► Toda vez que você subtrai dois números grandes, aproximadamente iguais, a diferença sempre terá, geralmente, uma incerteza relativamente alta.

Observe no Exemplo 6-1 que a diferença entre Σx_i^2 e $(\Sigma x_i)^2/N$ é muito pequena. Se tivéssemos arredondado esses números antes da subtração, um erro sério poderia ter ocorrido no cálculo do valor de s. Para evitar esse tipo de erro, *nunca arredonde um cálculo de desvio padrão antes de chegar ao final*. Além disso, e pela mesma razão, nunca use a Equação 6-5 para calcular o desvio padrão de números contendo cinco dígitos ou mais. Em vez disso, use a Equação 6-4.[2] Muitas calculadoras e computadores com a função desvio padrão empregam uma versão interna da Equação 6-5 nos cálculos. Você deve estar sempre alerta para erros de arredondamento nos cálculos de desvio padrão de valores que tenham cinco ou mais algarismos significativos.

► À medida que $N \rightarrow \infty$, $\bar{x} \rightarrow \mu$, e $s \rightarrow \sigma$

Quando você realizar cálculos estatísticos, lembre-se de que, por causa da incerteza existente em $\bar{x}$, o desvio padrão da amostra pode diferir significativamente do desvio padrão da população. À medida que N torna-se maior, $\bar{x}$ e s tornam-se estimativas melhores para μ e σ.

Erro Padrão da Média

Os valores de probabilidade para uma distribuição gaussiana calculados como áreas no Destaque 6-2 referem-se aos erros prováveis para uma *única* medida. Assim, existe uma probabilidade de 95,4% de que um único resultado de uma população estará contido no intervalo $\pm 2\sigma$ da média μ. Se uma série de réplicas de resultados, cada uma contendo N medidas, é tomada aleatoriamente a partir de uma população de resultados, a média de cada conjunto mostrará um menor espalhamento à medida que N aumenta. O desvio padrão de cada média é conhecido como **erro padrão da média** e é dado pelo símbolo s_m. O erro padrão é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de dados N empregado para calcular a média, como dado pela Equação 6-6.

> O **erro padrão da média**, s_m, é o desvio padrão de um conjunto de dados dividido pela raiz quadrada do número de dados do conjunto.

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}} \tag{6-6}$$

A Equação 6-6 nos diz que a média de quatro medidas é mais precisa por $\sqrt{4} = 2$ do que medidas individuais do conjunto de dados. Por essa razão, o cálculo da média dos resultados é freqüentemente utilizado para melhorar a precisão. Entretanto, a melhoria alcançada a partir do cálculo da média é limitada, de certa forma, devido à dependência da raiz quadrada vista na Equação 6-6. Por exemplo, para melhorar a precisão por um fator de 10 são necessárias pelo menos 100 vezes mais medidas. É melhor, se possível, diminuir s em vez de se calcular a média de mais resultados, uma vez que s_m é diretamente proporcional a s, mas apenas inversamente proporcional à *raiz quadrada de N*. Algumas vezes o desvio padrão pode ser diminuído, sendo mais preciso em operações individuais, pela mudança do procedimento e pelo uso de ferramentas de medida mais precisas.

EXERCÍCIO COM PLANILHA DE CÁLCULO

CÁLCULO DO DESVIO PADRÃO

Neste exercício, vamos calcular o desvio, a variância e o desvio padrão relativo para dois conjuntos de dados. Iniciamos com a planilha eletrônica de cálculo e os dados do Exercício com Planilha do Capítulo 5. O desvio padrão s é dado pela equação

[2] Na maioria dos casos, os dois ou três primeiros dígitos de um conjunto de dados são idênticos uns aos outros. Como uma alternativa, então, para a utilização da Equação 6-4, esses dígitos idênticos podem ser deixados de lado e os dígitos remanescentes podem ser usados na Equação 6-5. Por exemplo, o desvio padrão para os dados contidos no Exemplo 6-1 pode ser baseado em 0,052; 0,056; 0,052 e assim por diante (ou mesmo 52; 56; 52 etc.).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

e a variância é s^2.

Obtenção da Variância

Se você está continuando o Exercício com Planilha de Cálculo do Capítulo 5, comece com os dados presentes no monitor de seu computador. Caso contrário, recupere o arquivo **média.xls** a partir de seu disco, clicando em Arquivo/Abrir. Faça que a célula D1 seja a célula ativa e digite

Desvio^2[↵]

A célula D2 agora deve ser a célula ativa e sua planilha deve se parecer com a que segue:

	A	B	C	D	E
1		Dados	Desvio	Desvio^2	
2		19,4	0,383333		
3		19,5	0,283333		
4		19,6	0,183333		
5		19,8	0,016667		
6		20,1	0,316667		
7		20,3	0,516667		
8					
9					
10					
11	Total	118,7			
12	N	6			
13	Média	19,78333	0,283333		
14					

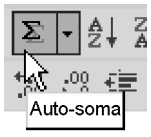
Agora digite

=C2^2[↵]

e o quadrado do desvio mostrado na célula C2 aparece na célula D2. Copie essa fórmula nas outras células da coluna D de uma só vez, clicando na célula D2, depois, no autopreenchimento e arrastando-o até a célula D7. Você calculou os quadrados dos desvios de cada um dos dados em relação ao valor da média contido na célula B13.

Um Atalho para Realização de um Somatório

Para encontrar a variância, precisamos obter a soma dos quadrados dos desvios, então clicamos na célula D11 e então no ícone Auto-soma mostrado.



SOMA = SOMA(D2:D10)

	A	B	C	D	E
1		Dados	Desvio	Desvio^2	
2		19,4	0,383333	0,146944	
3		19,5	0,283333	0,080278	
4		19,6	0,183333	0,033611	
5		19,8	0,016667	0,000278	
6		20,1	0,316667	0,100278	
7		20,3	0,516667	0,266944	
8					
9					
10					
11	Total	118,7		=SOMA(D2:D10)	
12	N	6			
13	Média	19,78333	0,283333		
14					

A caixa selecionada mostrada anteriormente agora envolve a coluna de dados das células D2–D10, que aparecem como argumentos da função SOMA na célula D11 e na barra de fórmulas. Observe que o Excel considera que você queira somar todos os dados numéricos anteriores da célula ativa e completa automaticamente a fórmula. Quando você digita **[↵]**, a soma dos quadrados dos desvios aparece na célula D11. Uma vez que as células D8–D10 estão em branco, elas contribuem com valor zero na soma, e assim não há problema em deixar as referências às células D8–D10 na fórmula. Tenha cuidado, entretanto, porque as referências a células em branco podem significar dificuldades sob certas circunstâncias. Você sempre pode redefinir a caixa para incluir apenas os dados de interesse.

A etapa final envolvida no cálculo da variância consiste em dividir a soma dos quadrados dos desvios pelo número de graus de liberdade, que é $N - 1$. Podemos digitar a fórmula para a realização desse último cálculo na célula D12. Antes de prosseguir, pressione F12 para obter a legenda **Variância**. Agora clique em D12 e digite

=D11/(B12−1)[↵]

A variância é calculada e aparece na célula. Observe que você precisa incluir a diferença B12 − 1 entre parênteses para que o Excel calcule o número de graus de liberdade antes que a divisão seja realizada. Se não tivéssemos incluído o número de graus de liberdade, B12 − 1, entre parênteses, o Excel teria dividido D11 por B12 e então subtraído 1, o que seria incorreto. Para ilustrar este ponto, suponha D11 = 12 e B12 = 3. Se tirarmos os parênteses, D11/B12 − 1 = 3, mas se o deixarmos, D11 (B12 − 1) = 6. A ordem das operações matemáticas no Excel é extremamente importante. Lembre-se de que, da mesma forma que em álgebra, o Excel realiza a exponenciação antes da multiplicação e da divisão, e também realiza a multiplicação e a divisão antes da adição e da subtração. Como neste exemplo, podemos alterar a ordem das operações pelo uso adequado dos parênteses. A ordem utilizada no Excel para avaliar várias operações matemáticas e lógicas é mostrada abaixo, à esquerda.

Ordem das Operações

Ordem	Operador	Descrição
1	−	Negação
2	%	Porcentagem
3	^	Exponenciação
4	* e /	Multiplicação e divisão
5	+ e −	Adição e subtração
6	=, <, >, <=, >=, <>	Comparação

Obtenção do Desvio Padrão

A próxima etapa é calcular o desvio padrão por intermédio da raiz quadrada da variância. Clique em D13 e digite

=RAIZ(D12)[↵]

Então clique em F13 e digite

Desvio padrão[↵]

Sua planilha deve ser similar à que segue.

	A	B	C	D	E	F	G
1		Dados	Desvio	Desvio^2			
2		19,4	0,383333	0,146944			
3		19,5	0,283333	0,080278			
4		19,6	0,183333	0,033611			
5		19,8	0,016667	0,000278			
6		20,1	0,316667	0,100278			
7		20,3	0,516667	0,266944			
8							
9							
10							
11	Total	118,7		0,628333			
12	N	6		0,125667		Variância	
13	Média	19,78333	0,283333	0,354495		Desvio padrão	
14							

Observe que deixamos as células E12 e E13 em branco deliberadamente. Agora vamos utilizar as funções variância e desvio padrão embutidas no Excel para verificar nossas fórmulas.

As Funções Estatísticas Embutidas do Excel

Clique na célula E12 e então digite

=VAR(

Agora clique na célula B2 e arraste o mouse até a célula B7 e a planilha ficará parecida como a que segue:

SOMA =VAR(B2:B7

	A	B	C	D	E	F	G
1		Dados	Desvio	Desvio^2			
2		19,4	0,383333	0,146944			
3		19,5	0,283333	0,080278			
4		19,6	0,183333	0,033611			
5		19,8	0,016667	0,000278			
6		20,1	0,316667	0,100278			
7		20,3	0,516667	0,266944			
8			6R x 1C				
9							
10							
11	Total	118,7		0,628333			
12	N	6		0,125667	R(B2:B7	Variância	
13	Média	19,78333	0,283333	0,354495		Desvio padrão	
14							

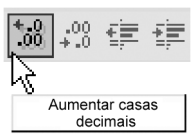
Observe que as células de referência B2:B7 aparecem na célula E12 e na barra de fórmulas. Neste instante, solte o botão do mouse e pressione **[↵]** e a variância aparece na célula E12. Se você realizou essas operações corretamente, os valores mostrados nas células B12 e E12 são idênticos.

Agora a célula ativa deve ser a E13. Caso contrário, clique nela e digite

=DESVPAD(

e, em seguida, clique e arraste-a para destacar as células B2:B7, como você fez previamente. Libere o botão do mouse, pressione **[↵]** e o desvio padrão aparece na célula E13. Os valores calculados contidos nas células D13 e E13 devem ser iguais. É importante observar que as funções do Excel DESVPAD e VAR calculam o **desvio padrão da amostra** e a **variância da amostra** e não as funções estatísticas correspondentes da população. Essas funções embutidas são muito convenientes, uma vez que sua amostra geralmente será suficientemente pequena para que você queira calcular dados estatísticos da amostra, em vez da população. O Excel também apresenta as funções DESVPAD e VAR para calcular valores de desvio padrão e variância para uma população inteira, respectivamente, mas elas não devem ser usadas para amostras de dados.

Até este momento prestamos pouca atenção ao número de casas decimais apresentados nas células. Para controlar o número de casas decimais contido em uma célula ou em um conjunto de células, selecione as células-alvo e clique no botão Aumentar casas decimais indicado. Agora selecione as células D13:E13 e faça uma tentativa. Clique então no ícone Diminuir casas decimais para reverter o processo. O Excel não reconhece quantos algarismos significativos deve mostrar em uma célula; você mesmo deve controlar esse aspecto. Novamente diminua o número de casas decimais até que um único algarismo significativo seja mostrado. Observe que o Excel convenientemente arredonda os dados.



O Coeficiente de Variação ou Desvio Padrão Relativo do Porcentual

Nosso objetivo final neste exercício é calcular o coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo ao porcentual (DPR%) (ver Seção 6B-5 para uma explicação desse termo). Como mostrado na Equação 6-9, na página 177, o CV é dado por

$$\text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

Clique na célula E14 e digite

=E13*100/B13[↵]

Agora clique na célula F13 e digite a legenda **CV, %[↵]**. Sua planilha neste instante deve ser semelhante àquela que segue. Observe que multiplicamos a razão entre E13 e B13 por 100 para que o desvio padrão relativo seja expresso como porcentagem. Mova a vírgula para indicar apenas os algarismos significativos no CV.

	A	B	C	D	E	F	G
1		Dados	Desvio	Desvio^2			
2		19,4	0,383333	0,146944			
3		19,5	0,283333	0,080278			
4		19,6	0,183333	0,033611			
5		19,8	0,016667	0,000278			
6		20,1	0,316667	0,100278			
7		20,3	0,516667	0,266944			
8							
9							
10							
11	Total	118,7		0,628333			
12	N	6		0,125667	0,125667	Variância	
13	Média	19,78333	0,283333	0,4	0,4	Desvio padrão	
14					1,791887	CV, %	
15							

Construímos uma planilha de uso geral que você pode utilizar para realizar cálculos estatísticos básicos. Para completar esta parte do exercício, selecione um local conveniente, construa uma fórmula para mostrar o número de graus de liberdade e então adicione uma legenda em uma célula adjacente para identificar essa importante variável. Grave o arquivo para usos futuros em problemas e cálculos de laboratório. Agora utilize a planilha para verificar os cálculos do Exemplo 6-1. Para apagar os dados de sua planilha, apenas clique e arraste-o para selecionar as células B2:B7 e pressione **[Delete]**. Alternativamente, você pode simplesmente clicar em B2 e começar a digitar os dados. Termine cada parte dos dados com **[↵]**. Assegure-se de apagar os dados nas células B7:D7.

Como um exercício final, recupere a planilha que criamos no Capítulo 3 para a determinação gravimétrica de cloreto, a qual denominamos **cloreto_grav.xls**. Insira fórmulas nas células B12–B14 para calcular a média, o desvio padrão e o DPR em partes por mil do percentual de cloreto nas amostras. Neste exemplo multiplique o desvio padrão relativo por 1.000 na célula B14. Ajuste a vírgula nos resultados para mostrar o número de algarismos significativos apropriados. Grave sua planilha para que possa utilizá-la como um modelo para a realização de cálculos de laboratório.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras	1	2	3
3	Massa do frasco mais amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Massa do frasco menos amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g	21,4296	23,4915	21,8323
8	Massas dos cadinhos, vazios, g	20,7926	22,8311	21,2483
9	Massa do AgCl, g	0,6370	0,6604	0,5840
10				
11	% de cloreto	40,0947	40,0393	40,2625
12	% média de cloreto	40,1322		
13	Desvio padrão, % de cloreto	0,12		
14	DPR, partes por mil	2,90		
15				

6B-4 Confiabilidade de *s* como uma Medida da Precisão

No Capítulo 7 vamos descrever vários testes estatísticos que são usados para testar hipóteses, a fim de produzir intervalos de confiança para resultados e para rejeitar dados anômalos. A maioria desses testes baseia-se no desvio padrão da amostra. A probabilidade de que esses testes estatísticos forneçam resultados corretos aumenta à medida que a confiabilidade de *s* se torna maior. À medida que *N* contido na Equação 6-4 aumenta, para valores maiores que 20, *s* se torna uma estimativa melhor do desvio padrão da população, σ, e essas quantidades podem ser consideradas idênticas para a maioria dos propósitos. Por exemplo, se as 50 medidas presentes na Tabela 6-2 (página 101) são divididas em 10 subgrupos de cinco, o valor de *s* varia muito de um grupo para outro (0,0023 – 0,0079 mL), embora a média dos valores de *s* calculados seja aquela do conjunto inteiro (0,0056 mL). Em contraste, os valores de *s* calculados para dois subconjuntos com 25 dados cada um são quase idênticos (0,0054 e 0,0058 mL).

◀ DESAFIO: Construa uma planilha contendo os dados da Tabela 6-2 e mostre que *s* é uma estimativa melhor de σ à medida que *N* se torna maior. Mostre também que *s* é aproximadamente igual a σ para $N > 20$.

O aprimoramento rápido da confiabilidade de *s*, com o aumento de *N*, torna viável a obtenção de uma boa aproximação de σ, quando o método de medida não demanda muito tempo e quando uma quantidade suficiente de amostra está disponível. Por exemplo, se o pH de um grande número de soluções deve ser medido durante uma investigação, é útil avaliar *s* em uma série de experimentos preliminares. Essa medida é simples, requerendo apenas que um par de eletrodos lavados e secos seja imerso na solução teste e que o pH seja medido. Para determinar *s*, 20 a 30 porções de uma solução tampão de pH fixo podem ser medidas com todas as etapas do procedimento sendo seguidas exatamente. Normalmente, é válido considerar que os erros aleatórios nesse teste sejam os mesmos que aqueles das medidas subseqüentes. O valor de *s*, calculado a partir da Equação 6-4, é uma boa estimativa do valor para a população, σ.

Combinação de Dados para Melhorar a Confiabilidade de s

Se dispomos de vários subconjuntos de dados, podemos ter uma estimativa melhor do desvio padrão da população pela combinação dos dados do que usando apenas um conjunto de dados. Novamente, precisamos supor as mesmas fontes de erros aleatórios para todas as medidas. Essa consideração é geralmente válida se as amostras possuem composição similar e tenham sido analisadas exatamente da mesma forma. Também precisamos considerar que as amostras sejam aleatoriamente retiradas da mesma população e tenham assim um mesmo valor para σ.

A estimativa combinada de σ, a qual chamamos s_{comb}, é uma média ponderada das estimativas individuais. Para calcular s_{comb}, os desvios em relação à média de cada um dos subconjuntos são elevados ao quadrado; os quadrados dos desvios de todos os subconjuntos são então somados e divididos pelo número de graus de liberdade apropriados. O *s* combinado é obtido pela extração da raiz quadrada do número resultante. Um grau de liberdade é perdido para cada um dos subconjuntos. Assim, o número de graus de liberdade para o *s* combinado é igual ao número total de medidas menos o número de subconjuntos.

A Equação 6-7, no Destaque 6-4, fornece a equação completa para a obtenção de s_{comb} para *t* conjuntos de dados. O Exemplo 6-2 ilustra a aplicação desse tipo de cálculo.

DESTAQUE 6-4

Equação para Cálculo do Desvio Padrão Combinado

A equação para calcular o desvio padrão combinado a partir de vários conjuntos de dados tem a forma

$$s_{comb} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3}(x_k - \bar{x}_3)^2 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots - N_t}} \qquad (6\text{-}7)$$

em que N_1 é o número de resultados contidos no conjunto 1, N_2 é aquele do conjunto 2 e assim por diante. O termo N_t é o número total de conjuntos de dados que estão sendo combinados.

EXEMPLO 6-2

Os níveis de glicose são monitorados rotineiramente em pacientes que sofrem de diabetes. As concentrações de glicose em um paciente com níveis levemente elevados de glicose foram determinadas em meses diferentes por meio de um método analítico espectrofotométrico. O paciente foi submetido a uma dieta com baixos teores de açúcar para reduzir os níveis de glicose. Os seguintes resultados foram obtidos durante um estudo para determinar a eficiência da dieta. Calcule a estimativa do desvio padrão combinado para o método.

Tempo	Concentração de Glicose, mg/L	Glicose Média, mg/L	Soma dos Quadrados dos Desvios da Média	Desvio padrão
Mês 1	1.108, 1.122, 1.075, 1.099, 1.115, 1.083, 1.100	1.100,3	1.687,43	16,8
Mês 2	992, 975, 1.022, 1.001, 991	996,2	1.182,80	17,2
Mês 3	788, 805, 779, 822, 800	798,8	1.086,80	16,5
Mês 4	799, 745, 750, 774, 777, 800, 758	771,9	2.950,86	22,2

Número total das medidas = 24 Soma total dos quadrados = 6907,89

Para o primeiro mês, a soma dos quadrados mostrada na penúltima coluna foi calculada como segue:

$$\begin{aligned}\text{Soma dos quadrados} &= (1.108 - 1.100{,}3)^2 + (1.122 - 1.100{,}3)^2 \\ &+ (1.075 - 1.100{,}3)^2 + (1.099 - 1.100{,}3)^2 + (1.115 - 1.100{,}3)^2 \\ &+ (1.083 - 1.100{,}3)^2 + (1.100 - 1.100{,}3)^2 = 1.687{,}43\end{aligned}$$

As outras somas dos quadrados foram obtidas de maneira similar. Então, o desvio padrão combinado é

$$s_{\text{comb}} = \sqrt{\frac{6.907{,}89}{24 - 4}} = 18{,}58 \approx 19 \text{ mg/ L}$$

Observe que o valor combinado é uma estimativa melhor de σ do que qualquer valor individual de s mostrado na última coluna.
Observe também que um grau de liberdade é perdido para cada um dos quatro conjuntos de dados. Entretanto, como ainda permanecem 20 graus de liberdade, o valor calculado de s pode ser considerado uma boa estimativa de σ.

6B-5 Variância e Outras Medidas da Precisão

Normalmente os químicos usam o desvio padrão da amostra para relatar a precisão dos seus dados. Muitas vezes encontramos três outros termos no trabalho analítico.

Variância (s^2)

A **variância** da amostra s^2 é igual ao quadrado do desvio padrão da amostra.

A **variância** é o quadrado do desvio padrão. A **variância da amostra** s^2 é uma estimativa da variância da população σ^2 e é dada por

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (d_i)^2}{N - 1} \tag{6-8}$$

Observe que o desvio padrão possui as mesmas unidades dos dados, enquanto a variância tem as unidades dos dados elevada ao quadrado. As pessoas que realizam trabalhos científicos tendem a empregar o desvio padrão, em vez da variância, como uma medida da precisão. É mais fácil relacionar medidas e suas precisões se ambos têm as mesmas unidades. A vantagem de usar a variância é que as mesmas são aditivas em muitas situações, como veremos mais tarde neste capítulo.

Desvio Padrão Relativo (DPR) e Coeficiente de Variação (CV)

Freqüentemente os cientistas representam o desvio padrão em termos relativos em vez de absolutos. Calculamos o desvio padrão relativo pela divisão do desvio padrão pelo valor da média do conjunto de dados. O desvio padrão relativo, DPR, é algumas vezes dado pelo símbolo s_r.

$$\text{DPR} = s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

◀ A União Internacional de Química Pura e Aplicada (Iupac) recomenda que o símbolo s_r seja usado para expressar o desvio padrão relativo de amostras e σ_r para o desvio padrão relativo de populações. Em equações nas quais é enfadonho usar o DPR, vamos utilizar o s_r e o σ_r.

O resultado é por vezes expresso em partes por mil (ppmil) ou em termos porcentuais, multiplicando essa razão por 1.000 ppmil ou por 100%. Por exemplo,

$$\text{DPR em ppmil} = \frac{s}{\bar{x}} \times 1.000 \text{ ppmil}$$

O desvio relativo multiplicado por 100% é chamado **coeficiente de variação** (CV).

O **coeficiente de variação**, CV, é o desvio padrão relativo em termos porcentuais.

$$\text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \qquad (6\text{-}9)$$

Desvios padrão relativos fornecem, muitas vezes, uma imagem mais clara da qualidade dos dados que os desvios padrão absolutos. Como um exemplo, suponha que uma determinação de cobre tenha um desvio padrão de 2 mg. Se a amostra tiver um valor médio de 50 mg de cobre, o CV para essa amostra é de 4% $\left(\frac{2}{50} \times 100\%\right)$. Para uma amostra contendo apenas 10 mg, o CV é de 20%.

Espalhamento ou Faixa (w)

O intervalo de **faixa**, é outro termo que algumas vezes é utilizado para descrever a precisão de um conjunto de réplicas de resultados. É a diferença entre o valor mais elevado e o valor mais baixo do conjunto. Dessa forma, a faixa dos dados na Figura 5-1 é $(20,3 - 19,4) = 0,9$ ppm de Fe. A faixa dos resultados relativos ao mês 1, no Exemplo 6-2, é $1.122 - 1.075 = 47$ mg/L de glicose.

EXEMPLO 6-3

Para o conjunto de dados contido no Exemplo 6-1, calcule (a) a variância, (b) o desvio padrão relativo em partes por mil, (c) o coeficiente de variação e (d) a faixa.

No Exemplo 6-1, encontramos

$$\bar{x} = 0,754 \text{ ppm Pb} \qquad \text{e} \qquad s = 0,0038 \text{ ppm Pb}$$

(a) $s^2 = (0,0038)^2 = 1,4 \times 10^{-5}$

(b) $\text{DPR} = \frac{0,0038}{0,754} \times 1.000 \text{ ppmil} = 5,0 \text{ ppmil}$

(c) $\text{CV} = \frac{0,0038}{0,754} \times 100\% = 0,50\%$

(d) $f = 0,760 - 0,751 = 0,009$ ppm Pb

6C DESVIO PADRÃO DE RESULTADOS CALCULADOS

Muitas vezes precisamos estimar o desvio padrão de um resultado que tenha sido calculado a partir de dois ou mais dados experimentais, cada qual com um desvio padrão da amostra conhecido. Como apontado na Tabela 6-4, a maneira pela qual essas estimativas são feitas depende do tipo de cálculo envolvido. As relações apresentadas nessa tabela estão desenvolvidas no Apêndice 9.

6C-1 Desvio Padrão de uma Soma ou Diferença

Considere a soma

$$\begin{array}{ll} +\ 0{,}50 & (\pm\ 0{,}02) \\ +\ 4{,}10 & (\pm\ 0{,}03) \\ -\ 1{,}97 & (\pm\ 0{,}05) \\ \hline 2{,}63 & \end{array}$$

em que os números entre parênteses representam os desvios padrão absolutos. Se os três desvios padrão individuais tivessem coincidentemente o mesmo sinal, o desvio padrão da soma seria tão grande quanto $+0{,}02 + 0{,}03 + 0{,}05 = +0{,}10$ ou $-0{,}02 - 0{,}03 - 0{,}05 = -0{,}10$. Por outro lado, é possível que os três desvios padrão pudessem se combinar para dar um valor acumulado igual a zero: $-0{,}02 - 0{,}03 + 0{,}05 = 0$ ou $+0{,}02 + 0{,}03 - 0{,}05 = 0$. Provavelmente, entretanto, o desvio padrão da soma estará contido entre esses dois extremos. A variância de uma soma ou diferença é igual à soma das variâncias individuais.[3] O valor mais provável para o desvio padrão de uma soma ou diferença pode ser encontrado extraindo-se a raiz quadrada da soma dos quadrados dos desvios padrão absolutos individuais. Assim, para o cálculo

► A variância de uma soma ou diferença é igual à *soma* das variâncias dos números que fazem parte da soma ou da diferença.

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c)$$

A variância de y, s_y^2 é dada por

$$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

TABELA 6-4

Propagação de Erros em Cálculos Aritméticos

Tipo de Cálculo	Exemplo*	Desvio padrão de y†	
Adição ou subtração	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$	(1)
Multiplicação ou divisão	$y = a \times b/c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$	(2)
Exponenciação	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x\left(\frac{s_a}{a}\right)$	(3)
Logaritmo	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0{,}434\,\frac{s_a}{a}$	(4)
Antilogaritmo	$y = \text{antilog}_{10}\, a$	$\frac{s_y}{y} = 2{,}303\, s_a$	(5)

*a, b e c são variáveis experimentais com desvios padrão de s_a, s_b e s_c, respectivamente.
†Essas relações são derivadas no Apêndice 9. Os valores para s_y/y são valores absolutos se y for um número negativo.

[3] Ver P. R. Bevington; e D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1992, p. 41-50.

Assim, o desvio padrão s_y do resultado é

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \qquad (6\text{-}10)$$

Para uma soma ou uma diferença, o *desvio padrão absoluto da resposta* é a raiz quadrada da soma dos quadrados dos *desvios padrão absolutos* dos números utilizados para calcular a soma ou a diferença.

em que s_a, s_b e s_c são os desvios padrão dos três termos que compõem o resultado. Substituindo os desvios padrão do exemplo, temos

$$s_y = \sqrt{(0{,}02)^2 + (0{,}03)^2 + (0{,}05)^2} = 0{,}06$$

e a soma deve ser igual a 2,64 (±0,06).

6C-2 Desvio Padrão de um Produto ou Cociente

Considere o seguinte cálculo em que os números entre parênteses são, novamente, os desvios padrão absolutos:

$$\frac{4{,}10(\pm 0{,}02) \times 0{,}0050(\pm 0{,}0001)}{1{,}97(\pm 0{,}04)} = 0{,}010406(\pm ?)$$

Nessa situação o desvio padrão de dois dos números presentes nos cálculos é maior que o próprio resultado. Evidentemente, necessitamos de uma abordagem diferente para a multiplicação e divisão. Como mostrado na Tabela 6-4, o *desvio padrão relativo* de um produto ou cociente é determinado pelos *desvios padrão relativos* dos números que compõem o resultado calculado. Por exemplo, no caso de

$$y = \frac{a \times b}{c} \qquad (6\text{-}11)$$

obtemos o desvio padrão relativo s_y/y do resultado pela soma dos quadrados dos desvios padrão relativos de a, b e c e extraindo a raiz quadrada da soma:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \qquad (6\text{-}12)$$

Para multiplicações ou divisões, o *desvio padrão relativo da resposta* é a raiz quadrada da soma dos quadrados dos *desvios padrão relativos* dos números que são multiplicados ou divididos.

Aplicando essa equação ao exemplo numérico, temos

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{4{,}10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0001}{0{,}0050}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{1{,}97}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(0{,}0049)^2 + (0{,}0200)^2 + (0{,}0203)^2} = 0{,}0289$$

Para completar o cálculo, precisamos encontrar o desvio padrão do resultado,

$$s_y = y \times (0{,}0289) = 0{,}0104 \times (0{,}0289) = 0{,}000301$$

◄ Para encontrar o desvio padrão absoluto em um produto ou um cociente, primeiro encontre o desvio padrão relativo do resultado e então multiplique pelo resultado.

e podemos escrever a resposta e sua incerteza como 0,0104 (±0,0003). Observe que se y é um número negativo, devemos tratar s_y/y como um valor absoluto.

O Exemplo 6-4 demonstra o cálculo do desvio padrão do resultado para um cálculo mais complexo.

EXEMPLO 6-4

Calcule o desvio padrão do resultado de

$$\frac{[14{,}3(\pm 0{,}2) - 11{,}6(\pm 0{,}2)] \times 0{,}050(\pm 0{,}001)}{[820(\pm 10) + 1030(\pm 5)] \times 42{,}3(\pm 0{,}4)} = 1{,}725(\pm ?) \times 10^{-6}$$

Primeiro, precisamos calcular o desvio padrão da soma e da diferença. Para a diferença, no numerador,

$$s_a = \sqrt{(0{,}2)^2 + (0{,}2)^2} = 0{,}283$$

e para a soma, no denominador,

$$s_b = \sqrt{(10)^2 + (5)^2} = 11{,}2$$

Então, podemos reescrever a equação como

$$\frac{2{,}7(\pm 0{,}283) \times 0{,}050(\pm 0{,}001)}{1850(\pm 11{,}2) \times 42{,}3(\pm 0{,}4)} = 1{,}725 \times 10^{-6}$$

Agora a equação contém apenas produtos e cocientes, e aplica-se à Equação 6-12. Assim,

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0{,}283}{2{,}7}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}050}\right)^2 + \left(\frac{11{,}2}{1850}\right)^2 + \left(\frac{0{,}4}{42{,}3}\right)^2} = 0{,}017$$

Para se obter o desvio padrão absoluto, escrevemos

$$s_y = y \times 0{,}107 = 1{,}725 \times 10^{-6} \times 0{,}107 = 0{,}185 \times 10^{-6}$$

e arredondamos a resposta para $1{,}7(\pm 0{,}2) \times 10^{-6}$.

6C-3 Desvio Padrão em Cálculos Envolvendo Exponenciais

Considere a relação

$$y = a^x$$

em que o expoente x pode ser considerado livre de incertezas. Como mostrado na Tabela 6-4 e no Apêndice 9, o desvio padrão relativo em y é resultante de uma incerteza em a e é dado por

$$\frac{s_y}{y} = x\left(\frac{s_a}{a}\right) \qquad (6\text{-}13)$$

Assim, o desvio padrão relativo do quadrado de um número é duas vezes o desvio padrão relativo do número, o desvio padrão relativo da raiz cúbica de um número é um terço daquele do número e assim por diante. Os Exemplos 6-5 e 6-6 ilustram esses cálculos.

EXEMPLO 6-5

O desvio padrão na medida do diâmetro d de uma esfera é $\pm 0{,}02$ cm. Qual é o desvio padrão no cálculo do volume V de uma esfera se $d = 2{,}15$ cm?

A partir da equação do volume de uma esfera, temos

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{2{,}15}{2}\right)^3 = 5{,}20 \text{ cm}^3$$

Aqui podemos escrever

$$\frac{s_V}{V} = 3 \times \frac{s_d}{d} = 3 \times \frac{0{,}02}{2{,}15} = 0{,}0279$$

O desvio padrão absoluto em V então é

$$s_V = 5{,}20 \times 0{,}0279 = 0{,}145$$

Assim,

$$V = 5{,}2\ (\pm 0{,}1) \text{ cm}^3$$

EXEMPLO 6-6

O produto de solubilidade K_{ps} para o sal de prata AgX é $4{,}0\ (\pm 0{,}4) \times 10^{-8}$. A solubilidade molar do AgX em água é

$$\text{Solubilidade} = (K_{ps})^{1/2} = (4{,}0 \times 10^{-8})^{1/2} = 2{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Qual é a incerteza na solubilidade calculada do AgX em água? Substituindo y = solubilidade, $a = K_{ps}$, e $x = {}^1/_2$ na Equação 6-13, teremos

$$\frac{s_a}{a} = \frac{0{,}4 \times 10^{-8}}{4{,}0 \times 10^{-8}}$$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{1}{2} \times \frac{0{,}4}{4{,}0} = 0{,}05$$

$$s_y = 2{,}0 \times 10^{-4} \times 0{,}05 = 0{,}1 \times 10^{-4}$$

$$\text{solubilidade} = 2{,}0\ (\pm 0{,}1) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

É importante observar que a propagação de erros quando se eleva um número a uma potência é diferente da propagação de um erro na multiplicação. Por exemplo, considere a incerteza no quadrado de $4{,}0\ (\pm 0{,}2)$. Aqui, o erro relativo no resultado (16,0) é dado pela Equação 6-13:

$$\frac{s_y}{y} = 2\left(\frac{0{,}2}{4}\right) = 0{,}1, \quad \text{ou} \ \ 10\%$$

O resultado então é $y = 16\ (\pm 2)$.

Considere agora a situação na qual y é o produto de dois números *medidos independentemente* que por acaso têm valores idênticos de $a_1 = 4{,}0\ (\pm 0{,}2)$ e $a_2 = 4{,}0\ (\pm 0{,}2)$. Aqui, o erro relativo do produto a_1a_2 = 16,0 é dado pela Equação 6-12:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{4}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{4}\right)^2} = 0{,}07, \quad \text{ou } 7\%$$

O resultado agora é $y = 16\ (\pm 1)$. A razão para a diferença entre esse resultado e o anterior é que, para as medidas que são independentes umas das outras, o sinal associado ao erro pode ser o mesmo ou diferente daquele do outro erro. Se forem os mesmos, o erro é idêntico àquele encontrado no primeiro caso, no qual o sinal *deve* ser o mesmo. Por outro lado, se um sinal for positivo e o outro, negativo, o erro relativo tende a ser cancelado. Assim, o erro provável para o caso de medidas independentes está contido em algum lugar entre o máximo (10%) e zero.

► O desvio padrão relativo para $y = a^3$ *não* é o mesmo que o desvio padrão relativo para produto de três medidas independentes $y = abc$, em que $a = b = c$.

6C-4 Desvio Padrão de Logaritmos e Antilogaritmos

Os dois últimos registros contidos na Tabela 6-4 mostram que para $y = \log a$

$$s_y = 0{,}434\,\frac{s_a}{a} \tag{6-14}$$

e para $y = \text{antilog } a$

$$\frac{s_y}{y} = 2{,}303 s_a \tag{6-15}$$

Assim, o desvio padrão *absoluto* de um logaritmo de um número é determinado pelo desvio padrão *relativo* do número; de modo oposto, o desvio padrão *relativo* do antilogaritmo de um número é determinado pelo desvio padrão *absoluto* do número. O Exemplo 6-7 ilustra esses cálculos.

EXEMPLO 6-7

Calcule os desvios padrão absolutos para os resultados dos seguintes cálculos. O desvio padrão absoluto para cada quantidade é dado entre parênteses.

(a) $y = \log[2{,}00(\pm 0{,}02) \times 10^{-4}] = -3{,}6990 \pm ?$
(b) $y = \text{antilog}[1{,}200(\pm 0{,}003)] = 15{,}849 \pm ?$
(c) $y = \text{antilog}[45{,}4(\pm 0{,}3)] = 2{,}5119 \times 10^{45} \pm ?$

(a) Tomando como base a Equação 6-14, vemos que precisamos multiplicar o desvio padrão *relativo* por 0,434:

$$s_y = 0{,}434 \times \frac{0{,}02 \times 10^{-4}}{2{,}00 \times 10^{-4}} = 0{,}004$$

Assim,

$$y = \log[2{,}00(\pm 0{,}02) \times 10^{-4}] = -3{,}699\ (\pm 0{,}004)$$

(b) Aplicando a Equação 6-15, temos

$$\frac{s_y}{y} = 2{,}303 \times (0{,}003) = 0{,}0069$$

$$s_y = 0{,}0069y = 0{,}0069 \times 15{,}849 = 0{,}11$$

Dessa forma,

$$y = \text{antilog}[1{,}200(\pm 0{,}003)] = 15{,}8 \pm 0{,}1$$

(c) $\dfrac{s_y}{y} = 2{,}303 \times (0{,}3) = 0{,}69$

$$s_y = 0{,}69y = 0{,}69 \times 2{,}5119 \times 10^{45} = 1{,}7 \times 10^{45}$$

Assim,

$$y = \text{antilog}[45{,}4(\pm 0{,}3)] = 2{,}5(\pm 1{,}7) \times 10^{45} = 3\,(\pm 2) \times 10^{45}$$

O Exemplo 6-7c demonstra que um erro absoluto grande está associado com o antilogaritmo de um número com poucos dígitos além da vírgula. Essa incerteza elevada se deve ao fato de os números à esquerda da vírgula servirem apenas para localizar a casa decimal (a característica). O erro grande no antilogaritmo resulta da incerteza relativamente elevada na *mantissa* do número (isto é, $0{,}4 \pm 0{,}3$).

6D APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS CALCULADOS

Um resultado numérico não tem qualquer utilidade para os usuários dos dados, a menos que eles saibam alguma coisa sobre sua qualidade. Portanto, é sempre essencial indicar a melhor estimativa da confiabilidade de seus dados. Uma das melhores maneiras de indicar a confiabilidade é fornecer o intervalo de confiança em um nível de 90% ou 95%, como descrevemos na Seção 7A-2. Outro método consiste em relatar o desvio padrão absoluto ou o coeficiente de variação dos dados. Nesse caso, é uma boa idéia indicar o número de dados que foram utilizados para se obter o desvio padrão para que o usuário tenha alguma noção da confiabilidade de *s*. Um indicador menos satisfatório, porém mais comum, da qualidade de dados é a **convenção do algarismo significativo**.

6D-1 Algarismos Significativos

Muitas vezes indicamos a provável incerteza associada a uma medida experimental pelo arredondamento do resultado para que ele contenha apenas **algarismos significativos**. Por definição, os algarismos significativos em um número são todos os dígitos conhecidos como certos *mais o primeiro dígito incerto*. Por exemplo, quando se lê a escala de uma bureta de 50 mL, cuja seção está mostrada na Figura 6-5, você pode facilmente dizer que o nível de líquido é maior que 30,2 mL e menor que 30,3 mL. Você também pode estimar a posição do líquido entre as graduações de cerca de 0,02 mL. Então, usando a convenção do algarismo significativo você deve descrever o volume dispensado como 30,24 mL, que tem quatro algarismos significativos. Observe que os primeiros três dígitos são certos e o último dígito (4) é o incerto.

Os **algarismos significativos** em um número são todos os dígitos certos mais o primeiro dígito incerto.

O zero pode ou não ser significativo, dependendo da sua posição em um número. Um zero cercado por outros dígitos é sempre significativo (tal como em 30,24 mL) porque é lido diretamente e com certeza a partir de uma escala ou mostrador de um instrumento. Por outro lado, zeros que apenas localizam a casa

► Regras para a determinação do número de algarismos significativos:
1. Desconsidere todos os zeros iniciais.
2. Desconsidere todos os zeros finais, *a menos que eles sejam seguidos pela vírgula*.
3. Todos os algarismos remanescentes, incluindo algarismos entre dígitos diferentes de zero, são significativos.

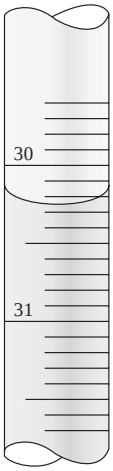


Figura 6-5 Seção de uma bureta mostrando o nível do líquido e o menisco.

► Expresse os dados em notação científica para evitar confusão quanto aos zeros terminais serem ou não significativos.

► Como expressa a regra prática ou empírica, para a adição e a subtração, o resultado deve conter o mesmo número de casas decimais do número com o *menor* número de casas decimais.

► Quando estiver somando e subtraindo números descritos em notação científica, expresse os números na mesma potência de 10. Por exemplo,

$$\begin{aligned} 2{,}432 \times 10^6 &= 2{,}432 \times 10^6 \\ +6{,}512 \times 10^4 &= +0{,}06512 \times 10^6 \\ -1{,}227 \times 10^5 &= -0{,}1227 \times 10^6 \\ \hline & 2{,}37442 \times 10^6 \end{aligned}$$

(arredondar para $2{,}374 \times 10^6$)

decimal para nós não são significativos. Se escrevermos 30,24 mL como 0,03024 L, o número de algarismos significativos é o mesmo. A única função do zero antes do 3 é localizar as casas decimais, assim ele não é significativo. Zeros terminais ou finais podem ser ou não significativos. Por exemplo, se o volume de um béquer é expresso como 2,0 L, a presença do zero nos diz que o volume é conhecido até alguns décimos de um litro, então tanto o 2 quanto o zero são algarismos significativos. Se esse mesmo volume for expresso como 2.000 mL, a situação torna-se confusa. Os dois últimos zeros não são significativos porque a incerteza ainda é de alguns décimos de um litro, ou algumas centenas de mililitros. Para seguir a convenção dos algarismos significativos em um caso como este, use a notação científica e expresse o volume como $2{,}0 \times 10^3$ mL.

6D-2 Algarismos Significativos em Cálculos Numéricos

Determinar o número de algarismos significativos apropriados em um resultado de uma combinação aritmética de dois ou mais números requer cuidado.[4]

Somas e Diferenças

Para a adição e a subtração, o número de algarismos significativos pode ser encontrado por meio da inspeção visual. Por exemplo, na expressão

$$3{,}4 + 0{,}020 + 7{,}31 = 10{,}730 \quad \text{(arredonde para 10,7)}$$

a segunda e a terceira casas decimais na resposta não podem ser significativas, porque em 3,4 a incerteza se encontra na primeira casa decimal. Dessa forma, o resultado deve ser arredondado para 10,7. Observe que o resultado contém três algarismos significativos, embora dois dos números envolvidos tenham apenas dois algarismos significativos.

Produtos e Cocientes

Uma regra prática que às vezes é sugerida para a multiplicação e a divisão consiste em arredondar a resposta para que contenha o mesmo número de algarismos significativos que o número original com o menor número de algarismos significativos. Infelizmente, muitas vezes esse procedimento gera arredondamentos incorretos. Por exemplo, considere os dois cálculos

$$\frac{24 \times 4{,}52}{100{,}0} = 1{,}08 \qquad \text{e} \qquad \frac{24 \times 4{,}02}{100{,}0} = 0{,}965$$

Pela regra prática, a primeira resposta deveria ser arredondada para 1,1 e a segunda para 0,96. Se, entretanto, considerarmos uma incerteza unitária no último dígito de cada número presente no primeiro cociente, as incertezas relativas associadas a cada um desses números são 1/24,

[4] Para uma discussão extensiva da propagação de algarismos significativos, ver L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, 1985, v. 62, p. 693.

1/452 e 1/1.000. Como a primeira incerteza relativa é muito maior que as outras duas, a incerteza relativa no resultado também é 1/24, a incerteza absoluta então se torna

$$1{,}08 \times \frac{1}{24} = 0{,}045 \approx 0{,}04$$

Pelo mesmo argumento a incerteza absoluta da segunda resposta é dada por

$$0{,}965 \times \frac{1}{24} = 0{,}040 \approx 0{,}04$$

◄ O elo fraco na multiplicação e na divisão é o número de *algarismos significativos* no número com o menor número de algarismos significativos. *Utilize essa regra prática com cautela*.

Portanto, o primeiro resultado deve ser arredondado para três algarismos significativos, ou 1,08, mas o segundo deve ser arredondado para dois, isto é, 0,96.

Logaritmo e antilogaritmo

Seja especialmente cuidadoso no arredondamento de resultados de cálculos envolvendo logaritmos. As seguintes regras se aplicam na maior parte das situações.[5] Essas regras são ilustradas no Exemplo 6-8.

◄ O número de algarismos significativos na *mantissa*, ou os dígitos à direita da vírgula de um logaritmo, é o mesmo número de algarismos significativos no número original. Assim, log $(9{,}57 \times 10^4) = 4{,}981$. Como 9,57 tem três algarismos significativos, existem três dígitos à direita da vírgula no resultado.

1. Em um logaritmo de um número, mantenha tantos dígitos nas casas decimais, à direita, quanto existam no número original.
2. Em um antilogaritmo de um número, mantenha tantos dígitos quanto existam nas casas decimais no número original.

EXEMPLO 6-8

Arredonde as seguintes respostas para que apenas dígitos significativos sejam mantidos: (a) $\log 4{,}000 \times 10^{-5} = -4{,}3979400$ e (b) $\text{antilog } 12{,}5 = 3{,}162277 \times 10^{12}$.

(a) Seguindo a regra número 1, mantemos quatro dígitos à direita da vírgula:

$$\log 4{,}000 \times 10^{-5} = -4{,}3979$$

(b) Seguindo a regra número 2, podemos manter apenas um dígito:

$$\text{antilog } 12{,}5 = 3 \times 10^{12}$$

6D-3 Arredondamento de Dados

Sempre arredonde de forma apropriada os resultados calculados a partir de uma análise química. Por exemplo, considere as seguintes réplicas de resultados: 61,60; 61,46; 61,55 e 61,61. A média para esse conjunto de dados é 61,555 e o desvio padrão é 0,069. Quando arredondamos a média, o resultado deve ser 61,55 ou 61,56? Uma boa regra a ser seguida quando se arredonda um número 5 é sempre arredondar para o número par mais próximo. Dessa forma eliminamos a tendência de arredondar em uma única direção. Em outras palavras, existe a mesma chance de que o número par mais próximo seja o mais alto ou o menor a cada ocasião em que se efetua o arredondamento. Dessa maneira, podemos expressar o resultado como $61{,}56 \pm 0{,}07$. Caso haja

◄ No arredondamento de um número terminado em 5, sempre arredonde de forma que o resultado termine com um número par. Assim, 0,635 é arredondado para 0,64 e 0,625 para 0,62.

[5] D. E. Jones, *J. Chem Educ.*, 1971, v. 49, p. 753.

qualquer razão para duvidar da confiabilidade da estimativa do desvio padrão, podemos expressar o resultado como 61,6 ± 0,1.

Devemos observar que *raramente é justificável manter mais que um algarismo significativo no desvio padrão*, uma vez que o desvio padrão também contém erros. Para certos propósitos específicos, tais como o relato de incertezas de constantes físicas em artigos de pesquisa, pode ser útil manter dois algarismos significativos e certamente não há nada de errado em incluir um segundo dígito no desvio padrão. Contudo, é importante reconhecer que a incerteza geralmente está contida no primeiro dígito.[6]

6D-4 Expressão de Resultados de Cálculos Químicos

São encontrados dois casos quando se relatam resultados de cálculos químicos. Se os desvios padrão do valor que compõe o cálculo final são conhecidos, então aplicamos os métodos de propagação de erros contidos na Seção 6C e arredondamos os resultados para conter algarismos significativos. Muitas vezes, entretanto, você é solicitado a realizar cálculos com dados cuja precisão é indicada apenas pela convenção dos algarismos significativos. Nesse segundo caso, considerações baseadas no bom senso precisam ser feitas quanto à incerteza de cada número. A partir dessas considerações, a incerteza no resultado final então é estimada usando os métodos apresentados na Seção 6C. Finalmente, o resultado é arredondado para que contenha apenas os algarismos significativos.

É especialmente importante postergar o arredondamento até que o cálculo seja completado. Pelo menos um dígito extra, depois dos algarismos significativos, deve ser mantido durante todos os cálculos de maneira que se evitem os *erros no arredondamento*. Algumas vezes esse dígito extra é chamado dígito "guarda". As calculadoras modernas geralmente mantêm vários dígitos extras que não são significativos e o usuário precisa ser cuidadoso no arredondamento apropriado de resultados finais para que apenas os algarismos significativos sejam incluídos. O Exemplo 6-9 ilustra esse procedimento.

EXEMPLO 6-9

Uma amostra de 3,4842 g de uma mistura sólida contendo ácido benzóico, C_6H_5COOH (122,123 g/mol), foi dissolvida e titulada com base até o ponto final na presença de fenolftaleína. O ácido consumiu 41,36 mL de NaOH 0,2328 mol L^{-1}. Calcule a porcentagem de ácido benzóico (HBz) na amostra.

Como mostrado na Seção 13C-3, o cálculo toma a seguinte forma:

$$\%\text{HBz} = \frac{41{,}36\ \text{mL} \times 0{,}2328\ \dfrac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} \times \dfrac{1\ \text{mmol HBz}}{\text{mmol NaOH}} \times \dfrac{122{,}123\ \text{g HBz}}{1.000\ \text{mmol HBz}}}{3{,}842\ \text{g amostra}} \times 100\%$$

$$= 33{,}749\%$$

Dado que todas as operações são de multiplicação ou divisão, a incerteza relativa da resposta é determinada pelas incertezas relativas dos dados experimentais. Vamos estimar quais são essas incertezas.

1. A posição do nível de líquido na bureta pode ser estimada como ±0,02 mL (Figura 6-5). No entanto, as leituras iniciais e finais precisam ser feitas, assim, o desvio padrão do volume s_V será

$$s_V = \sqrt{(0{,}02)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}028\ \text{mL} \qquad \text{(Equação 6-10)}$$

[6] Para mais detalhes sobre este tópico, direcione seu navegador para o endereço *http://www.chem.uky.edu/courses/che226/download/CI_for_sigma.html*.

A incerteza relativa no volume s_V/V então fica

$$\frac{s_V}{V} = \frac{0{,}028}{41{,}36} \times 1.000 \text{ ppmil} = 0{,}68 \text{ ppmil}$$

2. Geralmente a incerteza absoluta para uma massa obtida em uma balança analítica será da ordem de $\pm 0{,}0001$ g. Dessa forma, a incerteza relativa do denominador s_D/D é

$$\frac{0{,}0001}{3{,}4842} \times 1.000 \text{ ppmil} = 0{,}029 \text{ ppmil}$$

3. Normalmente podemos considerar que a incerteza absoluta associada com a concentração molar de uma solução de um reagente é $\pm 0{,}0001$ e assim a incerteza relativa na concentração molar do NaOH, s_M/M, é

$$\frac{s_M}{M} = \frac{0{,}0001}{0{,}2328} \times 1\,000 \text{ ppmil} = 0{,}43 \text{ ppmil}$$

4. A incerteza relativa na massa molar do HBz é várias ordens de grandeza menor que qualquer incerteza associada com os três dados experimentais e, portanto, sem conseqüência. Observe, contudo, que devemos manter dígitos suficientes no cálculo para que a massa molar seja dada, pelo menos, com um dígito a mais (o dígito guarda) que qualquer um dos dados experimentais. Assim, usamos 122,123 no cálculo da massa molar (aqui estamos mantendo dois dígitos extras).
5. Nenhuma incerteza está associada com 100% e o 1.000 mmol de HBz, uma vez que esses números são exatos.

   Substituindo as três incertezas relativas na Equação 6-12, obtemos

$$\begin{aligned}
\frac{s_y}{y} &= \sqrt{\left(\frac{0{,}028}{41{,}36}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0001}{3{,}4842}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0001}{0{,}2328}\right)^2} \\
&= \sqrt{(0{,}68)^2 + (0{,}029)^2 + (0{,}43)^2} \\
&= 8{,}02 \times 10^{-4} \\
s_y &= 8{,}02 \times 10^{-4} \times y = 8{,}02 \times 10^{-4} \times 33{,}749 = 0{,}027
\end{aligned}$$

Assim, a incerteza no resultado calculado é 0,03% de HBz e devemos relatar o resultado como 33,75% de HBz, ou melhor, 33,75 ($\pm$ 0,03)% de HBz.

Devemos enfatizar que as decisões sobre o arredondamento são uma parte importante de *todo cálculo* e que essas decisões *não podem* ser baseadas no número de dígitos exibidos em uma leitura na tela de um computador ou no mostrador de uma calculadora.

◄ Não há relação entre o número de dígitos mostrados em uma tela de computador ou calculadora e o verdadeiro número de algarismos significativos.

EXERCÍCIOS NA WEB

O National Institute of Standards and Technology – NIST(Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) mantém páginas na *Web* contendo dados estatísticos para testar programas computacionais (software). Dirija seu navegador na *Web* para o endereço *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para**

estudantes, clique no menu do *Chapter Resources*, selecione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 6*. Ali você encontrará uma conexão com o *site* do NIST. Navegue no *site* verificando quais tipos de dados estão disponíveis para os testes. Empregamos dois dos conjuntos de dados do NIST nos Problemas 6-21 e 6-22. Encontre o *site* de diagnóstico de software para "Healthcare Standards Roadmap Project". Descreva por que o projeto é necessário e a abordagem do NIST.

QUESTÕES E PROBLEMAS

6-1. Defina
*(a) Intervalo ou faixa.
(b) Coeficiente de variação.
*(c) Algarismos significativos.
(d) Distribuição gaussiana.

6-2. Diferencie entre
*(a) Desvio padrão de uma amostra e variância de uma amostra.
(b) Média da população e média da amostra.
*(c) Exatidão e precisão.
(d) Erro sistemático e aleatório.

6-3. Faça a distinção entre
*(a) O significado da palavra "amostra" como é usada nos contextos químico e estatístico.
(b) O desvio padrão da amostra e o desvio padrão da população.

6-4. O que é o erro padrão de uma média? Por que o desvio padrão da média é menor que o desvio padrão dos dados em um conjunto?

***6-5.** A partir de uma curva de erro gaussiana, qual a probabilidade de um resultado de uma população estar contido entre 0 e $+1\sigma$ em relação à média? Qual a probabilidade de o resultado ocorrer entre $+1\sigma$ e $+2\sigma$ em relação à média?

6-6. A partir de uma curva de erro normal, encontre a probabilidade de um resultado estar fora dos limites de $\pm 2\sigma$ em relação à média. Qual a probabilidade de um resultado ter um desvio mais negativo que -2σ em relação à média?

6-7. Considere os seguintes conjuntos de réplicas de medidas:

*A	B	*C	D	*E	F
3,5	70,24	0,812	2,7	70,65	0,514
3,1	70,22	0,792	3,0	70,63	0,503
3,1	70,10	0,794	2,6	70,64	0,486
3,3		0,900	2,8	70,21	0,497
2,5			3,2		0,472

Para cada conjunto de dados, calcule (a) a média; (b) a mediana; (c) a faixa; (d) o desvio padrão; e (e) o coeficiente de variação.

6-8. Os valores aceitos como verdadeiros para os conjuntos dados do Problema 6-7 são os que seguem: *conjunto A, 3,0; conjunto B, 70,05; *conjunto C, 0,830; conjunto D, 3,4; *conjunto E, 70,05; e conjunto F, 0,525. Para a média de cada conjunto, calcule (a) o erro absoluto e (b) o erro relativo em partes por mil.

6-9. Estime o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação dos resultados dos seguintes cálculos. Arredonde cada resultado de maneira que contenham apenas algarismos significativos. Os números entre parênteses representam os desvios padrão absolutos.

*(a) $y = 5{,}75(\pm 0{,}03) + 0{,}833(\pm 0{,}001) - 8{,}021(\pm 0{,}001) = -1{,}438$

(b) $y = 18{,}97(\pm 0{,}04) + 0{,}0025(\pm 0{,}0001) + 2{,}29(\pm 0{,}08) = 21{,}2625$

*(c) $y = 66{,}2(\pm 0{,}3) \times 1{,}13(\pm 0{,}02) \times 10^{-17} = 7{,}4806 \times 10^{-16}$

(d) $y = 251(\pm 1) \times \dfrac{860(\pm 2)}{1{,}673(\pm 0{,}006)} = 129{,}025{,}70$

*(e) $y = \dfrac{157(\pm 6) - 59(\pm 3)}{1.220(\pm 1) + 77(\pm 8)} = 7{,}5559 \times 10^{-2}$

(f) $y = \dfrac{1{,}97(\pm 0{,}01)}{243(\pm 3)} = 8{,}106996 \times 10^{-3}$

6-10. Estime o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação para os resultados dos seguintes cálculos. Arredonde cada resultado de maneira a incluir apenas os algarismos significativos. Os números entre parênteses expressam os desvios padrão absolutos.

*(a) $y = 1{,}02(\pm 0{,}02) \times 10^{-8} - 3{,}54(\pm 0{,}2) \times 10^{-9}$

(b) $y = 90{,}31(\pm 0{,}08) - 89{,}32(\pm 0{,}06) + 0{,}200(\pm 0{,}004)$

*(c) $y = 0{,}0020(\pm 0{,}0005) \times 20{,}20(\pm 0{,}02) \times 300(\pm 1)$

(d) $y = \dfrac{163(\pm 0{,}03) \times 10^{-14}}{1{,}03(\pm 0{,}04) \times 10^{-16}}$

*(e) $y = \dfrac{100(\pm 1)}{2(\pm 1)}$

(f) $y = \dfrac{2{,}45(\pm 0{,}02) \times 10^{-2} - 5{,}06(\pm 0{,}06) \times 10^{-3}}{23{,}2(\pm 0{,}7) + 9{,}11(\pm 0{,}08)}$

6-11. Calcule o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação para os resultados dos seguintes cálculos. Arredonde cada resultado de maneira que se inclua apenas os algarismos significativos. Os números entre parênteses expressam os desvios padrão absolutos.

*(a) $y = \log[2{,}00(\pm 0{,}03) \times 10^{-4}]$

(b) $y = \log[4{,}42(\pm 0{,}01) \times 10^{37}]$

*(c) $y = \text{antilog}[1{,}200(\pm 0{,}003)]$

(d) $y = \text{antilog}[49{,}54(\pm 0{,}04)]$

6-12. Calcule o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação para os resultados dos seguintes cálculos. Arredonde cada resultado de maneira que se inclua apenas os algarismos significativos. Os números entre parênteses expressam os desvios padrão absolutos.

*(a) $y = [4{,}73(\pm 0{,}03) \times 10^{-4}]^3$

(b) $y = [2{,}145(\pm 0{,}002)]^{1/4}$

***6-13.** O diâmetro interno de um tanque na forma de um cilindro aberto foi medido. Os resultados para quatro réplicas de medidas foram 5,4; 5,2; 5,5 e 5,2 m. As medidas da altura do tanque geraram os resultados 9,8; 9,9 e 9,6 m. Calcule o volume do tanque em litros e o desvio padrão para o resultado.

6-14. Em uma determinação volumétrica de um analito A, os dados obtidos e seus desvios padrão são os seguintes:

Leitura inicial da bureta	0,23 mL	0,02 mL
Leitura final da bureta	8,76 mL	0,03 mL
Massa da amostra	50,0 mg	0,2 mg

A partir desses dados, encontre o coeficiente de variação para o resultado final para a % de A que pode ser obtida usando-se a equação a seguir (o equivalente grama pode ser tratado como não tendo incerteza)

$$\%\,\text{A} = \text{volume do titulante} \times \text{equivalente grama} \times 100/\text{massa da amostra}$$

***6-15.** No Capítulo 28, vamos discutir sobre a espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (ICP). Nesse método, o número de átomos excitados a um nível específico de energia é uma função da temperatura. Para um elemento com energia de excitação E em joules (J), o sinal de emissão S medido no ICP pode ser escrito como

$$S = k' e^{-E/kT}$$

em que k' é a constante praticamente independente da temperatura, T é a temperatura absoluta em Kelvin (K) e k é a constante de Boltzmann ($1{,}3807 \times 10^{-23}$ J K^{-1}). Para um ICP de temperatura média de 6.000 K e para o cobre (Cu) com energia de excitação de $6{,}12 \times 10^{-19}$ J, com qual precisão deve-se controlar a temperatura para que o coeficiente de variação no sinal de emissão seja 1% ou menos.

6-16. No Capítulo 24 vamos mostrar que a espectrometria de absorção molecular quantitativa baseia-se na lei de Beer, que pode ser escrita como

$$-\log T = \varepsilon b c_{\text{X}}$$

em que T é a transmitância de uma solução contendo o analito X, b é a espessura da solução absorvente, c_{X} é a concentração molar de X e ε é uma constante determinada experimentalmente. Por meio da medida de uma série de soluções padrão de X, εb teve seu valor determinado como 2.505($\pm$12) mol L^{-1}, no qual o número entre parênteses representa o desvio padrão absoluto.

Uma solução de X de concentração desconhecida foi medida em uma célula idêntica àquela usada para determinar εb. As réplicas dos resultados foram $T = 0{,}273$; 0,276; 0,268 e 0,274. Calcule (a) a concentração molar do analito c_{x}; (b) o desvio padrão absoluto para c_{x}; e (c) o coeficiente de variação para c_{x}.

***6-17.** As análises de várias preparações alimentares envolvendo a determinação de potássio geraram os seguintes dados:

Amostra	Porcentagem de K^+
1	5,15, 5,03, 5,04, 5,18, 5,20
2	7,18, 7,17, 6,97
3	4,00, 3,93, 4,15, 3,86
4	4,68, 4,85, 4,79, 4,62
5	6,04, 6,02, 5,82, 6,06, 5,88

As preparações foram aleatoriamente extraídas da mesma população.

(a) Encontre a média e o desvio padrão *s* para cada amostra.
(b) Obtenha o valor combinado s_{comb}.
(c) Por que esta é uma melhor estimativa de σ que o desvio padrão de qualquer amostra?

6-18. Seis garrafas de vinho da mesma variedade foram analisadas para se determinar o conteúdo de açúcar residual, gerando os seguintes resultados:

Garrafa	Porcentagem de (m/v) Açúcar Residual
1	0,99, 0,84, 1,02
2	1,02, 1,13, 1,17, 1,02
3	1,25, 1,32, 1,13, 1,20, 1,12
4	0,72, 0,77, 0,61, 0,58
5	0,90, 0,92, 0,73
6	0,70, 0,88, 0,72, 0,73

(a) Avalie o desvio padrão *s* para cada conjunto de dados.
(b) Combine os dados para obter um desvio padrão absoluto para o método.

***6-19.** Nove amostras de preparações ilícitas de heroína foram analisadas em duplicata por um método baseado em cromatografia gasosa. As amostras podem ser consideradas como tendo sido retiradas aleatoriamente da mesma população. Combine os dados que seguem para estabelecer uma estimativa de σ para o procedimento.

Amostra	Heroína, %	Amostra	Heroína, %
1	2,24, 2,27	6	1,07, 1,02
2	8,4, 8,7	7	14,4, 14,8
3	7,6, 7,5	8	21,9, 21,1
4	11,9, 12,6	9	8,8, 8,4
5	4,3, 4,2		

6-20. Calcule uma estimativa combinada de σ a partir da seguinte análise espectrofotométrica de NTA (ácido nitrilotriacético) em águas do Rio Ohio:

Amostra	NTA, ppb
1	12; 17; 15; 8
2	32; 31; 32
3	25; 29; 23; 29; 26

6-21. Dirija seu navegador na Web para o endereço *http://thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu do *Chapter Resources*, selecione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 6*. Encontre a conexão com a página do NIST para medidas da velocidade da luz. Após ter lido a página, clique na conexão denominada Data file (ASCII Format). A página que você vê contém 100 valores para a velocidade da luz medida por E. N. Dorsey, *Transactions of the American Philosophical Society*, 1944, n. 34, p. 1-110, Tabela 22. Uma vez que você tenha os dados na tela, utilize seu mouse para selecionar somente os 100 valores para a velocidade da luz e clique em **Editar/Copiar** para colocar os valores na memória de transferência. Então, inicie o Excel com uma planilha em branco e clique em **Editar/Colar** para colocar os dados na coluna A. Agora, determine a média e o desvio padrão e compare seus valores com aqueles apresentados quando você clica sobre **"Certified Values"** na página da Web do NIST. Esteja seguro de ter aumentado o número de algarismos a serem mostrados na sua planilha, de forma que você possa comparar todos os resultados. Comente sobre quaisquer diferenças entre seus resultados e os valores certificados. Sugira as possíveis fontes para as diferenças.

6-22. Dirija seu navegador na Web para o endereço *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu do *Chapter Resources*, selecione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 6*. Encontre a conexão com a página do NIST que contém a massa atômica da prata determinada por L. J. Powell, T. J. Murphy e J. W. Gramlich, "The absolute Isotopic Abundance & Atoômic Weight of a Reference Sample of Silver" *NBS Journal of Research*, 1982, n. 87, p. 9-19. A página que você vê apresenta 48 valores para a massa atômica da prata: 24 determinados por um instrumento e 24 determinados por outro.

(a) Vamos primeiramente importar os dados. Uma vez que você tenha os dados na tela, clique em **Arquivo/Salvar**

como..., e Ag_Atomic_Wtt.dat irá aparecer como nome do Arquivo. Clique em **Salvar**. Então, inicie o Excel, clique em **Arquivo/Abrir** estando seguro de que Todos os arquivos(*.*) esteja selecionado no campo Arquivos tipo: Selecione Ag_Atomic_Wtt.dat e clique em **Abrir**. Logo após, o aplicativo de Importação aparecerá, clique em **Delimitado** e então em **Próximo**. Na próxima janela, esteja certo de que somente Espaço está sendo verificado e role para baixo até o final do arquivo para certificar-se de que o Excel traça linhas verticais para separar as duas colunas de dados de massa atômica; então clique em **Terminar**. Os dados devem aparecer na planilha. Os dados constantes das primeiras 60 linhas aparecerão um pouco desorganizados, porém, a partir da linha 61 os dados de massa atômica deverão aparecer em duas colunas da planilha.

(b) Determine agora a média e o desvio padrão dos dois conjuntos de dados. Determine, também, o coeficiente de variação para cada conjunto de dados.

(c) Em seguida determine o desvio padrão combinado dos dois conjuntos de dados e compare seu valor com aquele para o desvio padrão residual certificado apresentado quando você clica em **Certified Values** na página do NIST na Web. Esteja certo de aumentar o número de algarismos a serem mostrados em sua planilha de forma que você possa comparar todos os resultados.

(d) Compare sua soma dos quadrados dos desvios das duas médias com o valor fornecido pelo NIST para a soma dos quadrados certificada (dentro do mesmo instrumento). Comente sobre qualquer diferença que você encontre entre seus resultados e os valores certificados e sugira possíveis razões para essas diferenças.

(e) Compare os valores médios dos dois conjuntos de dados para a massa atômica da prata com o valor atualmente aceito. Assumindo que o valor aceito atualmente é o valor verdadeiro, determine o erro absoluto e o erro relativo porcentual.

CAPÍTULO 7

Tratamento e Avaliação Estatística de Dados

As conseqüências da ocorrência de erros em testes estatísticos muitas vezes são comparadas com as conseqüências de erros cometidos em procedimentos judiciais. Na sala do júri, podemos cometer dois tipos de erro. Uma pessoa inocente pode ser condenada ou uma pessoa culpada pode ser absolvida. Em nosso sistema judiciário, consideramos um erro mais sério condenar uma pessoa inocente do que absolver um culpado.

Similarmente, em testes estatísticos utilizados para se determinar se duas quantidades são iguais, dois tipos de erros podem ser cometidos. Um erro tipo I ocorre quando rejeitamos a hipótese de que duas quantidades são iguais quando elas são estatisticamente idênticas. Um erro tipo II ocorre quando aceitamos que elas são iguais sem que sejam estatisticamente idênticas. As características destes erros em testes estatísticos e as maneiras pelas quais podemos minimizá-los estão entre os assuntos deste capítulo.

Os cientistas empregam cálculos estatísticos para aprimorar seus julgamentos relacionados à qualidade de medidas experimentais. Neste capítulo consideramos várias das aplicações mais comuns dos testes estatísticos no tratamento de resultados analíticos. Essas aplicações incluem:

1. Definir o intervalo numérico ao redor da média de um conjunto de réplicas de resultados analíticos na qual se espera que a média da população possa estar contida, com uma certa probabilidade. Esse intervalo – chamado **intervalo de confiança** (IC) – relaciona-se ao desvio padrão da média.
2. Determinar o número de réplicas de medidas necessário para assegurar que uma média experimental esteja contida em uma certa faixa, com um dado nível de probabilidade.
3. Estimar a probabilidade de (a) uma média experimental e um valor verdadeiro ou (b) duas médias experimentais serem diferentes; isto é, se a diferença é real ou simplesmente o resultado de um erro aleatório. Esse teste é particularmente importante para se detectar a presença de erros sistemáticos em um método e para determinar se duas amostras são provenientes da mesma fonte.
4. Determinar, dentro de um dado nível de probabilidade, se a precisão de dois conjuntos de resultados é diferente.
5. Comparar as médias de mais de duas amostras para determinar se as diferenças nas médias são reais ou resultado de erros aleatórios. Esse processo é conhecido como **análise de variância**.
6. Decidir com uma certa probabilidade se um valor aparentemente crítico, contido em um conjunto de réplicas de medidas, é o resultado de um erro grosseiro que, portanto, pode ser rejeitado, ou se é parte legítima de uma população que precisa ser mantida no cálculo da média do conjunto de resultados.

7A INTERVALOS DE CONFIANÇA

Na maioria das situações encontradas em análises químicas, o valor verdadeiro da média μ não pode ser determinado, porque um número imenso de medidas (aproximadamente infinito) seria necessário. Com a estatística, entretanto, podemos estabelecer um intervalo ao redor da média $\bar{x}$ determinada experimentalmente, no qual se espera que a média da população μ esteja contida com um certo grau de probabilidade. Esse intervalo é conhecido como o **intervalo de confiança** e os limites são chamados **limites de confiança**. Por exemplo, podemos dizer que é 99% provável que a média verdadeira da população de um conjunto de medidas envolvendo potássio esteja contida no intervalo 7,25% ± 0,15% de K. Assim, a média deve estar contida no intervalo de 7,10% a 7,40% de K, com 99% de probabilidade.

O **intervalo de confiança** para a média é a faixa de valores entre os quais se espera que a média da população μ esteja contida com uma certa probabilidade.

A amplitude do intervalo de confiança, que é calculado a partir do desvio padrão da amostra, depende do quão bem o desvio padrão *s* da amostra estima o desvio padrão σ da população. Se *s* for uma boa aproximação de σ, o intervalo de confiança pode ser significativamente mais estreito do que se a estimativa de σ for baseada apenas em poucos valores medidos.

7A-1 Determinação do Intervalo de Confiança quando σ é Conhecido ou *s* é uma Boa Estimativa de σ

A Figura 7-1 mostra uma série de cinco curvas normais de erro. Em cada uma delas, a freqüência relativa está representada em forma de gráfico em função da quantidade *z* (ver Equação 6-2, página 105), que é o desvio da média *dividido pelo desvio padrão da população.* As áreas sombreadas mostradas em cada gráfico estão contidas entre os valores de $-z$ e $+z$, que são indicados à esquerda e à direita das curvas. Os números contidos nas áreas sombreadas representam o porcentual da área total sob a curva, que está incluída entre os valores de *z*. Por exemplo, como mostrado na curva (a), 50% da área da curva gaussiana estão localizados entre $-0{,}67\sigma$ e $+0{,}67\sigma$. Prosseguindo para as curvas (b) e (c), vemos que 80% da área total estão contidos entre $-1{,}28\sigma$ e $+1{,}28\sigma$ e 90% estão localizados entre $-1{,}64\sigma$ e $+1{,}64\sigma$. Relações como estas nos permitem definir uma faixa de valores ao redor de um resultado medido entre os quais é provável que o valor verdadeiro esteja inserido com uma certa probabilidade, *desde que tenhamos uma estimativa razoável de* σ. Por exemplo, se temos um resultado *x* a partir de um conjunto de dados, com um desvio padrão de σ, podemos considerar que, em 90 de 100 vezes, a média verdadeira μ estará contida no intervalo $x \pm 1{,}64\sigma$ (ver Figura 7-1c). A probabilidade é chamada **nível de confiança** (NC). Nesse exemplo da Figura 7-1c, o nível de confiança é de 90% e o intervalo de confiança varia de $-1{,}64\sigma$ a $+1{,}64\sigma$. A probabilidade de um resultado estar *fora* do intervalo de confiança é, muitas vezes, denominada **nível de significância**.

O **nível de confiança** é a probabilidade de que a média verdadeira esteja localizada em um certo intervalo. Muitas vezes é expresso em termos porcentuais.

Se fizermos uma única medida *x* a partir de uma distribuição σ conhecida, podemos dizer que a média verdadeira deve estar inserida no intervalo $x \pm z\sigma$, com uma probabilidade dependente de *z*. Essa probabilidade é de 90% para $z = 1{,}64$; 95% para $z = 1{,}96$ e 99% para $z = 2{,}58$, como mostrado na Figura 7-1c, d e e. Encontramos uma expressão geral para o intervalo de confiança para a média verdadeira que está baseada na medida de um valor único de *x* por meio do rearranjo da Equação 6-2. (Lembre-se de que *z* pode ter valores positivos ou negativos.) Assim,

$$\text{IC para } \mu = x \pm z\sigma \tag{7-1}$$

Raramente estimamos a média verdadeira a partir de uma única medida. Em vez disso, usamos a média experimental $\bar{x}$ de *N* medidas como uma estimativa melhor de μ. Nesse caso, substituímos *x* na Equação 7-1 por $\bar{x}$ e σ pelo erro padrão da média, $\sigma/\sqrt{N}$. Isto é,

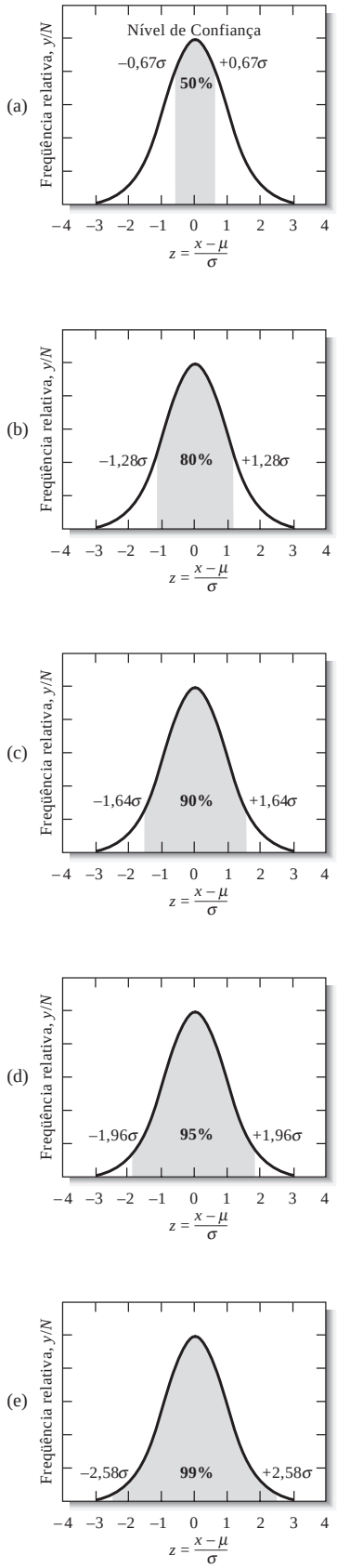


Figura 7-1 Áreas sob uma curva gaussiana para vários valores ± *z*. (a) $z = \pm 0{,}67$; (b) $z = \pm 1{,}29$; (c) $z = \pm 1{,}64$; (d) $z = \pm 1{,}96$; (e) $z = \pm 2{,}58$.

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \qquad (7\text{-}2)$$

Os valores para *z* em vários níveis de confiança são encontrados na Tabela 7-1 e a largura relativa do intervalo de confiança como função de *N* medidas é mostrada na Tabela 7-2. Os exemplos de cálculos de limites de confiança e intervalos de confiança são dados nos Exemplos 7-1 e 7-2.

TABELA 7-1

Níveis de Confiança para Vários Valores de *z*

Nível de confiança, %	*z*
50	0,67
68	1,00
80	1,28
90	1,64
95	1,96
95,4	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29

TABELA 7-2

Largura do Intervalo de Confiança como uma Função do Número Médio de Medidas

Número Médio de Medidas	Largura Relativa do Intervalo de Confiança
1	1,00
2	0,71
3	0,58
4	0,50
5	0,45
6	0,41
10	0,32

EXEMPLO 7-1

Determine os intervalos de confiança de 80% e 95% para (a) o primeiro registro no Exemplo 6-2 (1.108 mg/L de glicose) (página 116) e (b) o valor médio (1.100,3 mg/L) para o mês 1, no exemplo. Considere $s = 19$ como uma boa estimativa de σ.

(a) Da Tabela 7-1, podemos ver que $z = 1{,}28$ e 1,96 para os níveis de confiança de 80% e 95%, respectivamente. Substituindo na Equação 7-1,

$$80\%\ \text{IC} = 1.108 \pm 1{,}28 \times 19 = 1.108 \pm 24{,}3\ \text{mg/L}$$

$$95\%\ \text{IC} = 1.108 \pm 1{,}96 \times 19 = 1.108 \pm 37{,}2\ \text{mg/L}$$

Para esses cálculos, concluímos que é 80% provável que μ, a média da população (e, *na ausência de erros determinados*, o valor verdadeiro), está inserida no intervalo 1.083,7 a 1.132,3 mg/L de glicose. Além disso, é 95% provável que μ esteja localizado no intervalo entre 1.070,8 e 1.145,2 mg/L.

(b) Para as sete medidas,

$$80\%\ \text{NC} = 1.100{,}3 \pm \frac{1{,}28 \times 19}{\sqrt{7}} = 1.100{,}3 \pm 9{,}2\ \text{mg/L}$$

$$95\%\ \text{NC} = 1.100{,}3 \pm \frac{1{,}96 \times 19}{\sqrt{7}} = 1.100{,}3 \pm 14{,}1\ \text{mg/L}$$

Assim, existe 80% de chance de que μ esteja localizada no intervalo entre 1.091,1 e 1.109,5 mg/L de glicose e uma chance de 95% de que esteja localizada entre 1.086,2 e 1.114,4 mg/L de glicose.

EXEMPLO 7-2

Quantas réplicas de medidas realizadas no mês 1, no Exemplo 6-2, são necessárias para decrescer o intervalo de confiança de 95% para 1.100,3 ± 10,0 mg/L de glicose?

Aqui queremos que o termo $\pm\frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$ seja igual a ±10,0 mg/L de glicose.

$$\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{1{,}96 \times 19}{\sqrt{N}} = 10{,}0$$

$$\sqrt{N} = \frac{1{,}96 \times 19}{10{,}0} = 3{,}724$$

$$N = (3{,}724)^2 = 13{,}9$$

Assim, concluímos que são necessárias 14 medidas para fornecer uma chance ligeiramente superior a 95% para que a média da população esteja inserida entre ±10 mg/L da média experimental.

A Equação 7-2 nos diz que o intervalo de confiança para uma análise pode ser dividido por dois pela realização de quatro medidas. Dezesseis vão estreitar o intervalo por um fator de 4, e assim por diante. Dessa forma, atingimos rapidamente um ponto a partir do qual a aquisição de dados adicionais não compensa o ganho no estreitamento do intervalo de confiança. Normalmente tomamos vantagem do ganho relativamente grande relacionado com a obtenção da média de quatro medidas, em vez de duas, mas raramente podemos nos permitir gastar tempo ou a quantidade de amostras necessárias para se obter intervalos de confiança mais estreitos, por meio de réplicas de medidas.

É essencial ter sempre em mente que intervalos de confiança baseados na Equação 7-2 aplicam-se *somente na ausência de erros sistemáticos e apenas se podemos considerar que* s *é uma boa aproximação de* σ. Indicamos que *s* é uma boa estimativa de σ pelo uso do símbolo $s \rightarrow \sigma$ (*s* aproxima-se de σ).

7A-2 Determinação do Intervalo de Confiança Quando σ não for Conhecido

Freqüentemente, as limitações no tempo ou na quantidade de amostra disponível nos impedem de fazer medidas suficientes para considerar *s* como uma boa estimativa de σ. Nesse caso, um conjunto único de réplicas de medidas precisa fornecer não apenas a média, como também uma estimativa da precisão. Como indicado anteriormente, o valor de *s* calculado a partir de um pequeno conjunto de dados pode ser bastante incerto. Assim, intervalos de confiança mais amplos são necessários quando precisamos utilizar um valor de *s*, calculado com um pequeno número de medidas, como nossa estimativa de σ.

Para considerar a variabilidade de *s*, usamos o importante parâmetro estatístico *t*, que é definido exatamente da mesma forma de *z* (ver a Equação 6-2), exceto que *s* substitui σ. Para uma única medida com resultado *x*, podemos definir *t* como

$$t = \frac{x - \mu}{s} \qquad (7\text{-}3)$$

◄ O teste estatístico *t* é muitas vezes chamado ***teste t de Student***. Student foi o nome usado por W. S. Gossett, quando escreveu o artigo clássico sobre o teste *t*, que apareceu no periódico *Biometrika*, 1908, *6*, 1. Gosset foi contratado pela Cervejaria Guinness para analisar estatisticamente os resultados de determinações do conteúdo alcoólico em seus produtos. Como resultado desse trabalho, ele descobriu o agora famoso tratamento estatístico de pequenos conjuntos de dados. Para evitar a descoberta de qualquer segredo comercial de seu empregador, Gossett publicou o artigo sob o nome de Student.

Para a média de N medidas,

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{N}} \tag{7-4}$$

▶ Lembre-se de que o número de graus de liberdade para pequenos conjuntos de dados é igual a $N - 1$ e não N.

Assim como z na Equação 7-1, t depende do nível de confiança desejado. Mas t também depende do número de graus de liberdade presente no cálculo de s. A Tabela 7-3 fornece valores para t para alguns graus de liberdade. As tabelas mais completas são encontradas em vários *manuais* de matemática e estatística. Observe que t se aproxima de z à medida que o número de graus de liberdade se torna maior.

O intervalo de confiança para a média $\bar{x}$ de N réplicas de medidas pode ser calculado a partir de t por uma equação similar à Equação 7-2:

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \tag{7-5}$$

O uso do teste estatístico t para intervalos de confiança é ilustrado no Exemplo 7-3.

TABELA 7-3

Valores de *t* para Vários Níveis de Probabilidade

Graus de Liberdade	80%	90%	95%	99%	99,9%
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
15	1,34	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,62	3,46
∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

EXEMPLO 7-3

Um químico obteve os seguintes dados para o teor alcoólico de uma amostra de sangue: % de C_2H_5OH: 0,084; 0,089 e 0,079. Calcule o intervalo de confiança a 95% para a média considerando (a) que os três resultados obtidos são a única indicação da precisão do método e (b) que, a partir da experiência prévia com centenas de amostras, sabemos que o desvio padrão do método $s = 0{,}005\%$ de C_2H_5OH é uma boa estimativa de σ.

(a) $\Sigma x_i = 0{,}084 + 0{,}089 + 0{,}079 = 0{,}252$

$\Sigma x_i^2 = 0{,}007056 + 0{,}007921 + 0{,}006241 = 0{,}021218$

$$s = \sqrt{\frac{0{,}021218 - (0{,}252)^2/3}{3 - 1}} = 0{,}0050\%\ C_2H_5OH$$

Aqui, $\bar{x} = 0{,}252/3 = 0{,}084$. A Tabela 7-3 indica que $t = 4{,}30$ para dois graus de liberdade em um limite de confiança de 95%. Assim,

$$\text{IC 95\%} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0{,}084 \pm \frac{4{,}30 \times 0{,}0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0{,}084 \pm 0{,}012\% \text{ de } C_2H_5OH$$

(b) Uma vez que $s = 0{,}0050\%$ é uma boa estimativa de σ,

$$\text{IC 95\%} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0{,}084 \pm \frac{1{,}96 \times 0{,}0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0{,}084 \pm 0{,}006\% \text{ de } C_2H_5OH$$

Observe que um conhecimento exato de σ diminui o intervalo de confiança de modo significativo. Ver a Figura 7-1 para uma descrição dos analisadores de álcool.

DESTAQUE 7-1

Bafômetros

A dosagem alcoólica realizada nas estradas ou ainda em casa é feita por meio de dosadores de álcool ou "bafômetros". Dada a rápida troca gasosa e a pressão de vapor do etanol, a concentração exalada é diretamente relacionada à concentração de álcool no sangue. A concentração de álcool no sangue é amplamente utilizada como um critério para se determinar se uma pessoa está ou não sob a influência de álcool. Em muitos estados norte-americanos foi estabelecido que um teor de álcool no sangue igual ou superior a 0,1% indica intoxicação.

Existem quatro tipos de dosadores de álcool amplamente utilizados. No tipo de indicador, uma reação química ocorre envolvendo o álcool e um reagente, produzindo uma mudança de coloração que está semiquantitativamente relacionada com a concentração de álcool. Um segundo tipo baseia-se na tecnologia das células combustíveis. Aqui o etanol é eletroquimicamente oxidado a água e CO_2 em um ânodo seletivo de platina. A reação de oxidação e a redução do oxigênio atmosférico que ocorre no cátodo produzem uma corrente proporcional à concentração do etanol (ver Capítulo 23 sobre os princípios de voltametria). Dispositivos de células combustíveis são pequenos e bem apropriados para instrumentos portáteis. Eles não necessitam de fonte de energia para seu funcionamento. Um terceiro tipo de dosador baseia-se na absorção de radiação infravermelha (ver Capítulo 26). Uma amostra do ar da respiração é mantida em uma célula de gás, através da qual passa um feixe de radiação infravermelha. A absorbância em alguns comprimentos de onda é usada para determinar a quantidade de álcool presente. O comprimento de onda primário detecta uma mistura contendo etanol e contaminantes orgânicos. A absorbância em um ou dois comprimentos de onda secundários é usada para detectar a presença de substâncias interferentes, e para corrigir a absorbância no comprimento de onda primário. Esses instrumentos requerem uma fonte e são usados em aplicações móveis e fixas. A tecnologia mais recente emprega um sensor à base de um semicondutor. Aqui o álcool é adsorvido na superfície do semicondutor. Geralmente, uma variação na condução elétrica é monitorada e então relacionada com os níveis de álcool no sangue.

Esses dispositivos são de baixo custo e simples de ser utilizados. No momento, limitações técnicas os tornam inapropriados para aplicações quantitativas exatas. Além disso, eles são primariamente destinados para o uso pessoal caseiro ou em automóveis.

7B FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA O TESTE DE HIPÓTESES

O teste de hipóteses serve de base para muitas decisões tomadas em trabalhos científicos e de engenharia. Para explicar uma observação, um modelo hipotético é proposto e testado experimentalmente para se avaliar sua validade. Se os resultados desses experimentos não dão suporte para o modelo, nós o rejeitamos e procuramos outra hipótese. Se houver concordância, o modelo hipotético serve de base para experimentos posteriores. Quando a hipótese é suportada por dados experimentais suficientes, ela se torna reconhecida como uma teoria útil até que novos dados possam contestá-la.

Os resultados experimentais raramente concordam exatamente com aqueles previstos por um modelo teórico. Como conseqüência, os cientistas e os engenheiros precisam julgar freqüentemente se as diferenças numéricas são um resultado de erros aleatórios inevitáveis de todas as medidas ou o resultado de erros sistemáticos. Certos testes estatísticos são úteis no aprimoramento desses julgamentos.

Em estatística, uma **hipótese nula** postula que duas ou mais quantidades observadas são iguais.

Testes deste tipo lançam mão da **hipótese nula**, a qual considera que as quantidades numéricas que estão sendo comparadas são, de fato, iguais. Então, utilizamos a distribuição de probabilidade para calcular a probabilidade de que as diferenças observadas são um resultado de erros aleatórios. Normalmente, se a diferença observada for maior ou igual à diferença que ocorreria 5 vezes em 100, devido a fatores aleatórios (um nível de significância de 0,05), a hipótese nula é considerada questionável e a diferença, como significativa. Outros níveis de significância, como 0,01 (1%) ou 0,001 (0,1%), também podem ser adotados, dependendo da exatidão desejada no julgamento. Quando expresso como uma fração, ao nível de significância é freqüentemente atribuído o símbolo α. O nível de confiança (NC) está relacionado a α em uma base porcentual por $\text{NC} = (1 - \alpha) \times 100\%$.

Os exemplos específicos de testes de hipóteses que os químicos usam com freqüência incluem a comparação (1) da média de um conjunto de dados experimentais com aquilo que se acredita ser o valor verdadeiro; (2) a média com um valor previsto ou de corte (limite); (3) a média ou o desvio padrão de dois ou mais conjuntos de dados. As seções que seguem consideram alguns dos métodos usados para realizar tais comparações.

7B-1 Comparação de uma Média Experimental com um Valor Conhecido

Existem muitos casos nos quais um cientista ou um engenheiro precisa comparar a média de um conjunto de dados com um valor conhecido. Em alguns casos, o valor conhecido representa o valor verdadeiro ou aceito, que se baseia em conhecimento ou experiência prévia. Em outras situações, o valor conhecido pode ser um valor previsto por uma teoria ou pode ser o valor de referência que utilizamos para a tomada de decisões acerca da presença ou ausência de um constituinte. Em todos os casos, utilizamos um **teste de hipótese** estatístico para tirar conclusões sobre a média da população μ e sua proximidade do valor conhecido, o qual denominamos μ_0.

Existem dois resultados contraditórios que consideramos em qualquer teste de hipótese. O primeiro, a hipótese nula H_0, afirma que $\mu = \mu_0$. O segundo, a hipótese alternativa H_a, pode ser descrito de diversas maneiras. Podemos rejeitar a hipótese nula em favor de H_a se μ for diferente de μ_0 ($\mu \neq \mu_0$). Outras hipóteses alternativas são $\mu > \mu_0$ e $\mu < \mu_0$. Por exemplo, suponha que estejamos interessados em determinar se a concentração de chumbo em uma descarga de água residual industrial excede à concentração máxima permitida de 0,05 ppm. Nosso teste de hipótese poderia ser representado como segue:

$$H_0: \mu = 0{,}05 \text{ ppm}$$

$$H_a: \mu > 0{,}05 \text{ ppm}$$

Em vez disso, suponha agora que experimentos realizados ao longo de vários anos tenham determinado que a média de chumbo seja de 0,02 ppm. Recentemente, foram realizadas alterações no processo

industrial e suspeitamos que os níveis médios de chumbo sejam atualmente diferentes. Nesse caso, não nos preocupamos se é superior ou inferior a 0,02 ppm. Nosso teste de hipótese poderia ser escrito como segue:

$$H_0: \mu = 0{,}02 \text{ ppm}$$

$$H_a: \mu \neq 0{,}02 \text{ ppm}$$

Para realizar o teste estatístico, um procedimento precisa ser implementado. Os elementos cruciais do procedimento de teste são o desenvolvimento de um teste estatístico apropriado e a identificação de uma região de rejeição. O teste estatístico é formulado a partir dos dados nos quais basearemos nossa decisão de aceitar ou rejeitar H_0. A região de rejeição consiste em todos os valores do teste estatístico para os quais H_0 será rejeitado. A hipótese nula é rejeitada se o teste estatístico estiver inserido na região de rejeição. Para testes que considerem uma ou duas médias, o teste estatístico pode ser o teste *z* se tivermos um grande número de medidas ou se conhecermos σ. Alternativamente, precisamos empregar o teste estatístico *t* para números pequenos com σ desconhecido. Na dúvida, o teste estatístico *t* deve ser utilizado.

Teste z para Grandes Amostras

Se um grande número de resultados encontra-se disponível, então *s* é uma boa estimativa de σ e o teste *z* é adequado. O procedimento que é usado é resumido a seguir:

1. Apresentar a hipótese nula: $H_0: \mu = \mu_0$

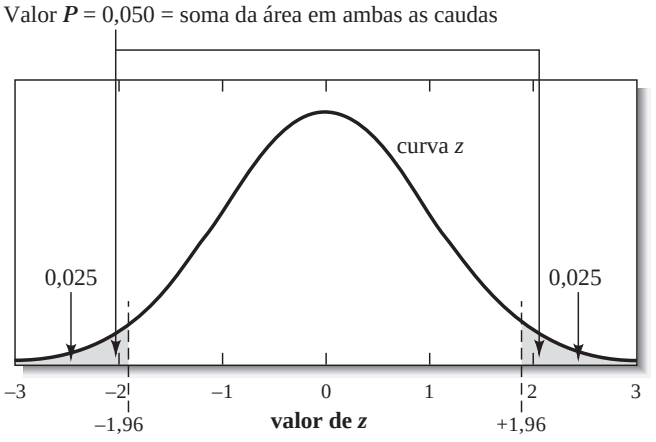
2. Formular o teste estatístico: $z = \dfrac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}}$

3. Determinar a hipótese alternativa, H_a, bem como a região de rejeição:
Para $H_a: \mu \neq \mu_0$, rejeitar H_0 se $z \geq z_{crít}$ ou se $z \leq -z_{crít}$
Para $H_a: \mu > \mu_0$, rejeitar H_0 se $z \geq z_{crít}$
Para $H_a: \mu < \mu_0$, rejeitar H_0 se $z \leq -z_{crít}$

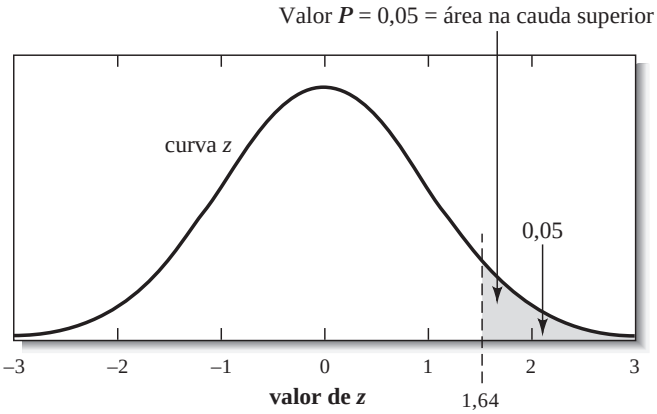
As regiões de rejeição estão ilustradas na Figura 7-2 para um nível de confiança de 95%. Observe que, para $H_a: \mu \neq \mu_0$, podemos rejeitar tanto valores positivos de *z* quanto valores negativos de *z* que excedam os valores críticos. Esse teste é chamado **teste de duas caudas**. Para um nível de confiança de 95%, a probabilidade de que *z* exceda $z_{crít}$ é de 0,025 em cada uma das caudas ou 0,05 no total. Portanto, existem apenas 5% de probabilidade de erros aleatórios gerarem valores de $z \geq -z_{crít}$ ou $z \leq -z_{crít}$. O nível de significância global é $\alpha = 0{,}05$. A partir da Tabela 7-1, o valor crítico é 1,96 para esse caso.

Para $H_a: \mu > \mu_0$, o teste é denominado **teste de uma cauda**. Nesse caso, podemos rejeitar apenas quando $z \geq z_{crít}$. Agora, para o nível de confiança de 95%, queremos que a probabilidade de que *z* exceda $z_{crít}$ seja de 5% ou a probabilidade total em ambas as caudas seja de 10%. O nível de significância global seria $\alpha = 0{,}10$ e o valor crítico a partir da Tabela 7-1 é 1,64. De maneira similar, se a hipótese alternativa for $\mu < \mu_0$, podemos rejeitar apenas quando $z \leq -z_{crít}$. O valor crítico de *z* é, novamente, 1,64 para esse teste de uma cauda.

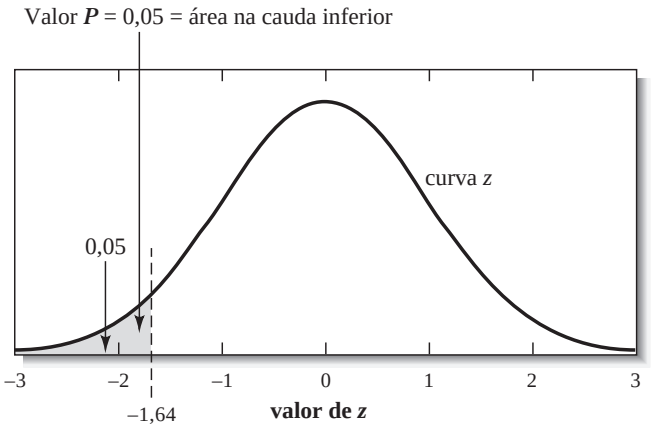
O Exemplo 7-4 ilustra o uso do teste *z* para se determinar se a média de 35 valores concorda com o valor teórico.



(a)



(b)



(c)

Figura 7-2 Regiões de rejeição para o nível de confiança de 95%. (a) Teste de duas caudas para H_a: $\mu \neq \mu_0$. Observe que o valor crítico de z é 1,96, como na Figura 7-1. (b) Teste de uma cauda para H_a: $\mu > \mu_0$. Aqui, o valor crítico de z é igual a 1,64, assim 95% da área está à esquerda de $z_{crít}$ e 5% da área está à direita desse valor. (c) Teste de uma cauda para H_a: $\mu < \mu_0$. Aqui o valor crítico é, novamente, 1,64, dessa forma 5% da área está contida à esquerda de $-z_{crít}$.

EXEMPLO 7-4

Uma classe de 30 alunos determinou a energia de ativação de uma reação química como 27,7 kcal/mol (valor médio), com um desvio padrão de 5,2 kcal/mol. Os dados estão de acordo com o valor de 30,8 kcal/mol descrito na literatura em (1) um nível de confiança de 95% e (2) 99%? Estime a probabilidade de se obter uma média com valor igual àquele da literatura.

Temos dados suficientes, assim s deve ser uma boa estimativa de σ. A hipótese nula é que $\mu = 30{,}8$ kcal/mol e a hipótese alternativa é que $\mu \neq 30{,}8$ kcal/mol. Este é um teste de duas caudas. A partir da Tabela 7-1, $z_{crít} = 1{,}96$ para um nível de confiança de 95% e $z_{crít} = 2{,}58$ para 99%. O teste estatístico é calculado como segue:

$$z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}} = \frac{27{,}7 - 30{,}8}{5{,}2/\sqrt{30}} = -3{,}26$$

Como $z \leq -1{,}96$, rejeitamos a hipótese nula ao nível de confiança de 95%. Observe também que como $z \leq -2{,}58$, rejeitamos H_0 ao nível de confiança de 99%. Para se estimar a probabilidade de se obter um valor médio $\mu = 30{,}8$ kcal/mol, precisamos encontrar a probabilidade de obter o valor de z de 3,26. A partir da Tabela 7-1, a probabilidade de se obter um valor de z tão grande devido a erros aleatórios é apenas de cerca de 0,2%. Tudo isso nos leva a concluir que a média obtida pelos estudantes é realmente diferente da média descrita na literatura e não apenas o resultado de erros aleatórios.

Teste t *para uma Amostra*[1] *Pequena*

Para um número pequeno de resultados, usamos um procedimento similar ao teste z, exceto que o teste estatístico é o teste t. Aqui, novamente, testamos a hipótese nula H_0: $\mu = \mu_0$ em que μ_0 é um valor específico de μ, como um valor aceito, um valor teórico ou um valor de referência. O procedimento é o seguinte:

1. Apresentar a hipótese nula: H_0: $\mu = \mu_0$

2. Formular o teste estatístico: $t = \dfrac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}}$

3. Determinar a hipótese alternativa, H_a, bem como a região de rejeição:
Para H_a: $\mu \neq \mu_0$, rejeitar H_0 se $t \geq t_{crít}$ ou se $t \leq -t_{crít}$ (teste de duas caudas)
Para H_a: $\mu > \mu_0$, rejeitar H_0 se $t \geq t_{crít}$
Para H_a: $\mu < \mu_0$, rejeitar H_0 se $t \leq -t_{crít}$

Como exemplo, considere o teste para verificar os erros sistemáticos em um método analítico por meio do qual uma amostra de composição exatamente conhecida é analisada. A determinação do analito fornece uma média experimental que é uma estimativa da média da população. Se o método analítico não apresenta os erros sistemáticos, ou viés, os erros aleatórios deveriam produzir a distribuição de freqüência mostrada na curva A na Figura 7-3. O método B tem algum erro sistemático, assim $\bar{x}_B$, que é uma estimativa de μ_B, difere do valor aceito μ_0. O viés é dado por

$$\text{Viés} = \mu_B - \mu_0 \qquad (7\text{-}6)$$

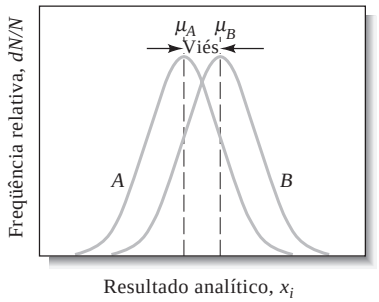


Figura 7-3 Ilustração de um erro sistemático em um método analítico. A curva *A* é a freqüência de distribuição para o valor aceito, obtida pelo método sem viés. A curva *B* ilustra a freqüência de distribuição dos resultados por um método que pode ter um viés significativo.

[1] NT: Lembre-se de que a palavra *amostra* está sendo empregada neste caso com o sentido estatístico que significa "amostra de uma população".

No teste para viés, não sabemos inicialmente se a diferença entre a média experimental e o valor aceito é devido a erros aleatórios ou a um erro sistemático real. O teste *t* é usado para determinar a significância da diferença. O Exemplo 7-5 ilustra o uso do teste *t* para determinar se existe uma tendência no método.

EXEMPLO 7-5

Um novo procedimento para a determinação rápida da porcentagem de enxofre em querosene foi testado em uma amostra cujo teor de S era de 0,123% ($\mu_0 = 0{,}123\%$), determinado pela forma da sua preparação. Os resultados foram % de S = 0,112; 0,118; 0,115 e 0,119. Os dados indicam que existe um viés no método em um nível de confiança de 95%?

A hipótese nula é H_0: $\mu = 0{,}123\%$ de S e a hipótese alternativa é H_a: $\mu \neq 0{,}123\%$ de S.

$$\Sigma x_i = 0{,}112 + 0{,}118 + 0{,}115 + 0{,}119 = 0{,}464$$

$$\bar{x} = 0{,}464/4 = 0{,}116\% \text{ S}$$

$$\Sigma x_i^2 = 0{,}012544 + 0{,}013924 + 0{,}013225 + 0{,}014161 = 0{,}053854$$

$$s = \sqrt{\frac{0{,}053854 - (0{,}464)^2/4}{4 - 1}} = \sqrt{\frac{0{,}000030}{3}} = 0{,}0032\% \text{ S}$$

O teste estatístico agora pode ser calculado como

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}} = \frac{0{,}116 - 0{,}123}{0{,}032/\sqrt{4}} = -4{,}375$$

Da Tabela 7-3, verificamos que o valor crítico de *t* para 3 graus de liberdade e nível de confiança de 95% é de 3,18. Dado que $t \leq -3{,}18$, concluímos que existe uma diferença significativa em um nível de 95% de confiança e que existe um viés no método. Observe que se fizermos o teste para um nível de confiança de 99%, $t_{crít} = 5{,}84$ (ver Tabela 7-3). Uma vez que $-5{,}84 < -4{,}375$, poderíamos aceitar a hipótese nula, em um nível de confiança de 99%, e concluir que não há diferença significativa entre os valores experimental e aceito. Note que nesse caso a resposta depende do nível de confiança que está sendo usado. Como veremos, a escolha do nível de confiança depende de nosso desejo em aceitar um erro na resposta. O nível de significância (0,05 ou 0,01) representa a probabilidade de se ter um erro pela rejeição da hipótese nula (ver Seção 7B-3).

► A probabilidade de uma diferença tão grande ocorrer devido apenas a erros aleatórios pode ser obtida pela função DISTT(*x*;graus_liberdade;caudas) do Excel, em que *x* é o valor do teste *t* (4,375), o valor graus_liberdade é igual a 3, para nosso caso, e caudas = 2. O resultado DISTT(4,375;3;2) 5 0,022. Assim sendo, é apenas 2,2% provável ter um valor tão grande devido a erros aleatórios. O valor crítico de *t* para um dado nível de confiança pode ser obtido no Excel, a partir da função INV.QUI(probabilidade; graus_liberdade). Em nosso caso, INV.QUI(0,05;3) = 3,1825.

Se fosse confirmado, por experimentos posteriores, que o método sempre fornece resultados baixos, poderíamos dizer que o método apresenta um **viés negativo**.

7B-2 Comparação de Duas Médias Experimentais

Freqüentemente, os químicos precisam avaliar se uma diferença nas médias de dois conjuntos de dados é verdadeira ou se é o resultado de erros aleatórios. Em alguns casos, os resultados de análises químicas são usados para determinar se dois materiais são idênticos. Em outros, os resultados são usados para estabelecer se dois métodos analíticos fornecem os mesmos valores ou se dois analistas que utilizam o mesmo método obtêm as mesmas médias. Uma extensão desses procedimentos pode ser empregada para analisar dados pareados. Muitas vezes os dados são coletados aos pares para eliminar uma fonte de variabilidade, observando-se as diferenças existentes em cada par.

O Teste t *para Diferenças nas Médias*

No caso de um grande número de medidas em ambos os conjuntos, o teste *z*, discutido na seção anterior, pode ser modificado para levar em conta uma comparação de dois conjuntos de dados. Mais freqüentemente, ambos os conjuntos contêm apenas poucos resultados e precisamos empregar o teste *t*. Para ilustrar, vamos considerar que N_1 réplicas de análises desenvolvidas pelo analista 1 forneceram um valor médio $\bar{x}_1$ e que N_2 análises feitas pelo analista 2 pelo mesmo método forneceram o valor médio $\bar{x}_2$. A hipótese nula declara que as duas médias são idênticas e que qualquer diferença é o resultado de erros aleatórios. Assim, podemos escrever H_0: $\mu_1 = \mu_2$. Com mais freqüência, quando se testam as diferenças entre médias de resultados, a hipótese alternativa é H_a: $\mu_1 \neq \mu_2$, e o teste é de duas caudas. Em algumas situações, contudo, poderíamos testar H_a: $\mu_1 > \mu_2$, ou H_a: $\mu_1 < \mu_2$ e usar um teste do tipo de uma cauda. Nesse caso, vamos considerar que o teste de duas caudas seja empregado.

Se os dados foram coletados da mesma maneira e os analistas foram ambos cuidadosos, seria seguro na maioria das vezes considerar que os desvios padrão de ambos os conjuntos sejam similares. Assim, ambos os s_1 e s_2 são estimativas do desvio padrão da população σ. Para se ter uma estimativa melhor de σ que aquela dada por s_1 e s_2 sozinhos, usamos o desvio padrão combinado (ver Seção 6B-4). Da Equação 6-6, o desvio padrão da média do analista 1 é dado por $s_{m1} = \dfrac{s_1}{\sqrt{N_1}}$. A variância da média para o analista 1 é

$$s_{m1}^2 = \frac{s_1^2}{N_1}$$

Da mesma forma, a variância da média para o analista 2 é

$$s_{m2}^2 = \frac{s_2^2}{N_2}$$

No teste *t*, estamos interessados na diferença entre as médias, ou seja, $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$. A variância da diferença s_d^2 entre as médias é dada por

$$s_d^2 = s_{m1}^2 + s_{m2}^2$$

O desvio padrão da diferença entre as médias pode ser encontrado extraindo-se a raiz quadrada, após a substituição dos valores de s_{m1}^2 e s_{m2}^2 anteriores.

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}$$

Se agora fizermos uma consideração posterior de que o desvio padrão combinado s_{comb} é uma estimativa melhor de σ que s_{m1} ou s_{m2}, podemos escrever

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s_{comb}^2}{N_1} + \frac{s_{comb}^2}{N_2}} = s_{comb}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$$

O teste estatístico *t* então é determinado por

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{comb}\sqrt{\dfrac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}} \qquad (7\text{-}7)$$

O teste estatístico é então comparado com o valor crítico de *t* obtido a partir da tabela, para o nível de confiança específico desejado. O número de graus de liberdade para se encontrar o valor crítico de *t* na Tabela 7-3 é $N_1 + N_2 - 2$. Se o valor absoluto do teste estatístico for menor que o valor crítico, a hipótese nula é aceita e não há diferença significativa entre as médias. Um valor de *t* maior que o valor crítico indica a existência de uma diferença significativa entre as médias. O Exemplo 7-6 ilustra o uso do teste *t* para determinar se dois barris de vinho são oriundos de diferentes fontes.

EXEMPLO 7-6

Dois barris de vinho foram analisados quanto ao seu teor de álcool para se determinar se eles eram provenientes de fontes distintas. Com base em seis análises, o teor médio do primeiro barril foi estabelecido como 12,61% de etanol. Quatro análises do segundo barril forneceram uma média de 12,53% de álcool. As dez análises geraram um desvio padrão combinado s_{comb} de 0,070%. Os dados indicam uma diferença entre os vinhos?

A hipótese nula é H_0: $\mu_1 = \mu_2$; e a hipótese alternativa, H_a: $\mu_1 \neq \mu_2$. Nesse caso, empregamos a Equação 7-7 para calcular o teste estatístico *t*.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{comb}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \times N_2}}} = \frac{12{,}61 - 12{,}53}{0{,}07\sqrt{\frac{6 + 4}{6 \times 4}}} = 1{,}771$$

O valor crítico de *t* para $10 - 2 = 8$ graus de liberdade, em um nível de confiança de 95%, é 2,31. Como $1{,}771 < 2{,}31$, aceitamos a hipótese nula em um nível de confiança de 95% e concluímos que não há diferença no teor de álcool dos vinhos. A probabilidade de se ter um valor de *t* de 1,771 pode ser calculada usando a função DISTT() do Excel e é DISTT(1,771,8,2) = 0,11. Dessa forma, existem mais de 10% de chance de que poderíamos ter um erro dessa dimensão devido a um erro aleatório.

No Exemplo 7-5 nenhuma diferença significativa entre os dois vinhos foi detectada ao nível de probabilidade de 95%. Essa afirmativa equivale a dizer que μ_1 é igual a μ_2 com um certo grau de confiança. Os testes não provam, contudo, que os vinhos são provenientes da mesma fonte.

Mais do que isso, é concebível que um vinho seja tinto e o outro, branco. Estabelecer com uma probabilidade razoável que os dois vinhos são provenientes da mesma fonte requer testes extensivos de outras características, tais como sabor, odor, cor e índice de refração, assim como o teor de ácido tartárico, açúcar e o teor de elementos traço. Se as diferenças significativas não forem reveladas por todos esses testes e outros mais, então pode ser possível julgar que os dois vinhos possuem uma origem comum. Em contraste, a obtenção de *uma* diferença significativa em qualquer dos testes poderia mostrar claramente que os vinhos são diferentes. Assim, a determinação de uma diferença significativa por um único teste é muito mais reveladora que o estabelecimento da ausência de diferença.

Se existem boas razões para se acreditar que os desvios padrão de dois conjuntos de dados diferem, o **teste *t* para duas amostras** precisa ser empregado.[2] Entretanto, o nível de significância para esse teste *t* é apenas aproximado e o número de graus de liberdade é mais difícil de ser calculado.

[2] Para mais informações, ver J. L. Devore e N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999, p. 340-344.

Dados Pareados

Os cientistas e os engenheiros muitas vezes fazem uso de pares de medidas da mesma amostra para minimizar fontes de variabilidade que não são de interesse. Por exemplo, dois métodos de determinação de glicose em soro sangüíneo serão comparados. O método A pôde ser utilizado em amostras escolhidas aleatoriamente a partir de cinco pacientes e o método B, em amostras de cinco outros pacientes. Poderia haver alguma variabilidade, entretanto, devido às diferenças nos níveis de glicose de cada paciente. Uma maneira mais adequada de se comparar os métodos seria pelo uso de ambos nas mesmas amostras e, então, focalizar nas diferenças.

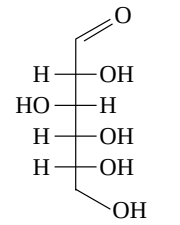
Os testes *t* pareados usam o mesmo tipo de procedimento do teste *t* normal, exceto que analisamos pares de dados. O desvio padrão agora é o desvio padrão da diferença nas médias. Nossa hipótese nula é H_0: $\mu_d = \Delta_0$, em que Δ_0 é um valor específico da diferença a ser testado, freqüentemente zero. O valor do teste estatístico é

$$t = \frac{\bar{d} - \Delta_0}{s_d/\sqrt{N}}$$

em que $\bar{d}$ é a diferença média igual a $\Sigma d_i/N$. A hipótese alternativa poderia ser $\mu_d \neq \Delta_0$, $\mu_d > \Delta_0$, ou $\mu_d < \Delta_0$. Uma ilustração é dada no Exemplo 7-7.

EXEMPLO 7-7

Um novo procedimento automático para a determinação de glicose em soro sangüíneo (Método A) será comparado com o método estabelecido (Método B). Ambos os métodos são realizados em amostras de sangue dos mesmos pacientes para eliminar variabilidades entre os pacientes. Os resultados que seguem confirmam uma diferença entre os dois métodos em um nível de confiança de 95%?



Fórmula estrutural da glicose, $C_6H_{12}O_6$.

	Paciente 1	Paciente 2	Paciente 3	Paciente 4	Paciente 5	Paciente 6
Glicose pelo método A, mg/L	1.044	720	845	800	957	650
Glicose pelo método B, mg/L	1.028	711	820	795	935	639
Diferença, mg/L	16	9	25	5	22	11

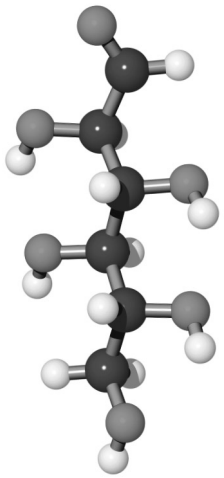
Agora vamos testar as hipóteses apropriadas. Se μ_d é a diferença média verdadeira entre os métodos, queremos testar a hipótese nula H_0: $\mu_d = 0$ e a hipótese alternativa, H_a: $\mu_d \neq 0$. O teste estatístico é

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{s_d/\sqrt{N}}$$

Da tabela, $N = 6$, $\Sigma d_i = 16 + 9 + 25 + 5 + 22 + 11 = 88$. $\Sigma d_i^2 = 1.592$, e $\bar{d} = 14{,}67$. O desvio padrão da diferença s_d é dado por

$$s_d = \sqrt{\frac{1.592 - \frac{(88)^2}{6}}{6 - 1}} = 7{,}76$$

(*continua*)



Modelo molecular da glicose.

e o teste estatístico t é

$$t = \frac{14{,}67}{7{,}76/\sqrt{6}} = 4{,}628$$

A partir da Tabela 7-3, o valor crítico de t é 2,57 para o nível de confiança de 95% e 5 graus de liberdade. Uma vez que $t > t_{crít}$, rejeitamos a hipótese nula e concluímos que os dois métodos fornecem resultados diferentes.

Observe que se meramente calculássemos a média dos resultados do Método A ($\bar{x}_A$ = 836,0 mg/L) e a média dos resultados do Método B ($\bar{x}_B$ = 821,3 mg/L), a grande variação nos níveis de glicose existente entre os pacientes nos daria um valor grande de s_A (146,5) e s_B (142,7). Uma comparação entre as médias nos daria um valor de t de 0,176 e poderíamos aceitar a hipótese nula. Portanto, a grande variabilidade dos resultados entre os pacientes mascara as diferenças de interesse entre os métodos. O pareamento dos dados nos permite focalizar nas diferenças.

7B-3 Erros nos Testes de Hipóteses

A escolha de uma região de rejeição para a hipótese nula é feita de maneira que podemos entender prontamente os erros envolvidos. Em um nível de confiança de 95%, por exemplo, existem 5% de chances de rejeitarmos a hipótese nula, embora possa ser verdadeira. Isso pode acontecer se houver a ocorrência de um resultado pouco usual que coloque nosso teste estatístico t ou z na região de rejeição. O erro que resulta da rejeição de H_0 quando esta é verdadeira é chamado **erro tipo I**. O nível de significância α dá a freqüência de rejeição de H_0 quando ela é verdadeira.

Um **erro tipo I ocorre** quando H_0 é rejeitada, embora seja verdadeira. Em algumas áreas da ciência, um erro tipo I é chamado **falso negativo**. Um **erro tipo II** ocorre quando H_0 é aceita e, na realidade, é falsa. Algumas vezes essa situação é denominada **falso positivo**.

O outro tipo de erro que é possível consiste em aceitar H_0 quando ela é falsa. Esse erro é denominado **erro tipo II**. A probabilidade de ocorrência de um erro tipo II é dada pelo símbolo β. Nenhum teste pode garantir que não vamos cometer um erro ou o outro. As probabilidades de ocorrência dos erros são o resultado do uso de uma amostra de dados que provoca interferência sobre a população. Em um primeiro momento, tornar α menor (0,01 em vez de 0,05) poderia parecer sensato para se minimizar a ocorrência dos erros tipo I. A diminuição dos valores de erros tipo I, contudo, aumenta a ocorrência de erros tipo II, uma vez que eles são inversamente relacionados.

► As conseqüências de se cometer erros nos testes de hipóteses são freqüentemente comparadas com erros cometidos durante procedimentos judiciais. Dessa forma, condenar uma pessoa inocente é geralmente considerado um erro mais sério que deixar em liberdade uma pessoa culpada. Se tornamos menos provável que uma pessoa inocente seja condenada, tornamos mais provável que uma pessoa culpada seja considerada inocente.

Quando se pensa nos erros dos testes de hipóteses é importante se considerar as conseqüências de se cometer erros tipo I ou tipo II. Se for muito mais provável que um erro tipo I tenha conseqüências mais sérias que um erro tipo II, é razoável escolher um valor pequeno de α. Por outro lado, em algumas situações os erros tipo II são sérios e, portanto, um valor grande de α é empregado para que os valores de erros tipo II sejam mantidos sob controle. Como regra geral prática, o valor mais elevado de α que pode ser tolerado, para uma dada situação, deve ser empregado. Isso assegura o menor erro do tipo II possível, enquanto mantém o erro do tipo I dentro de limites aceitáveis.

7B-4 Comparação da Precisão

Muitas vezes torna-se necessário comparar as variâncias (ou desvios padrão) de duas populações. Por exemplo, o teste *t* normal demanda que os desvios padrão dos conjuntos de dados, que estão sendo comparados, sejam iguais. Um teste estatístico simples, chamado teste *F*, pode ser utilizado para avaliar essa consideração sob a condição de que as populações sigam uma distribuição normal (gaussiana). O teste *F* também é empregado na comparação de mais de duas médias (ver Seção 7C) e na análise de regressão linear (ver Seção 8C-2).

O teste *F* está baseado na hipótese nula de que as variâncias das duas populações consideradas sejam iguais, H_0: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$. O teste estatístico *F*, que é definido como a razão entre as duas variâncias das amostras ($F = s_1^2/s_2^2$), é calculado e comparado com o valor crítico de *F* em um determinado nível de confiança. A hipótese nula é rejeitada se o teste estatístico difere muito de 1.

Os valores críticos de *F* em um nível de significância de 0,05 são apresentados na Tabela 7-4. Observe que são fornecidos dois graus de liberdade, um associado ao numerador e outro associado ao denominador. A maioria dos manuais matemáticos apresenta tabelas mais extensas de valores *F*, em vários níveis de significância.

O teste *F* pode ser empregado tanto no modo de uma cauda quanto no de duas caudas. Para um teste do tipo uma cauda, verificamos a hipótese alternativa, na qual uma variância é maior que a outra. Portanto, a variância de um procedimento supostamente mais preciso é colocada no denominador e a variância do procedimento menos preciso é colocada no numerador. A hipótese alternativa é H_a: $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$. Os valores críticos de *F* para um nível de confiança de 95% são dados na Tabela 7-4. Para um teste de duas caudas, determinaremos se as variâncias são diferentes, H_a: $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$. Para essa aplicação, a maior variância sempre aparece no numerador. Essa colocação arbitrária da maior variância torna a resposta do teste mais incerta; assim, o nível de incerteza do valor de *F* presente na Tabela 7-4 se duplica de 5% para 10%. O Exemplo 7-8 ilustra o uso do teste *F* na comparação da precisão de medidas.

TABELA 7-4

Valores Críticos de *F* em um Nível de Probabilidade de 5% (Nível de Confiança de 95%)

Graus de Liberdade (Denominador)	Graus de Liberdade (Numerador)								
	2	**3**	**4**	**5**	**6**	**10**	**12**	**20**	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,40	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	4,00	3,87	3,67
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,91	2,77	2,54
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,75	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,75	1,57	1,00

EXEMPLO 7-8

Um método padrão usado na determinação dos níveis de monóxido de carbono (CO) em misturas gasosas é conhecido, a partir de centenas de medidas, por ter um desvio padrão de 0,21 ppm de CO. Uma modificação do método gera um valor de *s* de 0,15 ppm de CO para um conjunto de dados combinados, com 12 graus de liberdade. Uma segunda modificação, também baseada em 12 graus de

(*continua*)

liberdade, tem um desvio padrão de 0,12 ppm de CO. Ambas as modificações são significativamente mais precisas que o método original?

Aqui testamos a hipótese nula H_0: $\sigma^2_{\text{padrão}} = \sigma^2_1$, em que $\sigma^2_{\text{padrão}}$ é a variância do método padrão e σ^2_1 é variância do método modificado. A hipótese alternativa, do tipo de uma cauda, é H_a: $\sigma^2_1 < \sigma^2_{\text{padrão}}$. Como uma melhoria do método está sendo reivindicada, as variâncias das modificações são colocadas no denominador. Para a primeira modificação

$$F_1 = \frac{s^2_{\text{padrão}}}{s^2_1} = \frac{(0{,}21)^2}{(0{,}15)^2} = 1{,}96$$

e para a segunda

$$F_2 = \frac{(0{,}21)^2}{(0{,}12)^2} = 3{,}06$$

Para o procedimento padrão, $s_{\text{padrão}}$ é uma boa estimativa de σ e o número de graus de liberdade do numerador pode ser tomado como infinito. Da Tabela 7-4 o valor crítico de F em um nível de confiança de 95% é $F_{\text{crít}} = 2{,}30$.

Como F_1 é menor que 2,30, não podemos rejeitar a hipótese nula para a primeira modificação. Concluímos que não há melhoria na precisão. Para a segunda modificação, entretanto, $F_2 > 2{,}30$. Aqui, rejeitamos a hipótese nula e concluímos que a segunda modificação parece fornecer uma precisão melhor ao nível de confiança de 95%. É interessante observar que se perguntássemos se a precisão da segunda modificação é significativamente melhor que a da primeira, o teste F nos diria que devemos aceitar a hipótese nula. Isto é,

$$F = \frac{s^2_1}{s^2_2} = \frac{(0{,}15)^2}{(0{,}12)^2} = 1{,}56$$

Nesse caso, $F_{\text{crít}} = 2{,}69$. Como $F < 2{,}69$, precisamos aceitar H_0 e concluir que os dois métodos fornecem precisões equivalentes.

7C ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Na Seção 7B introduzimos métodos para se comparar duas médias de amostras ou uma média de uma amostra e um valor conhecido. Nesta seção, vamos estender esses princípios para permitir a comparação entre mais de duas médias de populações. Os métodos usados para múltiplas comparações estão contidos na categoria geral da análise da variância, muitas vezes conhecida pelo acrônimo **ANOVA**. Esses métodos usam um teste único para determinar se há ou não diferenças entre as médias de populações em vez de comparações pareadas, como são feitas com o teste *t*. Após a ANOVA indicar uma diferença potencial, procedimentos de **comparação múltipla** podem ser empregados para identificar quais médias específicas de populações diferem das outras. Os **métodos de planejamento experimental** tiram vantagem da ANOVA no planejamento e realização de experimentos.

A **análise de variância** (ANOVA) é usada para testar se existe diferença nas médias de mais de duas populações.

7C-1 Conceito da ANOVA

Em procedimentos envolvendo a ANOVA, detectamos diferenças em diversas médias de populações pela comparação das *variâncias*. Para comparar I médias de populações, μ_1, μ_2, μ_3, $\cdots$ μ_I, a hipótese nula H_0 assume a forma

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \cdots = \mu_I$$

e a hipótese alternativa H_a é

H_a: pelo menos dois dos μ_i são diferentes.

Os exemplos a seguir são típicos da aplicação da ANOVA:

1. Existe uma diferença nos resultados de cinco análises para se determinar cálcio por meio de um método volumétrico?
2. Quatro solventes com composições diferentes terão influência no rendimento de uma síntese química?
3. Os resultados da determinação de manganês realizada por três métodos analíticos distintos são diferentes?
4. Há alguma diferença na fluorescência de um íon complexo em seis valores diferentes de pH?

Em cada uma dessas situações, as populações têm diferentes valores para uma característica comum denominada **fator** ou algumas vezes um **tratamento**. Na determinação de cálcio por um método voltamétrico, o fator de interesse é o analista. Os valores diferentes do fator de interesse são chamados **níveis**. Para o exemplo do cálcio, existem cinco níveis correspondentes ao analista 1, analista 2, analista 3, analista 4 e analista 5. A comparação entre as várias populações é feita pela medida da **resposta** para cada item amostrado. No caso das determinações de cálcio, a resposta é o número de mmol de Ca que cada analista estabeleceu. Para os quatro exemplos dados anteriormente, os fatores, os níveis e as respostas são os seguintes:

Fator	Níveis	Resposta
Analista	Analista 1, analista 2, analista 3, analista 4, analista 5	mmol de Ca
Solvente	Composição 1, composição 2, composição 3, composição 4	Rendimento da síntese, %
Métodos analíticos	Método 1, método 2, método 3	Concentração de Mn, ppm
pH	pH 1, pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6	Intensidade de fluorescência

O fator pode ser considerado a variável independente, enquanto a resposta é a variável dependente. A Figura 7-4 ilustra como visualizar dados da ANOVA para os cinco analistas que determinam Ca em triplicata.

O tipo de ANOVA mostrado na Figura 7-4 é conhecido como de fator único ou de uma direção. Muitas vezes, vários fatores podem estar envolvidos, tais como em um experimento para determinar se o pH e a temperatura influenciam a velocidade de uma reação química. Nesse caso, esse tipo de ANOVA é conhecido como de dois fatores. Os procedimentos para lidar com múltiplos fatores são encontrados em livros de estatística.[3] Aqui, consideramos apenas ANOVA de um único fator.

Considere que os resultados em triplicata de cada analista, mostrados na Figura 7-4, foram obtidos para amostras aleatórias. Na ANOVA, os níveis dos fatores são muitas vezes chamados grupos. O princípio básico da ANOVA consiste em comparar as variações que ocorrem nos grupos. No nosso caso específico, os grupos (níveis dos fatores) são os diferentes analistas e esta é uma comparação da variação entre os analistas e a variação para cada analista. A Figura 7-5 ilustra essa comparação. Quando H_0 é verdadeira, a variação entre as médias dos grupos encontra-se próxima da variação nos grupos. Quando H_0 é falsa, a variação entre as médias dos grupos é grande, se comparada com a variação dentro dos grupos.

◄ O princípio básico da ANOVA é comparar as variações entre os diferentes níveis dos fatores (grupos) com aquelas dentro dos níveis do fator.

O teste estatístico básico usado pela ANOVA é o F, descrito na Seção 7B-4. Aqui, um valor grande de F, comparado com o valor crítico descrito nas tabelas, pode nos fornecer a razão para rejeitar H_0 em favor da hipótese alternativa.

[3] Ver, por exemplo, J. L. Devore e N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999, p. 340-344. J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 2000, p. 433-480.

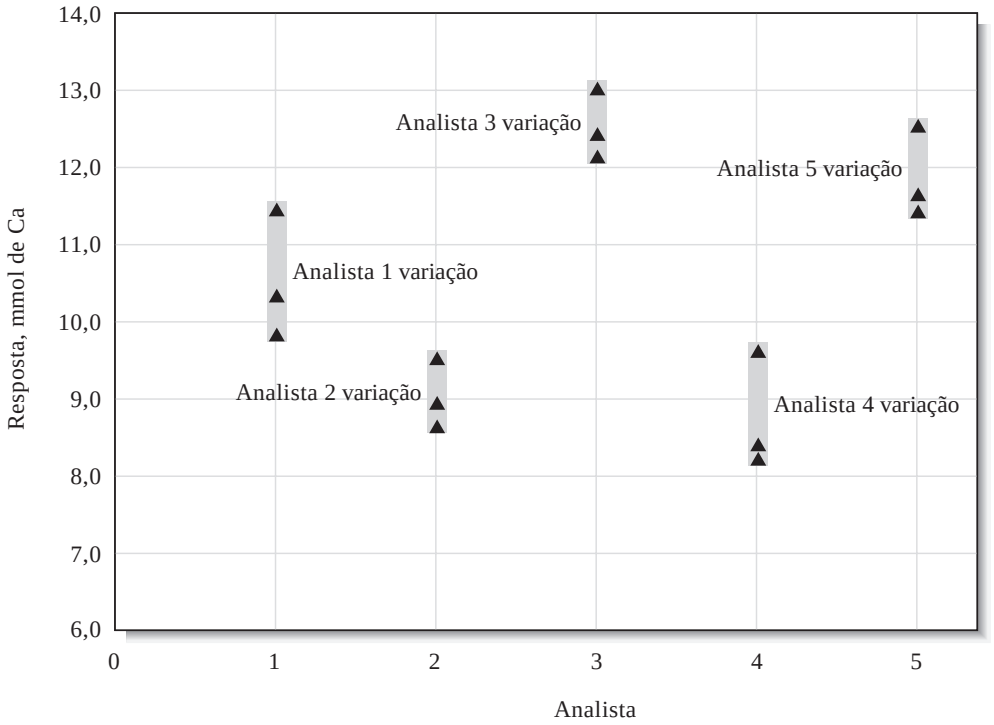


Figura 7-4 Representação gráfica dos resultados obtidos a partir da ANOVA da determinação de cálcio por cinco analistas. Cada analista fez a determinação em triplicata. O analista é considerado um fator, ao passo que o analista 1, o analista 2, o analista 3, o analista 4 e o analista 5 são níveis do fator.

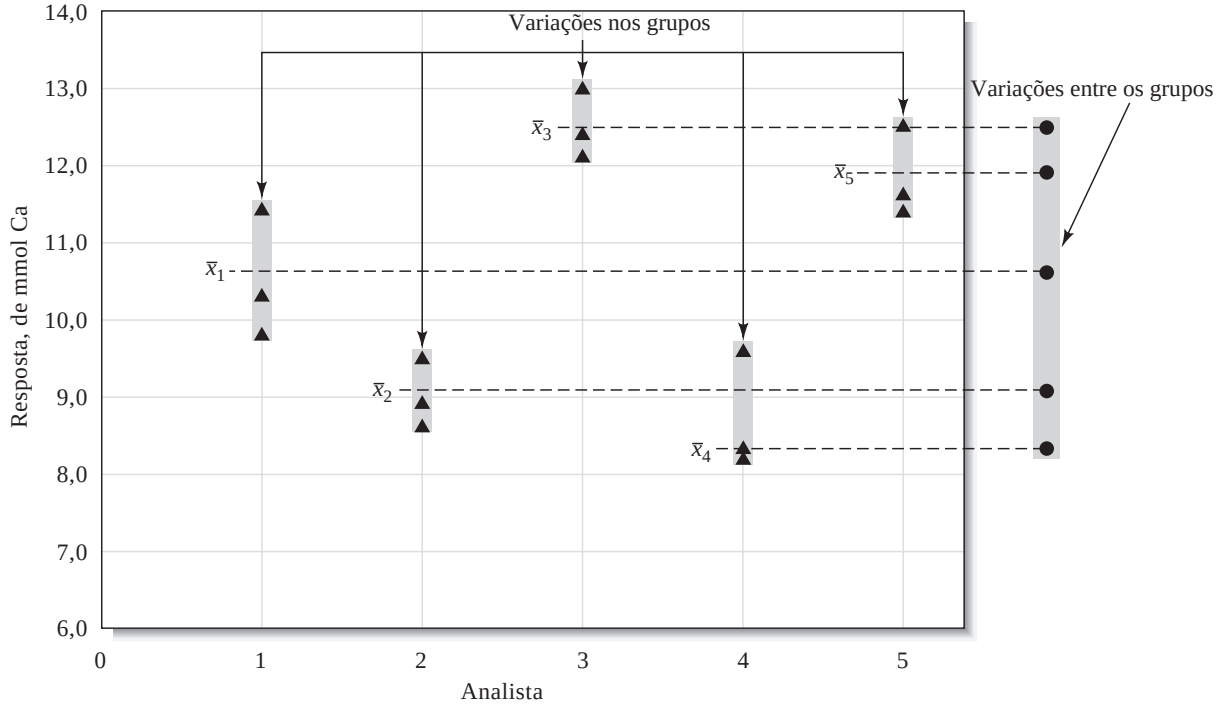


Figura 7-5 Representação gráfica do princípio da ANOVA. Os resultados de cada analista são considerados um grupo. Os triângulos (▲) representam resultados individuais e os círculos (●) representam as médias. Aqui a variação entre as médias dos grupos é comparada com aquelas dos grupos.

7C-2 ANOVA de Fator Único

Várias grandezas são importantes no teste da hipótese nula H_0: $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \cdots \mu_I$. As médias das amostras das I populações são $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \cdots \bar{x}_I$ e as variâncias das amostras são $s_1^2, s_2^2, s_3^2 \cdots s_I^2$. Estas são estimativas dos valores das populações correspondentes. Além disso, podemos calcular a média global $\bar{\bar{x}}$, que é a média de todos os dados. A média global pode ser calculada como a média ponderada das médias dos grupos individuais, como mostrado na Equação 7-8:

$$\bar{\bar{x}} = \left(\frac{N_1}{N}\right)\bar{x}_1 + \left(\frac{N_2}{N}\right)\bar{x}_2 + \left(\frac{N_3}{N}\right)\bar{x}_3 + \cdots + \left(\frac{N_I}{N}\right)\bar{x}_I \tag{7-8}$$

em que N_1 é o número de medidas do grupo 1; N_2, o número correspondente ao grupo 2; e assim por diante. A média global também pode ser determinada pela soma de todos os dados e posterior divisão pelo número total de medidas N.

Para calcular a razão das variâncias, necessária no teste F, é preciso obter várias outras grandezas denominadas somas dos quadrados:

1. A soma dos quadrados devido ao fator (SQF):

$$\text{SQF} = N_I(\bar{x}_I - \bar{\bar{x}})^2 + N_2(\bar{x}_2 - \bar{\bar{x}})^2 + N_3(\bar{x}_3 - \bar{\bar{x}})^2 + \cdots + N_I(\bar{x}_I - \bar{\bar{x}})^2 \tag{7-9}$$

2. A soma dos quadrados devido ao erro (SQE):

$$\text{SQE} = \sum_{j=1}^{N_1}(x_{1j} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_{2j} - \bar{x}_2)^2 + \sum_{j=1}^{N_3}(x_{3j} - \bar{x}_3)^2 + \cdots + \sum_{j=1}^{N_I}(x_{ij} - \bar{x}_I)^2 \tag{7-10}$$

Essas duas somas de quadrados são usadas para se obter a variação entre os grupos e dentro dos grupos. A soma dos quadrados dos erros está relacionada com as variâncias dos grupos individuais por

$$\text{SQE} = (N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2 + (N_3 - 1)s_3^2 + \cdots + (N_I - 1)s_I^2 \tag{7-11}$$

3. A soma total dos quadrados (STQ) é obtida como o resultado de SQF e SQE

$$\text{STQ} = \text{SQF} + \text{SQE} \tag{7-12}$$

A soma total dos quadrados também pode ser obtida a partir de $(N - 1)s^2$, em que s^2 é a variância da amostra para todos os dados.

Para aplicar os métodos da ANOVA precisamos fazer algumas considerações relacionadas com a população em estudo. Primeiro, os métodos da ANOVA usuais baseiam-se na consideração de que as variâncias são iguais. Isto é, as variâncias de I populações são consideradas como idênticas. Essa consideração é testada, algumas vezes (teste de Hartley), pela comparação das variâncias máxima e mínima do conjunto com um teste F (ver Seção 7B-4). Contudo, o teste de Hartley é bastante suscetível a desvios da distribuição normal. Como regra prática robusta, o maior valor de s não pode ser mais que duas vezes superior ao menor valor de s para que as variâncias possam ser consideradas iguais.[4] A transformação dos dados pelo uso de uma nova variável como $\sqrt{x}$ ou x também pode ser empregada para fornecer populações com variâncias mais semelhantes. Segundo, considera-se que cada uma das I populações obedece a uma distribuição gaussiana. Para os casos nos quais essa última consideração não seja verdadeira, existem procedimentos de ANOVA independentes de distribuição que podem ser aplicados.

[4] J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 2000, p. 433-480.

4. O número de graus de liberdade para cada uma das somas dos quadrados precisa ser obtido. A soma total dos quadrados STQ tem $N - 1$ graus de liberdade. Assim como STQ é a soma de SQF e SQE, o número total de graus de liberdade $N - 1$ pode ser decomposto em graus de liberdade associados com SQF e SQE. Dado que I grupos estão sendo comparados, SQF tem $I - 1$ graus de liberdade. Isso deixa $N - \mathrm{I}$ graus de liberdade para SQE. Ou,

$$\mathrm{STQ} = \mathrm{SQF} + \mathrm{SQE}$$
$$(N - 1) = (I - 1) + (N - \mathrm{I})$$

5. Dividindo-se as somas dos quadrados pelos seus graus de liberdade correspondentes, obtemos quantidades que são estimativas das variações entre grupos e dentro dos grupos. Essas quantidades são denominadas **valores médios quadrados** e definidas como

$$\text{Valor médio quadrado devido aos níveis do fator} = \mathrm{MQF} = \frac{\mathrm{SQF}}{I - 1} \tag{7-13}$$

$$\text{Valor médio quadrado do erro} = \mathrm{MQE} = \frac{\mathrm{SQF}}{N - \mathrm{I}} \tag{7-14}$$

A quantidade MQE é uma estimativa da variância devida ao erro (σ_{E}^2), enquanto MQF é uma estimativa da variância do erro mais a variância entre os grupos ($\sigma_{\mathrm{E}}^2 + \sigma_{\mathrm{F}}^2$). Se o fator tem um efeito pequeno, a variância entre os grupos deve ser pequena comparada com a variância do erro. Assim, os dois quadrados médios devem ser praticamente idênticos sob tais circunstâncias. Se o efeito do fator for significativo, MQF é maior que MQE. O teste estatístico é o valor F, calculado como

$$F = \frac{\mathrm{MQF}}{\mathrm{MQE}} \tag{7-15}$$

Para completar o teste de hipótese, comparamos o valor de F calculado anteriormente com o valor crítico contido na tabela em um nível de significância de α. Rejeitamos H_0 se o valor de F excede o valor crítico. Uma prática comum consiste em resumir os resultados do teste de ANOVA em uma **tabela ANOVA**, da maneira como segue:

Fonte da Variação	**Soma dos Quadrados (SQ)**	**Graus de Liberdade (gl)**	**Quadrado Médio (QM)**	**Estimativa dos Quadrados Médios**	***F***
Entre os grupos (efeito do fator)	SQF	$I - 1$	$\mathrm{MQF} = \frac{\mathrm{SQF}}{I - 1}$	$\sigma_{\mathrm{E}}^2 + \sigma_{\mathrm{P}}^2$	$\frac{\mathrm{MQF}}{\mathrm{MQE}}$
Nos grupos (erro)	SQE	$N - \mathrm{I}$	$\mathrm{MQE} = \frac{\mathrm{SQE}}{N - I}$	σ_{E}^2	
Total	SQT	$N - 1$			

O Exemplo 7-9 ilustra uma aplicação da ANOVA para a determinação de cálcio por cinco analistas. Os dados são aqueles utilizados para gerar as Figuras 7-4 e 7-5.

EXEMPLO 7-9

Cinco analistas obtiveram os resultados (mmol de Ca), mostrados na tabela que se segue, para a determinação de cálcio por um método volumétrico. As médias diferem significativamente em um nível de confiança de 95%?

Réplica nº	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
1	10,3	9,5	12,1	9,6	11,6
2	9,8	8,6	13,0	8,3	12,5
3	11,4	8,9	12,4	8,2	11,4

Primeiro, podemos obter as médias e os desvios padrão para cada analista. A média para o analista 1 é $\bar{x}_1 = (10{,}3 + 9{,}8 + 11{,}4)/3 = 10{,}5$ mmol de Ca. As outras médias são obtidas da mesma maneira: $\bar{x}_2 = 9{,}0$ mmol de Ca, $\bar{x}_3 = 12{,}5$ mmol de Ca, $\bar{x}_4 = 8{,}7$ mmol de Ca e $\bar{x}_5 = 11{,}833$ mmol de Ca. Os desvios padrão são obtidos de acordo com o procedimento que está descrito na Seção 6B-3. Esses resultados podem ser resumidos da forma como segue:

	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
Média	10,5	9,0	12,5	8,7	11,833
Desvio padrão	0,818535	0,458258	0,458258	0,781025	0,585947

A média global pode ser obtida de

$$\bar{\bar{x}} = \frac{3}{15}(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 + \bar{x}_4 + \bar{x}_5) = 10{,}507 \text{ mmol de Ca}$$

A soma dos quadrados entre os grupos é dada pela Equação 7-9:

$$\begin{aligned}\text{SQF} &= 3(10{,}5 - 10{,}507)^2 + 3(9{,}0 - 10{,}507)^2 + 3(12{,}5 - 10{,}507)^2 \\ &\quad + 3(8{,}7 - 10{,}507)^2 + 3(11{,}833 - 10{,}507)^2 \\ &= 33{,}80267\end{aligned}$$

Observe que o SQF está associado com $(5 - 1) = 4$ graus de liberdade.

A soma dos quadrados dos erros é mais fácil de ser encontrada a partir dos desvios padrão da Equação 7-11:

$$\begin{aligned}\text{SQE} &= 2(0{,}818535)^2 + 2(0{,}458258)^2 \\ &\quad + 2(0{,}458258)^2 + 2(0{,}781025)^2 + 2(0{,}585947)^2 \\ &= 4{,}086667\end{aligned}$$

A soma dos quadrados dos erros tem $(15 - 5) = 10$ graus de liberdade.

Agora podemos calcular os valores médios quadrados, MQF e MQE, a partir das Equações 7-13 e 7-14.

$$\text{MQF} = \frac{33{,}80267}{4} = 8{,}450667$$

$$\text{MQE} = \frac{4{,}086667}{10} = 0{,}408667$$

(*continua*)

O valor de F obtido a partir da Equação 7-15 é

$$F = \frac{8{,}450667}{0{,}408667} = 20{,}68$$

Da tabela contendo valores de F, da página 147, o valor crítico de F em um nível de confiança de 95% para 4 e 10 graus de liberdade é 3,48. Uma vez que F é maior que 3,48, rejeitamos H_0 em um nível de confiança de 95% e concluímos que existe diferença significativa entre os analistas. A tabela ANOVA é apresentada a seguir

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (gl)	Quadrado Médio (QM)	*F*
Entre os grupos	33,80267	4	8,450667	20,68
Dentro dos grupos	4,086667	10	0,408667	
Total	37,88933	14		

7C-3 Determinação de Quais Resultados são Diferentes

Se diferenças significativas são indicadas pelo teste de ANOVA, muitas vezes estamos interessados na causa dessas diferenças. Uma média é diferente das outras? Todas as médias são diferentes? Existem diversos métodos para se determinar quais médias são significativamente diferentes. Um dos mais simples é o método denominado **diferença menos significativa** (DMS). Nesse método, calcula-se uma diferença que é avaliada como a menor diferença que é significativa. A diferença entre cada par de médias é então comparada com a diferença menos significativa para se determinar quais médias são diferentes.

Para um número igual de réplicas N_g em cada grupo, a diferença menos significativa é calculada da maneira como segue:

$$\text{DMS} = t\sqrt{\frac{2 \times \text{MQE}}{N_g}} \qquad (7\text{-}16)$$

em que MQE é o quadrado da média para o erro e o valor de t deve ter $N - 1$ graus de liberdade. O Exemplo 7-10 ilustra o procedimento.

EXEMPLO 7-10

Para os resultados do Exemplo 7-9, determine quais analistas diferem dos outros em um nível de confiança de 95%.

Primeiro, vamos organizar as médias em ordem crescente: 8,7; 9,0; 10,5; 11,833; 12,5. Cada analista realizou três repetições, então podemos usar a Equação 7-16. Obtemos um valor de t de 2,23 para um nível de confiança de 95% e 10 graus de liberdade. A aplicação da Equação 7-16 nos fornece

$$\text{DMS} = 2{,}23\sqrt{\frac{2 \times 0{,}408667}{3}} = 1{,}16$$

Agora calculamos as diferenças nas médias e as comparamos com 1,16. Para os vários pares:

$\bar{x}_{\text{maior}} - \bar{x}_{\text{menor}} = 12{,}5 - 8{,}7 = 3{,}8$ (uma diferença significativa)

$\bar{x}_{2\,\text{maior}} - \bar{x}_{\text{menor}} = 11{,}833 - 8{,}7 = 3{,}133$ (significativa)

$\bar{x}_{3\,\text{maior}} - \bar{x}_{\text{menor}} = 10{,}5 - 8{,}7 = 1{,}8$ (significativa)

$\bar{x}_{4\,\text{maior}} - \bar{x}_{\text{menor}} = 9{,}0 - 8{,}7 = 0{,}3$ (diferença não significativa)

Então continuamos testando cada par para determinar quais são diferentes. A partir dos resultados concluímos que os analistas 3, 5 e 1 diferem do analista 4, bem como do analista 2, que os analistas 3 e 5 diferem do analista 1 e que o analista 3 difere do analista 5.

7D DETECÇÃO DE ERROS GROSSEIROS

Existem situações quando um conjunto de dados contém um resultado anômalo que parece estar fora da faixa definida pelos erros aleatórios associada ao procedimento. Geralmente é considerado inadequado e, em alguns casos, não ético descartar dados sem que haja uma razão. No entanto, o **valor anômalo** pode ser o resultado de um erro grosseiro não detectado. Portanto, precisamos desenvolver um critério para decidir se mantemos ou rejeitamos o dado com valor anômalo. A escolha do critério para a rejeição de um resultado suspeito tem seus riscos. Se nosso padrão for muito rigoroso, de forma que seja bastante difícil rejeitar um resultado questionável, corremos o risco de manter um valor falso que tem um efeito exagerado sobre a média. Se definirmos um limite tolerante e, portanto, rejeitarmos um resultado facilmente, podemos estar descartando um valor que pertence verdadeiramente ao conjunto, introduzindo assim uma tendência nos resultados. Embora não exista uma regra universal para definir a questão da rejeição ou manutenção, o teste *Q* é geralmente reconhecido como um método adequado para a tomada de decisões.[5]

7D-1 O Teste *Q*

O teste *Q* é um teste estatístico simples, amplamente utilizado para se decidir se um resultado suspeito deve ser mantido ou rejeitado.[6] Nesse teste, o valor absoluto da diferença entre o resultado questionável x_q e seu vizinho mais próximo x_p é dividido pela faixa f do conjunto inteiro para dar a grandeza Q:

$$Q = \frac{|x_q - x_p|}{f} \tag{7-17}$$

Essa razão é então comparada com o valor crítico $Q_{crít}$, encontrado na Tabela 7-5. Se Q for maior que $Q_{crít}$, o resultado questionável pode ser rejeitado, com o grau de confiança indicado (Figura 7-6).

EXEMPLO 7-11

A análise de uma amostra de calcita gerou porcentagens de CaO de 55,95; 56,00; 56,04; 56,08 e 56,23. O último valor parece anômalo; deve ser mantido ou rejeitado em um nível de confiança de 95%?

A diferença entre 56,23 e 56,08 é 0,15%. A faixa (56,23 − 55,95) é 0,28%. Assim,

$$Q = \frac{0{,}15}{0{,}28} = 0{,}54$$

Para cinco medidas, $Q_{crít}$ é 0,71 a um nível de confiança de 95%. Como $0{,}54 < 0{,}71$, devemos manter o valor anômalo em um nível de confiança de 95%.

[5] J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 1, Nova York: Wiley, 1978, p. 282-289.
[6] R. B. Dean e W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, 1951, v. 23, p. 636.

TABELA 7-5

Valores Críticos para o Cociente de Rejeição, *Q

Número de Observações	$Q_{crít}$ (Rejeitar se $Q > Q_{crít}$) 90% de Confiança	95% de Confiança	99% de Confiança
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

*Reimpresso com permissão de D. B. Rorabacher, *Anal. Chem.*, 1991, v. 63, p. 139. Copyright 1991 American Chemical Society.

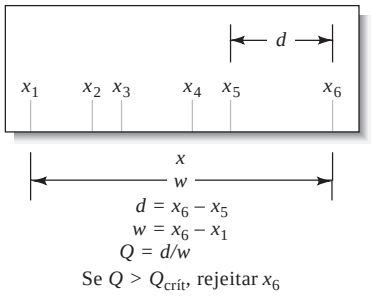


Figura 7-6 O teste *Q* para valores anômalos.

► Seja extremamente cuidadoso quando descartar dados por qualquer razão.

7D-2 Outros Testes Estatísticos

Vários outros testes estatísticos têm sido desenvolvidos para fornecer critérios para a rejeição ou manutenção de valores anômalos. Esses testes, como o teste *Q*, consideram que a distribuição dos dados da população seja normal, ou gaussiana. Infelizmente, essa condição não pode ser provada ou refutada para amostras que tenham menos de 50 resultados. Conseqüentemente, as regras estatísticas que são perfeitamente confiáveis para distribuições normais de dados devem ser *usadas com extrema cautela* quando aplicadas a amostras que contenham poucos dados. Discutindo o tratamento de pequenos conjuntos de dados, J. Mandel escreve "Aqueles que acreditam que podem descartar observações com respaldo estatístico através do uso de regras estatísticas para a rejeição de valores anômalos estão simplesmente iludindo a si mesmos".[7] Assim sendo, os testes estatísticos para a rejeição de resultados devem ser usados como auxílio ao bom senso se estiver um número pequeno de amostras estiver envolvido.

A aplicação às cegas de testes estatísticos para manter ou rejeitar uma medida suspeita presente em um pequeno conjunto de dados não parece ser mais segura que uma decisão arbitrária. A aplicação de uma boa avaliação baseada em ampla experiência com um método analítico é geralmente uma abordagem mais segura. No final, a única razão válida para rejeitar um resultado a partir de um pequeno conjunto de dados é o conhecimento seguro de que foi cometido um erro no processo de medida. Sem esse conhecimento, *uma abordagem cuidadosa para a rejeição de um resultado é prudente*.

7D-3 Recomendações para o Tratamento de Valores Críticos

Recomendações para o tratamento de pequenos conjuntos de resultados, que contenham um valor suspeito, são apresentadas a seguir:

1. Reexamine cuidadosamente todos os dados relacionados com o resultado suspeito para ver se um erro grosseiro pode ter afetado seu valor. Essa recomendação demanda *um caderno de laboratório, mantido de forma adequada, contendo anotações cuidadosas sobre todas as observações* (ver Seção 2I).

[7] J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, (eds.), Parte I, v. 1. Nova York: Wiley, 1978, p. 282.

2. Se possível, estime a precisão que pode ser esperada a partir do procedimento empregado, para ter certeza de que o resultado suspeito é verdadeiramente questionável.
3. Repita a análise se houver quantidade suficiente de amostra e tempo disponíveis. A existência de concordância entre o dado obtido recentemente e aqueles do conjunto original pode validar a noção de que o resultado suspeito deve ser rejeitado. Além disso, se a manutenção ainda for indicada, o resultado questionável terá pouco efeito sobre a média em um conjunto mais amplo de dados.
4. Se mais dados não podem ser obtidos, aplique o teste *Q* no conjunto existente para ver se o resultado duvidoso deve ser mantido ou rejeitado com base na estatística.
5. Se o teste *Q* indica manutenção, considere a possibilidade de empregar a mediana do conjunto, em vez da média. A mediana tem a grande virtude de permitir a inclusão de todos os dados de um conjunto sem a influência indevida de um valor suspeito. Além disso, a mediana de um conjunto com distribuição normal de dados, que contenha três medidas, fornece uma estimativa melhor que a média do conjunto, calculada após a rejeição de um resultado.

EXERCÍCIOS NA WEB

Dirija seu navegador na Web para o endereço *http://www.thomsonlearning. com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu do *Chapter Resources*, relacione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 7*. Clique na conexão para o livro-texto da estatística on-line. Clique no botão ANOVA/MANOVA. Leia sobre a partição da soma de quadrados em procedimentos de ANOVA. Clique no *link* sobre conexão de distribuição-F (*F-distribution*) nessa seção. Observe as áreas de calda para a distribuição-F com graus de liberdade iguais a 10. Determine o valor de F para um nível de significância de 0,10 com ambos os graus de liberdade iguais a 10.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***7-1.** Descreva com suas próprias palavras por que o intervalo de confiança em relação à média de cinco medidas é menor que aquele para um único resultado.

7-2. Considerando um grande número de medidas de forma que *s* seja uma boa estimativa de σ, determine que nível de confiança foi usado para cada um dos intervalos de confiança.

(a) $\bar{x} \pm \frac{3{,}00s}{\sqrt{N}}$ (b) $\bar{x} \pm \frac{1{,}64s}{\sqrt{N}}$

(c) $\bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{N}}$ (d) $\bar{x} \pm \frac{2{,}00s}{\sqrt{N}}$

***7-3.** Discuta como a dimensão do intervalo de confiança da média é influenciada pelos seguintes aspectos (todos os outros fatores são constantes):
(a) O tamanho *N* da amostra.
(b) O nível de confiança.
(c) O desvio padrão *s*.

7-4. Considere os seguintes conjuntos de réplicas de medidas:

*A	B	*C	D	*E	F
3,5	70,24	0,812	2,7	70,65	0,514
3,1	70,22	0,792	3,0	70,63	0,503
3,1	70,10	0,794	2,6	70,64	0,486
3,3		0,900	2,8	70,21	0,497
2,5			3,2		0,472

Calcule a média e o desvio padrão para cada um dos seis conjuntos de dados. Calcule o intervalo de confiança de 95% para cada conjunto de dados. Qual o significado desse intervalo?

7-5. Calcule o intervalo de confiança de 95% para cada conjunto de dados do Problema 7-4 se *s* for uma boa estimativa de σ e tem um valor de: *conjunto A, 0,20; conjunto B, 0,070; *conjunto C, 0,0090; conjunto D, 0,30; *conjunto E, 0,15; conjunto F, 0,015.

7-6. O último resultado de cada conjunto de dados do Problema 7-4 pode ser um valor anômalo. Aplique o teste *Q* (nível de confiança de 95%) para determinar se há ou não base estatística para a rejeição.

***7-7.** Um método baseado em absorção atômica, desenvolvido para a determinação de ferro presente em óleo usado de motores a jato, apresentou um desvio padrão $s = 2{,}4$ μg de Fe/mL, a partir de 30 análises realizadas em triplicata. Se *s* for uma boa estimativa de σ, calcule os intervalos de confiança de 80% e 95% para o resultado 18,5 μg de Fe/mL, se estiver baseado (a) em uma única análise, (b) na média de duas análises e (c) na média de quatro análises.

7-8. Um método baseado em absorção atômica, desenvolvido para a determinação de cobre em combustíveis, gerou um desvio padrão combinado $s_{comb} = 0{,}32$ μg de Cu/mL ($s \rightarrow \sigma$). A análise do óleo do motor de uma aeronave mostrou um teor de cobre de 8,53 μg de Cu/mL. Calcule os intervalos de confiança de 90% e 99% para o resultado se estiver baseado (a) em uma única análise, (b) na média de quatro análises, (c) na média de 16 análises.

***7-9.** Quantas réplicas de medidas são necessárias para diminuir os intervalos de confiança de 95% e 99% para a análise descrita no Problema 7-7 para $\pm$ 1,5 μg de Fe/mL?

7-10. Quantas réplicas de medidas são necessárias para diminuir os intervalos de confiança de 95% e 99% para a análise descrita no Problema 7-8 para $\pm$ 0,2 μg de Cu/mL?

***7-11.** Uma análise volumétrica de cálcio realizada em triplicata de uma amostra de soro sangüíneo, de um paciente que se acreditava estar sofrendo de hipertireoidismo, produziu os seguintes dados: meq de Ca/L = 3,15; 3,25 e 3,26. Qual o limite de confiança, a 95%, para a média dos dados, considerando:

(a) A ausência de informação prévia sobre a precisão da análise?

(b) $s \rightarrow \sigma = 0{,}056$ meq de Ca/L?

7-12. Um químico obteve os seguintes dados para o porcentual de lindano em análises em triplicata de uma preparação comercial de um inseticida: 7,47; 6,98 e 7,27. Calcule o intervalo de confiança, a 90%, da média para os três resultados, considerando que:

(a) a única informação sobre a precisão do método é a precisão para os três dados fornecidos.

(b) Com base em uma longa experiência com o método, acredita-se que $s \rightarrow \sigma =$ 0,28% de lindano.

7-13. Um método padrão usado na determinação de glicose em soro sangüíneo apresenta um desvio padrão de 0,40 mg/dL. Se $s = 0{,}40$ mg/dL for uma boa estimativa de σ, quantas réplicas de determinações deveriam ser feitas para que a média da análise de uma amostra esteja contida em

*(a) 0,3 mg/dL da média verdadeira 99% das vezes.

(b) 0,3 mg/dL da média verdadeira 95% das vezes.

(c) 0,3 mg/dL da média verdadeira 90% das vezes.

7-14. Um método titulométrico usado na determinação de cálcio em calcário foi testado pela análise de um calcário de referência contendo 30,15% de CaO. O resultado médio de quatro análises foi 30,26% de CaO, com um desvio padrão de 0,085%. Pela combinação de dados de várias análises, foi estabelecido que $s \rightarrow \sigma = 0{,}094\%$ de CaO.

(a) Os dados indicam a presença de um erro sistemático a um nível de confiança de 95%?

(b) Os dados poderiam indicar a presença de um erro sistemático a um nível de confiança de 95% se não houvesse valores disponíveis de *s* combinado?

***7-15.** Para testar a qualidade do trabalho de um laboratório comercial, foram solicitadas análises em duplicata de uma amostra de ácido benzóico purificado (68,8% de C, 4,953% de H). Considera-se que o desvio padrão relativo do método seja $s_r \rightarrow \sigma = 4$ ppmil para o carbono e 6 ppmil para o hidrogênio. As médias dos resultados fornecidos são 68,5% de C e 4,882% de H. Existe alguma indicação de ocorrência de erros sistemáticos em qualquer uma das análises a um nível de confiança de 95%?

7-16. Um advogado de acusação de um caso criminal apresentou como prova principal pequenos fragmentos de vidro encontrados fixados no casaco do acusado. O advogado reivindicou que os fragmentos eram de com-

posição idêntica a um vidro colorido raro belga quebrado durante o crime. As médias das análises em triplicata de cinco elementos presentes no vidro são mostradas a seguir. O réu tem base para clamar a existência de dúvida razoável sobre a acusação, levando em consideração os dados obtidos? Use o nível de confiança de 99% como critério para a dúvida.

	Concentração, ppm		Desvio Padrão
Elemento	Da Roupa	Da Janela	$s \rightarrow \sigma$
As	129	119	9,5
Co	0,53	0,60	0,025
La	3,92	3,52	0,20
Sb	2,75	2,71	0,25
Th	0,61	0,73	0,043

***7-17.** O esgoto e os poluentes industriais lançados em um corpo de água podem reduzir a concentração de oxigênio dissolvido e afetar negativamente espécies aquáticas. Em um estudo, foram feitas leituras semanais no mesmo local em um rio durante um período de dois meses.

Semana	O_2 dissolvido, ppm
1	4,9
2	5,1
3	5,6
4	4,3
5	4,7
6	4,9
7	4,5
8	5,1

Alguns cientistas consideram que 5,0 ppm é um nível de O_2 dissolvido que é limítrofe para a sobrevivência de peixes. Realize um teste estatístico para determinar se a média da concentração de O_2 dissolvido é menor que 5,0 ppm em um nível de confiança de 95%. Defina claramente as hipóteses nula e alternativa.

7-18. No Problema 7-17, a medida realizada na terceira semana é suspeita de ser um valor anômalo. Utilize o teste Q para determinar se o valor pode ser rejeitado em um nível de confiança de 95%.

***7-19.** Antes de concordar com a compra de uma grande quantidade de solvente, uma companhia quer ter evidências conclusivas de que o valor médio para a concentração de uma determinada impureza é menor que 1 ppb. Que hipóteses devem ser testadas? Quais os erros tipo I e II nessa situação?

7-20. Os níveis de um poluente presente em um rio localizado próximo a uma indústria química têm sido monitorados regularmente. O nível normal do poluente tem sido estabelecido com base em análises químicas realizadas em um período de vários anos. Recentemente, a companhia fez diversas alterações em sua planta que parecem estar aumentando o nível do poluente. A Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency — EPA) quer provas conclusivas de que o nível de concentração do poluente não aumentou. Defina as hipóteses nula e alternativa e descreva os erros tipo I e II que podem ocorrer nessa situação.

7-21. Defina quantitativamente as hipóteses nula H_0 e alternativa H_a para as situações dadas a seguir e descreva os erros tipo I e II. Se essas hipóteses forem testadas estatisticamente, comente se um teste de uma cauda ou de duas caudas deveria estar envolvido em cada caso.

*(a) Dado que essa amostra forneceu uma concentração menor que os 7,03 ppm certificados pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia norte-americano, o NIST, um erro sistemático deve ter ocorrido.

(b) Os valores médios para determinações de Ca por absorção atômica e por titulometria diferem substancialmente.

*(c) Os resultados de determinações obtidas por absorção atômica para Cd são menos precisos que os resultados obtidos eletroquimicamente.

(d) Os resultados mostram que variações nos teores de impurezas observadas entre lotes de acetonitrila da marca X são menores que as da acetonitrila da marca Y.

7-22. A homogeneidade dos níveis de cloreto presente em uma amostra de água de um lago foi testada por meio de análises de porções retiradas do topo e do fundo da coluna de água, tendo apresentado os seguintes resultados, em ppm de Cl^-:

Topo	Fundo
26,30	26,22
26,43	26,32
26,28	26,20
26,19	26,11
26,49	26,42

(a) Aplique o teste *t* em um nível de confiança de 95% para determinar se as médias são diferentes.

(b) Agora use o teste *t* pareado e determine se há diferença significativa entre os valores para o topo e fundo em um nível de confiança de 95%.

(c) Por que se chega a diferentes conclusões quando se usa o teste *t* pareado e quando apenas se combina os dados e se usa o teste *t* normal para diferenças nas médias?

***7-23.** Dois métodos analíticos diferentes foram usados para determinar cloro residual em efluentes de esgoto. Ambos os métodos foram usados nas mesmas amostras, mas cada amostra foi coletada de vários locais, com tempos de contato diferentes com o efluente. A concentração de Cl, expressa em mg/L, foi determinada pelos dois métodos e os seguintes resultados foram obtidos:

Amostra	Método A	Método B
1	0,39	0,36
2	0,84	1,35
3	1,76	2,56
4	3,35	3,92
5	4,69	5,35
6	7,70	8,33
7	10,52	10,70
8	10,92	10,91

(a) Que tipo de teste *t* deve ser usado para comparar os dois métodos? Por quê?

(b) Os dois métodos fornecem resultados diferentes? Defina e teste as hipóteses apropriadas.

(c) A conclusão depende dos níveis de confiança de 90%, 95% ou 99% que forem empregados?

7-24. Lord Rayleigh preparou amostras de nitrogênio por diversos métodos diferentes. A densidade de cada amostra foi medida como a massa de gás necessária para encher um determinado frasco, sob uma certa temperatura e pressão. As massas de amostras de nitrogênio preparadas pela decomposição de vários compostos de nitrogênio foram 2,29280 g; 2,29940 g; 2,29849 g, e 2,30054 g. As massas de "nitrogênio" preparadas pela remoção de oxigênio do ar de várias formas foram 2,31001 g; 2,31163 g, e 2,31028 g. A densidade do nitrogênio preparado por compostos de nitrogênio difere daquela do nitrogênio preparado a partir do ar? Quais as chances de as conclusões estarem erradas? (O estudo dessa diferença levou à descoberta dos gases nobres por Sir Willian Ramsey, Lord Rayleigh.)

***7-25.** O teor de fósforo foi medido em três solos de diferentes locais. Cinco réplicas de medidas foram feitas para cada amostra de solo. Uma tabela ANOVA parcial é mostrada a seguir:

Fonte de Variação	SQ	gl	QM	*F*
Entre os solos	___	___	___	___
Nos solos	___	___	0,0081	
Total	0,374	___		

(a) Preencha os campos vazios na tabela ANOVA.

(b) Defina as hipóteses nula e alternativa.

(c) Os três solos diferem nos teores de fósforo em um nível de confiança de 95%?

7-26. A concentração de ácido ascórbico em sucos de laranja de cinco marcas diferentes foi medida. Seis réplicas de amostras de cada marca foram analisadas. A seguinte tabela ANOVA parcial foi obtida.

Variação na Fonte	SQ	gl	QM	*F*
Entre os sucos	___	___	___	8,45
Nos sucos	___	___	0,913	
Total	___	___		

(a) Preencha os campos vazios na tabela ANOVA.

(b) Defina as hipóteses nula e alternativa.

(c) Existe diferença na concentração de ácido ascórbico nos cinco sucos em um nível de confiança de 95%?

***7-27.** Cinco laboratórios diferentes participaram de um estudo interlaboratorial envolvendo determinações dos níveis de Fe em amostras de água. Os seguintes resultados são répli-

cas de determinações de ppm de Fe para os laboratórios A-E.

Resultado nº	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Lab E
1	10,3	9,5	10,1	8,6	10,6
2	11,4	9,9	10,0	9,3	10,5
3	9,8	9,6	10,4	9,2	11,1

(a) Defina as hipóteses apropriadas.

(b) Os laboratórios diferem em um nível de confiança de 95%? E a um nível de confiança de 99% ($F_{crít} = 5,99$)? E ao nível de confiança de 99,9% ($F_{crít} = 11,28$)?

(c) Que laboratórios são diferentes dos outros em um nível de confiança de 95%?

7-28. Quatro analistas realizaram conjuntos de réplicas de determinações de Hg nas mesmas amostras analíticas. Os resultados, expressos em ppb de Hg, são mostrados na tabela que segue:

Determinação	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4
1	10,24	10,14	10,19	10,19
2	10,26	10,12	10,11	10,15
3	10,29	10,04	10,15	10,16
4	10,23	10,07	10,12	10,10

(a) Defina as hipóteses apropriadas.

(b) Os analistas diferem a um nível de confiança de 95%? E ao nível de confiança de 99% ($F_{crít} = 5,95$)? E ao nível de confiança de 99,9% ($F_{crít} = 10,80$)?

(c) Que analistas diferem dos outros a um nível de confiança de 95%?

***7-29.** Quatro projetos de células de fluorescência em fluxo distintos foram comparados para ver se eles eram significativamente diferentes. Os seguintes resultados representaram as intensidades relativas de fluorescência obtidas para quatro réplicas de medidas.

Medida nº	Projeto 1	Projeto 2	Projeto 3	Projeto 4
1	72	93	96	100
2	93	88	95	84
3	76	97	79	91
4	90	74	82	94

(a) Defina as hipóteses apropriadas.

(b) Os projetos das células em fluxo diferem a um nível de confiança de 95%?

(c) Se foram detectadas diferenças no item (b), quais projetos diferem dos outros a um nível de confiança de 95%?

7-30. Três métodos analíticos diferentes são comparados em relação à determinação de Ca. Estamos interessados em saber se os métodos diferem entre si. Os resultados, expressos em ppm de Ca, representam determinações por colorimetria, titulação com EDTA e espectrometria de absorção atômica.

Repetição nº	Colorimetria	Titulação com EDTA	Absorção Atômica
1	3,92	2,99	4,40
2	3,28	2,87	4,92
3	4,18	2,17	3,51
4	3,53	3,40	3,97
5	3,35	3,92	4,59

(a) Defina as hipóteses apropriadas.

(b) Determine se existem diferenças significativas entre os três métodos a níveis de confiança de 95% e 99%?

(c) Se foi detectada a diferença a um nível de confiança de 95%, determine quais métodos diferem dos outros.

***7-31.** Aplique o teste *Q* aos conjuntos de dados que seguem para determinar se resultados anômalos devem ser mantidos ou rejeitados a um nível de confiança de 95%.

(a) 41,27; 41,61; 41,84; 41,70

(b) 7,295; 7,284; 7,388; 7,292

7-32. Aplique o teste *Q* aos conjuntos de dados que seguem para determinar se resultados anômalos devem ser mantidos ou rejeitados a um nível de confiança de 95%.

(a) 85,10; 84,62; 84,70

(b) 85,10; 84,62; 84,65; 84,70

***7-33.** Os seguintes resultados foram obtidos na determinação de ppm de P em soro sangüíneo: 4,40; 4,42; 4,60; 4,48; 4,50. Determine se o resultado 4,60 ppm é um valor anômalo ou se deve ser mantido a um nível de confiança de 95%.

7-34. **Problema Desafiador**. Os dados que seguem representam três conjuntos de dados para a massa atômica do antimônio obtidos a partir do trabalho de Willard e McAlpine:[8]

Conjunto 1	Conjunto 2	Conjunto 3
121,771	121,784	121,752
121,787	121,758	121,784
121,803	121,765	121,765
121,781	121,794	

[8] H. H. Willard e R. K. McAlpine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, n. 43, p. 797.

(a) Determine a média e o desvio padrão para cada conjunto de dados.
(b) Estabeleça os intervalos de confiança para 95% para cada conjunto de dados.
(c) Determine se o valor 121,803 presente no primeiro conjunto é um valor anômalo para aquele conjunto em um nível de confiança de 95%.
(d) Use o teste *t* para determinar se a média dos dados do conjunto 3 é idêntica àquela do conjunto 1 em um nível de confiança de 95%.
(e) Compare as médias de todos os três conjuntos de dados usando a ANOVA. Defina a hipótese nula. Determine se as médias diferem a um nível de confiança de 95%.
(f) Combine os dados e determine uma média global e o desvio padrão combinado.
(g) Compare a média global dos 11 dados com o valor aceito atualmente. Relate o erro absoluto e o erro relativo porcentual considerando o valor aceito atualmente como o valor verdadeiro.

CAPÍTULO 8

Amostragem, Padronização e Calibração

A amostragem é uma das operações mais importantes em uma análise química. As análises químicas empregam apenas uma pequena fração da amostra disponível. As frações de solos arenosos e argilosos, que são coletadas para análises, devem ser representativas de todo o material. Conhecer quanto da amostra deve ser coletado e como subdividi-la, posteriormente, para se obter a amostra de laboratório, são vitais no processo analítico. A amostragem, a padronização e a calibração são os pontos deste capítulo. Todas as três etapas requerem conhecimento de estatística.

Como discutido no Capítulo 1, um procedimento analítico consiste em várias etapas importantes. A escolha de dado procedimento analítico depende da quantidade de amostra disponível e, em um aspecto mais amplo, da quantidade de analito presente. Aqui discutiremos uma classificação geral dos tipos de determinação baseados nesses fatores. Após a seleção do método específico a ser empregado, uma amostra representativa precisa ser coletada. O processo de amostragem envolve a obtenção de uma pequena quantidade de material que represente de maneira exata todo o material que está sendo analisado. A coleta de uma amostra representativa é um processo estatístico. A maioria dos métodos analíticos não é absoluta e necessita que os resultados sejam comparados com aqueles obtidos para materiais padrão, de composição exatamente conhecida. Alguns métodos envolvem a comparação direta com padrões, enquanto outros necessitam de um procedimento de calibração indireto. Aqui discutiremos a padronização e a calibração com algum detalhe, incluindo o uso do método dos mínimos quadrados para a construção de modelos de calibração. Este capítulo será finalizado com uma discussão dos procedimentos utilizados para comparar os métodos analíticos pelo uso de vários critérios de eficiência denominados figuras de mérito.

8A AMOSTRAS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Muitos fatores estão envolvidos na escolha de um método analítico específico, como discutido na Seção 1C-1. Entre os fatores mais importantes estão a quantidade de amostra e a concentração do analito.

8A-1 Tipos de Amostras e Métodos

Os métodos analíticos podem ser classificados de muitas formas diferentes. Às vezes distinguimos um método de identificação de espécies, um método qualitativo, de um que determina a quantidade de um constituinte, uma análise quantitativa. Os métodos quantitativos, como discutidos na Seção 1B, são classificados tradicionalmente como gravimétricos, volumétricos ou instrumentais. Outra maneira de se distinguir os métodos baseia-se na dimensão da amostra e nos níveis dos constituintes.

Dimensão da Amostra

A dimensão da amostra é muitas vezes utilizada para classificar o tipo de análise realizada. Como mostrado na Figura 8-1, o termo **macroanálise** é empregado para as amostras com massa superior a 0,1 g. Uma **semimicroanálise** é realizada em uma amostra na faixa de 0,01 a 0,1 g, enquanto as amostras para uma **microanálise** estão na faixa entre 10^{-4} e 10^{-2} g. Para amostras cuja massa é menor que 10^{-4} g, algumas vezes o termo **ultramicroanálise** é empregado.

Dimensão da Amostra	Tipo de Análise
>0,1 g	Macro
0,01 a 0,1 g	Semimicro
0,0001 a 0,01 g	Micro
$<10^{-4}$ g	Ultramicro

A partir da classificação contida na Figura 8-1, vemos que a análise de uma amostra de 1 g de solo utilizada para a determinação de um possível poluente poderia ser chamada macroanálise, ao passo que a análise de 5 mg de um pó suspeito de ser uma droga ilegal poderia ser uma microanálise. Um laboratório analítico típico manuseia amostras que variam da dimensão macro para a micro e até mesmo para a dimensão ultramicro. As técnicas empregadas para manusear amostras muito pequenas são bastante diferentes daquelas usadas para tratar macroamostras.

Tipos de Constituintes

Os constituintes determinados em um procedimento analítico podem abranger uma enorme faixa de concentração. Em alguns casos, os métodos analíticos são usados para determinar constituintes **majoritários**. Esses constituintes estão presentes na faixa de peso relativo entre 1% e 100%. Muitos dos procedimentos gravimétricos e alguns volumétricos, que serão discutidos na Parte III, constituem exemplos de determinações de constituintes majoritários. Como mostrado na Figura 8-2, as espécies existentes na faixa de 0,01% a 1% são geralmente denominadas **constituintes minoritários**, enquanto aquelas presentes em quantidades entre 100 ppm (0,01%) e 1 ppb são chamadas **constituintes traço**. Os componentes existentes em quantidades menores que 1 ppb são normalmente considerados como sendo **constituintes ultratraço**.

Nível do Analito	Tipo de Constituinte
1% a 100%	Majoritário
0,01% (100 ppm) a 1%	Minoritário
1 ppb a 100 ppm	Traço
<1 ppb	Ultratraço

As determinações de Hg na faixa de ppb a ppm em amostras de 1 μL ($\approx$ 1 mg) de água de rio podem ser consideradas uma microanálise de um constituinte traço. As determinações de constituintes traço e ultratraço são particularmente complexas devido à presença de interferentes e contaminações potenciais.

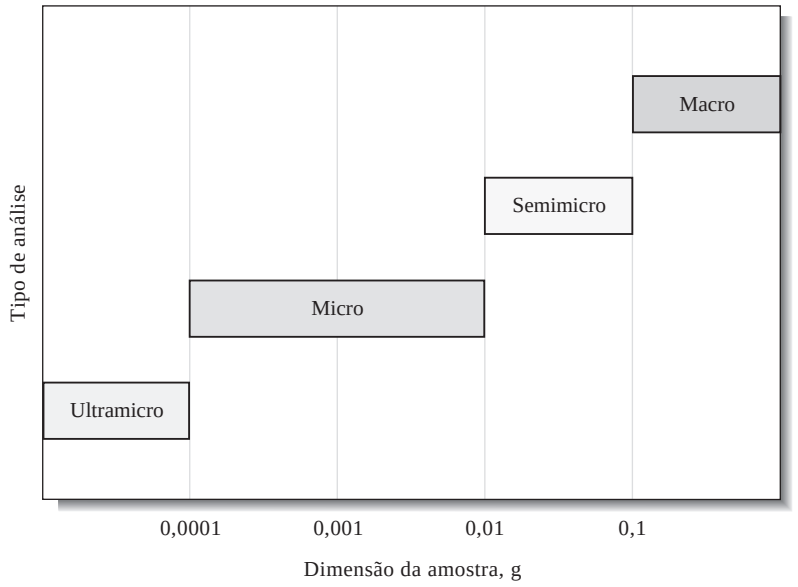


Figura 8-1 Classificação dos analitos pela dimensão da amostra.

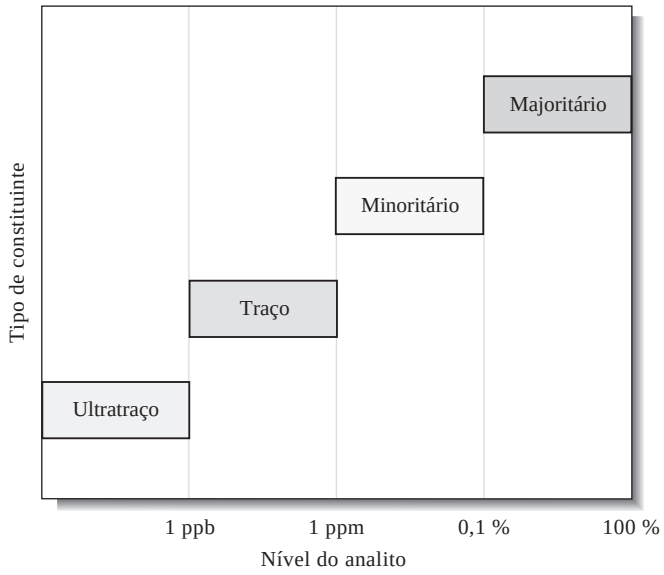


Figura 8-2 Classificação dos tipos de constituintes pelo nível do analito.

Em casos extremos, as determinações devem ser conduzidas em salas especiais, que são mantidas meticulosamente limpas e livres de poeira e outros contaminantes. Um problema geral em procedimentos envolvendo constituintes traço é que a confiabilidade dos resultados geralmente decresce drasticamente com a diminuição do nível do analito. A Figura 8-3 mostra como o desvio padrão entre laboratórios aumenta à medida que o nível do analito diminui.

8A-2 Amostras Reais

A análise de amostras reais é complicada devido ao efeito da matriz da amostra. A matriz pode conter espécies que têm propriedades químicas similares às do analito. Essas espécies podem reagir com os mesmos reagentes, tal como o analito, ou podem provocar uma resposta instrumental que não pode ser facilmente

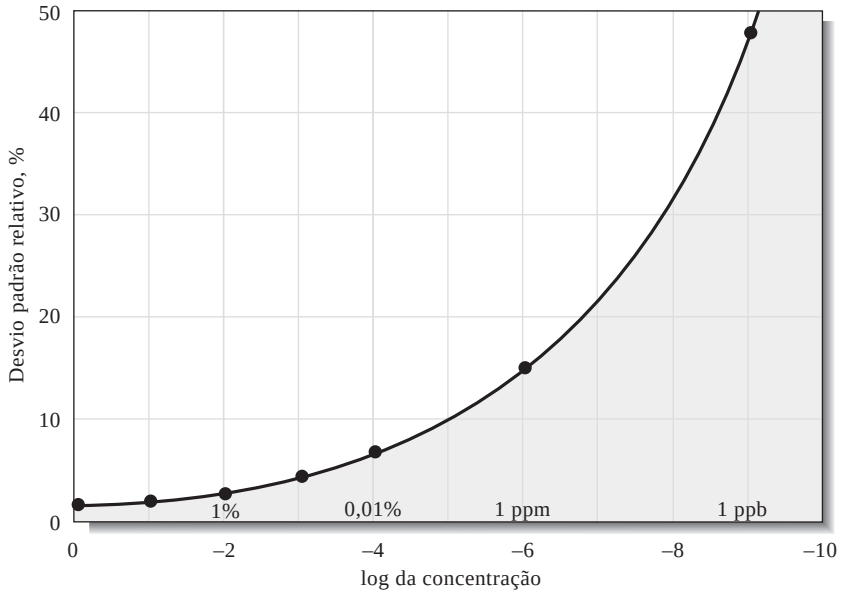


Figura 8-3 Erros interlaboratoriais em função da concentração do analito. Observe que o desvio padrão relativo aumenta drasticamente à medida que a concentração do analito diminui. Na faixa de ultratraço, o desvio padrão relativo se aproxima de 100%. (De W. Horowitz, *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, p. 67A-76A.)

distinguida daquela do analito. Esses efeitos interferem na determinação do analito. Se essas interferências são provocadas por espécies estranhas contidas na matriz, então freqüentemente são chamadas **efeitos de matriz**. Esses efeitos podem ser induzidos não apenas pela amostra, como também por reagentes e solventes empregados no preparo da amostra para a determinação. A composição da matriz que contém o analito pode variar com o tempo, como no caso em que os materiais perdem água por desidratação, ou sofrem reações fotoquímicas durante seu armazenamento. Discutiremos posteriormente os efeitos da matriz e outras interferências no contexto da padronização e métodos de calibração na Seção 8-C.

► Amostras são analisadas, mas os constituintes ou as concentrações são determinados.

Como discutido na Seção 1C, as amostras são *analisadas*, mas as espécies ou as concentrações são *determinadas*. Assim sendo, podemos discutir corretamente a determinação de glicose em soro sangüíneo ou a análise de soro sangüíneo para a determinação de glicose.

8B AMOSTRAGEM E MANUSEIO DA AMOSTRA

Uma análise química é freqüentemente realizada em apenas uma pequena fração do material cuja composição seja de interesse. É claro, a composição dessa fração precisa refletir tão proximamente quanto possível a composição total do material, se for esperado que os resultados tenham algum valor. O processo pelo qual uma fração representativa é coletada é denominado **amostragem**. Muitas vezes, a amostragem é a etapa mais difícil de todo o processo analítico e a que limita a exatidão do procedimento. Essa afirmação é particularmente verdadeira quando o material a ser analisado for constituído por um grande volume de um líquido não homogêneo, assim como um lago, ou um sólido não homogêneo, como um minério, um solo ou um pedaço de um tecido animal.

► A amostragem é, muitas vezes, o aspecto mais difícil de uma análise.

A amostragem para uma análise química envolve, necessariamente, a estatística, uma vez que serão tiradas conclusões acerca de uma quantidade muito maior do material a partir de uma análise que envolve uma pequena amostra de laboratório. Esse é o mesmo processo que discutimos nos capítulos 6 e 7, examinando um número finito de itens retirados de uma população. A partir da observação da amostra, usamos ferramentas estatísticas, tais como a média e o desvio padrão, para tirar conclusões sobre a população. A literatura sobre a amostragem é extensiva;[1] forneceremos apenas uma breve introdução nesta seção.

8B-1 Obtenção de uma Amostra Representativa

O processo de amostragem precisa assegurar que os itens escolhidos sejam representativos de todo o material ou população. Aqui, os itens escolhidos para análise são muitas vezes chamados **unidades de amostragem** ou **incrementos de amostragem**. Por exemplo, nossa população pode ser de 100 moedas e podemos desejar conhecer a concentração média de chumbo na coleção de moedas. Nossa amostra deve ser composta por cinco moedas. Cada moeda é uma unidade de amostragem ou um incremento. No contexto estatístico, a amostra corresponde a várias pequenas partes tiradas de partes diferentes de todo o material. Para evitar confusão, geralmente os químicos chamam a coleção de unidades de amostragem ou os incrementos de amostragem de **amostra bruta**.

► As composições da **amostra bruta** e da **amostra de laboratório** precisam ser semelhantes à composição média de toda a massa de material a ser analisada.

[1] Ver, por exemplo, J. L. Devore e N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999, p. 158-166; J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 2000; B. W. Woodget e D. Cooper, *Samples and Standards*, Londres: Wiley, 1987; e F. F. Pitard, *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.

Para as análises realizadas no laboratório, a amostra bruta é normalmente reduzida em tamanho para uma quantidade de material homogêneo para tornar-se a **amostra de laboratório**. Em alguns casos, como os de amostragem de pós, líquidos e gases, não temos itens obviamente discretos. Esses materiais podem não ser homogêneos e ser constituídos em partículas microscópicas de composições diferentes ou, no caso de líquidos, zonas onde as concentrações diferem. Com esses materiais, podemos garantir a representatividade da amostra obtendo nossos incrementos a partir de diferentes regiões de todo o material. A Figura 8-4 ilustra as três etapas comumente envolvidas na obtenção da amostra de laboratório. Ordinariamente, a etapa número 1 é direta, com a população sendo tão diversa quanto uma cartela de frascos contendo tabletes de vitaminas, um campo de trigo, o cérebro de um rato ou a lama do leito de um rio. As etapas números 2 e 3 são raramente simples e podem demandar uma boa dose de esforço e engenhosidade.

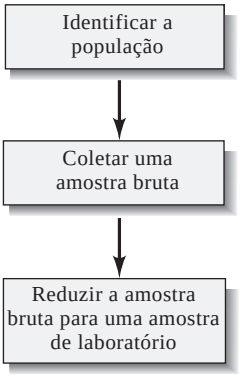


Figura 8-4 Etapas envolvidas na obtenção de uma amostra de laboratório. A amostra de laboratório consiste em alguns gramas até, no máximo, algumas centenas de gramas. Pode ser constituída de tão pouco quanto 1 parte em 10^7 ou 10^8 partes de todo o material.

Estatisticamente, os objetivos do processo de amostragem são:

1. Obter um valor médio que seja uma estimativa sem tendências da média da população. Esse objetivo pode ser atingido apenas se todos os membros da população tiverem uma probabilidade igual de estarem incluídos na amostra.
2. Obter uma variância que seja uma estimativa sem vieses da variância da população, para que os limites de confiança válidos para a média possam ser encontrados e vários testes de hipóteses possam ser aplicados. Esse objetivo pode ser alcançado apenas se toda amostra possível puder ser igualmente coletada.

A **amostragem** é o processo pelo qual uma amostra da população é reduzida em tamanho para uma quantidade de material homogêneo que pode ser convenientemente manuseado no laboratório e cuja composição seja representativa da população.

Ambos os objetivos requerem a obtenção de uma **amostra aleatória**. Aqui, o termo aleatório não sugere que as amostras sejam escolhidas de uma maneira casual. Em vez disso, um procedimento randômico é aplicado na obtenção dessa amostra. Por exemplo, considere que nossa amostra consista em 10 tabletes farmacêuticos a serem tirados de 1.000 tabletes de uma linha de produção. Uma maneira de garantir uma amostra aleatória é escolher os tabletes a serem testados a partir de uma tabela com números aleatórios. Isso pode ser convenientemente gerado a partir de uma tabela de números aleatórios ou a partir de uma planilha de cálculo, como mostrado na Figura 8-5. Aqui, designaríamos um número de 1 a 1.000 para cada tablete e usaríamos os números escolhidos aleatoriamente exibidos na coluna C da planilha, retirando para análise os tabletes 37, 71, 171, e assim por diante.

	A	B	C	D	E
1	**Planilha para gerar números aleatórios entre 1 e 1.000**				
2		Números Aleatórios ou Padrônicos	Números em Ordem Cresc.		
3		309	37		
4		184	71		
5		71	171		
6		171	184		
7		382	309		
8		933	382		
9		935	881		
10		37	933		
11		881	935		
12		961	961		
13					
14	**Documentação da Planilha**				
15	CélulaB3=ALEATÓRIO*(1.000-1)+1				

Figura 8-5 Geração de 10 números aleatórios de 1 a 1.000 por meio do uso de uma planilha. A função número aleatório do Excel [**=ALEATÓRIO()**] gera números aleatórios entre 0 e 1. O multiplicador mostrado na documentação garante que os números gerados na coluna B estejam entre 1 e 1.000. Para obter números inteiros, usamos o comando Formatar/Células... na barra de menus, escolhemos o Número e então 0 casas decimais. Assim, o número de dígitos não varia a cada cálculo; os números aleatórios contidos na coluna B são copiados e colados como valores na coluna C utilizando-se o comando Copiar/Colar Especial... contido na barra de menus. Na coluna C os números foram colocados em ordem crescente usando-se o comando Dados/Classificar... contido na barra de menus do Excel.

8B-2 Incertezas na Amostragem

No Capítulo 5 concluímos que tanto os erros sistemáticos quanto os erros aleatórios, contidos em dados analíticos, podem ser devido a causas instrumentais, do método e pessoais. A maioria dos erros sistemáticos pode ser eliminada de forma cuidadosa por meio da calibração e pelo uso apropriado de padrões, de controles e de materiais de referência. Os erros aleatórios, que estão representados na precisão dos dados, geralmente podem ser mantidos em níveis aceitáveis por intermédio do controle rigoroso das variáveis que influenciam as medidas. Os erros devido a amostragens inválidas são únicos no sentido de que não são controláveis pelo uso de brancos e padrões ou pelo controle rigoroso das variáveis experimentais. Por essa razão, os erros de amostragem são ordinariamente tratados separadamente das outras incertezas associadas a uma análise.

Para as incertezas aleatórias e independentes, o desvio padrão global s_g para uma medida analítica está relacionado com o desvio padrão do processo de amostragem s_a e com o desvio padrão do método s_m pela relação

$$s_g^2 = s_a^2 + s_m^2 \tag{8-1}$$

Em muitos casos a variância do método será conhecida a partir de réplicas de medidas realizadas em uma única amostra de laboratório. Destas circustâncias, s_a pode ser calculado a partir de medidas de s_g para uma série de amostras de laboratório, cada uma delas obtida de várias amostras brutas. Uma análise de variância (ver Seção 7C) pode revelar se as variações entre as amostras (variâncias da amostragem mais medidas) são significativamente maiores que as variações nas amostras (variâncias das medidas).

Youden mostrou que, uma vez que a incerteza da medida tenha sido reduzida a um terço ou menos da incerteza da amostragem (isto é, $s_m < s_a/3$), melhorias adicionais na incerteza associada à medida são infrutíferas.[2] Como conseqüência, se a incerteza da amostragem for muito elevada e não puder ser melhorada, muitas vezes é interessante mudar para um método de análise menos preciso, porém mais rápido, assim mais amostras podem ser analisadas em um dado intervalo de tempo. Uma vez que o desvio padrão em relação à média é menor, por um fator de $\sqrt{N}$, a aquisição de mais amostras pode melhorar a precisão.

► Quando $s_m < s_a/3$, não há razão para melhorar a precisão da medida. A Equação 8-1 mostra que s_g é predominantemente determinado pela incerteza da amostragem sob essas condições.

8B-3 A Amostra Bruta

Idealmente, a amostra bruta é uma réplica em miniatura da massa inteira do material a ser analisado. Deve corresponder ao todo do material em sua composição química e, se composto por partículas, na distribuição do tamanho das partículas.

► A amostra bruta é a coleção de unidades individuais de amostragem. Precisa ser representativa do todo em composição e na distribuição do tamanho das partículas.

Dimensão da Amostra Bruta

Do ponto de vista da conveniência e da economia, é desejável que a amostra bruta pese não mais que absolutamente o necessário. Basicamente, o peso da amostra bruta é determinado (1) pela incerteza que pode ser tolerada entre a composição da amostra bruta e a do todo, (2) pelo grau de heterogeneidade do todo e (3) pelo nível do tamanho de partícula no qual a heterogeneidade se inicia.[3]

O último ponto necessita ser detalhado. Uma solução homogênea bem misturada de um gás ou líquido é heterogênea apenas em uma escala molecular e os pesos das moléculas governam o peso mínimo da amostra bruta. Um sólido particulado, como um minério ou um solo, representa uma situação oposta.

---

[2] W. J. Youden, J. Assoc. *Off. Anal. Chem.*, 1981, v. 50, p. 1007.

[3] Para leitura de um artigo sobre peso em função do tamanho de partícula, ver G. H. Fricke, P. G. Mischler, F. P. Staffieri e C. L. Housmyer, *Anal. Chem.*, 1987, n. 59, p. 1213.

Nesses materiais, os pedaços individuais do sólido diferem uns dos outros em composição. Aqui, a heterogeneidade desenvolve-se em partículas que podem ter dimensões da ordem de um centímetro ou mais, e que podem pesar vários gramas. Entre esses extremos situam-se os materiais coloidais e os metais solidificados. Nos primeiros, a heterogeneidade é inicialmente encontrada na faixa de 10^{-5} cm ou menos. Em uma liga, a heterogeneidade ocorre primeiramente nos grãos dos cristais.

◀ O número de partículas necessário para compor uma amostra bruta varia entre algumas poucas partículas e 10^{12} partículas.

Para obter uma amostra bruta verdadeiramente representativa, um certo número N de partículas precisa ser tomado. A magnitude desse número depende da incerteza que pode ser tolerada e da heterogeneidade do material. O número pode variar de algumas poucas partículas até 10^{12} partículas. A necessidade de um grande número de partículas não é de grande preocupação para gases e líquidos homogêneos porque a heterogeneidade entre as partículas ocorre em um primeiro momento no nível molecular. Assim, mesmo uma pequena massa da amostra deverá conter mais que o número de partículas requerido. As partículas individuais de um sólido particulado podem pesar um grama ou mais, contudo, podem levar, algumas vezes, a amostras brutas que pesam várias toneladas. A amostragem de tais materiais é, no mínimo, um procedimento oneroso e que consome bastante tempo. Para minimizar custos é importante determinar o menor peso do material necessário para gerar a informação desejada.

As leis da probabilidade governam a composição de uma amostra bruta removida aleatoriamente de um material como um todo. Em função disso, é possível prever quanto uma fração selecionada de um todo é similar a esse todo. Podemos tomar um caso ideal de uma mistura de dois componentes como um primeiro exemplo. Uma mistura farmacêutica contém apenas dois tipos de partículas; partículas do tipo A, contendo o ingrediente ativo, e partículas do tipo B, com apenas um material excipiente inativo. Todas as partículas são do mesmo tamanho. Desejamos coletar uma amostra bruta que permitirá determinarmos a porcentagem de partículas contendo o ingrediente ativo no material como um todo.

Consideremos que a probabilidade de retirar aleatoriamente as partículas do tipo A seja p e de retirar aleatoriamente partículas do tipo B seja $(1 - p)$. Se N partículas da mistura forem retiradas, o valor mais provável para o número de partículas do tipo A é pN, enquanto o número mais provável de partículas do tipo B é $(1 - p)N$. Para essas populações binárias, a equação de Bernoulli[4] pode ser utilizada para calcular o desvio padrão do número de partículas do tipo A retiradas, σ_A.

$$\sigma_A = \sqrt{Np(1 - p)} \tag{8-2}$$

O desvio padrão relativo σ_r[5] de retirar partículas do tipo A é σ_A/Np

◀ Usamos o símbolo σ_r para indicar o desvio padrão relativo de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (Iupac)[5]. Você deve ter em mente que σ_r é uma razão.

$$\sigma_r = \frac{\sigma_A}{Np} = \sqrt{\frac{1 - p}{Np}} \tag{8-3}$$

A partir da Equação 8-3 podemos obter o número de partículas necessário para alcançar um determinado desvio padrão, como mostrado na Equação 8-4.

$$N = \frac{1 - p}{p\sigma_r^2} \tag{8-4}$$

[4] A. A. Benedetti-Pichler, in *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl, Ed., v. 3, Nova York: Academic Press, 1956, p. 183-194; A. A. Benedetti-Pichler, *Essentials of Quantitative Analysis*, Capítulo 19, Nova York: Ronald Press, 1956.

[5] Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules, 1997, Internacional Union of Pure and Applied Chemistry, preparado por J., Inczedy, T. Lengyel; A. M. Ure, Malden, MA: Blackwell Science, 1998, p. 2-8.

Portanto, se por exemplo 80% das partículas são do tipo A (p = 0,8) e o desvio padrão relativo é 1% (σ_r = 0,01), o número de partículas que perfazem a amostra bruta deve ser

$$N = \frac{1 - 0{,}8}{0{,}8(0{,}01)^2} = 2.500$$

Portanto, uma amostra aleatória contendo 2.500 partículas deve ser coletada. Um desvio padrão relativo de 0,1% necessitaria 250 mil partículas. Certamente, um número de partículas tão grande deve ser determinado por pesagem e não por contagem.

Tornemos o problema mais realístico e consideremos que ambos os componentes presentes na mistura contenham o ingrediente ativo (analito), mas em diferentes porcentagens. As partículas do tipo A contêm uma porcentagem mais alta do analito, P_A, e as partículas do tipo B, uma menor quantidade, P_B. Além disso, a densidade média d das partículas difere das densidades d_A e d_B desses componentes. Estamos interessados em decidir o número de partículas e, portanto, o peso que precisamos atribuir a uma amostra com a porcentagem média global do ingrediente ativo P, com um desvio padrão relativo da amostragem de σ_r. A Equação 8-5 pode ser estendida para incluir estas condições:

$$N = p(1 - p)\left(\frac{d_A d_B}{d^2}\right)^2\left(\frac{P_A - P_B}{\sigma_r P}\right)^2 \qquad (8\text{-}5)$$

A partir dessa equação, vemos que as demandas de precisão são onerosas, em termos da dimensão requerida da amostra, por causa da relação quadrada inversa entre o desvio padrão permitido e o número de partículas tomadas.

Podemos ver também que um grande número de partículas precisa ser tomado à medida que a porcentagem média P do ingrediente ativo se torna menor.

O grau de heterogeneidade, medido por $P_A - P_B$, tem uma grande influência no número de partículas necessário uma vez que N aumenta com o quadrado da diferença da composição dos dois componentes da mistura.

Podemos rearranjar a Equação 8-5 para calcular o desvio padrão relativo da amostragem, σ_r.

$$\sigma_r = \frac{|P_A - P_B|}{P} \times \frac{d_A d_B}{d^2}\sqrt{\frac{p(1 - p)}{N}} \qquad (8\text{-}6)$$

Se considerarmos que a massa m da amostra seja proporcional ao número de partículas e que as outras quantidades na Equação 8-6 sejam constantes, o produto de m e σ_r deve ser uma constante. Essa constante K_a é chamada constante de amostragem de Ingamells.[6] Portanto,

$$K_a = m \times (\sigma_r \times 100\%)^2 \qquad (8\text{-}7)$$

em que o fator de 100% converte σ_r para o desvio padrão relativo em termos porcentuais. Além disso, quando σ_r = 0,01, $\sigma_r \times 100\%$ = 1% e K_a é igual a m. Por conseguinte, podemos interpretar a constante de amostragem K_a como a massa mínima de amostra necessária para reduzir a incerteza associada à amostragem a 1%.

[6] C. O. Ingamells e P. Switzer, *Talanta*, 1973, v. 20, p. 547-568.

O problema de se decidir sobre o peso da amostra bruta para uma substância sólida é normalmente ainda mais difícil do que esse exemplo, porque a maioria dos materiais não apenas contém mais que um componente, mas também apresenta uma faixa de tamanhos de partículas. Na maioria dos casos, o primeiro destes problemas pode ser solucionado dividindo-se a amostra em sistemas imaginários de dois componentes. Assim, com uma mistura real de substâncias, um componente selecionado pode ser todas as várias partículas contendo o analito e o outro pode ser todos os componentes residuais que contêm pouco ou nenhum analito. Após serem definidas as densidades médias e os porcentuais do analito para cada parte, o sistema é tratado como se tivesse apenas dois componentes.

◀ Para simplificar o problema de definir o peso de uma amostra bruta de uma mistura com vários componentes, considere que a amostra seja uma mistura hipotética que contenha dois componentes.

O problema do tamanho de partícula variável pode ser manejado calculando-se o número de partículas que seria necessário se a amostra consistisse em partículas de um único tamanho. Então, o peso da amostra bruta seria determinado levando-se em consideração a distribuição do tamanho das partículas. Uma estratégia consiste em calcular o peso necessário considerando-se que todas as partículas sejam do tamanho da maior delas. Contudo, esse procedimento não é muito eficiente, e para isso geralmente requer-se a retirada de um maior peso de material que o necessário. Benedetti-Pichler fornece métodos alternativos para calcular o peso de uma amostra bruta a ser utilizado.[7]

Uma conclusão interessante a partir da Equação 8-5 é que o número de partículas contido em uma amostra bruta é independente do tamanho das partículas. O peso da amostra, certamente, aumenta diretamente com o volume (ou com o cubo do diâmetro da partícula), então a redução no tamanho da partícula de um dado material tem um grande efeito sobre o peso necessário da amostra bruta.

Claramente, uma grande quantidade de informações sobre uma substância precisa ser conhecida para se fazer uso da Equação 8-5. Felizmente, podem ser feitas estimativas razoáveis dos vários parâmetros da equação. Essas estimativas podem ser baseadas na análise qualitativa de uma substância, inspeção visual e informações da literatura sobre substâncias de origem similar. As medidas grosseiras das densidades de vários componentes também podem ser necessárias.

EXEMPLO 8-1

Um material de recheio de colunas cromatográficas consiste em uma mistura de dois tipos de componentes. Considere que a partícula média do material que está sendo amostrado seja aproximadamente esférica, com um raio de 0,5 mm. Grosseiramente, 20% das partículas parecem ser de cor rosa e são conhecidas por terem cerca de 30% de seu peso formado por uma fase estacionária polimérica ligada (o analito). As partículas rosas têm uma densidade de 0,48 g/cm^3. As partículas remanescentes possuem uma densidade de cerca de 0,24 g/cm^3 e contêm pouco ou nenhuma fase estacionária polimérica. Que massa do material deve conter a amostra bruta se a incerteza da amostragem deve ser mantida abaixo de 0,5%, em termos relativos?

Primeiro calculamos os valores médios para a densidade e para a porcentagem do polímero:

$$d = 0{,}20 \times 0{,}48 + 0{,}80 \times 0{,}24 = 0{,}288 \text{ g/cm}^3$$

$$P = \frac{(0{,}20 \times 0{,}48 \times 0{,}30) \text{ g polímero/cm}^3}{0{,}288 \text{ g amostra/cm}^3} \times 100\% = 0{,}10\%$$

(*continua*)

[7] A. A. Benedetti-Pichler in *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl (ed.), v. 3, 1. Nova York: Academic Press, 1956, p. 192.

Substituindo-se então na Equação 8-5 temos

$$N = 0{,}20(1 - 0{,}20)\left[\frac{0{,}48 \times 0{,}24}{(0{,}288)^2}\right]^2\left(\frac{30 - 0}{0{,}005 \times 10{,}0}\right)^2$$

$$= 1{,}11 \times 10^5 \text{ partículas necessárias}$$

$$\text{peso da amostra} = 1{,}11 \times 10^5 \text{ partículas} \times \frac{4}{3}\pi(0{,}05)^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{partícula}} \times \frac{0{,}288 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

$$= 5{,}3 \text{ g}$$

Amostragem de Soluções Homogêneas de Líquidos e Gases

Para soluções de líquidos ou gases, a amostra bruta pode ser relativamente pequena, uma vez que ordinariamente a não homogeneidade ocorre em nível molecular, e mesmo pequenos volumes de amostra vão conter mais partículas que o número calculado a partir da Equação 8-5. Quando possível, o líquido ou gás a ser analisado deve ser agitado imediatamente antes da amostragem para assegurar que a amostra bruta seja homogênea. Com grandes volumes de soluções, essa mistura pode ser impossível; então é melhor amostrar várias porções do recipiente com um "coletor de amostras", um frasco que pode ser aberto e preenchido em qualquer local desejado da solução. Esse tipo de amostragem é importante, por exemplo, na determinação de constituintes de líquidos expostos à atmosfera. Assim, o conteúdo em oxigênio da água do lago pode variar por um fator de 1.000 vezes ou mais em uma diferença de profundidade de poucos metros.

► Soluções bem misturadas de líquidos e gases requerem apenas uma amostra muito pequena porque são homogêneas até seu nível molecular.

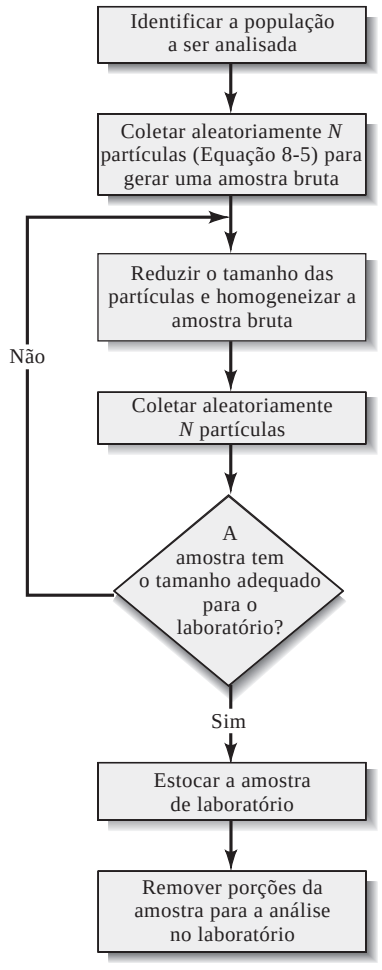


Figura 8-6 Etapas envolvidas na amostragem de um sólido particulado.

Com o advento de sensores portáteis, em anos recentes, tem-se tornado comum levar o laboratório à amostra em vez de levar a amostra para o laboratório. A maioria dos sensores, entretanto, mede apenas concentrações locais e não determina a média ou é sensível a concentrações remotas.

No controle de processo e outras aplicações, as amostras de líquidos são coletadas das correntes em fluxo. É necessário ter cuidado para que a amostra coletada represente uma fração constante do fluxo total e que todas as porções da corrente sejam amostradas.

Os gases podem ser amostrados por vários métodos. Em alguns casos, um saco de amostragem é simplesmente aberto e preenchido com o gás; em outros, os gases podem ser absorvidos em um líquido ou adsorvidos na superfície de um sólido.

Amostragem de Sólidos Particulados

Muitas vezes é difícil obter uma amostra aleatória a partir de um material particulado. A amostragem aleatória pode ser mais bem realizada enquanto o material está sendo transferido. Os dispositivos mecânicos têm sido desenvolvidos especialmente para o manuseio de muitos tipos de materiais particulados. Os detalhes sobre a amostragem desses materiais estão além do escopo deste livro.

Amostragem de Metais e Ligas

As amostras de metais e ligas são obtidas por meio de limalhas, moagem ou perfuração. Em geral, não é seguro considerar que pedaços de um metal removido da superfície sejam representativos do todo, então os

materiais sólidos do interior também precisam ser amostrados. No caso de alguns materiais, uma amostra representativa pode ser obtida serrando-se o material em intervalos aleatórios e coletando o pó residual como amostra. Alternativamente, o material pode ser perfurado, novamente a distâncias espaçadas aleatoriamente, com o material removido pela perfuração sendo coletado como amostra; a broca deve perfurar totalmente o bloco ou metade da espessura em cada um dos lados opostos. O material pode ser quebrado e misturado ou ainda fundido conjuntamente em um cadinho especial feito de grafite. Muitas vezes pode-se obter uma amostra granular vertendo-se o fundido em água destilada.

8B-4 Preparação de uma Amostra de Laboratório

Para os sólidos não homogêneos, a amostra bruta pode ser pesada na faixa de centenas de gramas até quilogramas, ou mais; portanto, torna-se necessária a redução da amostra bruta para uma amostra de laboratório finamente moída e homogênea, pesando no máximo algumas centenas de gramas. Como apresentado na Figura 8-6, esse processo envolve um ciclo de operações que inclui esmagar e moer, peneirar, misturar e dividir a amostra (normalmente em metades) para reduzir seu peso. Durante cada divisão, retém-se o peso da amostra que contém o número de partículas determinado a partir da Equação 8-5.

◀ A amostra de laboratório deveria ter o mesmo número de partículas que a amostra bruta.

EXEMPLO 8-2

Um vagão de minério de chumbo contendo galena (≈ 70% de Pb) e outras partículas com pouco ou nenhum chumbo está para ser amostrado. A partir das densidades (galena = 7,6 g/cm^3, outras partículas = 3,5 g/cm^3, densidade média = 3,7 g/cm^3) e da porcentagem aproximada do chumbo, a Equação 8-5 indica que $8{,}45 \times 10^5$ partículas são necessárias para manter o erro relativo da amostragem menor que 0,5%. As partículas parecem ser esféricas com um raio de 5 mm. Um cálculo do peso requerido, similar àquele da Equação 8-1, indica que a amostra bruta pesa cerca de $1{,}6 \times 10^6$ g (1,6 toneladas). Queremos reduzir essa amostra bruta para uma amostra de laboratório que pese cerca de 100 g. Como isso pode ser feito?

A amostra de laboratório contém o mesmo número de partículas que a amostra bruta, ou $8{,}45 \times 10^5$. Para cada partícula,

$$\text{peso médio da partícula} = \frac{100\text{ g}}{8{,}45 \times 10^5\text{ partículas}} = 1{,}18 \times 10^{-4}\text{ g/partículas}$$

O peso médio de uma partícula está relacionado com seu raio por meio da equação

$$\text{peso médio da partícula} = \frac{4}{3}\pi\left[r(\text{cm})^3\right] \times \frac{3{,}7\text{ g}}{\text{cm}^3}$$

Se igualarmos estas duas relações e resolvermos em relação a r, teremos

$$r = \left(1{,}18 \times 10^{-4}\text{ g} \times \frac{3}{4\pi} \times \frac{\text{cm}^3}{3{,}7\text{ g}}\right)^{1/3} = 1{,}97 \times 10^{-2}\text{ cm, ou 0,2 mm}$$

Portanto, a amostra deve ser repetidamente moída, misturada e dividida até que as partículas tenham cerca de 0,2 mm de diâmetro.

As informações adicionais sobre os detalhes na preparação de amostras de laboratório podem ser encontradas no Capítulo 35 e na literatura.[8]

[8] *Standard Methods of Chemical Analysis*, F. J. Welcher (ed.), v. 2, Parte A. Princeton, NJ: Van Nostrand, 1963, p. 21-55. Uma extensa bibliografia com informações específicas sobre a amostragem tem sido compilada por C. A. Bicking, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving (eds.), 2. ed., v. 1. Nova York: Wiley, 1978, p. 299.

8B-5 Número de Amostras de Laboratório

Uma vez que a amostra de laboratório esteja preparada, a questão que permanece é quantas amostras devem ser tomadas para a análise. Se tivermos reduzido a incerteza da medida de forma que ela seja menor que um terço da incerteza da amostragem, a última vai limitar a precisão da análise. Certamente, o número depende do intervalo de confiança que desejamos utilizar para descrever o valor médio e o desvio padrão do método. Se o desvio padrão da amostragem σ_a for conhecido a partir da experiência prévia, podemos usar os valores de z contidos na tabelas (ver Seção 7A-1).

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} + \frac{z\sigma_a}{\sqrt{N}}$$

Mais freqüentemente, usamos uma estimativa de σ_a e assim precisamos usar as tabelas contendo valores de t (ver Seção 7A-2).

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} + \frac{ts_a}{\sqrt{N}}$$

O último termo dessa equação representa a incerteza absoluta que podemos tolerar a um nível de confiança específico. Se dividirmos esse termo pelo valor médio, $\bar{x}$, podemos calcular a incerteza relativa σ_r que é tolerada em um dado intervalo de confiança.

$$\sigma_r = \frac{ts_a}{\bar{x}\sqrt{N}} \tag{8-8}$$

Se resolvermos a Equação 8-8 para o número de amostras N, obtemos

$$N = \frac{t^2 s_a^2}{\bar{x}^2 \sigma_r} \tag{8-9}$$

De fato, o emprego de t em vez de z na Equação 8-9 leva a uma complicação, uma vez que o próprio t depende de N. Geralmente, contudo, podemos resolver a equação por iteração, como mostrado no Exemplo 8-3, e obter o número desejado de amostras.

EXEMPLO 8-3

A determinação de cobre em uma amostra de água do mar fornece um valor médio de 77,81 μg/L e um desvio padrão s_a de 1,74 μg/L. (*Observação*: Aqui os algarismos significativos foram mantidos porque esses resultados serão utilizados mais tarde em um cálculo.) Quantas amostras precisam ser analisadas para se obter um desvio padrão relativo de 1,7% no resultado, a um nível de confiança de 95%?

Começamos considerando um número infinito de amostras que fornece um valor de t de 1,96 em um nível de confiança de 95%. Dado que $\sigma_r = 0{,}017$, $s_a = 1{,}74$ e $\bar{x} = 77{,}81$, a Equação 8-9 gera

$$N = \frac{(1{,}96)^2 \times (1{,}74)^2}{(0{,}017)^2 \times (77{,}81)^2} = 6{,}65$$

Se arredondarmos esse resultado para sete amostras, encontramos o valor de t de 2,45 para 6 graus de liberdade. Então, um segundo valor de N pode ser calculado usando esse valor de t, que dá $N = 10{,}38$. Se utilizarmos 9 graus de liberdade e $t = 2{,}26$, o próximo valor é $N = 8{,}84$. A interação converge com um valor de N de aproximadamente 9. Observe que poderia ser uma boa estratégia reduzir a incerteza da amostragem; assim, menos amostras seriam necessárias.

8B-6 Manuseio Automático de Amostras

Uma vez que a amostragem tenha sido completada e que o número de amostras e réplicas tenha sido escolhido, inicia-se o processamento da amostra (lembre-se da Figura 1-2). Devido à sua confiabilidade e aos baixos custos envolvidos, muitos laboratórios estão empregando métodos automáticos de manuseio de amostras. Em alguns casos, o manuseio automático de amostras é utilizado apenas para algumas operações específicas, como dissolução de amostras e remoção de interferências; em outros, todas as etapas remanescentes no procedimento analítico são automatizadas. Dois métodos diferentes de manuseio automático são descritos aqui: o manuseio baseado em uma abordagem em **batelada**, ou **discreto**, e aquele com base em uma abordagem que emprega **fluxo contínuo**.

◄ O manuseio automático de amostras pode permitir maior velocidade analítica (mais análises por unidade de tempo), maior confiabilidade e menores custos que o manuseio manual de amostras.

Métodos Discretos

Os sistemas que processam amostras de uma maneira discreta muitas vezes imitam as operações que seriam realizadas manualmente. Os robôs de laboratório são empregados para processar amostras quando pode ser perigoso para o homem estar envolvido ou quando um grande número de etapas de rotina é necessário. Pequenos robôs de laboratório têm sido comercializados desde a metade da década de 1980.[9] O sistema robótico é controlado por um computador que foi programado pelo usuário. Robôs de laboratório podem ser usados para diluir, filtrar, separar, moer, centrifugar, homogeneizar, extrair e tratar amostras com reagentes. Eles também podem ser programados para aquecer e agitar amostras, dispensar volumes medidos de líquidos, injetar amostras em colunas cromatográficas, pesar amostras e transportá-las para a medida em instrumentos apropriados.

Alguns processadores discretos de amostras automatizam apenas a etapa de medida de todo o procedimento ou poucas etapas químicas e a etapa de medida. Um tipo, baseado no uso da força centrífuga, mistura amostras e reagentes e os transfere para um instrumento fotométrico, para a realização da medida. Outro tipo, com base em uma tecnologia que usa multicamadas de filmes, desenvolve uma série de reações químicas ou processos físicos de uma forma seqüencial.[10]

Métodos em Fluxo Contínuo

◄ Os dois tipos de analisadores em fluxo contínuo são o analisador em fluxo segmentado e o analisador por injeção em fluxo.

Nos métodos em fluxo contínuo, a amostra é inserida em um fluido transportador, no qual inúmeras operações podem ser desenvolvidas antes que ela seja enviada para o detector em fluxo. Assim sendo, esses sistemas funcionam como analisadores automáticos que podem realizar não apenas operações de processamento da amostra, mas também a etapa final de medida. Operações de processamento de amostras, tais como adição de reagentes, diluição, incubação, mistura, diálise, extração, e muitas outras, podem ser implementadas entre o ponto de introdução da amostra e a detecção. Existem dois tipos diferentes de sistemas em fluxo contínuo: analisadores em fluxo segmentado e analisadores por injeção em fluxo.

A **dispersão** é um alargamento de banda ou um fenômeno de mistura que é o resultado do acoplamento do escoamento do fluido com a difusão molecular. A **difusão** é o transporte de massa decorrente de um gradiente de concentração.

O analisador em fluxo segmentado divide a amostra em segmentos discretos separados por bolhas de gás, e pode ser visto na Figura 8-7a. Como apresentado na Figura 8-7b, as bolhas geram barreiras para prevenir que a amostra se espalhe ao longo do tubo, como resultado do processo de dispersão. Portanto, as bolhas confinam a amostra e minimizam a contaminação entre diferentes amostras. Elas também aumentam a mistura entre as amostras e os reagentes. Os perfis de concentração do

---

[9] Para uma descrição de robôs de laboratório, ver G. J. Kost, (ed.), *Handbook of Clinical Automation, Robotics and Optimization*. Nova York: Wiley, 1996; J. R. Strimaltis e G. L. Hawk, *Advances in Laboratory Automation-Robotics*. Hopkinton, MA: Zymark Corp, 1998; V., Berry, *Anal. Chem.*, 1990, n. 62, p. 337A; J. R. Strimaltis, J. *Chem. Educ.*, 1989, v. 66, p. A8; 1990, v. 67, p. A20; W. J. Hurst e J. W. Mortimer, *Laboratory Robotics*. Nova York: VCH Publishers, 1987.

[10] Para uma discussão mais extensiva de analisadores automáticos baseados em multicamadas de filmes, ver D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998, p. 845-849.

analito são exibidos na Figura 8-7c. As amostras são introduzidas no amostrador como pequenas zonas de composição uniforme (plugues, à esquerda). Um alargamento devido à dispersão ocorre até o momento em que a amostra alcança o detector. Além disso, os sinais mostrados à direita da figura são usados tipicamente para obter informações quantitativas sobre o analito. As amostras podem ser analisadas a uma velocidade de 30 a 120 por hora.

O sistema denominado análise por injeção em fluxo (do inglês *Flow Injection Analysis* — FIA) é um desenvolvimento mais recente.[11] Nesse processo, as amostras são injetadas a partir de uma alça de injeção em um fluido transportador contendo um ou mais reagentes, como mostrado na Figura 8-8a. A amostra dispersa-se de uma forma controlada antes de alcançar o detector, como ilustrado na Figura 8-8b. A injeção da amostra em uma corrente de reagente gera o tipo de resposta descrito à direita da figura. Nos sistemas FIA de zonas coalescentes, ambos, a amostra e o reagente, são injetados em fluxos transportadores e misturados em um misturador em forma de T (te). Tanto nos sistemas FIA normal quanto no de zonas coalescentes, a dispersão da amostra é controlada pela dimensão da amostra, a vazão do fluido transportador e o comprimento e o diâmetro do tubo. Também é possível parar o fluxo quando

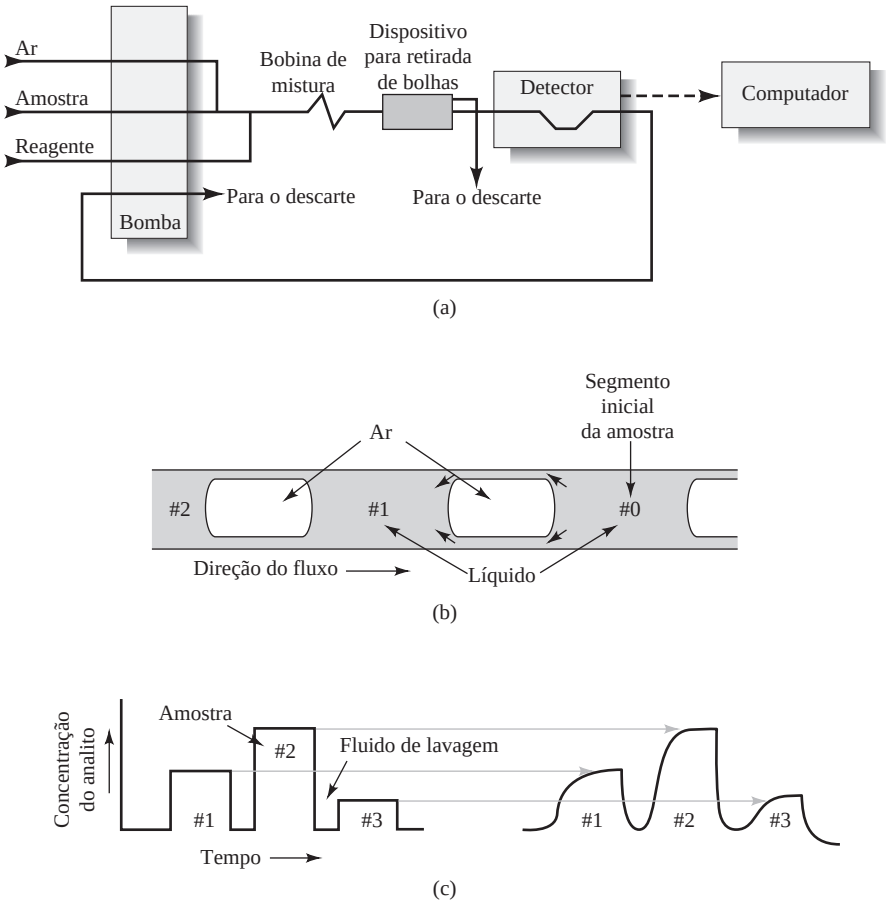
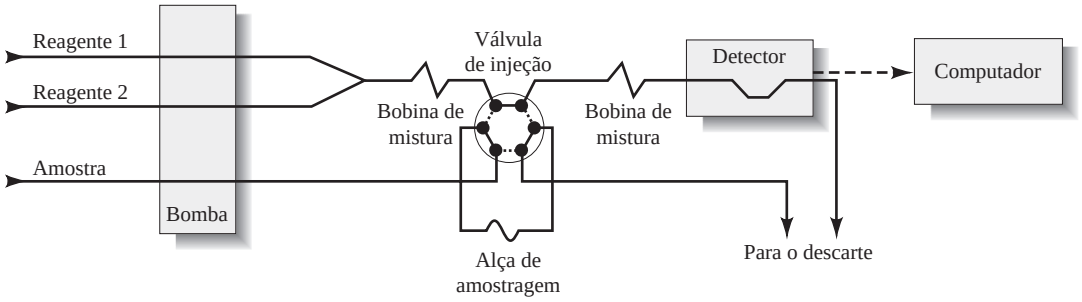


Figura 8-7 Analisador em fluxo contínuo segmentado. (a) As amostras são aspiradas a partir de frascos pelo amostrador e bombeadas para dentro do dispositivo, no qual são misturadas com um ou mais reagentes. O ar também é introduzido para segmentar as amostras com bolhas. Geralmente as bolhas são removidas por um dispositivo antes que o fluxo alcance o detector. A amostra segmentada é exibida mais detalhadamente em (b). As bolhas minimizam a dispersão da amostra, que pode causar alargamento das zonas e contaminação entre as diferentes amostras. Os perfis de concentração do analito no amostrador e no detector são apresentados em (c). Normalmente, a altura do pico da amostra está relacionada com a concentração do analito.

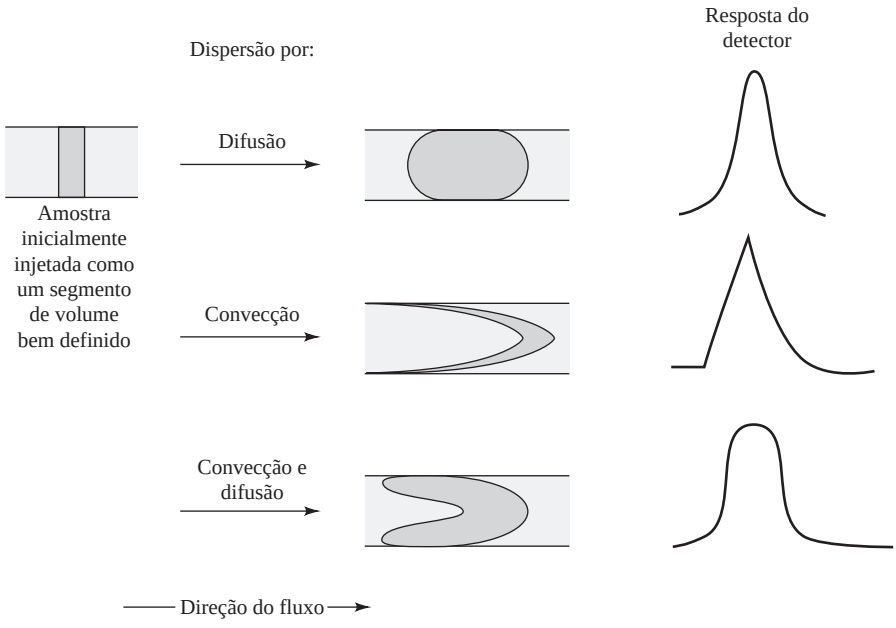
[11] Para mais informações sobre FIA ver J. Ruzicka e E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2. ed. Nova York: Wiley, 1988; M., Valcarcel e D. M. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis:* Principles and Applications. Chichester, Inglaterra: Ellis Horwood, 1987; B. Karlberg e G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis:* A Practical Guide. Nova York: Elsevier, 1989; J. P. Smith e V. Hinson-Smith, *Anal. Chem.*, 2002, n. 74, p. 385A.

a amostra alcança o detector, para permitir que perfis de concentração em função do tempo sejam medidos em métodos cinéticos (ver Capítulo 29).

Os sistemas por injeção em fluxo também podem incorporar várias unidades de processamento de amostras, como módulos de extração com solventes, módulos de aquecimento e outros. Em sistemas FIA as amostras podem ser processadas a taxas que variam entre 60 e 300 por hora. Em trabalhos recentes, os sistemas FIA têm sido miniaturizados tanto para dimensão de capilares (diâmetro interno entre 20 e 100 μm) quanto para *microchips* (ver Destaque 8-1).[12] Esses analisadores em miniatura têm o potencial de permitir manipulações e medidas em amostras tão pequenas quanto células individuais e de minimizar a quantidade de reagentes consumida na análise.



(a)



(b)

Figura 8-8 Analisador por injeção em fluxo. Em (a), a amostra é carregada a partir de um amostrador para uma alça de amostragem em uma válvula de amostragem. A válvula, mostrada na posição de carregamento da amostra, apresenta também uma segunda posição de injeção, identificada por linhas pontilhadas. Quando posicionada para injeção, a corrente líquida contendo o reagente flui através da alça de amostragem. A amostra e o reagente misturam-se e reagem na bobina de mistura antes de alcançar o detector. Nesse caso, a zona da amostra dispersa-se antes de atingir o detector. (b) O perfil de concentração resultante (resposta do detector) depende do grau de dispersão.

[12] Exemplos de sistemas FIA em miniatura podem ser encontrados em D. M. Spence e S. R. Crouch, *Anal. Chem.*, 1997, n. 69, p. 165; A. G. Hadd, D. E. Raymond, J. W. Halliwell, S. C. Jacobson e J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 1997, n. 69, p. 3407.

DESTAQUE 8-1

Lab-on-a-Chip[13]

O conceito de ter um laboratório completo em um *chip* tem evoluído nos últimos anos. A miniaturização das operações de laboratório para a escala de um *chip* promete reduzir os custos analíticos pela diminuição do consumo de reagentes, pela automatização dos procedimentos e pelo aumento no número de análises que pode ser feito em um dia. Existem várias estratégias para implementar o conceito *lab-on-a-chip*. A de maior sucesso usa a mesma tecnologia da fotolitografia, desenvolvida para a preparação de circuitos eletrônicos integrados. Essa tecnologia é empregada para produzir as válvulas, sistemas de propulsão e câmaras de reação necessárias para realizar as análises químicas. O desenvolvimento de dispositivos microfluídicos é uma área de pesquisa ativa que envolve cientistas e engenheiros de laboratórios acadêmicos e industriais.[14]

Vários sistemas de propulsão de fluidos têm sido investigados, incluindo eletroosmose (ver Capítulo 33), bombas mecânicas microfabricadas e hidrogels que imitam músculos humanos. Tanto as técnicas de injeção em fluxo, quanto os métodos de separação como a cromatografia líquida (ver Capítulo 32), eletroforese capilar e cromatografia capilar eletrocinética (ver Capítulo 33), têm sido implementados. A Figura 8D-1 mostra o esquema de uma microestrutura usada em FIA ou em FIA combinado com eletroforese. Esse tipo de sistema é chamado, muitas vezes, de sistema de análise química total miniaturizado, ou μ-TAS.

Os dispositivos *lab-on-a-chip* têm sido empregados em pesquisas para separar e detectar explosivos, seqüenciar DNA, determinar espécies de importância clínica e análise discriminatória para drogas. Esses dispositivos devem se tornar mais importantes com o amadurecimento da tecnologia.

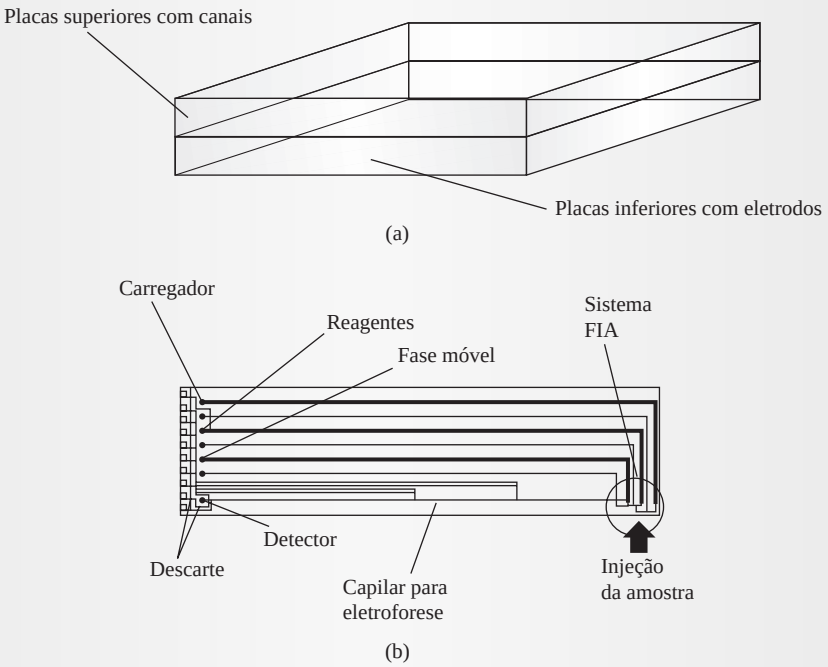


Figura 8D-1 Representação esquemática de uma microestrutura fabricada combinando FIA com uma separação capilar eletroforética. (a) Duas placas de vidro são usadas em uma estrutura na forma de um sanduíche. A placa superior contém a estrutura com canais (30 μm de largura por 10 μm de profundidade) e a placa inferior possui eletrodos que controlam o fluxo. (b) As amostras são injetadas, misturadas com os reagentes e carregadas para o detector. Uma separação eletroforética também pode ser realizada, se desejado. Os detectores têm sido de condutividade, eletroquímico e de fluorescência. (Modificado a partir de A. Manz, J. C. Fettinger, E. Verpoorte, H. Ludi, H. M. Widmer e D. J. Harrison, *Trends in Analytical Chemistry* (*TRAC*), 1991, n. 10, p. 144, com a permissão de Elsevier Science.)

[13] Para mais detalhes ver D. Figeys, *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, p. 330A.
[14] Ver N. A. Polson e M. A. Hayes, *Anal. Chem.*, 2001, v. 73, p. 313A.

8C PADRONIZAÇÃO E CALIBRAÇÃO

Uma parte muito importante de todos os procedimentos analíticos é o processo de calibração e padronização. A **calibração** determina a relação entre a resposta analítica e a concentração do analito. Geralmente isso é realizado pelo uso de **padrões químicos**. No estudo de caso das mortes dos cervos do Destaque 1-1, a concentração de arsênio foi encontrada pela calibração da escala de absorbância de um espectrofotômetro com soluções com concentrações conhecidas de arsênio. Quase todos os métodos analíticos requerem algum tipo de calibração com padrões químicos. Os métodos gravimétricos (ver Capítulo 12) e alguns métodos coulométricos (ver Capítulo 22) estão entre os poucos métodos **absolutos** que não dependem da calibração com padrões químicos. Diversos tipos de procedimentos de calibração são descritos nesta seção.

8C-1 Comparação com Padrões

Dois tipos de métodos de comparação são descritos nesta seção: a técnica de comparação direta e o procedimento de titulação.

Comparação Direta

Alguns procedimentos analíticos comparam uma propriedade do analito (ou o produto de uma reação com o analito) com um padrão, de maneira que a propriedade que está sendo avaliada se iguale com aquela do padrão. Por exemplo, nos primeiros colorímetros, a cor produzida como resultado de uma reação química do analito era comparada com aquela produzida pela reação dos padrões. Se a concentração do padrão variava devido à diluição, era possível obter uma cor relativamente parecida. A concentração do analito era então igual à concentração do padrão após a diluição. Esse procedimento é chamado de **comparação de nulo** ou **método de igualização**.[15]

Em alguns instrumentos modernos uma variação desse procedimento é usada para determinar se a concentração do analito excede ou é menor que algum nível de referência. O Destaque 8-2 fornece um exemplo de como um **comparador** pode ser empregado para determinar se o nível de aflatoxina em uma amostra excede o nível que seria indicativo de uma situação tóxica. A concentração exata de aflatoxina não é necessária; apenas uma indicação de que o nível de referência tenha sido excedido é necessária. Alternativamente, uma comparação simples com vários padrões pode ser usada para indicar a concentração aproximada do analito.

DESTAQUE 8-2

Um Método Comparativo para Aflatoxinas[16]

As aflatoxinas são potenciais carcinogênicos produzidos por certos fungos que podem ser encontrados no milho, amendoim e outros alimentos. Eles não têm cor, odor nem sabor. A natureza tóxica das aflatoxinas tornou-se evidente devido a uma grande "mortandade de perus" ocorrida na Inglaterra em 1960. Um método de detecção de aflatoxinas consiste em um imunoensaio baseado em ligação competitiva. Esses ensaios serão discutidos posteriormente no Destaque 11-1.

Na análise, os anticorpos específicos para as aflatoxinas recobrem a base de um compartimento plástico ou cavidade microtituladora, em um arranjo.

(*continua*)

[15] Ver, por exemplo, H. V. Malmstadt e J. D. Winefordner, *Anal. Chem. Acta*, 1960, v. 20, p. 283; L. Ramaley e C. G. Enke, *Anal. Chem.*, 1965, v. 37, p. 1073.

[16] P. R. Kraus, A. P. Wade, S. R. Crouch, J. F. Holland e B. M. Miller, *Anal. Chem.*, 1988, v. 60, p. 1387.

A aflatoxina comporta-se como o antígeno. Durante a análise, uma reação enzimática leva à formação de um produto azul. À medida que a concentração de aflatoxina na amostra aumenta, a cor azul diminui de intensidade. O instrumento de medida da cor é o comparador de fibra óptica básico exibido na Figura 8D-2. O instrumento pode ser usado para comparar a intensidade da cor da amostra com aquela da solução de referência para indicar se o nível de aflatoxina excede o nível limite. Em outro modo, uma série de padrões com concentrações crescentes pode ser colocada no compartimento da referência. A concentração de aflatoxina na amostra é aquela entre os dois padrões com concentrações ligeiramente mais altas e ligeiramente mais baixas que a do analito, como mostrado pelos indicadores verde e vermelho dos diodos emissores de luz (LEDs).

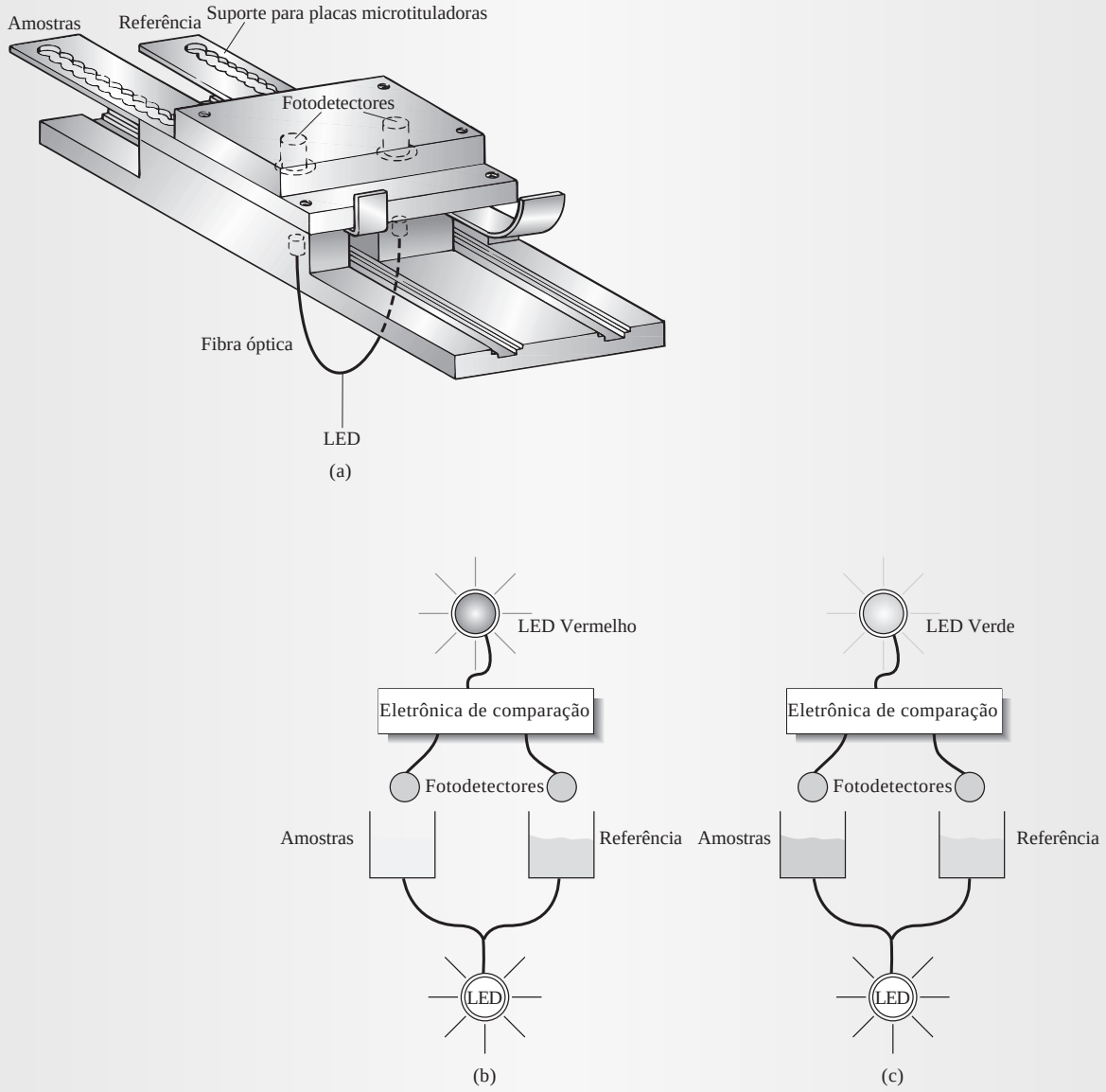


Figura 8D-2 Comparador óptico. (a) Uma fibra óptica que se divide em dois segmentos carrega a luz do diodo emissor de luz (LED) até as cavidades que contêm a amostra e a referência em um suporte para placa microtituladora. As amostras contendo quantidades desconhecidas do analito são colocadas no suporte de cavidades microtituladoras. Se a amostra contém mais aflatoxina que o padrão (b), a cavidade da amostra absorve menos luz que a do padrão a 650 nm. Um circuito eletrônico acende um LED vermelho para indicar uma quantidade perigosa de aflatoxina. Se a amostra tiver menos aflatoxina que o padrão (c), um LED verde se acende.

Titulações

As titulações estão entre os procedimentos analíticos mais exatos. Em uma titulação, o analito reage com um reagente padronizado (o titulante) em uma reação de estequiometria conhecida. Geralmente, a quantidade de titulante é variada até que a equivalência química seja alcançada, como indicado pela mudança de cor de um indicador químico ou pela mudança na resposta de um instrumento. A quantidade do reagente padronizado necessária para atingir a equivalência química pode ser relacionada com a quantidade de analito presente. Portanto, a titulação é um tipo de comparação química.

Por exemplo, na titulação do ácido forte HCl com a base forte NaOH, uma solução padronizada de NaOH é usada para determinar a quantidade de HCl existente. A reação é

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

A solução padronizada de NaOH é adicionada de uma bureta até que um indicador como a fenolftaleína mude de cor. Nesse ponto, chamado **ponto final**, o número de mols de NaOH adicionado é aproximadamente igual ao número de mols de HCl inicialmente presente.

O procedimento de titulação é bastante geral e pode ser empregado para uma variedade de determinações. Os capítulos 13 a 17 discutem o método de titulação com mais detalhes. As titulações ácido-base, de complexação e de precipitação são descritas.

8C-2 Calibração com Padrão Externo

Um **padrão externo** é preparado separadamente da amostra. Em contraste, um padrão interno é adicionado à própria amostra. Os padrões de arsênio utilizados para calibrar a escala de absorbância do espectrofotômetro no Destaque 1-1 foram padrões externos usados na determinação de arsênio. Padrões externos são utilizados para calibrar instrumentos e procedimentos quando não há efeitos de interferência de componentes da matriz na solução do analito. Uma série desses padrões externos contendo o analito em concentrações conhecidas é preparada. Idealmente, três ou mais dessas soluções são usadas no processo de calibração. Em algumas análises de rotina, entretanto, uma calibração com dois pontos pode ser considerada confiável.

A calibração é realizada obtendo-se o sinal de resposta (absorbância, altura do pico, área do pico) como uma função da concentração conhecida do analito. Uma curva de calibração é preparada colocando-se os dados em forma de gráfico ou ajustando-os por meio de uma equação matemática adequada, como a relação linear utilizada no método dos mínimos quadrados. A próxima etapa é a da previsão, na qual o sinal de resposta obtido para a amostra é usado para *prever* a concentração desconhecida do analito, c_d, a partir da curva de calibração ou pela equação de melhor ajuste. Então a concentração do analito na amostra original é calculada a partir de c_d pela aplicação dos fatores de diluição apropriados decorrentes das etapas de preparação da amostra.

O Método dos Mínimos Quadrados

Uma curva de calibração típica é mostrada na Figura 8-9 para a determinação de isoctano em uma amostra de hidrocarboneto. Aqui uma série de padrões de isoctano foi injetada em um cromatógrafo a gás e a área do pico do isoctano foi obtida como função da concentração. A ordenada é o eixo da variável dependente (área do pico), enquanto a abscissa é a variável independente (mol de isoctano, em porcentagem). Como é típico e normalmente desejável, o gráfico se aproxima de uma linha reta. Observe, contudo, que, devido aos erros indeterminados envolvidos no processo de medida, nem todos os dados caem exatamente na linha reta. Portanto, o analista precisa tentar traçar "a melhor" linha reta entre os pontos. A **análise de regressão** fornece um meio para a obtenção de forma objetiva dessa linha e também para especificar as incertezas associadas com o seu uso subseqüente. Consideramos aqui apenas o **método dos mínimos quadrados** para dados bidimensionais.

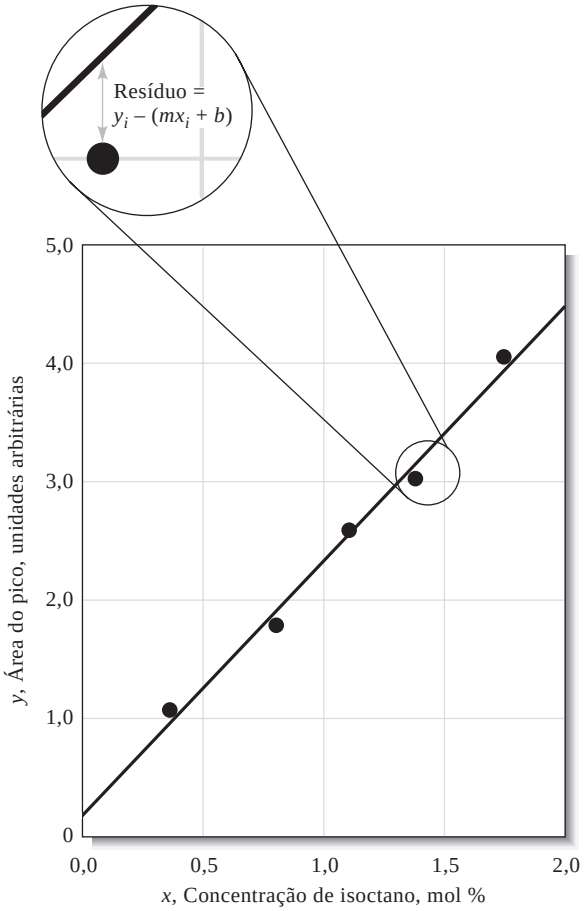


Figura 8-9 Curva de calibração para a determinação de isoctano em uma mistura de hidrocarbonetos.

Considerações sobre o Método dos Mínimos Quadrados Duas considerações são feitas no uso do método dos mínimos quadrados. A primeira é que existe uma relação verdadeiramente linear entre a resposta medida *y* e a concentração analítica do padrão *x*. A relação matemática que descreve essa consideração é denominada **modelo de regressão**, que pode ser representada como

$$y = mx + b$$

em que *b* é o intercepto (o valor de *y* quando *x* for zero) e *m*, a inclinação da linha (Figura 8-10). Também consideramos que qualquer desvio de pontos individuais da linha reta é decorrente de erros na *medida*. Isto é, consideramos que não há erro nos valores de *x* dos pontos (concentrações). Ambas as considerações são apropriadas para muitos métodos analíticos, mas tenha em mente o seguinte, sempre que existe uma incerteza significativa nos dados contidos em *x*, a análise linear dos mínimos quadrados pode não fornecer a melhor linha reta. Nesse caso, uma **análise de correlação** mais complexa pode ser necessária. Além disso, a análise dos mínimos quadrados simples pode não ser apropriada quando as incertezas nos valores de *y* variam significativamente em relação a *x*. Dessa forma, pode ser necessário aplicar diferentes pesos aos fatores e realizar uma **análise de mínimos quadrados ponderada**.

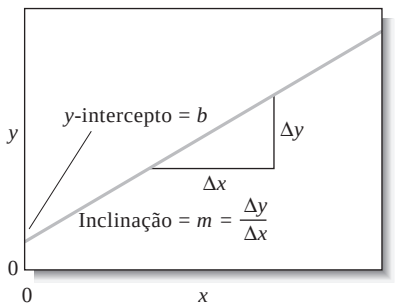


Figura 8-10 A inclinação e o intercepto de uma linha reta.

Obtenção da Linha dos Mínimos Quadrados Como ilustrado na Figura 8-9, os desvios verticais de cada ponto da linha reta são chamados **resíduos**. A linha gerada pelo método dos mínimos quadrados é aquela que minimiza a soma dos quadrados dos resíduos para todos os pontos. Além de fornecer o melhor ajuste entre os pontos experimentais e a linha reta, o método fornece os desvios padrão para m e para b.

◄ A análise linear dos mínimos quadrados fornece a você a equação para a melhor linha reta entre o conjunto de pontos x e y, quando os dados de x apresentam uma incerteza desprezível.

O método dos mínimos quadrados encontra a soma dos quadrados dos resíduos SS_{resid} e os minimiza de acordo com a técnica de cálculo de minimização.[17] O valor de SS_{resid} é obtido de

$$SS_{\text{resid}} = \sum_{i=1}^{N} [y_i - (b + mx_i)]^2$$

em que N é o número de pontos utilizado. O cálculo da inclinação e do intercepto é simplificado quando três quantidades são definidas, SS_{xx}, SS_{yy} e SS_{xy}, da maneira como segue:

◄ As equações para S_{xx} e S_{yy} são os numeradores nas equações para a variância em x e para a variância em y. Da mesma forma, S_{xy} é o numerador na co-variância de x e y.

$$S_{xx} = \Sigma(x_i - \bar{x})^2 = \Sigma x_i^2 - \frac{(\Sigma x_i)^2}{N} \tag{8-10}$$

$$S_{yy} = \Sigma(y_i - \bar{y})^2 = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} \tag{8-11}$$

$$S_{xy} = \Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \Sigma x_i y_i - \frac{\Sigma x_i \Sigma y_i}{N} \tag{8-12}$$

em que x_i e y_i são pares individuais de dados para x e y; N é o número de pares; $\bar{x}$ e $\bar{y}$ referem-se aos valores médios para x e y; isto é $\bar{x} = \dfrac{\Sigma x_i}{N}$ e $\bar{y} = \dfrac{\Sigma y_i}{N}$.

Observe que S_{xx} e S_{yy} são a soma dos quadrados dos desvios em relação à média para valores individuais de x e y. As expressões apresentadas à extrema direita nas Equações 8-10 a 8-12 são mais convenientes quando uma calculadora sem uma função embutida de regressão está sendo usada.

Seis quantidades úteis podem ser derivadas a partir de S_{xx}, S_{yy} e S_{xy}, como segue:

1. A inclinação da reta, m:

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \tag{8-13}$$

2. O intercepto, b:

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \tag{8-14}$$

3. O desvio padrão da regressão, s_r:

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \tag{8-15}$$

[17] O procedimento envolve a diferenciação de SS_{resid} em relação ao primeiro m e então b igualando as derivadas a zero. Isso gera duas equações, chamadas equações normais, nos dois m e b desconhecidos. Então as equações são resolvidas para fornecer a melhor estimativa dos mínimos quadrados para estes parâmetros.

4. O desvio padrão da inclinação, s_m:

$$s_m = \sqrt{\frac{s_i^2}{S_{xx}}} \tag{8-16}$$

5. O desvio padrão do intercepto, s_b:

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\Sigma x_i^2}{N\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}} = s_r \sqrt{\frac{1}{N - (\Sigma x_i)^2/\Sigma x_i^2}} \tag{8-17}$$

6. O desvio padrão dos resultados obtidos a partir da curva de calibração, s_c:

$$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \tag{8-18}$$

A Equação 8-18 fornece uma maneira de calcular o desvio padrão em relação à média $\bar{y}_c$ de um conjunto M de réplicas de análises de amostras desconhecidas, quando uma curva de calibração que contém N pontos é empregada; lembre-se de que $\bar{y}$ é o valor médio de y para os N pontos da calibração. Essa equação é apenas uma aproximação e considera que a inclinação e o intercepto sejam parâmetros independentes, o que não é rigorosamente verdadeiro.

O desvio padrão para a regressão s_r (ver Equação 8-15) é o desvio padrão para y quando os desvios são medidos não em relação à média de y (como no caso comum), mas a partir da linha reta que resulta da previsão dos mínimos quadrados. O valor de s_r está relacionado a SS_{resid} por

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} [(y_i - (b + mx_i)]^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{SS_{resid}}{N - 2}}$$

Nessa equação, o número de graus de liberdade é $N - 2$, uma vez que um grau de liberdade é perdido no cálculo de m e o outro na determinação de b. O **desvio padrão da regressão** é muitas vezes chamado **erro padrão da estimativa**. E corresponde, grosseiramente, à grandeza do desvio típico de uma curva de regressão linear estimada. Os Exemplos 8-4 e 8-5 ilustram como essas quantidades são calculadas e utilizadas. O cálculo empregando planilha eletrônica destas quantidades é ilustrado mais adiante neste capítulo no Exercício com Planilha Eletrônica.

O **desvio padrão da regressão**, também denominado **erro padrão da estimativa**, é uma medida grosseira da magnitude do desvio típico de uma linha de regressão.

EXEMPLO 8-4

Desenvolva uma análise de mínimos quadrados dos dados fornecidos pelas duas primeiras colunas da Tabela 8-1 e representados em forma de gráfico na Figura 8-9.

TABELA 8-1

Dados da Calibração para a Determinação Cromatográfica de Isoctano em uma Mistura de Hidrocarbonetos

Porcentagem Molar de Isoctano, x_i	Área do Pico y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
0,352	1,09	0,12390	1,1881	0,38368
0,803	1,78	0,64481	3,1684	1,42934
1,08	2,60	1,16640	6,7600	2,80800
1,38	3,03	1,90440	9,1809	4,18140
1,75	4,01	3,06250	16,0801	7,01750
5,365	12,51	6,90201	36,3775	15,81992

As colunas 3, 4 e 5 da tabela contêm valores calculados de x_i^2, y_i^2, e $x_i y_i$, respectivamente, com suas somas aparecendo como a última entrada em cada coluna. Observe que o número de dígitos mantidos nos valores calculados deve ser o *máximo permitido pela calculadora ou pelo computador*; isto é, *o arredondamento não deve ser realizado até que os cálculos estejam terminados*.

Agora substituímos os valores nas Equações 8-10, 8-11 e 8-12 e obtemos

$$S_{xx} = \Sigma x_i^2 - \frac{(\Sigma x_i)^2}{N} = 6{,}90201 - \frac{(5{,}365)^2}{5} = 1{,}14537$$

$$S_{yy} = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} = 36{,}3775 - \frac{(12{,}51)^2}{5} = 5{,}07748$$

$$S_{xy} = \Sigma x_i y_i - \frac{\Sigma x_i \Sigma y_i}{N} = 15{,}81992 - \frac{5{,}365 \times 12{,}51}{5} = 2{,}39669$$

A substituição destas quantidades nas Equações 8-13 e 8-14 gera

$$m = \frac{2{,}39669}{1{,}14537} = 2{,}0925 \approx 2{,}09$$

$$b = \frac{12{,}51}{5} - 2{,}0925 \times \frac{5{,}365}{5} = 0{,}2567 \approx 0{,}26$$

Portanto, a equação para a linha dos mínimos quadrados é

$$y = 2{,}09x + 0{,}26$$

A substituição na Equação 8-15 fornece o desvio padrão da regressão

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{5{,}07748 - (2{,}0925)^2 \times 1{,}14537}{5 - 2}} = 0{,}1442 \approx 0{,}14$$

e a substituição na Equação 8-16 fornece o desvio padrão da inclinação,

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{(0{,}1442)^2}{1{,}14537}} = 0{,}13$$

Finalmente, encontramos o desvio padrão do intercepto a partir da Equação 8-17:

$$s_b = 0{,}1442 \sqrt{\frac{1}{5 - (5{,}365)^2/6{,}9021}} = 0{,}16$$

EXEMPLO 8-5

A curva de calibração encontrada no Exemplo 8-4 foi utilizada para a determinação de isoctano em uma mistura de hidrocarbonetos. Uma área de pico de 2,65 foi obtida. Calcule a porcentagem molar de isoctano na mistura e o desvio padrão se a área foi (a) o resultado de uma única medida e (b) a média de quatro medidas.

Em cada caso, a concentração desconhecida é encontrada a partir do rearranjo da equação dos mínimos quadrados para a linha, que fornece

$$x = \frac{y - b}{m} = \frac{y - 0{,}2567}{2{,}0925} = \frac{2{,}65 - 0{,}2567}{2{,}0925} = 1{,}144 \text{ mol \%}$$

(a) Substituindo na Equação 8-18, obtemos:

$$s_c = \frac{0{,}1442}{2{,}0925}\sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2{,}65 - 12{,}51/5)^2}{(2{,}0925)^2 \times 1{,}145}} = 0{,}076 \text{ mol \%}$$

(b) Para a média de quatro medidas

$$s_c = \frac{0{,}1442}{2{,}0925}\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(2{,}65 - 12{,}51/5)^2}{(2{,}0925)^2 \times 1{,}145}} = 0{,}046 \text{ mol \%}$$

Interpretação dos Resultados dos Mínimos Quadrados Quanto mais próximos os pontos estão da linha prevista pela análise dos mínimos quadrados, menores são os resíduos. A soma dos quadrados dos resíduos, SS_{resid}, é a medida da variação nos valores observados das variáveis dependentes (valores de y), que não são explicados pela relação linear prevista entre x e y.

$$SS_{resid} = \sum_{i=1}^{N} [y_i - (b + mx_i)]^2 \tag{8-19}$$

Também podemos definir a soma total dos quadrados, SS_{tot}, como

$$SS_{tot} = S_{yy} = \Sigma(y_i - \bar{y})^2 = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} \tag{8-20}$$

O **coeficiente de correlação** (R^2) é uma medida da fração da variação total em y que pode ser explicada pela relação linear entre x e y.

A soma total dos quadrados é a medida da variação total nos valores de y observados porque os desvios são medidos a partir do valor médio de y.

Uma quantidade importante chamada **coeficiente de correlação** (R^2) mede a fração da variação observada em y que é explicada pela relação linear e é fornecida por

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{resid}}{SS_{tot}} \tag{8-21}$$

Quanto mais próximo R^2 está da unidade, melhor o modelo linear explica as variações de y, como mostrado na Figura 8-6. A diferença entre SS_{tot} e SS_{resid} é a soma dos quadrados devido à regressão, SS_{regr}. Em contraste com SS_{resid}, SS_{regr} é uma medida da variação explicada. Podemos escrever,

$$SS_{regr} = SS_{tot} - SS_{resid} \qquad \text{e} \qquad R^2 = \frac{SS_{regr}}{SS_{tot}}$$

Dividindo-se a soma dos quadrados pelo número de graus de liberdade apropriado, podemos obter os valores médios da regressão e para os resíduos (erros) ao quadrado e então o valor de F. O valor de F fornece uma indicação da significância da regressão. É usado para testar a hipótese nula de que a variância total em y é igual a variância decorrente do erro. Um valor de F menor que o contido nas tabelas, a um dado nível de confiança, indica que a hipótese nula deve ser aceita e que a regressão não é significativa. Um valor grande de F indica que a hipótese nula deve ser rejeitada e que a regressão é significativa.

◄ Uma regressão significativa é aquela na qual a variação nos valores de y decorrente da relação linear prevista é grande comparada com aquela devido ao erro (resíduos). Quando a regressão é significativa, ocorre um valor grande de F.

EXEMPLO 8-6

Encontre o coeficiente de correlação para os dados cromatográficos do Exemplo 8-4.

Para cada valor de x_i, podemos encontrar um valor previsto de y_i a partir da relação linear. Vamos denominar os valores previstos de y_i de $\hat{y}_i$. Podemos escrever $\hat{y}_i = b + mx_i$ e construir uma tabela com os valores de y_i observados, os valores $\hat{y}_i$ previstos, os resíduos, $y_i - \hat{y}_i$, e os quadrados dos resíduos, $(y_i - \hat{y}_i)^2$. Somando os últimos valores obtemos SS_{resid}, como mostrado na Tabela 8-2.

Do Exemplo 8-4, o valor de $SS_{yy} = 5{,}07748$. Assim,

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{resid}}}{SS_{\text{tot}}} = 1 - \frac{0{,}0624}{5{,}07748} = 0{,}9877$$

Isso mostra que mais de 98% da variação nas áreas dos picos podem ser explicados pelo modelo linear.

Também podemos calcular SS_{regr} como

$$SS_{\text{regr}} = SS_{\text{tot}} - SS_{\text{resid}} = 5{,}07748 - 0{,}06240 = 5{,}01508$$

TABELA 8-2

Obtenção da Soma dos Quadrados dos Resíduos

x_i	y_i	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0,352	1,09	0,99326	0,09674	0,00936
0,803	1,78	1,93698	−0,15698	0,02464
1,08	2,60	2,51660	0,08340	0,00696
1,38	3,03	3,14435	−0,11435	0,01308
1,75	4,01	3,91857	0,09143	0,00836
5,365	12,51			0,06240

Agora podemos calcular o valor de F. Cinco pares xy foram usados para a análise. A soma total dos quadrados tem quatro graus de liberdade associados a ela, uma vez que um deles é perdido no cálculo da média dos valores de y. A soma dos quadrados devido aos resíduos possui três graus de liberdade, porque dois parâmetros m e b são estimados. Além disso, SS_{regr} tem apenas um grau de liberdade, pois corresponde à diferença entre SS_{tot} e SS_{resid}. Em nosso caso, podemos encontrar F de

$$F = \frac{SS_{\text{regr}}/1}{SS_{\text{resid}}/3} = \frac{5{,}01508/1}{0{,}0624/3} = 241{,}11$$

Esse valor de F bastante elevado tem uma pequena chance de ocorrer de forma aleatória, e assim concluímos que esta é uma regressão significativa.

Variáveis Transformadas Algumas vezes uma alternativa ao modelo linear simples é sugerida por uma relação teórica ou por meio do exame dos resíduos de uma regressão linear. Em alguns casos, a análise linear dos mínimos quadrados pode ser usada após as transformações simples mostradas na Tabela 8-3.

Embora a transformação de variáveis seja bastante comum, existem alguns cuidados que devem ser tomados. O método linear dos mínimos quadrados fornecerá melhores estimativas das variáveis transformadas, mas estas podem não levar a bons resultados quando transformadas de volta para obter as estimativas dos parâmetros originais. Para os parâmetros originais, os métodos de regressão não-lineares podem fornecer melhores estimativas. O método das variáveis transformadas não gera boas estimativas se os erros não são distribuídos de maneira normal. A estatística produzida pela ANOVA após a transformação sempre se refere às variáveis transformadas.

TABELA 8-3

Transformações para Linearizar Funções

Função	Transformação para Linearização	Equação Resultante
Exponencial: $y = be^{mx}$	$y' = \ln(y)$	$y' = \ln(b) + mx$
Potência: $y = bx^m$	$y' = \log(y)$, $x' = \log(x)$	$y' = \log(b) + mx'$
Recíproca: $y = b + m\left(\frac{1}{x}\right)$	$x' = \frac{1}{x}$	$y = b + mx'$

EXERCÍCIO COM PLANILHA DE CÁLCULO

USO DO EXCEL EM MÍNIMOS QUADRADOS

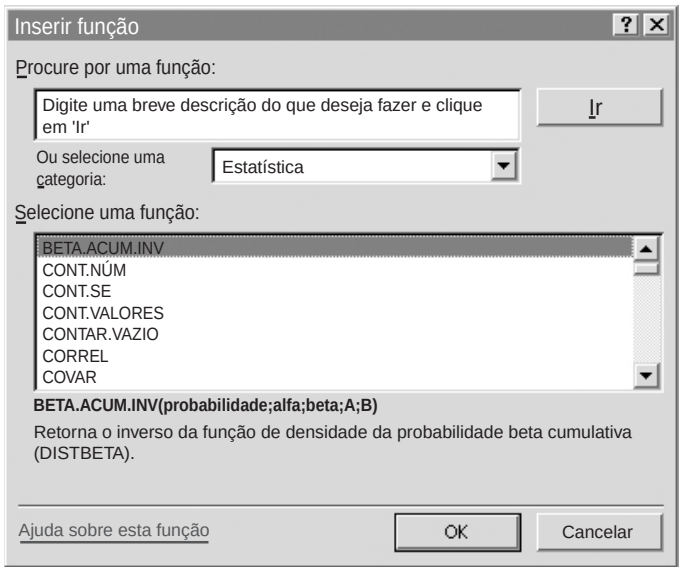
A análise linear dos mínimos quadrados é muito fácil de ser feita com o Excel. Esse tipo de análise pode ser realizado de várias maneiras: usando as equações apresentadas neste capítulo, por meio do emprego das funções básicas embutidas do Excel, ou pelo uso da ferramenta de análise de regressão de dados. Uma vez que as funções embutidas são a opção mais fácil entre estas, as exploraremos em detalhe aqui e veremos como elas podem ser utilizadas para avaliar os dados analíticos.

A Inclinação e o Intercepto

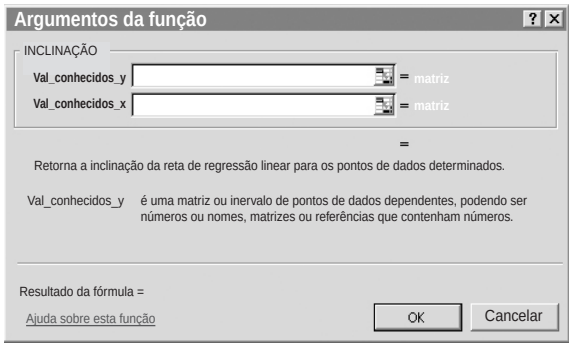
Como sempre, começamos com uma planilha em branco. Entre com os dados da Tabela 8-1 na planilha para que se pareça com a seguinte.

	A	B	C
1		x	y
2		0,352	1,09
3		0,803	1,78
4		1,08	2,6
5		1,38	3,03
6		1,75	4,01
7			
8	inclinação		
9	intercepto		
10			
11			

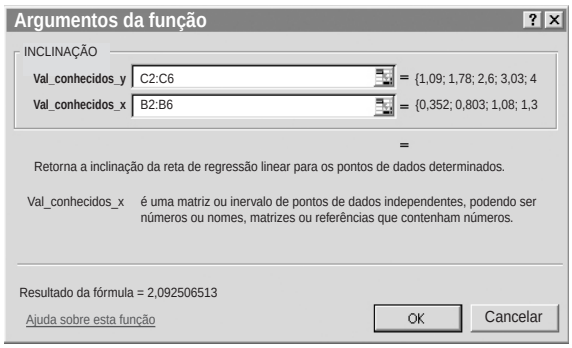
Agora, clique na célula B8 e, depois, clique no ícone Inserir Função mostrado à margem esquerda da página para que a janela Inserir Função apareça; então clique em Estatística. A janela aparece como segue.



Observe que inúmeras funções estatísticas aparecem na janela denominada Selecionar uma função. Use o mouse para rolar para baixo a lista de funções até que você chegue à função INCLINAÇÃO, então clique nela. A função aparece em negrito sob a janela à esquerda e uma descrição da função aparece abaixo. Leia a descrição da função inclinação e então clique em OK. A seguinte janela aparece logo abaixo da barra de fórmulas.



Leia as informações que são fornecidas na janela e na barra de fórmulas. A função INCLINAÇÃO() aparece na barra de fórmulas sem argumentos, então precisamos selecionar os dados que o Excel usará para determinar a inclinação da linha. Agora clique no botão de seleção localizado à extrema direita do campo Val_conhecidos_y, use o mouse para selecionar as células C2:C6 e digite **[↵]**. De maneira similar, clique no botão de seleção para o campo Val_conhecidos_x e selecione as células B2:B8 seguido de **[↵]**, que produz a seguinte janela.



A janela mostra não apenas as células de referência para os dados de *x* e *y*, como também os primeiros dados à direita e ainda o resultado do cálculo da inclinação. Mais uma vez, clique em OK e a inclinação aparece na célula B8.

Clique na célula B9 e em seguida no ícone Inserir Função e repita o processo que acabamos de desenvolver, exceto que agora você deve selecionar a função INTERCEPÇÃO. Quando a janela da função intercepção surgir, selecione Val_conhecidos_y e então Val_conhecidos_x como anteriormente e clique em OK. Quando você tiver terminado, a planilha terá a seguinte aparência.

	A	B	C
1		x	y
2		0,352	1,09
3		0,803	1,78
4		1,08	2,6
5		1,38	3,03
6		1,75	4,01
7			
8	inclinação	2,092507	
9	intercepto	0,256741	
10			

Neste ponto, você pode querer comparar esses resultados com aqueles obtidos para a inclinação e o intercepto no Exemplo 8-4. Devemos observar que neste momento o Excel fornece muitos dígitos que não são significativos. Devemos ver agora quantos algarismos são significativos após encontrarmos os desvios padrão da inclinação e da interceção.

Uso do PROJ.LIN

Agora veremos como a função PROJ.LIN pode realizar muitas funções importantes em um único procedimento. Comece usando o mouse para selecionar um arranjo de células com duas células na horizontal e cinco na vertical, como E2:F6. Então clique no ícone Inserir Função, selecione ESTATÍSTICA e PROJ.LIN nas janelas da esquerda e da direita, respectivamente, e clique em OK. Selecione Val_conhecidos_y e Val_conhecidos_x, como antes, logo após clique no campo denominado Constante e digite **verdadeiro**. Também digite **verdadeiro** no campo chamado Estatística. Quando você clicar em cada um dos dois últimos campos, observe que uma descrição do significado destas variáveis lógicas aparece abaixo do campo. Para ativar a função PROJ.LIN você precisa digitar simultaneamente a combinação pouco usual **Ctrl+Shift+[↵]**. Essa combinação precisa ser usada quando você desenvolve uma função em um arranjo de células. A planilha neste instante deve estar parecida com a que segue.

E2 ▾ f_x {=PROJ.LIN(C2:C6,B2:B6,VERDADEIRO,VERDADEIRO)}

	A	B	C	D	E	F
1		x	y			
2		0,352	1,09		2,092507	0,256741
3		0,803	1,78		0,134749	0,158318
4		1,08	2,6		0,987712	0,144211
5		1,38	3,03		241,1465	3
6		1,75	4,01		5,015089	0,062391
7						
8	inclinação	2,092507				
9	intercepto	0,256741				

Como você pode ver, as células E2 e F2 contêm a inclinação e o intercepto da linha dos mínimos quadrados. As células E3 e F3 correspondem ao desvio padrão da inclinação e do intercepto. A célula E4 possui o coeficiente de correlação (R^2). O desvio padrão da regressão (s_r, erro padrão da estimativa) está localizado na célula F4. Quanto menor o valor de s_r, melhor o ajuste. O quadrado do erro padrão da estimativa é a média ao quadrado para os resíduos (erros). O valor na célula E5 é a função estatística *F*. A célula F5 contém o número de graus de liberdade associado ao erro.

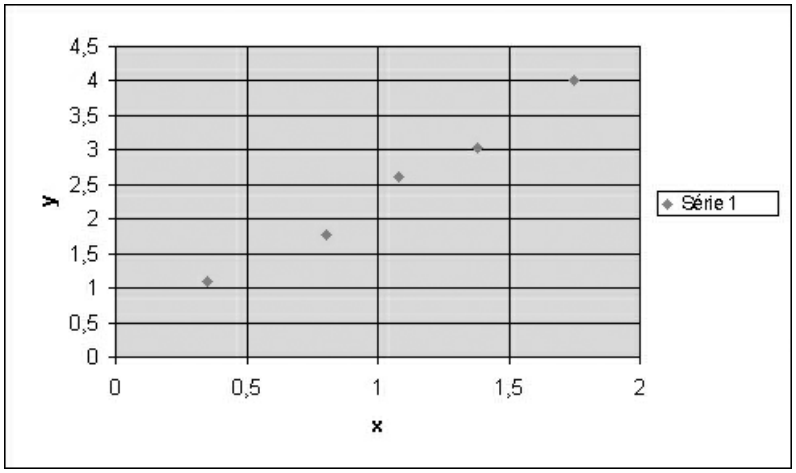
Finalmente, as células E6 e F6 contêm a soma dos quadrados da regressão e a soma dos quadrados dos resíduos, respectivamente. Observe que o valor de *F* pode ser calculado a partir destas últimas grandezas, como descrito na página 187.

É importante observar que o número de algarismos significativos que são mantidos na análise dos mínimos quadrados depende do uso a ser feito dos dados. Se os resultados serão utilizados para outros cálculos posteriores, espere até que os resultados finais sejam calculados antes de arredondá-los para um número apropriado de algarismos significativos. O Excel fornece 15 dígitos de precisão numérica e, portanto, em geral, os cálculos com planilhas não vão contribuir para as incertezas no resultado. As respostas finais baseadas na equação dos mínimos quadrados devem ser arredondadas para serem coerentes com as incertezas refletidas nos desvios padrão da inclinação, do intercepto e do erro padrão da estimativa. Os desvios padrão da inclinação e do intercepto, em nosso exemplo, sugerem que, no máximo, devemos expressar tanto a inclinação quanto o intercepto com apenas dois algarismos significativos. Assim, os resultados dos mínimos quadrados para a inclinação e intercepto podem ser expressos como 2,09 $\pm$0,13 e 0,26 $\pm$0,16, respectivamente, ou como 2,1 $\pm$0,1 e 0,3 $\pm$0,2.

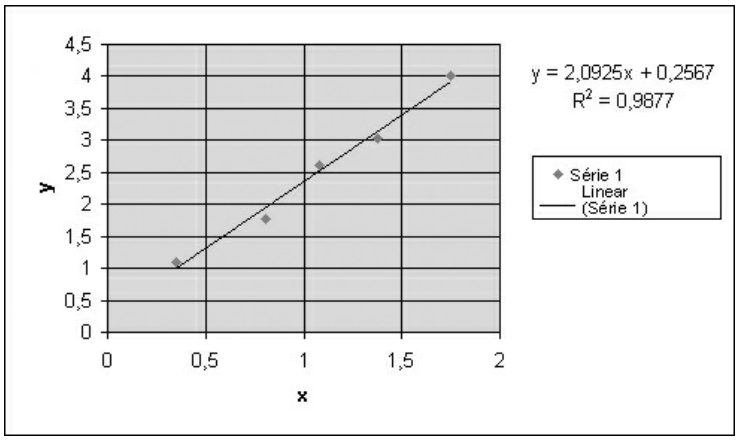
Construção do Gráfico dos Dados e do Ajuste dos Mínimos Quadrados

É comum e útil construir um gráfico dos dados e da reta dos mínimos quadrados ajustada similar àquele da Figura 8-9. O Assistente de Gráfico embutido do Excel torna a criação desses gráficos um processo relativamente fácil. Existem várias maneiras de apresentar os dados e a reta prevista simultaneamente. Uma delas consiste em construir um gráfico dos valores previstos de $\hat{y}$ e os valores experimentais de *y* simultaneamente. Os valores previstos são dados na Tabela 8-2. A maneira mais fácil é deixar que o Excel adicione a reta por si, chamada Linha de Tendência.

Para construir o gráfico com os pontos, selecione os dados *xy* (células B2:D6) da planilha original. Clique no ícone Assistente de gráfico mostrado à margem direita da página. Selecione Dispersão (XY) a partir da lista dos tipos de gráficos padrão e clique em Avançar>. Quando a janela Etapa número 2 de 4 aparecer, clique em Avançar> novamente. Clique na opção Linhas de Grade e marque Linhas de Grade Principais sob Eixo dos Valores (X). Então clique na opção Título e marque **x** no campo Eixo dos Valores (X) e **y** no campo Eixo dos Valores (Y). Finalmente, clique em Avançar> e depois em Concluir> para produzir o seguinte gráfico dos dados.



Outra vez clique em qualquer ponto graficado com o botão direito do mouse e, depois, clique em Adicionar Linha de Tendência... Na opção Tipo, selecione Linear. Em opções, marque Exibir equação no gráfico e Exibir valor do quadrado de R no gráfico. Então clique em OK. A espessura da linha pode ser ajustada clicando-se com o botão direito do mouse sobre a linha e selecionando Formatar Linha de Tendência... Em Padrões, selecione uma linha com a espessura desejada. Você também pode mover o texto da equação e do R^2 para um local mais conveniente, como indicado no gráfico a seguir.



Como uma extensão a esse exercício, modifique sua planilha para incluir uma coluna de resíduos, como mostrado na Tabela 8-2. Crie um gráfico dos resíduos em função de *x*. Os gráficos dos resíduos podem ajudá-lo a detectar qualquer desvio sistemático dos pontos experimentais a partir da reta dos mínimos quadrados. Tenha a certeza de gravar sua planilha em um arquivo para referência e para uso na análise de dados de laboratório.

Embora tenhamos focalizado nas calibrações com base em relações lineares, existem casos na química analítica nos quais a calibração não-linear é empregada. Algumas vezes a relação entre a resposta analítica e a concentração é inerentemente não-linear. Em outras, os desvios da linearidade surgem porque as soluções não se comportam idealmente. Em ambos os casos, a **regressão não-linear** pode ser utilizada para desenvolver o modelo de calibração.[18]

Erros na Calibração com Padrão Externo

Quando os padrões externos são usados, considera-se que quando a mesma concentração do analito estiver presente na amostra e no padrão, a mesma resposta será obtida. Assim, a relação funcional da calibração entre a resposta e a concentração do analito também deve-se aplicar à amostra.

Normalmente, em uma determinação, a resposta original do instrumento não é utilizada. Em vez disso, a resposta analítica é corrigida por meio da medida de um **controle** (**branco**). O **branco ideal** é idêntico à amostra, mas sem o analito. Na prática, com amostras complexas, é muito dispendioso ou impossível preparar um branco ideal e um compromisso precisa ser estabelecido. Muito freqüentemente, um branco real é tanto um **branco do solvente**, contendo o mesmo solvente no qual a amostra foi dissolvida, como um **branco do reagente**, contendo o solvente mais os reagentes usados no preparo da amostra.

Mesmo com correções para o branco, vários fatores podem causar falhas nas considerações básicas do método do padrão externo. Os efeitos de matriz decorrentes da existência de espécies estranhas na amostra, que não estão presentes nos padrões ou no branco, podem fazer que os analitos e os padrões de igual concentração forneçam respostas diferentes. As diferenças em variáveis experimentais no momento da medida do branco, da amostra e dos padrões também podem invalidar uma calibração estabelecida. Mesmo quando a consideração básica é válida, os erros podem ocorrer devido à contaminação durante a amostragem ou nas etapas de preparação da amostra.

---

[18] Ver D. M. Bates e D. G. Watts, *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*. Nova York: Wiley, 1988.

Os erros sistemáticos também podem ocorrer durante o processo de calibração. Por exemplo, se os padrões forem preparados incorretamente, um erro vai acontecer. A exatidão com a qual os padrões são preparados depende da exatidão das técnicas gravimétricas e volumétricas, assim como do equipamento utilizado. A forma química dos padrões precisa ser idêntica àquela do analito na amostra; o estado de oxidação, a isomeria ou a complexação do analito podem alterar a resposta. Uma vez preparadas, as concentrações dos padrões podem variar em decorrência da decomposição, da volatilização, ou da adsorção às paredes de recipientes. A contaminação dos padrões também pode resultar em concentrações mais elevadas que o esperado para o analito. Um erro sistemático pode ocorrer se existir alguma tendência no modelo de calibração. Por exemplo, os erros podem surgir se a função de calibração for obtida sem o uso de padrões suficientes para se obter boas estimativas estatísticas dos parâmetros.

◄ Para evitar os erros sistemáticos na calibração, os padrões precisam ser preparados de forma exata e seu estado químico precisa ser idêntico àquele do analito na amostra. Os padrões devem ser estáveis com relação à sua concentração, pelo menos durante o processo de calibração.

Os erros aleatórios também podem influenciar a exatidão dos resultados obtidos a partir de curvas de calibração. Da Equação 8-18, pode-se observar que o desvio padrão na concentração s_c do analito, obtido de uma curva de calibração, é mínimo quando a resposta $\hat{y}_c$ se aproxima do valor médio $\hat{y}$. O ponto $\bar{x}, \bar{y}$ representa o centro da reta de regressão. Os pontos próximos desse valor são determinados com mais certeza que aqueles mais distantes da região central. A Figura 8-11 mostra uma curva de calibração com limites de confiança. Observe que as medidas feitas próximas do centro da curva fornecerão menor incerteza na concentração do analito que aquelas feitas nos extremos.

8C-3 Minimização de Erros em Procedimentos Analíticos

Existem diversas etapas que podem ser efetuadas para assegurar a exatidão em procedimentos analíticos.[19] A maioria delas depende da minimização ou correção de erros que podem ocorrer na etapa da medida. Devemos observar, entretanto, que a exatidão e a precisão globais de uma análise podem estar limitadas não pela etapa de medida, mas por fatores como amostragem, preparo da amostra e calibração, como discutido anteriormente neste capítulo.

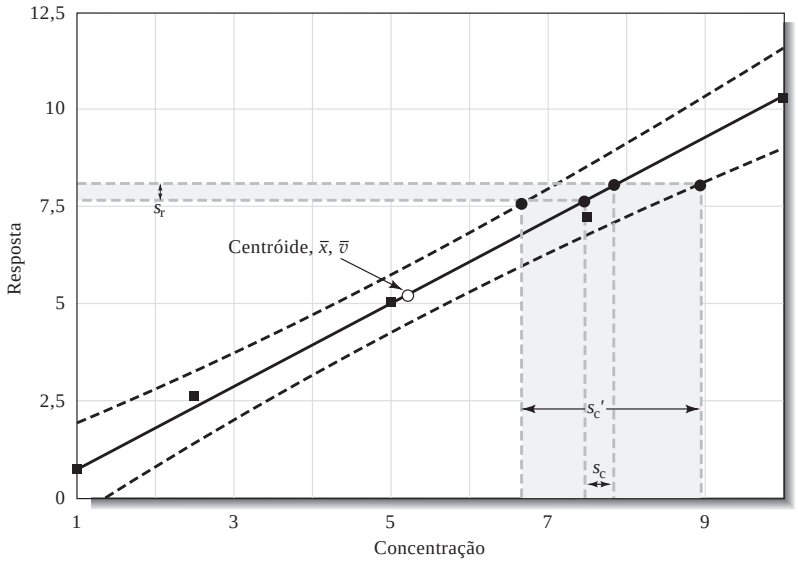


Figura 8-11 Efeito da incerteza da curva de calibração. As linhas pontilhadas mostram os limites de confiança para as concentrações determinadas pela reta de regressão. Observe que as incertezas aumentam nas extremidades do gráfico. Normalmente, estimamos a incerteza na concentração do analito apenas por meio do desvio padrão da resposta. A incerteza na curva de calibração aumenta a incerteza na concentração do analito de s_c até s_c', como mostrado.

[19] Para uma discussão mais extensiva sobre a minimização de erros, ver J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988, p. 176-183.

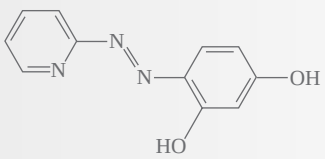
DESTAQUE 8-3
Calibração Multivariada

O procedimento dos mínimos quadrados descrito é um exemplo de um procedimento de calibração univariado porque apenas uma resposta é usada por amostra. O processo de relacionar respostas instrumentais múltiplas com um analito ou mistura de analitos é conhecido como **calibração multivariada**. Os métodos de calibração multivariada[20] têm-se tornado bastante populares nos anos recentes à medida que novos instrumentos que produzem respostas multidimensionais se tornam disponíveis (absorbâncias de várias amostras em múltiplos comprimentos de onda, espectros de massa de componentes separados cromatograficamente, e assim por diante). Esses métodos são bastante poderosos. Podem ser utilizados para determinar simultaneamente múltiplos componentes presentes em misturas e fornecer redundância em medidas para melhorar a precisão. Lembre-se de que a repetição de uma medida N vezes fornece uma melhora em $\sqrt{N}$ da precisão do valor médio. Esses métodos também podem ser usados para detectar a presença de interferências que não seriam identificadas em uma calibração univariada.

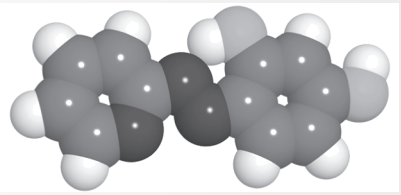
As técnicas multivariadas são **métodos inversos de calibração**. Nos métodos de mínimos quadrados, muitas vezes chamados **métodos dos mínimos quadrados clássicos**, a resposta do sistema é modelada como uma função da concentração do analito. Nos métodos inversos, as concentrações são tratadas como funções das respostas. O último apresenta algumas vantagens de forma que as concentrações podem ser exatamente previstas, mesmo na presença de fontes de interferência química e física. Nos métodos clássicos, todos os componentes do sistema precisam ser considerados no modelo matemático produzido (equação da regressão).

Os métodos de calibração multivariada comuns são a **regressão linear múltipla**, a **regressão de mínimos quadrados parciais** e a **regressão de componentes principais**. Estas diferem exatamente na maneira pela qual as variações nos dados (respostas) são usadas para prever a concentração. Estão disponíveis no mercado programas de computador de várias empresas que realizam calibração multivariada. O uso de métodos estatísticos multivariados para a análise quantitativa é parte de uma disciplina da química chamada **quimiometria**.

A determinação multicomponente de Ni(II) e Ga(III) em misturas é um exemplo do uso da calibração multivariada.[21] Ambos os metais reagem com 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) para formar produtos coloridos. Os espectros de absorção dos produtos são ligeiramente diferentes e se formam em velocidades ligeiramente diferentes. Pode-se tirar vantagem dessas pequenas diferenças para realizar determinações simultâneas dos metais em misturas. Em uma análise, 16 misturas de padrões contendo os dois metais foram empregadas para obter o modelo de calibração. Um espectrofotômetro com arranjo de diodos que monitora múltiplos comprimentos de onda (ver Capítulo 25) coletou dados para 26 intervalos de tempo e 26 comprimentos de onda. As concentrações dos metais, na faixa de μmol L^{-1}, foram determinadas por regressão de mínimos quadrados parciais e por regressão de componentes principais em misturas desconhecidas a pH 8,5, com erros relativos menores que 10%.



Estrutura química do 4-(2-piridilazo)-resorcinol.


Modelo molecular do PAR.

[20] Para uma discussão mais extensiva, ver K. R. Beebe, R. J. Pell e M. B. Seasholtz, *Chemometrics*: A Pratical Guide, Capítulo 5. Nova York: Wiley, 1998; H. Martens e T. Naes, *Multivariate Calibration*. Nova York: Wiley, 1989.

[21] T. F. Cullen e S. R. Crouch, *Anal. Chem. Acta*, 2000, v. 407, p. 135.

Separações

O tratamento da amostra realizado por métodos de separação é uma maneira importante de minimizar os erros devido a possíveis interferências da matriz da amostra. Técnicas como filtração, precipitação, diálise, extração com solvente, volatilização, troca iônica e cromatografia são todas úteis para tornar a amostra livre de potenciais constituintes interferentes. A maioria dos métodos de separação é, entretanto, lenta e pode aumentar as chances de que parte do analito seja perdida ou que a amostra seja contaminada. Em muitos casos, contudo, as separações são a única forma de eliminar espécies interferentes. Alguns instrumentos modernos incluem um sistema de pré-tratamento automático que contém uma etapa de separação (injeção em fluxo ou cromatografia).

Saturação, Modificação de Matriz e Mascaramento

O **método da saturação** envolve a adição da espécie interferente nas amostras, padrões e brancos para que o efeito da interferência se torne independente da concentração original da espécie interferente na amostra. Isso pode, entretanto, degradar a sensibilidade e a detectabilidade do analito.

Um **modificador de matriz** é uma espécie, não uma espécie interferente, adicionada as amostras, padrões e brancos em quantidades suficientes para provocar uma resposta analítica independente da concentração da espécie interferente. Por exemplo, uma solução-tampão pode ser adicionada para manter o pH dentro de limites, a despeito do pH da amostra. Algumas vezes um **agente mascarante** é adicionado, o qual reage seletivamente com a espécie interferente para formar um complexo que não interfere.

Em ambos os métodos é preciso tomar cuidado para que os reagentes adicionados não contenham quantidades significativas do analito ou de outras espécies interferentes.

Diluição e Equiparação de Matriz

Algumas vezes o **método da diluição** pode ser útil se a espécie interferente não produz um efeito significativo abaixo de um certo nível de concentração. Com esse método, o efeito da interferência é minimizado simplesmente pela diluição da amostra. A diluição pode influenciar nossa habilidade de detectar o analito ou de medir sua resposta com exatidão e precisão, assim sendo, deve-se tomar cuidado no uso desse método.

O **método de equiparação de matriz** tenta duplicar a matriz da amostra pela adição dos constituintes majoritários da matriz aos padrões e ao branco. Por exemplo, na análise de amostras de água do mar para a determinação de metais traço, os padrões podem ser preparados em uma água do mar sintética contendo Na^+, K^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} e outros componentes. As concentrações dessas espécies são bem conhecidas na água do mar e são praticamente constantes. Em alguns casos, o analito pode ser removido da matriz original da amostra e os componentes remanescentes podem ser usados para preparar padrões e brancos. De novo, precisamos ser cuidadosos para que os reagentes adicionados não contenham o analito ou provoquem efeitos de interferência adicionais.

◄ Erros em procedimentos podem ser minimizados por meio da saturação com espécies interferentes, pela adição de modificadores de matriz ou agentes mascarantes, pela diluição da amostra, ou pela equiparação à matriz da amostra.

Método do Padrão Interno

No **método do padrão interno**, uma quantidade conhecida da espécie que atua como referência é adicionada a todas as amostras, padrões e brancos. Então o sinal de resposta não é aquele do próprio analito, mas sim da *razão* entre o sinal do analito e o da espécie de referência. É preparada, como de maneira usual, uma curva de calibração na qual o eixo *y* é a razão entre as respostas e o eixo *x*, a concentração do analito nos padrões. A Figura 8-12 ilustra o uso do método do padrão interno para respostas na forma de pico.

Um **padrão interno** é uma espécie de referência, química ou fisicamente similar ao analito, que é adicionada a amostras, padrões e brancos. A razão entre as respostas do analito e a do padrão interno é representada em um gráfico *versus* a concentração do analito.

O método do padrão interno pode compensar certos tipos de erros se estes influenciam tanto o analito como a espécie de referência na mesma proporção. Por exemplo, se a temperatura influencia ambos, o analito e a espécie de referência, com a mesma intensidade, o uso da razão pode compensar as variações na temperatura. Para a compensação ocorrer, deve-se escolher uma espécie de referência que tenha propriedades químicas e físicas similares àquelas do analito. O uso de um padrão interno em espectrometria de chama é ilustrado no Exemplo 8-7.

Método das Adições de Padrão

Usamos o **método das adições de padrão** quando for difícil ou impossível fazer uma cópia da matriz da amostra. Em geral, a amostra é "contaminada" com uma quantidade ou quantidades conhecidas de uma solução padrão contendo o analito. No método das adições de padrão de um único ponto, duas porções da amostra são tomadas. Uma porção é medida como de costume, mas uma quantidade conhecida da solução padrão é adicionada à segunda porção. As respostas para as duas porções são então empregadas para calcular a concentração desconhecida, assumindo-se uma relação linear entre a resposta e a concentração do analito (ver Exemplo 8-8). No **método das adições múltiplas** são feitas as adições de quanti-

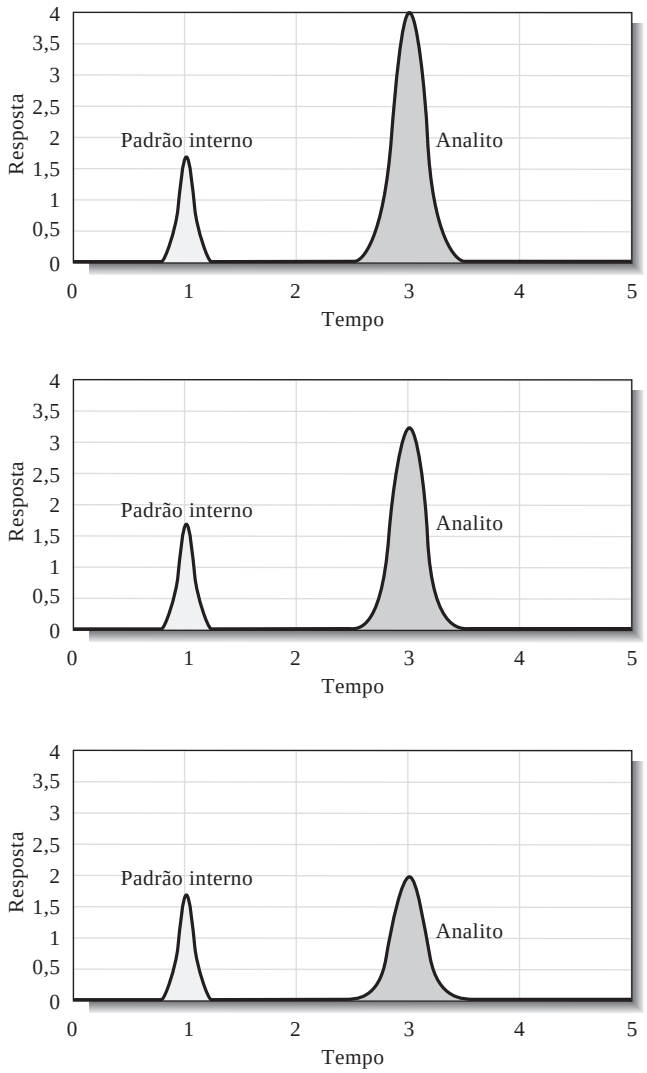


Figura 8-12 Ilustração do método do padrão interno. Uma quantidade fixa da espécie contida no padrão interno é adicionada a amostras, padrões e brancos. Os gráficos da curva de calibração contêm a razão entre o sinal do analito e o do padrão interno contra a concentração do analito.

dades conhecidas da solução padrão do analito a várias porções da amostra e uma curva de calibração com as múltiplas adições é obtida.

O método das adições múltiplas permite verificar se existe uma relação linear entre a resposta e a concentração do analito. Posteriormente discutiremos o método das adições múltiplas no Capítulo 26, em que ele é utilizado em conjunto com a espectroscopia de absorção molecular (Figura 26-8).

O método das adições de padrão é bastante poderoso quando utilizado adequadamente. Primeiro, precisamos ter uma boa medida do branco para que espécies estranhas não contribuam para a resposta analítica. Segundo, a curva de calibração para o analito precisa ser linear na matriz da amostra. O método das múltiplas adições permite uma verificação dessa consideração. Uma desvantagem significativa do método das adições múltiplas é o tempo extra requerido para se fazer as adições e medidas. O principal benefício é a potencial compensação de efeitos de interferências complexas que podem ser desconhecidas para o usuário.

No **método das adições de padrão**, uma quantidade conhecida da solução padrão contendo o analito é adicionada a uma porção da amostra. As respostas antes e depois da adição são medidas e posteriormente usadas para obter a concentração do analito. Alternativamente, as múltiplas adições são feitas a diversas porções da amostra. A adição de padrão considera uma resposta linear. Isso deve ser sempre confirmado ou o **método das adições múltiplas** deve ser empregado para se verificar a linearidade.

EXEMPLO 8-7

As intensidades das linhas de emissão em chama podem ser influenciadas por uma variedade de fatores instrumentais, incluindo a temperatura da chama, a vazão da solução e a eficiência do nebulizador. Podemos compensar as variações desses fatores pelo uso do método do padrão interno. Aqui, adicionamos a mesma quantidade do padrão interno a misturas contendo quantidades conhecidas do analito e de amostras com concentrações desconhecidas do analito. Então, tomamos a razão entre as intensidades da linha do analito e aquela do padrão interno. O padrão interno deve estar ausente na amostra a ser analisada.

Na determinação de sódio por emissão em chama, o lítio é freqüentemente adicionado como um padrão interno. Os seguintes dados foram obtidos para soluções contendo Na e 1.000 ppm de lítio.

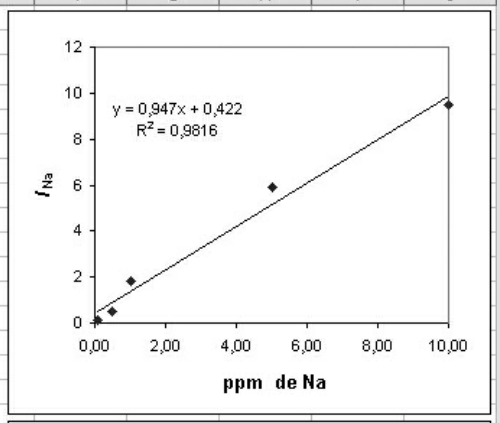
ppm de Na	Intensidade de emissão de Na	Intensidade de emissão de Li
0,10	0,11	86
0,50	0,52	80
1,00	1,8	128
5,00	5,9	91
10,00	9,5	73
Amostra	4,4	95

Construa uma planilha para determinar a razão entre as intensidades para o sódio e para o lítio e faça um gráfico da razão *versus* ppm de sódio. Faça também um gráfico da intensidade para o sódio *versus* ppm de sódio. Determine a concentração da amostra e seu desvio padrão.

A planilha é apresentada na Figura 8-13. Os dados são inseridos nas colunas de A a C. Nas células de D4 até D9, as razões entre as intensidades são calculadas pela fórmula mostrada na célula de documentação A22. Um gráfico da curva de calibração normal está representado como o gráfico superior na figura. O gráfico inferior é o da curva de calibração para o padrão interno. Observe a melhoria na curva de calibração quando se utiliza o padrão interno. As regressões lineares são calculadas nas células de B11 a B20 usando a mesma estratégia descrita na Seção 8C-2. Os cálculos são realizados pelas fórmulas exibidas nas células de documentação A23 a A31. A concentração de sódio na solução desconhecida é de 3,55 ±0,05 ppm.

(continua)

	A	B	C	D	E
1	**Método dos padrões internos para espectrometria de chama**				
2	1.000 ppm de Li adicionado como padrão interno				
3	ppm de Na	I_{Na}	I_{Li}	I_{Na}/I_{Li}	
4	0,10	0,11	86	0,001279	
5	0,50	0,52	80	0,0065	
6	1,00	1,8	128	0,014063	
7	5,00	5,9	91	0,064835	
8	10,00	9,5	73	0,130137	
9	Amostra	4,4	95	0,046316	
10	**Equação da regressão**				
11	Inclinação	0,012975			
12	Intercepto	0,000285			
13	Concentração da amostra	3,54759			
14	**Análise de Erro**				
15	Erro padrão em Y	0,000556			
16	*N*	5			
17	S_{xx}	71,148			
18	barra em y (razão média)	0,043363			
19	*M*	1			
20	Desvio padrão em c	0,046925			
21	**Documentação**				
22	Célula D4=B4/C4				
23	Célula B11=INCLINAÇÃO(D4:D8,A4:A8)				
24	Célula B12=INTERCEPTO(D9:B12)/B11				
25	Célula B13=(D9-B12)/B11				
26	Célula B15=EPADYX(D4:D8,A4:A8)				
27	Célula B16=COUNT.NÚM(A4:A8)				
28	Célula B17=DESVQ(A4:A8)				
29	Célula B18=MÉDIA(D4:D8)				
30	Célula B19=insira o número de réplicas				
31	Célula B20=B15/B11*SQRT(1/B19+1/B16+((D9-B18)^2)/((B11^2)*B17))				
32					
33					



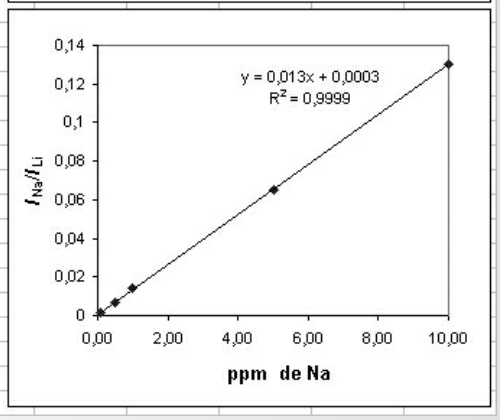
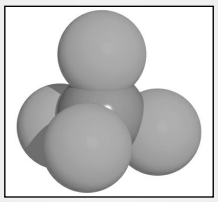


Figura 8-13 Planilha para ilustrar o método do padrão interno para a determinação de sódio por emissão em chama.

EXEMPLO 8-8

O método das adições de padrão de ponto único foi empregado na determinação de fosfato pelo método do azul de molibdênio. Uma amostra de 2,00 mL de urina foi tratada com os reagentes de azul de molibdênio para produzir uma espécie que absorve a 820 nm, após isso a amostra foi diluída para 100,00 mL. Uma alíquota de 25,00 mL proporcionou uma leitura no instrumento (absorbância) de 0,428 (solução 1). A adição de 1,00 mL de uma solução contendo 0,0500 mg de fosfato a uma segunda alíquota de 25,00 mL forneceu uma absorbância de 0,517 (solução 2). Utilize esses dados para calcular a concentração de fosfato, em miligramas por litro na amostra, considerando uma relação linear entre a absorbância e a concentração de fosfato e a realização de uma medida para o branco.



Modelo molecular para o íon fosfato (PO_4^{3-}).

A absorção da primeira solução é dada por

$$A_1 = kc_d$$

em que c_d é a concentração desconhecida de fosfato na primeira solução e k, a constante de proporcionalidade. A absorbância da segunda solução é dada por

$$A_2 = \frac{kV_d c_d}{V_t} + \frac{kV_p c_p}{V_t}$$

na qual V_d é o volume da solução de fosfato de concentração desconhecida (25,00 mL), V_p é o volume da solução padrão de fosfato adicionada (1,00 mL), V_t é o volume total após a adição (26,00 mL) e c_p, a concentração da solução padrão (0,500 mg mL^{-1}). Se resolvermos a primeira equação para k, substituirmos o resultado na segunda equação e resolvermos para c_d, obtemos

$$c_d = \frac{A_1 c_p V_p}{A_2 V_t - A_1 V_u}$$

$$= \frac{0{,}428 \times 0{,}0500 \text{ mg mL}^{-1} \times 1{,}00 \text{ mL}}{0{,}517 \times 26{,}00 \text{ mL} - 0{,}428 \times 25{,}00 \text{ mL}} = 0{,}0780 \text{ mg mL}^{-1}$$

Esta é a concentração da amostra diluída. Para obter a concentração na amostra de urina original, precisamos multiplicar por 100,00/2,00. Portanto,

$$\text{concentração de fosfato} = 0{,}00780 \text{ mg mL}^{-1} \times 100{,}00 \text{ mL}/2{,}00 \text{ mL}$$
$$= 0{,}390 \text{ mg mL}^{-1}$$

8D FIGURAS DE MÉRITO PARA MÉTODOS ANALÍTICOS

Os procedimentos analíticos são caracterizados por inúmeras figuras de mérito, como exatidão, precisão, sensibilidade, limite de detecção e faixa dinâmica. No Capítulo 5 discutimos os conceitos gerais de exatidão e precisão. Aqui, descrevemos aquelas figuras adicionais de mérito comumente utilizadas e discutimos a validação e a forma da relatar os resultados analíticos.

8D-1 Sensibilidade e Limite de Detecção

Muitas vezes a palavra **sensibilidade** é usada na descrição de um método analítico. Infelizmente, é ocasionalmente empregada de maneira indiscriminada e incorreta. A definição mais freqüentemente utilizada de sensibilidade é a **sensibilidade da calibração**, ou a variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito. A sensibilidade da calibração é, portanto, a inclinação da curva de calibração. Se a curva de calibração for linear, a sensibilidade será constante e independente da concentração. Se a curva de calibração não for linear, a sensibilidade variará com a concentração e não tem um valor único.

A sensibilidade da calibração não indica quais as diferenças de concentração que podem ser detectadas. O ruído presente nos sinais de resposta precisa ser considerado a fim de que se possa expressar quantitativamente as diferenças passíveis de serem detectadas. Por essa razão, algumas vezes o termo **sensibilidade analítica** é utilizado. A sensibilidade analítica é a razão entre a inclinação da curva de calibração e o desvio padrão do sinal analítico a uma dada concentração do analito. A sensibilidade analítica é, geralmente, fortemente dependente da concentração.

O **limite de detecção** (LD) é a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança. Toda técnica analítica tem um limite de detecção. Para os métodos que empregam uma curva de calibração, o limite de detecção é definido como a concentração analítica que gera uma resposta com um fator de confiança k superior ao desvio padrão do branco, s_b, de acordo com a Equação 8-22.

$$\text{LD} = \frac{ks_b}{m} \tag{8-22}$$

em que m é sensibilidade da calibração. Normalmente, o fator k é escolhido como 2 ou 3. Um valor de k de 2 corresponde a um nível de confiança de 92,1%, enquanto um valor de 3 corresponde a um nível de confiança de 98%.[22]

Os limites de detecção relatados por pesquisadores ou por fabricantes de instrumentos podem não ser aplicáveis a amostras reais. Os valores descritos são geralmente obtidos a partir do uso de padrões ideais em instrumentos otimizados. Esses limites são úteis, entretanto, na comparação de métodos ou instrumentos.

8D-2 Faixa Dinâmica Linear

Muitas vezes a **faixa dinâmica linear** de um método analítico refere-se à faixa de concentração que pode ser determinada com uma curva de calibração linear. O limite inferior da faixa dinâmica é geralmente considerado como o limite de detecção. O limite superior da faixa é normalmente tomado como a concentração na qual o sinal analítico ou a inclinação da curva de calibração desvia-se por uma quantidade específica da relação linear. Em geral, um desvio de 5% da linearidade é considerado como o limite superior. Os desvios da linearidade são comuns em concentrações elevadas por causa da resposta não ideal de detectores ou devido a efeitos químicos. Algumas técnicas analíticas, como a absorção espectrofotométrica são lineares apenas em uma a duas ordens de grandeza. Outros métodos, tais como espectrometria de massas, exibem linearidade em quatro a cinco ordens de grandeza.

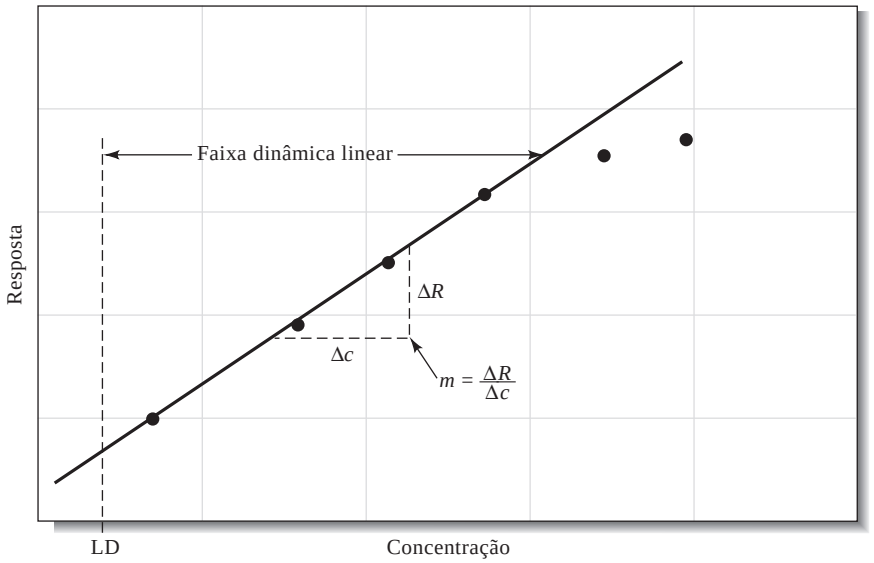


Figura 8-14 Curva de calibração da resposta, R, *versus* a concentração, c. A inclinação da curva de calibração é chamada sensibilidade da calibração, m. O limite de detecção, LD, representa a menor concentração que pode ser medida em um nível de confiança determinado.

[22] Ver J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988, p. 174.

Uma curva de calibração linear é preferida devido a sua simplicidade matemática e porque torna mais fácil a detecção de uma resposta anômala. Com uma curva de calibração linear, podem ser empregados um número menor de padrões e um procedimento de regressão linear. As curvas de calibração não-lineares podem ser utilizadas, porém mais padrões são necessários para se estabelecer a função de calibração. Uma faixa dinâmica linear ampla é desejável porque uma ampla faixa de concentração pode ser determinada sem a necessidade de diluição. Em algumas determinações, como, por exemplo, a determinação de sódio em soro sangüíneo, apenas uma pequena faixa dinâmica é necessária devido às variações nos níveis de sódio em seres humanos serem bastante pequenas.

8D-3 Garantia de Qualidade de Resultados Analíticos

Quando os métodos analíticos são aplicados a problemas do mundo real, a qualidade dos resultados, assim como a qualidade do desempenho das ferramentas e instrumentos usados, precisa ser constantemente avaliada. As maiores atividades envolvidas são o controle de qualidade, a validação dos resultados e a apresentação de resultados.[23] Aqui descrevemos brevemente cada uma delas.

Gráficos de Controle

Um **gráfico de controle** é um gráfico seqüencial de alguma característica que é importante na garantia de qualidade. O gráfico também mostra os limites estatísticos da variação que são permissíveis para a característica que está sendo medida.

> Um **gráfico de controle** consiste em um gráfico seqüencial de alguma característica que é utilizada como critério de qualidade.

Como um exemplo, considere a monitoração do desempenho de uma balança analítica moderna. Ambas, a exatidão e a precisão da balança, podem ser monitoradas pela determinação periódica da massa de um padrão. Podemos determinar se as medidas em dias consecutivos estão dentro de certos limites da massa do padrão. Esses limites são chamados **limite superior de controle** (LSC) e **limite inferior de controle** (LIC). E são definidos como

$$\text{LSC} = \mu + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\text{LIC} = \mu - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

em que μ é a média da população para as medidas da massa; σ, o desvio padrão da população para as medidas; e N, o número de réplicas que são obtidas para cada amostra. A média da população e o desvio padrão para a massa padrão precisam ser estimados a partir de estudos preliminares. Observe que o LSC e o LIC representam três desvios padrão para cada lado da média da população e formam uma faixa na qual espera-se que a massa medida esteja contida em 99,7% das vezes.

A Figura 8-15 corresponde a um gráfico de controle típico para uma balança analítica. Os dados de massas foram coletados durante 20 dias consecutivos para uma massa padrão de 20,000 g certificada pelo NIST. A cada dia, cinco réplicas de determinações eram realizadas. A partir de experimentos independentes foram encontrados os valores da média da população e do desvio padrão, $\mu = 20{,}000$ g e $\sigma = 0{,}00012$ g, respectivamente. Para a média de cinco medidas, $3 \times (0{,}00012/\sqrt{5}) = 0{,}00016$. Assim, o valor do LSC é igual a 20,00016 g e o valor do LIC é igual a 19,99984 g. Com esses valores e as médias das massas para cada dia, o gráfico de controle exibido na Figura 8-15 pôde ser construído. Enquanto o valor de média das amostras permanecer entre o LSC e o LIC, diz-se que a balança está sob **controle estatístico**. No 17º dia, a balança ficou fora desse controle e foi feita uma investigação para descobrir as causas. Nesse exemplo, a balança não foi limpa de forma adequada naquele dia, então havia poeira em seu prato. Desvios sistemáticos em relação à média são relativamente fáceis de observar em um gráfico de controle.

[23] Para mais informações, ver J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987.

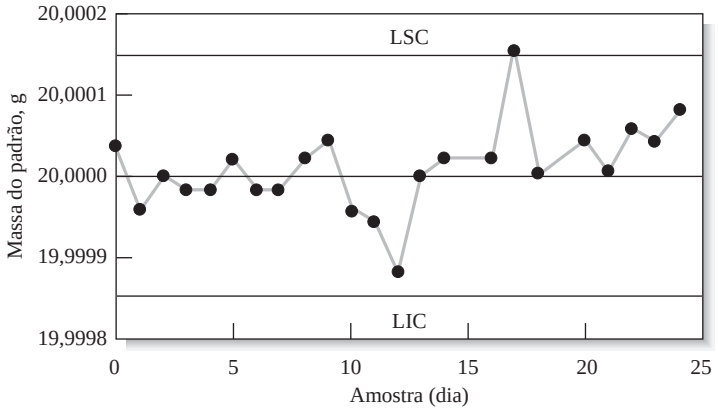
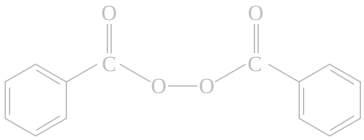
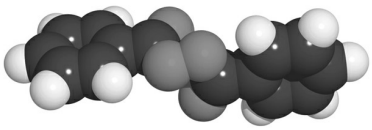


Figura 8-15 Gráfico de controle para uma balança analítica moderna. Os resultados parecem flutuar normalmente ao redor da média, exceto aquele obtido no 17º dia. Após investigações, concluiu-se que o valor questionável foi resultado do fato de o prato da balança não estar limpo.



Estrutura do peróxido de benzoíla



Modelo molecular do peróxido de benzoíla

Em outro exemplo, um gráfico de controle foi usado para monitorar a produção de medicamentos contendo peróxido de benzoíla, os quais são usados no tratamento de acne. O peróxido de benzoíla é um bactericida que é efetivo quando aplicado à pele como um creme ou gel contendo 10% do ingrediente ativo. Essas substâncias são reguladas pela agência governamental denominada Food and Drug Administration – FDA. As concentrações de peróxido de benzoíla precisam, portanto, ser monitoradas e mantidas sob controle estatístico. O peróxido de benzoíla é um agente oxidante que pode ser combinado com um excesso de iodeto para produzir iodo, que é titulado com uma solução padrão de tiossulfato de sódio para fornecer uma medida da concentração de peróxido de benzoíla na amostra.

O gráfico de controle da Figura 8-16 mostra os resultados para 89 corridas da produção de um creme contendo uma concentração nominal de 10% em peróxido de benzoíla, medidos em dias consecutivos. Cada amostra é representada por um porcentual médio de peróxido de benzoíla determinado a partir dos resultados de cinco titulações de diferentes amostras analíticas do creme.

O gráfico mostra que, até o 83º dia, o processo de produção estava sob controle estatístico, com flutuações aleatórias normais na quantidade de peróxido de benzoíla. No 83º dia, o sistema ficou fora de controle, com um drástico aumento sistemático no LIC. Esse aumento provocou uma preocupação considerável na planta de produção até que sua fonte foi descoberta e corrigida. Esses exemplos revelam como gráficos de controle são efetivos na apresentação de dados de controle de qualidade em uma variedade de situações.

Validação

A validação determina a adequação de uma análise no sentido de fornecer a informação desejada. Pode ser aplicada a amostras, metodologias e dados. Muitas vezes é feita pelo analista, como também por um supervisor.

Freqüentemente, a validação de amostras é empregada: para aceitar amostras como membros de uma população que está sob estudo; para admitir amostras para medidas; para estabelecer a autenticidade de amostras; e para permitir uma nova amostragem, se necessário. No processo de validação, as amostras podem ser rejeitadas devido a questões relacionadas com sua identidade, com a manipulação das amostras ou o conhecimento de que o método de coleta das amostras não era apropriado ou inspirava dúvidas. Por exemplo, a contaminação de amostras de sangue a ser usada como prova em um exame forense, durante a coleta, seria uma razão para rejeição das amostras.

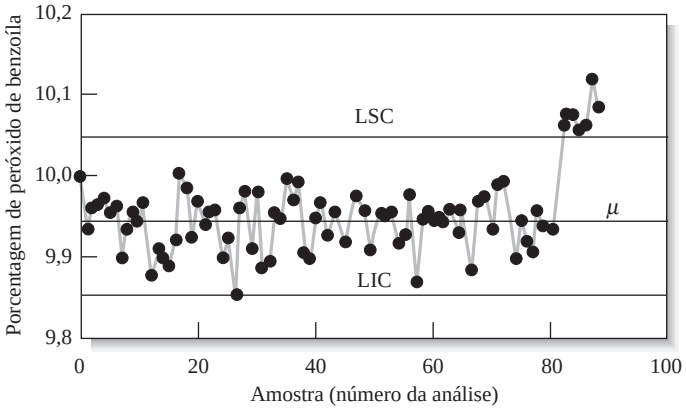


Figura 8-16 Um gráfico de controle para a monitoração da concentração de peróxido de benzoíla presente em uma preparação comercial para a acne. O processo de produção ficou fora de controle estatístico a partir da 83ª amostra e exibiu uma variação sistemática no valor médio da concentração LSC — limite superior de controle; LIC — limite inferior de controle.

Existem várias maneiras diferentes de validar os métodos analíticos. Algumas delas foram discutidas na Seção 5B-4. Os métodos mais comuns incluem a análise de materiais padrão de referência, quando disponíveis, a análise por um método analítico diferente, a análise de amostras fortificadas* e a análise de amostras sintéticas que têm composição química próxima da amostra real. Muitas vezes analistas individuais e de laboratórios precisam demonstrar a validade dos métodos e técnicas empregados.

A validação de dados é a última etapa antes da liberação dos resultados. Esse processo tem início com a validação das amostras e dos métodos utilizados. Então os dados são apresentados com limites de incerteza válidos, após uma verificação global ter sido realizada, com o intuito de eliminar erros na amostragem e no manuseio de amostras, na realização das análises, na identificação das amostras e nos cálculos empregados.

Apresentação de Resultados Analíticos

Os formatos e procedimentos específicos de apresentação variam de laboratório para laboratório. Entretanto, algumas recomendações gerais podem ser mencionadas aqui. Se apropriado, a apresentação deve seguir o procedimento de boas práticas de laboratório (BPL).[24]

Geralmente os resultados analíticos devem ser apresentados como um valor médio e o desvio padrão. Algumas vezes, o desvio padrão em relação à média é fornecido no lugar do desvio em relação ao conjunto de dados. Ambos são aceitáveis desde que esteja claro qual está sendo apresentado. Um intervalo de confiança para a média também deve ser informado. Normalmente, o limite de confiança de 95% representa um compromisso aceitável entre ser muito restritivo e muito permissivo. De novo, o intervalo e seu nível de confiança devem ser explicitamente mencionados. Os resultados de vários testes estatísticos realizados com os dados também devem ser incluídos, quando apropriado, assim como deve ser incluída a rejeição de qualquer valor, com o respectivo critério empregado na rejeição.

O algarismos significativos são importantes na apresentação dos resultados. Devem ser baseados na avaliação estatística dos dados. A convenção do número de algarismos significativos apresentada na Seção 6D-1 deve ser seguida quando possível e o arredondamento de dados deve ser feito com atenção às regras gerais.

A apresentação gráfica deve incluir barras de erros nos pontos, indicando, quando possível, as incertezas. Alguns programas computacionais para a produção de gráficos permitem que o usuário escolha

* NRT: O termo amostras fortificadas, utilizado no lugar de *spiked*, em inglês, significa que as amostras sofreram uma adição conhecida proposital do analito de tal forma que a recuperação do método analítico pode ser verificada.

[24] J. K. Taylor, *Quality Assurance in Chemical Measurements*. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987, p. 113-114.

diferentes limites para as barras de erro, de ±1*s*, ±2*s*, e assim por diante, enquanto outros programas escolhem automaticamente a dimensão das barras de erro. Quando apropriados, a equação de regressão e seus parâmetros estatísticos também devem ser apresentados.

A validação e a apresentação de resultados analíticos não são a parte mais glamourosa de uma análise, mas podem ser consideradas como uma das partes mais importantes. A validação fornece a confiança nas conclusões propostas. O relatório é, muitas vezes, a parte "visível" do procedimento, por ser trazido a público durante audiências, julgamentos, depósito de patentes e outros eventos.

EXERCÍCIOS NA WEB

Vá ao endereço *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item material suplementar para estudantes, clique no menu de **Fontes dos Capítulos (***Chapter Resources***)**, selecione *Web Works* e localize a seção do *Chapter* 8. Aponte seu navegador para a conexão com o NIST. Observe a informação sobre Standard Reference Materials – SMR (Materiais Padrão de Referências – MPR) na área de Alimentos e Agricultura. Encontre o SMR(MPR) para farinha de arroz e observe o Certificado de Análise. Para quantos elementos há valores certificados? Quais são esses elementos?

QUESTÕES E PROBLEMAS

***8-1.** Descreva as etapas envolvidas na operação de amostragem.

8-2. Qual a função da etapa de amostragem em uma análise?

***8-3.** Que fatores determinam a massa de uma amostra bruta?

8-4. Os seguintes resultados foram obtidos na determinação de cálcio em uma amostra de calcário do NIST: % CaO = 50,38; 50,20; 50,31; 50,22 e 50,41. Cinco amostras brutas foram obtidas de um vagão de calcário. Os valores de porcentagem média de CaO encontrados para as amostras brutas foram 49,53; 50,12; 49,60 e 50,49. Calcule o desvio padrão relativo associado à etapa de amostragem.

***8-5.** Um recobrimento que pese pelo menos 3,00 mg é necessário para assegurar um tempo de prateleira adequado para um comprimido farmacêutico. Uma amostragem aleatória de 250 comprimidos revelou que 14 falharam no cumprimento do requisito.

(a) Use essa informação para estimar o desvio padrão relativo da medida.

(b) Qual é o intervalo de confiança, a 90%, para o número de comprimidos não satisfatórios?

(c) Considerando que a fração de rejeitados permaneça imutável, quantos comprimidos devem ser tomados para assegurar um desvio relativo de 10% na medida?

8-6. As alterações no método empregado para embalar comprimidos diminuíram a porcentagem de rejeição de 5,6% (ver o Problema 8-5) para 2,0%. Quantos comprimidos devem ser tomados para a inspeção se o desvio padrão relativo permitido para a medida for de

*(a) 25%? (b) 10%? *(c) 5%? (d) 1%?

***8-7.** A manipulação errada de uma carga de navio carregado com 750 caixas de vinho provocou a quebra de algumas garrafas. A seguradora propôs um reembolso de 20,8% do valor do carregamento, baseado em uma amostra de 250 garrafas na qual 52 estavam trincadas ou quebradas. Calcule.

(a) O desvio padrão relativo da avaliação da seguradora.

(b) O desvio padrão absoluto para as 750 caixas (12 garrafas por caixa).

(c) O intervalo de confiança, a 90%, para o número total de garrafas.

(d) A dimensão da amostragem aleatória necessária para se obter um desvio padrão relativo de 5,0%, considerando-se uma taxa de quebra de cerca de 21%.

8-8. Acredita-se que aproximadamente 15% das partículas contidas em um carregamento de um minério de prata são de argentinita, Ag_2S (d = 7,3 g cm^{-3}, 87% em Ag); o restante é silício (d = 2,6 g cm^{-3}) e essencialmente não contém prata.

(a) Calcule o número de partículas que deve ser tomado para a amostra bruta se for esperado que o desvio relativo devido à amostragem seja de 1% ou menos.

(b) Estime a massa da amostra bruta considerando que as partículas sejam esféricas e tenham um diâmetro médio de 4,0 mm.

(c) A amostra tomada para a análise deve pesar 0,600 g e deve conter o mesmo número de partículas que a amostra bruta. Que diâmetro devem ter as partículas para satisfazer estes critérios?

***8-9.** Na determinação de chumbo em uma amostra de pintura, sabe-se que a variância da amostra é de 10 ppm e a da medida é de 4 ppm. Dois esquemas de amostragem estão sendo considerados:

Esquema a: Tome cinco incrementos da amostra e misture-os. Realize uma análise em duplicata da amostra composta.

Esquema b: Tome três incrementos da amostra e realize uma análise em duplicata de cada um deles.

Que esquema de amostragem, se existir algum, deve ter a menor variância em relação à média?

8-10. Os dados a seguir representam a concentração de glicose no soro sangüíneo de um paciente adulto. Em quatro dias consecutivos, uma amostra de sangue foi coletada do paciente e analisada em triplicata. A variância para uma dada amostra é uma estimativa da variância da medida, enquanto a variância dia a dia reflete as variâncias da medida e da amostragem.

Dia	Concentração de Glicose, mg/100 mL		
1	62	60	63
2	58	57	57
3	51	47	48
4	54	59	57

(a) Desenvolva uma análise de variância e veja se as concentrações médias variam significativamente de um dia para o outro.

(b) Estime a variância da amostragem.

(c) Qual é a melhor maneira de diminuir a variância total?

***8-11.** O vendedor de uma lavra de mineração tomou uma amostra do minério que pesava 5,0 kg e que tinha um diâmetro médio de partícula de 5,0 mm. Uma inspeção revelou que cerca de 1% da amostra era de argentinita (ver Problema 8-8) e o restante tinha uma densidade de cerca de 2,6 g cm^3 e não continha prata. O potencial comprador insistiu em saber o conteúdo em prata da lavra com um erro relativo não superior a 5%. O vendedor forneceu uma amostra suficientemente grande para permitir essa avaliação?

8-12. Um método para a determinação do corticóide acetato de metilpredinisolona em solução, obtido de uma preparação farmacêutica, gerou um valor médio de 3,5 mg mL^{-1} com um desvio padrão de 0,2 mg mL^{-1}. Para finalidades de controle de qualidade, a incerteza relativa na concentração não deve ser maior que 5%. Quantas amostras de cada batelada devem ser analisadas para assegurar que o desvio padrão relativo não exceda a 5% em um nível de confiança de 95%?

8-13. A concentração do íon sulfato em águas naturais pode ser determinada pela medida da turbidez que resulta quando um excesso de $BaCl_2$ é adicionado a uma quantidade medida da amostra. Um turbidímetro, instrumento usado para essa análise, foi calibrado com uma série de padrões de soluções padrão de Na_2SO_4. Os seguintes dados foram obtidos na calibração:

SO_4^{2-} mgL^{-1}, C_x	Leitura do Turbidímetro, R
0,00	0,06
5,00	1,48
10,00	2,28
15,0	3,98
20,0	4,61

Considere que existe uma relação linear entre as leituras no instrumento e as concentrações.

(a) Construa um gráfico e trace visualmente uma linha reta entre os pontos.

*(b) Calcule a inclinação e o intercepto da melhor linha reta pelo método dos mínimos quadrados.

(c) Compare a linha reta da relação determinada em (b) com aquela determinada em (a).

*(d) Execute a ANOVA e encontre o valor de R^2, o valor ajustado de R^2 e a significância da regressão. Comente sobre a interpretação desses valores.

(e) Obtenha a concentração de sulfato em uma amostra que gerou uma leitura de 2,84 no turbidímetro. Encontre o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação.

*(f) Repita os cálculos para (e) considerando que 2,84 foi o valor médio de seis leituras no turbidímetro.

8-14. Os dados que seguem foram obtidos em uma calibração de um eletrodo íon-seletivo sensível a cálcio empregado para a determinação de pCa. Sabe-se que existe uma relação linear entre o potencial e pCa.

$pCa = -\log [Ca^{2+}]$	E, mV
5,00	−53,8
4,00	−27,7
3,00	+2,7
2,00	+31,9
1,00	+65,1

(a) Construa um gráfico com os dados e trace visualmente uma linha através dos pontos.

(b) Encontre a expressão dos mínimos quadrados para a melhor linha reta existente entre os pontos. Faça um gráfico com essa linha.

(c) Execute a ANOVA e apresente os parâmetros estatísticos dados pela tabela ANOVA. Comente sobre o significado da ANOVA.

(d) Calcule pCa de uma solução de soro na qual o potencial medido do eletrodo foi de 10,7 mV. Encontre os desvios padrão absoluto e relativo para pCa se o resultado foi gerado a partir de uma única medida do potencial.

(e) Encontre os desvios padrão absoluto e relativo para pCa se a leitura em milivolts no item (d) foi a média de duas réplicas de medidas. Repita os cálculos baseando-se em uma média de oito medidas.

8-15. Os dados que seguem representam áreas relativas de picos obtidas para cromatogramas de soluções padrão de metilvinilcetona (MVC).

Concentração de MVC, mmol/L	Área Relativa de Pico
0,500	3,76
1,50	9,16
2,50	15,03
3,50	20,42
4,50	25,33
5,50	31,97

*(a) Determine os coeficientes da melhor linha reta obtida pelo método dos mínimos quadrados.

(b) Faça uma tabela ANOVA.

(c) Construa um gráfico contendo a linha dos mínimos quadrados e também os dados experimentais.

*(d) Uma amostra contendo MVC gerou uma área relativa de pico de 10,3. Calcule a concentração de MVC nessa solução.

(e) Considere que o resultado obtido para o item (d) represente uma única medida ou a média de quatro medidas. Calcule os respectivos desvios padrão absoluto e relativo.

*(f) Repita os cálculos dos itens (d) e (e) para uma amostra cuja área de pico é 22,8.

8-16. Os dados na tabela que segue foram obtidos durante uma determinação colorimétrica de glicose em soro sangüíneo.

Concentração de Glicose, mmol L^{-1}	Absorbância, *A*
0,0	0,002
2,0	0,150
4,0	0,294
6,0	0,434
8,0	0,570
10,0	0,704

(a) Considerando que existe uma relação linear, encontre as estimativas para a inclinação e para o intercepto com base nos mínimos quadrados.

(b) Quais os desvios padrão para a inclinação e o intercepto? Qual o erro padrão para a estimativa?

(c) Determine os intervalos de confiança, a 95%, para a inclinação e para o intercepto.

(d) Uma amostra de soro forneceu uma absorbância de 0,350. Encontre o intervalo de confiança para a glicose na amostra a 95%.

8-17. Os dados na tabela a seguir representam o potencial de eletro *E versus* a concentração *c*.

***E*, mV**	**Concentração *c* em mol L^{-1}**
106	0,20000
115	0,07940
121	0,06310
139	0,03160
153	0,02000
158	0,01260
174	0,00794
182	0,00631
187	0,00398
211	0,00200
220	0,00126
226	0,00100

*(a) Transforme os dados em valores de *E versus* –log *c*.

(b) Construa um gráfico de *E versus* –log *c* e encontre a estimativa dos mínimos quadrados para a inclinação e para o intercepto. Escreva a equação dos mínimos quadrados.

*(c) Encontre os limites de confiança para a inclinação e para o intercepto a 95%.

(d) Use o teste *F* para comentar sobre a significância da regressão.

*(e) Encontre o erro padrão para a estimativa, o coeficiente de correlação e o coeficiente de correlação múltiplo.

8-18. Foi realizado um estudo para determinar a energia de ativação E_A para uma reação química. A constante de velocidade *k* foi determinada em função da temperatura *T* e foram obtidos os dados contidos na tabela que segue.

Temperatura, *T*, K	***k*, s^{-1}**
599	0,00054
629	0,0025
647	0,0052
666	0,014
683	0,025
700	0,064

Os dados devem estar de acordo com um modelo linear de forma $\log k = \log A - E_A/(2{,}303RT)$, em que *A* é um fator pré-exponencial e *R* é a constante universal dos gases.

(a) Ajuste os dados por meio de uma função linear de forma que $\log k = a - 1.000b/T$.

(b) Encontre a inclinação, o intercepto e o erro padrão da estimativa.

(c) Considerando que $E_A = -b \times 2{,}303R \times 1.000$, encontre a energia de ativação e seu desvio padrão. (Use $R = 1{,}987$ cal mol^{-1} K^{-1}.)

(d) Uma previsão teórica forneceu $E_A = 41{,}00$ kcal mol^{-1} K^{-1}. Teste a hipótese nula em que E_A seja igual a esse valor num nível de confiança de 95%.

***8-19.** A água pode ser determinada em amostras sólidas por espectroscopia no infravermelho. O conteúdo de água do sulfato de cálcio hidratado deve ser medido empregando-se carbonato de cálcio como padrão interno para compensar alguns erros sistemáticos do procedimento. Uma série de soluções padrão contendo sulfato de cálcio diidratado e uma quantidade constante conhecida do padrão interno é preparada. A solução com conteúdo desconhecido de água também é preparada contendo a mesma quantidade do padrão interno. A absorbância do composto diidratado é medida em um comprimento de onda ($A_{amostra}$) juntamente com aquela do padrão interno em outro comprimento de onda ($A_{padrão}$). Os seguintes resultados foram obtidos.

$A_{amostra}$	$A_{padrão}$	**% de Água**
0,15	0,75	4,0
0,23	0,60	8,0
0,19	0,31	12,0
0,57	0,70	16,0
0,43	0,45	20,0
0,37	0,47	Desconhecida

(a) Construa um gráfico da absorbância da amostra ($A_{amostra}$) *versus* % de água e determine se o gráfico é linear a partir da regressão estatística.

(b) Faça um gráfico da razão $A_{amostra}/A_{padrão}$ *versus* % de água e comente se o uso do padrão interno melhora a linearidade

obtida na parte (a). Se há melhoria na linearidade, explique por quê.

(c) Calcule a porcentagem de água na amostra desconhecida usando os dados do padrão interno.

8-20. O potássio pode ser determinado por espectrometria de emissão em chama (fotometria de chama) usando um padrão interno de lítio. Os seguintes dados foram obtidos para soluções padrão de KCl e uma solução desconhecida contendo uma quantidade constante de LiCl como padrão interno. Todas as intensidades foram corrigidas pela subtração da intensidade de emissão do branco.

Concentração de K, ppm	Intensidade de Emissão de K	Intensidade de Emissão de Li
1,0	10,0	10,0
2,0	15,3	7,5
5,0	34,7	6,8
7,5	65,2	8,5
10,0	95,8	10,0
20,0	110,2	5,8
Amostra	47,3	9,1

(a) Construa um gráfico da intensidade de emissão de K *versus* a concentração de K e determine a linearidade a partir da regressão estatística.

(b) Faça um gráfico da razão da intensidade de K e da intensidade de Li *versus* a concentração de K e compare a linearidade resultante com aquela da parte (a). Por que o padrão interno melhora a linearidade?

(c) Calcule a concentração de K na amostra.

***8-21.** O cobre foi determinado em uma amostra de água de rio por espectrometria de absorção atômica e pelo método das adições de padrão. Para a adição, 100,0 μL de uma solução de 1.000,0 μg/mL de um padrão de cobre foram adicionados a 100,0 mL de solução. Os seguintes dados foram obtidos:

Absorbância do branco do reagente = 0,020

Absorbância da amostra = 0,520

Absorbância da amostra mais adição – branco = 1,020

(a) Calcule a concentração de cobre na amostra.

(b) Estudos posteriores mostraram que o branco do reagente usado para obter esses dados foi inadequado e que a real absorbância do branco era de 0,100. Encontre a concentração de cobre utilizando o branco apropriado e determine o erro provocado pelo uso de um branco inadequado.

8-22. O método das adições de padrão foi empregado para determinar o nitrito em uma amostra de solo. Uma alíquota de 1,00 mL da amostra foi misturada com 24,00 mL de um reagente colorimétrico e o nitrito foi convertido para um produto colorido com uma absorbância corrigida pelo branco de 0,300. Para 50,00 mL da amostra original, 1,00 mL da solução padrão de $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de nitrito foi adicionado. O mesmo procedimento de formação do composto colorido foi seguido e a nova absorbância foi de 0,530. Qual a concentração de nitrito na amostra original?

***8-23.** Os seguintes resultados de absorção atômica foram obtidos para a determinação de Zn em um comprimido de multivitaminas. Todos os valores de absorbância foram corrigidos por um branco apropriado (c_{Zn} = 0,0 ng/mL). O valor médio para o branco foi 0,0000 com um desvio padrão de 0,0047 unidades de absorção.

c_{Zn}, ng/mL	*A*
5,0	0,0519
5,0	0,0463
5,0	0,0485
10,0	0,0980
10,0	0,1033
10,0	0,0925
Amostra de comprimido	0,0672
Amostra de comprimido	0,0614
Amostra de comprimido	0,0661

(a) Encontre o valor médio de absorbância para os padrões de 5,0 e 10,0 ng/mL e para amostras de comprimidos. Determine os desvios padrão desses valores.

(b) Determine a melhor linha dos mínimos quadrados para os pontos de c_{Zn} = 0,0; 5,0 e 10,0 ng/mL. Encontre a sensibilidade da calibração e a sensibilidade analítica.

(c) Encontre o limite de detecção para um valor de *k* de 3. A que nível de confiança isto corresponde?

(d) Determine a concentração de Zn na amostra de comprimido e o desvio padrão da concentração.

8-24. Medidas de emissão atômica foram feitas para se determinar o sódio em uma amostra de soro sangüíneo. Os seguintes dados de intensidade de emissão foram obtidos para os padrões de 5,0 e 10,0 ng/mL e para a amostra de soro. Todas as intensidades de emissão foram corrigidas para qualquer emissão do branco. O valor médio para a intensidade do branco (c_{Na} = 0,0) foi 0,000 com um desvio padrão de 0,0071 (unidades arbitrárias).

c_{Na}, ng/mL	Intensidade de Emissão
5,0	0,51
5,0	0,49
5,0	0,48
10,0	1,02
10,0	1,00
10,0	0,99
Amostra de comprimido	0,71
Amostra de comprimido	0,77
Amostra de comprimido	0,78

(a) Determine os valores da intensidade de emissão média para os padrões de 5,0 e 10,0 ng/mL e para a amostra de soro sangüíneo. Encontre os desvios padrão desses valores.

(b) Encontre a melhor linha dos mínimos quadrados para os pontos de c_{Na} = 0,0, 5,0 e 10,0 ng/mL. Encontre a sensibilidade da calibração e a sensibilidade analítica.

(c) Encontre o limite de detecção para um valor de *k* de 2 e 3. A que nível de confiança isto corresponde?

(d) Determine a concentração de Na na amostra de soro sangüíneo e o desvio padrão na concentração.

***8-25.** Os seguintes dados representam as medidas feitas em um processo por 30 dias. Foi feita uma medida a cada dia. Considerando que 30 medidas são suficientes para que $\bar{x} \rightarrow \mu$ e $s \rightarrow \sigma$, encontre a média dos valores, o desvio padrão e os limites de controle superior e inferior. Construa um gráfico com os pontos juntamente com as quantidades estatísticas e determine se o processo esteve sempre sob controle estatístico.

Dia	Valor	Dia	Valor	Dia	Valor
1	49,8	11	49,5	21	58,8
2	48,4	12	50,5	22	51,3
3	49,8	13	48,9	23	50,6
4	50,8	14	49,7	24	48,8
5	49,6	15	48,9	25	52,6
6	50,2	16	48,8	26	54,2
7	51,7	17	48,6	27	49,3
8	50,5	18	48,1	28	47,9
9	47,7	19	53,8	29	51,3
10	50,3	20	49,6	30	49,3

8-26. A seguinte tabela fornece as médias das amostras e desvios padrão para seis medidas da pureza de um polímero em um processo realizadas a cada dia. A pureza foi monitorada por 24 dias. Determine a média e o desvio padrão globais das medidas e construa um gráfico de controle com os limites de controle superior e inferior. Alguma das médias indica uma perda de controle estatístico?

Dia	Média	DP	Dia	Média	DP
1	96,50	0,80	13	96,64	1,59
2	97,38	0,88	14	96,87	1,52
3	96,85	1,43	15	95,52	1,27
4	96,64	1,59	16	96,08	1,16
5	96,87	1,52	17	96,48	0,79
6	95,52	1,27	18	96,63	1,48
7	96,08	1,16	19	95,47	1,30
8	96,48	0,79	20	96,43	0,75
9	96,63	1,48	21	97,06	1,34
10	95,47	1,30	22	98,34	1,60
11	97,38	0,88	23	96,42	1,22
12	96,85	1,43	24	95,99	1,18

8-27. **Problema Desafiador**. Zwanziger e Sârbu[25] conduziram um estudo para validar os métodos analíticos e instrumentos. Os seguintes dados são os resultados obtidos na determinação de mercúrio em resíduos sólidos por espectroscopia de absorção atômica usando dois métodos de preparação diferentes: um método de digestão por microondas e um método tradicional de digestão.

[25] H. W. Zwanziger e C. Sârbu, *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, p. 1277.

x, Concentração de Mercúrio, ppm (tradicional)	*y*, Concentração de Mercúrio, ppm (microondas)
7,32	5,48
15,80	13,00
4,60	3,29
9,04	6,84
7,16	6,00
6,80	5,84
9,90	14,30
28,70	18,80

(a) Efetue uma análise de mínimos quadrados com os dados da tabela considerando que o método tradicional (x) é a variável independente. Determine a inclinação, o intercepto, o valor de R^2, o erro padrão e qualquer outro parâmetro estatístico relevante.

(b) Construa um gráfico com os resultados obtidos na parte (a) e forneça a equação para a reta de regressão.

(c) Agora considere que o método de digestão por microondas (y) é a variável independente; novamente desenvolva uma análise de regressão e determine os parâmetros estatísticos relevantes.

(d) Faça um gráfico com os dados da parte (c) e determine a equação da regressão.

(e) Compare a equação da regressão obtida em (b) com a equação obtida em (d). Por que essas equações são diferentes?

(f) Há algum conflito entre o procedimento que você acabou de desenvolver e as considerações do método dos mínimos quadrados? Que tipo de análise estatística seria mais apropriado que o dos mínimos quadrados para lidar com dados como estes?

(g) Veja a referência número 25 do artigo e compare seus resultados com aqueles apresentados no artigo para o Exemplo 4 da Tabela 2. Você notará que seus resultados para o item (d) diferem dos resultados dos autores. Qual a explicação mais provável para essa discrepância?

(h) Carregue os dados de teste da Tabela 1 da referência 25 do endereço no site do livro *http://www.thomsonlearning.com.br*, efetue o mesmo tipo de análise para o Exemplo 1 e o Exemplo 3 e compare seus resultados com aqueles da Tabela 2 do artigo. Observe que no Exemplo 3 você deve incluir todos os 37 pares de dados.

(i) Quais outras técnicas para lidar com a comparação de métodos são sugeridas no artigo?

(j) O que está implícito quando comparamos dois métodos por regressão linear e a inclinação não é igual à unidade? O que está implícito quando o intercepto não é igual a zero?

PARTE II

Equilíbrios Químicos

Capítulo 9
Soluções Aquosas e Equilíbrios Químicos

Capítulo 10
Os Efeito de Eletrólitos nos Equilíbrios Químicos

Capítulo 11
Resolução de Problemas de Equilíbrio de Sistemas Complexos

Uma conversa com *Sylvia Daunert*

Sylvia Daunert mora em Kentucky, mas seu sotaque não é sulista: isso reflete sua formação cosmopolita. Ela é de Barcelona, Espanha, e tem origem alemã. Freqüentou uma escola alemã e passou os verões em escolas da Europa e dos Estados Unidos. Daunert estudou na Universidade de Barcelona para ser uma farmacêutica; como bolsista da Fundação Fulbright, recebeu o título de mestre em química medicinal na Universidade de Michigan. Lá ela conheceu seu marido, Leonidas Bachas, que é grego. Após Leonidas ter aceito o emprego como professor de química na Universidade de Kentucky, ela viajou entre Lexington e a Espanha até obter seu doutorado na Universidade de Barcelona. Agora também é professora de química na Universidade de Kentucky. Daunert está interessada no uso da tecnologia de recombinação de DNA para desenvolver novas técnicas bioanalíticas. Atualmente ela está desenvolvendo ensaios baseados em bioluminescência para detectar biomoléculas e compostos tóxicos. Brevemente, os produtos de sua pesquisa serão implantados em pacientes com doenças crônicas ou serão utilizados para manter a saúde de astronautas em missões espaciais de longa duração. Para somar a sua vida frenética, Daunert tem três filhos, dois adolescentes e um bebê.

P: Como você se interessou pela química?
R: Quando eu era jovem, gostava de misturar coisas, especialmente na cozinha. Os químicos costumam ser cozinheiros. Sempre tivemos um cozinheiro em casa, mas nos fins de semana eu costumava cozinhar. Meus pais sempre me disseram que o fato de eu ser uma mulher não devia me limitar. Eles me diziam que eu poderia fazer qualquer coisa que quisesse e alcançar o que desejasse.

P: Onde você recebeu seu treinamento?
R: Como bolsista da Fundação Fulbright, eu poderia ir para qualquer lugar. Estava interessada na Universidade de Michigan porque queria trabalhar na interface entre farmácia e química e eles tinham o melhor programa. A coisa mais importante que aconteceu comigo lá – além de conhecer meu marido – foi ter sido apresentada aos biossensores. Eu os amei e decidi trabalhar nessa área do conhecimento.

Meu marido estava três anos à minha frente. Após ter terminado seu doutorado, ele conseguiu um emprego permanente na Universidade de Kentucky. Eu tive de decidir entre ficar em Michigan para terminar meu doutorado e viver longe dele por três anos ou terminar meu mestrado em ciências, ir com ele e pensar em como fazer meu doutorado. É claro que eu fui com ele! Eu consegui uma colaboração com um professor na Espanha e voei de um lado para outro fazendo pesquisa no laboratório do meu orientador na Espanha e no laboratório do meu marido, em Kentucky. Durante esse período, dei à luz aos meus dois filhos mais velhos – no início eu viajava grávida, depois viajava grávida e com uma criança pequena! Quando meu segundo filho estava com quatro meses, defendi minha tese. Foi muito compensador porque recebi um prêmio da Academia Real Espanhola de Doutores pela minha dissertação.

Então me tornei professora e pesquisadora na Universidade de Kentucky. Como tive sucesso trazendo recursos para a instituição, eles criaram uma vaga permanente para mim. Iniciei em 1994 e tive uma das promoções mais rápidas do departamento para professor associado e uma das mais rápidas para professor titular. Em 2002, recebi o título de Professor Eminente Gill* em Química Analítica e Biológica.

P: Quais os focos de interesse da pesquisa em seu laboratório?
R: No meu laboratório, projetamos geneticamente proteínas e células para fazer química analítica. Usamos proteínas de uma água-viva bioluminescente encontrada nas proximidades de Seattle. Quando um predador está próximo ou se o organismo está interessado em acasalar-se, ocorre uma reação interna iniciada por cálcio fazendo que a água-viva emita um *flash* de luz azul muito forte. A bioluminescência vem de uma proteína contida em certas células no "guarda-chuva" da água-viva. Quando a água-viva está em águas profundas ou muito geladas a água é azul e a luz azul não pode ser vista. Portanto, essa luz excita outra proteína bioluminescente que emite luz verde fluorescente, que pode ser vista. Em nosso laboratório, imitamos a natureza. Projetamos geneticamente as proteínas para que elas desenvolvam ensaios para biomoléculas – drogas, hormônios, neuropeptídeos – que são difíceis de serem detectados devido às suas baixas concentrações. Como o sinal da bioluminescência é bastante forte, podemos detectá-los em níveis extremamente baixos de concentração, que alcançam uma única célula. Sangue, saliva e urina são coloridos, então a detecção por métodos ópticos apresenta sinais basais que precisam ser levados em consideração. Com a bioluminescência, praticamente não há sinais de fundo, assim não há qualquer interferência na amostra. Além disso, a emissão na forma de um *flash* permite

* NT: O prêmio Professor Eminente Gill é oferecido pelo Gill Heart Institute, órgão da Universidade de Kentucky, para pesquisadores que atuam na área de cardiologia preventiva.

uma detecção rápida, que é vantajosa quando uma resposta rápida se faz necessária, como na situação de uma sala de emergência.

P: Existem outras aplicações potenciais para a bioluminescência?

R: Projetamos células inteiras geneticamente – de bactérias, leveduras ou mesmo de mamíferos – para detectar moléculas no meio ambiente. Em bactérias, desenvolvemos um plasmódio para abrigar uma proteína capaz de detectar um composto tóxico juntamente com uma proteína que atua como repórter. A proteína de detecção reconhece o composto tóxico, então permite que a proteína repórter seja produzida e gera um sinal, geralmente luz. A intensidade da luz é diretamente proporcional à quantidade do composto tóxico. Podemos desenvolver as células para brilhar em um arranjo de cores – diferentes cores para diferentes compostos.

Também estamos trabalhando com engenheiros na microfabricação de canais em um disco, como um CD, que usamos em um dispositivo semelhante a um *discman*. Os canais são micrométricos ou submicrométricos; colocamos neles sistemas biossensíveis baseados tanto em bactérias geneticamente desenvolvidas quanto proteínas ligantes racionalmente planejadas. Dispomos de uma câmara de detecção no final do sistema e o sinal de luminescência nos diz quanto nós temos do composto. Estamos interessados no desenvolvimento desses detectores para a Nasa para monitorar a saúde de astronautas e o ambiente das espaçonaves. Eles estão sendo projetados para ir à estação espacial ou para Marte, algum dia, onde é preciso monitorar continuamente os compostos bioquímicos nos fluidos corporais dos astronautas. Em última instância, esses sistemas poderão ser utilizados para detectar organismos em outros planetas.

P: Em quais produtos sua empresa, a ChipRx, tem trabalhado?

R: Sou uma das fundadoras da ChipRx. Estamos desenvolvendo sistemas de resposta terapêuticos para tratamentos individuais de pacientes. Esses sistemas integram biossensores a tecnologias de liberação de medicamentos para produzir dispositivos inteligentes implantáveis. Os biossensores são baseados em diferentes tipos de proteínas geneticamente projetadas. Quando se ligam a um analito, eles se abrem e se fecham como uma dobradiça e geram um sinal muito específico. Como não existem dois pacientes que respondam de maneira semelhante ante a fármacos, a detecção de uma molécula em particular permite que você administre a quantidade exata do medicamento. Um exemplo é a proteína que se liga à glicose. Estamos prontos para incorporar um biossensor a um dispositivo, que será posteriormente implantado subcutaneamente, que monitora continuamente os níveis de glicose. Quando esses níveis estão muito elevados, o biossensor emite um sinal que ordena a liberação da quantidade correta de insulina. A droga encontra-se em câmaras microfabricadas presentes no dispositivo, que são explodidas e abertas. O dispositivo opera com uma pequena bateria e funciona por telemetria, então, não necessita de fios. Os pacientes diabéticos que precisam testar os níveis de insulina muitas vezes ao dia podem ser acometidos de hipoglicemia durante a noite e podem entrar em coma diabético. Esses indivíduos serão muito beneficiados com esse dispositivo, pois atuará como um alarme no início da hipoglicemia. Outras aplicações que nós estamos buscando estão na área de cardiologia, tratamento da dor e tratamentos com hormônios.

Os avanços na química analítica serão obtidos importando-se técnicas de outras áreas: ciência dos materiais, nanotecnologia, microfabricação, microeletrônica e, certamente, proteômica e genômica

P: Você tem algum conselho para os estudantes interessados em química analítica?

R: Estudantes ingressantes no campo da química analítica precisam ter a mente aberta. Se você é um químico analítico bem treinado, não pode ter medo de tocar outras áreas para resolver seus problemas. Não existem fronteiras! Os avanços na química analítica serão obtidos importando-se de técnicas de outras áreas: ciência dos materiais, nanotecnologia, microfabricação, microeletrônica e, certamente, proteômica e genômica. Os estudantes precisam aprender a falar com as pessoas de outras áreas.

P: Você tem obtido reconhecimento pelo seu trabalho?

R: Em 2001, ganhei o prêmio Findeis da Divisão de Química Analítica da American Chemical Society, que é oferecido para um químico analítico jovem que é doutor há menos de dez anos. Foi especial porque foi dado pelos meus colegas da comunidade de química analítica. Houve uma sessão científica em minha homenagem e eu escolhi os palestrantes que queria. Foi realmente maravilhoso! Fez-me lembrar do primeiro artigo que enviei para o periódico *Analytical Chemistry*. Um dos revisores enviou-me um comentário dizendo que meu artigo não era sobre química analítica, mas o outro disse que era uma ciência linda. Afortunadamente, o editor gostou. Ele pensou que seria o futuro da química analítica e aceitou o artigo. Naquela época não havia praticamente nada relacionado com o DNA no jornal; minha pesquisa era alienígena. Agora você vê tantos trabalhos envolvendo o DNA quando abre um livro sobre química analítica!

P: É difícil compatibilizar sua carreira e sua vida familiar?

R: Meu marido tem me encorajado sempre em minha carreira e ele me ajuda muito com as crianças. Para darmos conta de tudo, temos que nos coordenar muito bem. Mas ainda assim é difícil. Eu trabalho muito em casa à noite e nos fins de semana. Nas férias, sempre levo meu computador e todos os meus dispositivos eletrônicos e trabalho no meu tempo livre. Nunca há um momento no qual eu não esteja trabalhando. Gosto tremendamente da minha pesquisa, então trabalhar nela não me parece trabalho! ■

CAPÍTULO 9

Soluções Aquosas e Equilíbrios Químicos

A maioria das técnicas analíticas requer o estado de equilíbrio químico. No equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa são iguais. Na bela formação natural chamada "Niagra Congelada" no Parque Nacional Mammoth Cave, em Kentucky, Estados Unidos, à medida que a água flui lentamente sobre a superfície calcária da caverna, o carbonato de cálcio se dissolve, de acordo com o equilíbrio químico

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

Essa água torna-se saturada em carbonato de cálcio; conforme o dióxido de carbono é removido, a reação inversa torna-se favorecida e o calcário é depositado em formações cujas formas são governadas pelo caminho percorrido pela água corrente. As estalactites e estalagmites são exemplos de formações similares encontradas onde a água saturada em carbonato de cálcio goteja do teto para o chão de cavernas durante longos períodos de tempo.

Este capítulo fornece uma abordagem fundamental para o equilíbrio químico, incluindo cálculos de composições químicas e de concentrações de equilíbrio para sistemas ácido-base monopróticos. As soluções tampão, que são extremamente importantes em muitas áreas da ciência, também são discutidas; as propriedades das soluções tampão são descritas.

9A A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS

A água é o solvente mais disponível na Terra; é facilmente purificada e não é tóxica. Encontra, portanto, amplo uso como meio para a realização de análises químicas.

9A-1 Classificação de Soluções de Eletrólitos

A maioria dos solutos que discutiremos são *eletrólitos,* os quais formam íons quando dissolvidos em água (ou em alguns outros solventes) e assim produzem soluções que conduzem eletricidade. Essencialmente, os *eletrólitos fortes* ionizam-se completamente em um solvente, enquanto os *eletrólitos fracos* ionizam-se apenas parcialmente. Isso significa que uma solução de um eletrólito fraco não conduzirá eletricidade tão bem quanto uma solução contendo uma concentração igual de um eletrólito forte. A Tabela 9-1 apresenta vários solutos que agem como eletrólitos fortes e fracos em água. Entre os eletrólitos fortes listados encontram-se ácidos, bases e **sais.**

Um **sal** é produzido na reação de um ácido com uma base. Os exemplos incluem NaCl, Na_2SO_4 e $NaOOCCH_3$ (acetato de sódio).

TABELA 9-1

Classificação de Eletrólitos

Fortes	Fracos
1. Ácidos inorgânicos como HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4,* HCl, HI, HBr, $HClO_3$, $HBrO_3$	1. Muitos ácidos inorgânicos, incluindo H_2CO_3, H_3BO_3, H_3PO_4, H_2S, H_2SO_3
2. Hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos	2. A maioria dos ácidos orgânicos
3. A maioria dos sais	3. Amônia e a maioria das bases orgânicas
	4. Haletos, cianetos e tiocianatos e Hg, Zn e Cd

*H_2SO_4 é completamente dissociado para formar os íons HSO_4^- e H_3O^+ e, por essa razão, é considerado um eletrólito forte. Deve-se observar, entretanto, que o íon HSO_4^- é um eletrólito fraco, sendo apenas parcialmente dissociado para formar SO_4^{2-} e H_3O^+.

9A-2 Ácidos e Bases

Em 1923, dois químicos, J. N. Brønsted, na Dinamarca, e J. M. Lowry, na Inglaterra, propuseram independentemente uma teoria sobre o comportamento ácido-base que é particularmente útil na química analítica. De acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, um **ácido** é um doador de próton e uma **base** é um receptor de próton. Para uma molécula se comportar como um ácido, ela necessita da presença de um receptor de próton (ou base). Da mesma forma, uma molécula que pode receber um próton comporta-se como uma base se estiver diante de um ácido.

Um **ácido** doa prótons; uma **base** aceita prótons.

Ácidos e Bases Conjugados

◀ Um ácido doa prótons apenas na presença de um receptor de próton (uma base). Da mesma forma, uma base recebe prótons somente diante de um doador de próton (um ácido).

Um aspecto importante do conceito de Brønsted-Lowry é a idéia de que o produto formado quando um ácido fornece um próton é um potencial receptor de próton e é chamado de **base conjugada** do ácido original. Por exemplo, quando a espécie $ácido_1$ cede um próton, a espécie $base_1$ é formada, como mostrado pela reação

$$ácido_1 \rightleftharpoons base_1 + próton$$

Uma **base conjugada** é formada quando um ácido cede um próton. Por exemplo, o íon acetato é a base conjugada do ácido acético; similarmente, o íon amônio é o ácido conjugado da base amônia.

Aqui, o $ácido_1$ e a $base_1$ formam um par ácido-base conjugado.

Similarmente, toda base produz um **ácido conjugado** como resultado de aceitar um próton. Isto é,

$$base_2 + próton \rightleftharpoons ácido_2$$

Um **ácido conjugado** é formado quando uma base recebe um próton.

Quando esses dois processos são combinados, o resultado é uma reação ácido-base, ou de **neutralização**:

$$ácido_1 + base_2 \rightleftharpoons base_1 + ácido_2$$

◀ Uma substância age como um ácido apenas na presença de uma base e vice-versa.

A extensão em que essa reação ocorre depende das tendências relativas das duas bases de receber um próton (ou dos dois ácidos de doar um próton).

Os exemplos de relações ácido-base conjugados são apresentados nas Equações 9-1 a 9-4.

Muitos solventes são doadores de prótons ou receptores de prótons e assim podem induzir a comportamentos básicos ou ácidos em solutos dissolvidos neles. Por exemplo, em uma solução aquosa de amônia, a água pode doar um próton, agindo assim como um ácido em relação ao soluto:

$$\underset{base_1}{NH_3} + \underset{ácido_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{ácido\\conjugado_1}}{NH_4^+} + \underset{\substack{base\\conjugada_2}}{OH^-} \qquad (9\text{-}1)$$

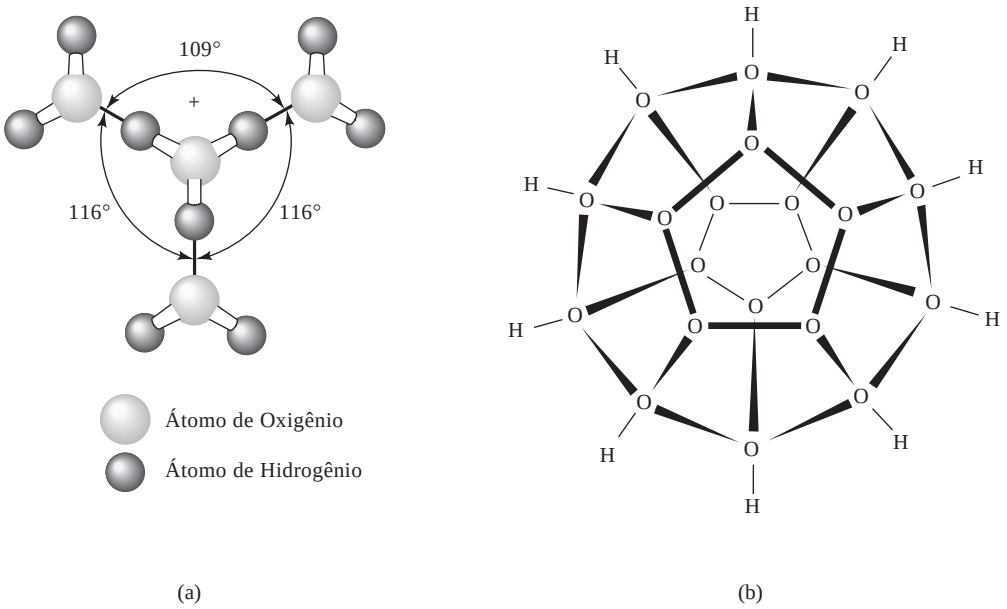


Figura 9-1 Estruturas possíveis para o íon hidrônio. (a) A espécie $H_9O_4^+$ foi observada no estado sólido e pode ser uma espécie importante em soluções aquosas. (b) A espécie $(H_2O)_{21}H^+$ exibe uma estrutura dodecaédrica em forma de gaiola em uma mistura contendo água e *clusters* iônicos de trimetilamina. O íon hidrônio (não mostrado) fica aprisionado na gaiola formada pelas ligações de hidrogênio com dez prótons que não formam ligações de hidrogênio projetados da sua superfície. S. Wei, Z. Shi e A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys*, 1991, 94, p. 3268. Estrutura reproduzida por cortesia do American Institute of Physics.

Nessa reação, a amônia (base$_1$) reage com a água, que é denominada ácido$_2$, para formar o ácido conjugado (ácido$_1$), que é o íon amônio, e o íon hidróxido, que é a base conjugada (base$_2$) da água, que, por sua vez, atua como ácido. Em contraste, a água age como um receptor de próton, ou base, em uma solução aquosa de ácido nitroso:

$$\underset{\text{base}_1}{H_2O} + \underset{\text{ácido}_2}{HNO_2} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ácido}\\\text{conjugado}_1}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{base}\\\text{conjugada}_2}}{NO_2^-} \qquad (9\text{-}2)$$

A base conjugada do ácido HNO_2 é o íon nitrito. O ácido conjugado da água é o próton hidratado representado por H_3O^+. Essa espécie é chamada **íon hidrônio** e consiste em um próton ligado covalentemente a uma molécula de água. Os hidratos superiores como $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$ e a estrutura em forma de gaiola mostrada na Figura 9-1 também podem existir em uma solução aquosa de prótons. Por conveniência, entretanto, os químicos geralmente usam a notação H_3O^+ ou, mais simplesmente, H^+, na representação de equações químicas nas quais o próton está envolvido.

Um ácido que tenha doado um próton torna-se uma base conjugada capaz de aceitar um próton para regenerar o ácido original; o inverso funciona igualmente bem. Assim, o íon nitrito, a espécie produzida pela perda de um próton do ácido nitroso, é um potencial receptor de um próton de um doador adequado. É essa reação que faz que uma solução de nitrito de sódio seja levemente alcalina:

$$\underset{\text{base}_1}{NO_2^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ácido}\\\text{conjugado}_1}}{HNO_2} + \underset{\substack{\text{base}\\\text{conjugada}_2}}{OH^-}$$

9A-3 Espécies Anfipróticas

As espécies que possuem ambas as propriedades ácidas e básicas são chamadas **anfipróticas**. Um exemplo é o íon didrogeno fosfato, $H_2PO_4^-$, que se comporta como uma base na presença de um doador de próton como o H_3O^+.

$$\underset{\text{base}_1}{H_2PO_4^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{H_3PO_4} + \underset{\text{base}_2}{H_2O}$$

Nesse caso, o H_3PO_4 é o ácido conjugado da base original. Na presença de um receptor de próton, como o íon hidróxido, entretanto, o $H_2PO_4^-$ comporta-se como um ácido e doa um próton para formar a base conjugada HPO_4^{2-}.

$$\underset{\text{ácido}_1}{H_2PO_4^-} + \underset{\text{base}_2}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{HPO_4^{2-}} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O}$$

Svante Arrhenius (1859-1927), um químico sueco, formulou muitas das idéias iniciais sobre a dissociação iônica em solução. Suas idéias não foram prontamente aceitas; de fato, ele teve a menor nota possível para ser aprovado em sua defesa de tese de doutorado. Em 1903, Arrhenius ganhou o Prêmio Nobel de química por suas idéias revolucionárias. Foi um dos primeiros cientistas a sugerir a relação entre a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera e a temperatura global, um fenômeno que ficou conhecido como **efeito estufa**. Você pode desejar ler o artigo original de Arrhenius intitulado "On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground", *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1896, n. 41, p. 237-276.

Os aminoácidos simples são uma classe importante de compostos anfipróticos que contêm tanto grupos funcionais de um ácido fraco quanto de uma base fraca. Quando dissolvido em água, um aminoácido como a glicina sofre uma reação interna do tipo ácido-base para produzir um **zwitterion** – uma espécie que possui tanto uma carga positiva quanto uma carga negativa. Assim,

Um **zwitterion** é um íon que apresenta simultaneamente tanto uma carga positiva quanto uma carga negativa.

$$\underset{\text{glicina}}{NH_2CH_2COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{zwitterion}}{NH_3^+CH_2COO^-}$$

Essa reação é análoga à reação ácido-base que ocorre entre um ácido carboxílico e uma amina:

$$\underset{\text{ácido}_1}{R'COOH} + \underset{\text{base}_2}{R''NH_2} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{R'COO^-} + \underset{\text{ácido}_2}{R''NH_3^+}$$

A água é o exemplo clássico de um **solvente anfiprótico** – isto é, um solvente que pode tanto agir como um ácido (Equação 9-1) quanto como uma base (Equação 9-2), dependendo do soluto. Outros solventes anfipróticos comuns são o metanol, o etanol e o ácido acético anidro. No metanol, por exemplo, os equilíbrios análogos àqueles mostrados nas Equações 9-1 e 9-2 são

◀ A água pode agir tanto como um ácido quanto como uma base.

Solventes anfipróticos comportam-se como ácidos na presença de solutos básicos e como bases diante de solutos ácidos.

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3} + \underset{\text{ácido}_2}{CH_3OH} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ácido}\\\text{conjugado}_1}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{base}\\\text{conjugada}_2}}{CH_3O^-} \qquad (9\text{-}3)$$

$$\underset{\text{base}_1}{CH_3OH} + \underset{\text{ácido}_2}{HNO_2} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ácido}\\\text{conjugado}_1}}{CH_3OH_2^+} + \underset{\substack{\text{base}\\\text{conjugada}_2}}{NO_2^-} \qquad (9\text{-}4)$$

A **autoprotólise** (também chamada auto-ionização) envolve a reação espontânea de moléculas de uma substância para formar um par de íons.

9A-4 Autoprotólise

Os solventes anfipróticos sofrem auto-ionização, ou **autoprotólise**, para formar um par de espécies iônicas. A autoprotólise é outro exemplo de comportamento ácido-base, como ilustrado pelas seguintes equações.

$$\begin{array}{llcll} \text{base}_1 & + \text{ácido}_2 & \rightleftharpoons & \text{ácido}_1 & + \text{base}_2 \\ H_2O & + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + OH^- \\ CH_3OH & + CH_3OH & \rightleftharpoons & CH_3OH_2^+ & + CH_3O^- \\ HCOOH & + HCOOH & \rightleftharpoons & HCOOH_2^+ & + HCOO^- \\ NH_3 & + NH_3 & \rightleftharpoons & NH_4^+ & + NH_2^- \end{array}$$

O **íon hidrônio** é o próton hidratado formado quando a água reage com um ácido. Geralmente é representado como H_3O^+, embora existam vários hidratos superiores possíveis, como mostrado na Figura 9-1.

A extensão na qual a água sofre autoprotólise é pequena à temperatura ambiente. Assim, as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em água pura são apenas de cerca de 10^{-7} mol L^{-1}. Não obstante os pequenos valores dessas concentrações, essa reação de dissociação é de suma importância para a compreensão do comportamento das soluções aquosas.

9A-5 Forças de Ácidos e Bases

A Figura 9-2 mostra as reações de dissociação de alguns ácidos comuns em água. Os dois primeiros são *ácidos fortes* porque a reação com o solvente é suficientemente completa de forma que não restem moléculas do soluto não dissociadas na solução aquosa. Os restantes são *ácidos fracos*, que reagem de forma incompleta com a água para gerar soluções que contêm quantidades significativas tanto do ácido original quanto da base conjugada. Observe que os ácidos podem ser catiônicos, aniônicos ou eletricamente neutros. O mesmo acontece com as bases.

► Neste livro, vamos usar o símbolo H_3O^+ nos capítulos que lidam com equilíbrios ácido-base e cálculos envolvendo equilíbrios ácido-base. Nos capítulos remanescentes, simplificaremos para a representação mais conveniente H^+, com a compreensão que esse símbolo representa o próton hidratado.

► As bases fortes comuns incluem NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ e o hidróxido de amônio quaternário R_4NOH, em que R é um grupo alquila como o CH_3 ou o C_2H_5.

► Os ácidos fortes comuns incluem HCl, $HClO_4$, HNO_3, o primeiro próton do H_2SO_4, HBr, HI e o ácido sulfônico orgânico RSO_3H.

Os ácidos apresentados na Figura 9-2 tornam-se progressivamente mais fracos de cima para baixo. Os ácidos perclórico e clorídrico dissociam-se completamente, mas apenas 1% do ácido acético ($HC_2H_3O_2$) sofre dissociação. O íon amônio é um ácido ainda mais fraco; apenas cerca de 0,01% desse íon dissocia-se para formar íons hidrônio e moléculas de amônia. Outra generalidade ilustrada na Figura 9-2 é que os ácidos mais fracos formam as bases conjugadas mais fortes; isto é, a amônia tem uma afinidade muito maior por prótons que qualquer base acima dela. Os íons perclorato e cloreto não têm afinidade por prótons.

A tendência de um solvente de aceitar ou doar prótons determina a força do soluto ácido ou básico dissolvido nele. Por exemplo, os ácidos perclórico e clorídrico são ácidos fortes em água. Se o ácido acético anidro, um receptor de prótons mais fraco, substituir a água *como sol-*

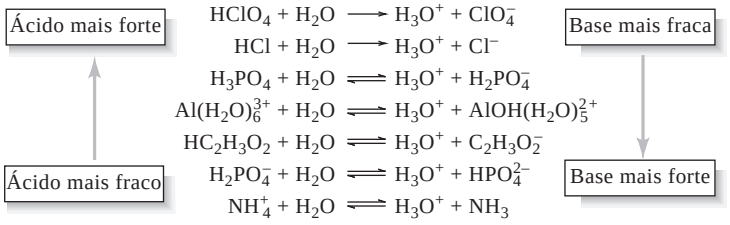


Figura 9-2 Reações de dissociação e forças relativas de alguns ácidos comuns e suas bases conjugadas. Observe que o HCl e o $HClO_4$ dissociam-se completamente em água.

vente, nenhum desses ácidos sofrerá uma dissociação total; ao contrário, equilíbrios como os que seguem serão estabelecidos:

$$\underset{\text{base}_1}{CH_3COOH} + \underset{\text{ácido}_2}{HClO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\text{base}_2}{ClO_4^-}$$

Em um **solvente diferenciador**, vários ácidos se dissociam em níveis diferentes e têm forças diferentes. Em um **solvente nivelador**, vários ácidos dissociam-se completamente e exibem a mesma força.

O ácido perclórico é, entretanto, consideravelmente mais forte que o ácido clorídrico nesse solvente, com sua dissociação sendo cerca de 5 mil vezes maior. Portanto, o ácido acético age como um **solvente diferenciador** perante os dois ácidos revelando as diferenças em suas acidezes. A água, por outro lado, é um **solvente nivelador** para os ácidos perclórico, clorídrico e nítrico porque todos os três dissociam-se completamente nesse solvente e não exibem diferenças em suas forças. Os solventes diferenciadores e niveladores também existem para as bases.

◀ De todos os ácidos listados na nota da margem da página 218 e na Figura 9-2, apenas o ácido perclórico é um ácido forte em metanol e etanol. Esses dois álcoois também são, portanto, solventes diferenciadores.

9B EQUILÍBRIO QUÍMICO

As reações usadas na química analítica nunca resultam na completa conversão de reagentes em produtos. Ao contrário, elas procedem para um estado de **equilíbrio químico** no qual a razão das concentrações de reagentes e produtos é constante. As **expressões das constantes de equilíbrio** são equações *algébricas* que descrevem as relações de concentrações existentes entre reagentes e produtos no equilíbrio. Entre outras coisas, as expressões de constantes de equilíbrio permitem realizar o cálculo do erro em uma análise resultante da quantidade de analito que não reagiu e que resta quando o equilíbrio for atingido.

A discussão que segue lida com o uso de expressões de constante de equilíbrio para obter informações sobre os sistemas analíticos nos quais não mais que um ou dois equilíbrios estão presentes. O Capítulo 11 estende esses métodos para os sistemas contendo vários equilíbrios simultâneos. Esses sistemas complexos são freqüentemente encontrados na química analítica.

9B-1 O Estado de Equilíbrio

Considere a reação química

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \qquad (9\text{-}5)$$

A velocidade dessa reação e a extensão na qual ela procede para a direita podem ser prontamente avaliadas pela observação da cor vermelho-laranja do íon triiodeto I_3^-. (Os outros participantes da reação são incolores.) Se, por exemplo, 1 mmol de ácido arsênico, H_3AsO_4, for adicionado a 100 mL de uma solução contendo 3 mmol de iodeto de potássio, a cor vermelha do íon triiodeto vai aparecer quase imediatamente. Em poucos segundos, a intensidade da cor torna-se constante, o que mostra que a concentração de triiodeto tornou-se constante (ver os encartes 1b e 2b).

Uma solução de intensidade de cor idêntica (e portanto com a mesma concentração de triiodeto) também pode ser produzida adicionando-se 1 mmol de ácido arsenioso, H_3AsO_3, a 100 mL de uma solução contendo 1 mmol de íon triiodeto (ver encarte 1a). Nesse caso, a intensidade da cor é inicialmente maior que na primeira solução, mas decresce rapidamente como resultado da reação

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

Finalmente, a cor das duas soluções torna-se idêntica. Muitas outras combinações dos quatro reagentes podem ser usadas para gerar soluções que são indistinguíveis das duas aqui descritas.

► A posição de um equilíbrio químico é independente do caminho pelo qual o equilíbrio é atingido.

O **princípio Le Châtelier** diz que a posição de um equilíbrio sempre é deslocada na direção que alivia a perturbação que é aplicada a um sistema.

O **efeito da ação das massas** representa um deslocamento na posição do equilíbrio provocada pela adição de um dos reagentes ou produtos a um sistema.

► As reações químicas não cessam no equilíbrio. Em vez disso, as quantidades de reagentes e produtos são constantes porque as velocidades das reações direta e inversa são idênticas.

A **termodinâmica** é um ramo da ciência química que lida com o fluxo de calor e energia nas reações químicas. A posição de um equilíbrio químico está relacionada a essas variações de energia.

► As expressões da constante de equilíbrio *não* fornecem informações sobre se uma reação é rápida o suficiente para ser útil em um procedimento analítico.

Cato Guldberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900) eram químicos noruegueses cujos principais interesses encontravam-se na área da termodinâmica. Em 1864, esses cientistas foram os primeiros a propor a lei de ação das massas, que está representada na Equação 9-7. Se você deseja aprender mais sobre Guldberg e Waage e ler uma tradução (para o inglês) do seu artigo original sobre a lei da ação das massas, faça uso do seu navegador da internet para se conectar à *http://thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, selecione *Web Works*, encontre o Capítulo 9 e clique na conexão com o artigo.

Os resultados dos experimentos mostrados nos encartes 1 e 2 ilustram que a relação de concentração no equilíbrio químico (isto é, a *posição do equilíbrio*) é independente do caminho pelo qual o estado de equilíbrio é alcançado. Entretanto, essa relação é alterada pela aplicação de uma perturbação ao sistema. Tais perturbações incluem variações na temperatura, na pressão (se um dos reagentes ou produto for um gás), ou na concentração total de um reagente ou produto.

Esses efeitos podem ser previstos qualitativamente a partir do **princípio Le Châtelier**, o qual define que a posição do equilíbrio químico sempre se altera na direção que tende a minimizar o efeito da perturbação aplicada. Por exemplo, uma elevação na temperatura altera a relação de concentração na direção que tende a absorver calor e um aumento na pressão favorece aqueles participantes que ocupam um volume total menor.

Em uma análise, o efeito de introduzir uma quantidade adicional de uma espécie participante na mistura reacional é particularmente importante. Aqui, a perturbação resultante é minimizada por um deslocamento no equilíbrio na direção que consome parcialmente a substância adicionada. Assim, para o equilíbrio que temos considerado (Equação 9-5), a adição de ácido arsênico (H_3AsO_4) ou de íons hidrogênio provoca um aumento da cor à medida que mais íons triiodeto e ácido arsenioso são formados; a adição de ácido arsenioso tem o efeito inverso. Um deslocamento do equilíbrio decorrente da variação na quantidade de uma das espécies participantes é chamado **efeito da ação das massas**.

Os estudos teóricos e experimentais envolvendo os sistemas com reações que ocorrem em nível molecular mostram que as reações entre as espécies participantes continuam mesmo após o equilíbrio ter sido alcançado. A razão constante entre as concentrações de reagentes e produtos resulta da igualdade nas velocidades das reações direta e inversa. Em outras palavras, o equilíbrio químico é um estado dinâmico no qual as velocidades das reações direta e inversa são idênticas.

9B-2 Expressões da Constante de Equilíbrio

A influência da concentração (ou pressão se as espécies forem gases) na posição de um equilíbrio químico é convenientemente descrita em termos quantitativos por uma *expressão da constante de equilíbrio*. Essas expressões têm origem na termodinâmica. Elas são muito importantes porque permitem que os químicos possam prever a direção e a extensão de uma reação química. Entretanto, uma expressão da constante de equilíbrio não fornece informações relacionadas à *velocidade* na qual o equilíbrio é alcançado. Na verdade, algumas vezes encontramos reações que têm constantes de equilíbrio altamente favoráveis, mas que são de pouca utilidade analítica porque suas velocidades são baixas. Essa limitação pode, muitas vezes, ser superada pelo uso de catalisadores, que aumentam a velocidade da reação na direção do equilíbrio sem alterar sua posição.

Considere uma equação geral para um equilíbrio químico

$$wW + xX \rightleftharpoons yY + zZ \qquad (9\text{-}6)$$

em que as letras maiúsculas representam as fórmulas das espécies químicas participantes e as letras minúsculas em itálico representam os números inteiros pequenos necessários para balancear a equação. Portanto, a equação diz que *w* mols de W reagem com *x* mols de X para formar *y* mols de Y e *z* mols de Z. A expressão da constante de equilíbrio para essa reação é

$$K = \frac{[\mathrm{Y}]^y[\mathrm{Z}]^z}{[\mathrm{W}]^w[\mathrm{X}]^x} \tag{9-7}$$

na qual os termos em colchete têm o seguinte significado:

1. Concentração molar se a espécie for um soluto dissolvido.
2. Pressão parcial, em atmosferas, se a espécie for um gás; de fato, muitas vezes substituimos os colchetes (digamos [Z] no caso da Equação 9-7) pelo símbolo p_z, que representa a pressão parcial do gás Z em atmosferas.

Se uma (ou mais) das espécies participantes na Equação 9-7 for um líquido puro, um sólido puro ou um solvente presente em excesso, o termo referente a essa espécie não aparece na expressão da constante de equilíbrio. Por exemplo, se a espécie Z apresentada na Equação 9-6 for o solvente H_2O, a expressão da constante de equilíbrio será simplificada para

◄ Na Equação 9-7, $[Z]^z$ é substituído por p_z em atmosferas se Z for um gás. Z não será incluído na equação se essa espécie for um sólido puro, um líquido puro ou o solvente em uma solução diluída.

$$K = \frac{[\mathrm{Y}]^y}{[\mathrm{W}]^w[\mathrm{X}]^x}$$

Discutiremos a razão para essa simplificação nas seções a seguir.

Na Equação 9-7, a constante *K* é uma grandeza numérica dependente da temperatura denominada *constante de equilíbrio*. Por convenção, as concentrações dos produtos, *na forma como a equação química está escrita*, são sempre colocadas no numerador e as concentrações dos reagentes, no denominador.

A Equação 9-7 é apenas uma forma aproximada de uma expressão da constante de equilíbrio termodinâmica. A forma exata é dada pela Equação 9-8 (mostrada à margem). Geralmente usamos a forma aproximada dessa equação porque isso é menos tedioso e consome menos tempo. Na Seção 10B mostramos quando o uso da Equação 9-7 pode levar a erros sérios em cálculos de equilíbrio e como a Equação 9-8 é modificada, nesses casos.

◄ Lembre-se: a Equação 9-7 é apenas uma forma aproximada de uma expressão da constante de equilíbrio. A expressão exata tem a forma

$$K = \frac{a_\mathrm{Y}^y \times a_\mathrm{Z}^z}{a_\mathrm{W}^w \times a_\mathrm{X}^x} \tag{9-8}$$

em que a_Y, a_Z, a_W e a_X são as *atividades* das espécies Y, Z, W e X (ver Seção 10B).

9B-3 Tipos de Constantes de Equilíbrio Encontrados em Química Analítica

A Tabela 9-2 resume os tipos de equilíbrios químicos e as constantes de equilíbrio que são de importância na química analítica. As aplicações simples de algumas dessas constantes são ilustradas nas três seções a seguir.

9B-4 Aplicações da Constante do Produto Iônico da Água

As soluções aquosas contêm pequenas concentrações de íons hidrônio e hidróxido como conseqüência da reação de dissociação

$$2\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{OH^-} \tag{9-9}$$

TABELA 9-2

Equilíbrios e Constantes de Equilíbrios Importantes na Química Analítica

Tipo de equilíbrio	Nome e Símbolo da Constante de Equilíbrio	Exemplo Típico	Expressão da Constante de Equilíbrio
Dissociação da água	Constante do produto iônico, K_w	$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_w = [H_3O^+][OH^-]$
Equilíbrios heterogêneos entre uma substância pouco solúvel e seus íons em uma solução saturada	Produto de solubilidade, K_{ps}	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$
Dissociação de um ácido ou base fraca	Constante de dissociação, K_a ou K_b	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$K_a = \dfrac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$
		$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	$K_b = \dfrac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$
Formação de um íon complexo	Constante de formação, β_n	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \dfrac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$
Equilíbrio de oxidação-redução	K_{redox}	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	$K_{redox} = \dfrac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$
Equilíbrio de partição para um soluto entre solventes imiscíveis	K_d	$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org)$	$K_d = \dfrac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$

DESTAQUE 9-1

Constantes de Formação Parciais e Globais para Íons Complexos

A formação do $Ni(CN)_4^{2-}$ (Tabela 9-2) é típica no sentido de que ocorre em etapas, como mostrado. Observe que as constantes de *formação parciais* são representadas por K_1, K_2 e assim por diante.

$$Ni^{2+} + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)^+ \qquad K_1 = \frac{[Ni(CN)^+]}{[Ni^{2+}][CN^-]}$$

$$Ni(CN)^+ + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni(CN)^+][CN^-]}$$

$$Ni(CN)_2 + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni(CN)_2][CN^-]}$$

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni(CN)_3^-][CN^-]}$$

Constantes globais são representadas pelo símbolo β_n. Assim,

$$Ni^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad \beta_2 = K_1K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni^{2+}][CN^-]^2}$$

$$Ni^{2+} + 3CN \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad \beta_3 = K_1K_2K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni^{2+}][CN^-]^3}$$

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad \beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$$

Uma constante de equilíbrio para essa reação pode ser formulada como mostrado na Equação 9-7:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \qquad (9\text{-}10)$$

A concentração da água em soluções aquosas diluídas é enorme, especialmente quando comparada com as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido. Como conseqüência, o termo $[H_2O]^2$ que está presente na Equação 9-10 pode ser considerado como constante, e então escrevemos

$$K[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad (9\text{-}11)$$

em que a nova constante K_w recebe um nome especial, o *produto iônico da água*.

A 25 °C a constante do produto iônico da água é $1{,}008 \times 10^{-14}$. Por conveniência, usamos a aproximação de que à temperatura ambiente $K_w \approx 1{,}00 \times 10^{-14}$. A Tabela 9-3 mostra a dependência dessa constante com a temperatura. A constante do produto iônico da água permite o cálculo rápido das concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em soluções aquosas.

◀ Uma relação útil é obtida tomando-se o logaritmo da Equação 9-11.

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

Pela definição da função p (ver Seção 4B-1)

$$pK_w = pH + pOH \qquad (9\text{-}12)$$

A 25 °C, $pK_w = 14{,}00$.

TABELA 9-3

Variação de K_w com a Temperatura

Temperatura, °C	K_w
0	$0{,}114 \times 10^{-14}$
25	$1{,}01 \times 10^{-14}$
50	$5{,}47 \times 10^{-14}$
100	49×10^{-14}

DESTAQUE 9-2

Por que $[H_2O]$ Não Aparece na Expressão da Constante de Equilíbrio para Soluções Aquosas

Em uma solução diluída, a concentração molar da água é

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ g } \cancel{H_2O}}{\text{L } H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}0 \text{ g } \cancel{H_2O}} = 55{,}6 \text{ mol L}^{-1}$$

Considere que temos 0,1 mol de HCl em 1 L de água. A presença desse ácido deverá alterar o equilíbrio mostrado na Equação 9-9 para a esquerda. Originalmente, entretanto, havia apenas 10^{-7} mol/L de OH^- para consumir os prótons adicionados. Assim, mesmo que todos os íons OH^- sejam convertidos em H_2O, a concentração da água vai aumentar apenas para

$$[H_2O] = 55{,}6 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{L } H_2O} + 1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol } \cancel{OH^-}}{\text{L } H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{\text{mol } \cancel{OH^-}} \approx 55{,}6 \text{ mol L}^{-1}$$

A variação na concentração da água em termos porcentuais é

$$\frac{10^{-7} \text{ mol L}^{-1}}{55{,}6 \text{ mol L}^{-1}} \times 100\% = 2 \times 10^{-7}\%$$

o que certamente é desprezível. Assim, o termo $K[H_2O]^2$ na Equação 9-10, do ponto de vista prático, é uma constante. Isto é,

$$K(55{,}6)^2 = K_w = 1{,}00 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ °C}$$

EXEMPLO 9-1

Calcule as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido na água pura a 25 °C e a 100 °C.

Como OH^- e H_3O^+ são formados apenas a partir da dissociação da água, suas concentrações devem ser iguais.

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Substituindo na Equação 9-11 temos

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w$$
$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

A 25 °C,

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1{,}00 \times 10^{-14}} = 1{,}00 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

A 100 °C, a partir da Tabela 9-3, temos,

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7{,}0 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 9-2

Calcule as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido e o pH e o pOH de uma solução aquosa de NaOH 0,200 mol L^{-1}, a 25 °C.

O hidróxido de sódio é um eletrólito forte e sua contribuição para a concentração de íons hidróxido nessa solução é 0,200 mol L^{-1}. Assim como no Exemplo 9-1, os íons hidróxido e os íons hidrônio são formados em *quantidades iguais* a partir da dissociação da água. Portanto, escrevemos

$$[OH^-] = 0{,}200 + [H_3O^+]$$

em que $[H_3O^+]$ representa a concentração de íons hidróxido derivada do solvente. Contudo, a concentração de OH^- proveniente da água é insignificante quando comparada com 0,200, assim podemos escrever

$$[OH^-] \approx 0{,}200$$
$$\text{pOH} = -\log 0{,}200 = 0{,}699$$

Então, a Equação 9-11 é empregada para calcular a concentração de íons hidrônio:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{0{,}200} = 5{,}00 \times 10^{-14}\ \text{mol L}^{-1}$$
$$\text{pH} = -\log 0{,}500 \times 10^{-14} = 13{,}301$$

Observe que a aproximação

$$[OH^-] = 0{,}200 + 5{,}00 \times 10^{-14} \approx 0{,}200\ \text{mol L}^{-1}$$

não resulta em um erro significativo.

9B-5 Aplicações das Constantes do Produto de Solubilidade

Quase todos os sais pouco solúveis encontram-se essencial e totalmente dissociados em soluções aquosas saturadas. Por exemplo, quando um excesso de iodato de bário está em equilíbrio com a água, o processo de dissociação é descrito de forma adequada pela equação

◄ Quando dizemos que um sal pouco solúvel está completamente dissociado, *não significa* que todo o sal se dissolve. Ao contrário, a pequena quantidade que *realmente* se solubiliza dissocia-se totalmente.

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2IO_3^-(aq)$$

Usando a Equação 9-7, escrevemos

$$K = \frac{[Ba^{2+}][IO_3^-]^2}{[Ba(IO_3)_2(s)]}$$

O denominador representa a concentração molar de $Ba(IO_3)_2$ *no sólido*, que é a fase que está separada mas em contato com a solução saturada. A concentração de um composto em seu estado sólido é, contudo, constante. Em outras palavras, o número de mols de $Ba(IO_3)_2$ dividido pelo *volume* do $Ba(IO_3)_2$ sólido é constante, independentemente do excesso de sólido presente. Portanto, a equação anterior pode ser reescrita na forma

$$K\,[Ba(IO_3)_2(s)] = K_{ps} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \qquad (9\text{-}12)$$

◄ Para a Equação 9-13 ser válida, é necessário que apenas *algum sólido esteja presente. Você deve ter sempre em mente que na ausência de $Ba(IO_3)_2(s)$, a Equação 9-12 não se aplica.*

em que a nova constante é chamada **constante do produto de solubilidade** ou **produto de solubilidade**. É importante notar que a Equação 9-12 mostra que a posição do equilíbrio é independente da *quantidade* de $Ba(IO_3)_2$ enquanto o sólido estiver presente; isto é, não importa se a quantidade for alguns miligramas ou vários gramas.

Uma tabela de constantes de produtos de solubilidade para inúmeros sais inorgânicos pode ser encontrada no Apêndice 2. Os exemplos que seguem demonstram alguns usos típicos de expressões dos produtos de solubilidade. Outras aplicações são consideradas nos capítulos seguintes.

A Solubilidade de um Precipitado em Água Pura

A expressão do produto de solubilidade permite o cálculo rápido da solubilidade de substâncias pouco solúveis que se ionizam completamente em água.

EXEMPLO 9-3

Quantos gramas de $Ba(IO_3)_2$ (487 g/mol) podem ser dissolvidos em 500 mL de água a 25 °C?

A constante do produto de solubilidade para o $Ba(IO_3)_2$ é $1{,}57 \times 10^{-9}$ (ver Apêndice 2). O equilíbrio entre o sólido e seus íons presentes na solução é descrito pela equação

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

e assim

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 1{,}57 \times 10^{-9}$$

A equação que descreve o equilíbrio revela que 1 mol de Ba^{2+} é formado para cada mol do $Ba(IO_3)_2$ que se dissolve. Portanto,

$$\text{solubilidade molar do } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

(continua)

Como dois mols de iodato são produzidos para cada mol de íons bário, a concentração de iodato é o dobro da concentração de íons bário:

$$[IO_3^-] = 2[Ba^{2+}]$$

▶ Observe que a solubilidade molar é igual a $[Ba^{2+}]$ ou a $\frac{1}{2}[IO_3^-]$.

A substituição dessa última equação na expressão da constante de equilíbrio fornece

$$[Ba^{2+}](2[Ba^{2+}])^2 = 4[Ba^{2+}]^3 = 1{,}57 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \left(\frac{1{,}57 \times 10^{-9}}{4}\right)^{1/3} = 7{,}32 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Dado que 1 mol de Ba^{2+} é produzido para cada mol do $Ba(IO_3)_2$,

$$\text{solubilidade} = 7{,}32 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Para contabilizar o número de milimols de $Ba(IO_3)_2$ dissolvidos em 500 mL de solução, escrevemos

$$\text{nº mmol } Ba(IO_3)_2 = 7{,}32 \times 10^{-4}\ \frac{\text{mmol } Ba(IO_3)_2}{\cancel{\text{mL}}} \times 500\ \cancel{\text{mL}}$$

A massa de $Ba(IO_3)_2$ presente em 500 mL é dada por

$$\text{massa de } Ba(IO_3)_2 = (7{,}32 \times 10^{-4} \times 500)\ \cancel{\text{mmol } Ba(IO_3)_2} \times 0{,}487 \frac{\text{g } Ba(IO_3)_2}{\cancel{\text{mmol } Ba(IO_3)_2}} = 0{,}178\ \text{g}$$

O **efeito do íon comum** é responsável pela redução da solubilidade de um precipitado iônico quando um composto solúvel contendo um dos dois íons do precipitado é adicionado à solução que está em equilíbrio com o precipitado (ver o encarte número 4).

O Efeito de um Íon Comum na Solubilidade de um Precipitado

O **efeito do íon comum** é um efeito da ação das massas previsto a partir do princípio de Le Châtelier e é demonstrado pelos exemplos seguintes.

EXEMPLO 9-4

Calcule a solubilidade molar do $Ba(IO_3)_2$ em uma solução de $Ba(NO_3)_2$ 0,0200 mol L^{-1}.

A solubilidade não é mais igual a $[Ba^{2+}]$ dado que o $Ba(NO_3)_2$ também é uma fonte de íons bário. Entretanto, sabemos que a solubilidade está relacionada com $[IO_3^-]$:

$$\text{solubilidade molar de } Ba(IO_3)_2 = \frac{1}{2}[IO_3^-]$$

Existem duas fontes de íons bário: $Ba(NO_3)_2$ e $Ba(IO_3)_2$. A contribuição do primeiro é 0,0200 mol L^{-1}, enquanto a do último é igual à solubilidade molar, ou $\frac{1}{2}[IO_3^-]$. Assim,

$$[Ba^{2+}] = 0{,}0200 + \frac{1}{2}[IO_3^-]$$

A substituição dessas quantidades na expressão do produto de solubilidade gera

$$\left(0{,}0200 + \frac{1}{2}[IO_3^-]\right)[IO_3^-]^2 = 1{,}57 \times 10^{-9}$$

Dado que a solução exata para $[IO_3^-]$ requer a resolução de uma equação cúbica, procuramos uma aproximação que simplifique os cálculos matemáticos. O valor numérico pequeno de K_{ps} sugere que a solubilidade do $Ba(IO_3)_2$ não é grande e isso é confirmado pelo resultado obtido no Exemplo 9-3. Além disso, os íons bário do $Ba(NO_3)_2$ vão diminuir a solubilidade do $Ba(IO_3)_2$. Dessa forma, é razoável procurar uma resposta aproximada para o problema considerando que 0,0200 é grande em relação a $\frac{1}{2}[IO_3^-]$. Isto é, $\frac{1}{2}[IO_3^-] \ll 0{,}0200$ e

$$[Ba^{2+}] = 0{,}0200 + \frac{1}{2}[IO_3^-] \approx 0{,}0200 \text{ mol } L^{-1}$$

A equação original na forma simplificada será

$$0{,}0200\,[IO_3^-]^2 = 1{,}57 \times 10^{-9}$$

$$[IO_3^-] = \sqrt{1{,}57 \times 10^{-9}/0{,}0200} = \sqrt{7{,}85 \times 10^{-8}} = 2{,}80 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

A condição de que $(0{,}0200 + \frac{1}{2} \times 2{,}80 \times 10^{-4}) \approx 0{,}0200$ não parece causar erros significativos, uma vez que o segundo termo, que representa a quantidade de Ba^{2+}, a qual é proveniente da dissociação do $Ba(IO_3)_2$, é apenas cerca de 0,7% de 0,0200. Normalmente, consideramos uma aproximação desse tipo satisfatória se a discrepância for menor que 10%.[1] Finalmente, então,

$$\text{solubilidade do } Ba(IO_3)_2 = \frac{1}{2}[IO_3^-] = \frac{1}{2} \times 2{,}80 \times 10^{-4} = 1{,}40 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

Se comparamos esse resultado com a solubilidade do iodato de bário em água pura (Exemplo 9-3), vemos que a presença de uma pequena concentração do íon comum reduziu a solubilidade molar do $Ba(IO_3)_2$ por um fator de cerca de cinco vezes.

[1] Um erro de 10% representa um valor arbitrário, mas uma vez que não estamos considerando os coeficientes de atividade em nossos cálculos, o que freqüentemente gera erros de pelo menos 10%, nossa escolha é razoável. Muitos livros sobre química geral e química analítica sugerem que um erro de 5% seja apropriado, mas essas decisões devem ser baseadas nos objetivos dos cálculos. Se você necessita de uma resposta exata, o método das aproximações sucessivas apresentado no Destaque 9-4 pode ser empregado; uma solução usando planilha eletrônica pode ser adequada para casos complexos.

EXEMPLO 9-5

Calcule a solubilidade do $Ba(IO_3)_2$ em uma solução preparada pela mistura de 200 mL de $Ba(NO_3)_2$ 0,0100 mol L^{-1} com 100 mL de $NaIO_3$ 0,100 mol L^{-1}.

Primeiramente deve ser determinado qual reagente estará presente em excesso no equilíbrio. As quantidades tomadas são

$$\text{nº mmol } Ba^{2+} = 200 \text{ mL} \times 0{,}0100 \text{ mmol/mL} = 2{,}00$$

$$\text{nº mmol } IO_3^- = 100 \text{ mL} \times 0{,}100 \text{ mmol/mL} = 10{,}0$$

Se a formação do $Ba(IO_3)_2$ for completa,

$$\text{nº mol do excesso de } NaIO_3 = 10{,}0 - (2 \times 2{,}00) = 6{,}00$$

► A incerteza em $[IO_3^-]$ é de 0,1 parte em 6,0 ou 1 parte em 60. Dessa forma, $0{,}0200 \times (1/60) = 0{,}0003$ e podemos arredondar a $[IO_3^-]$ para 0,0200 mol L^{-1}.

Assim,

$$[IO_3^-] = \frac{6{,}00 \text{ mmol}}{200 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = \frac{6{,}00 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0{,}0200 \text{ mol } L^{-1}$$

Como no Exemplo 9-3,

$$\text{solubilidade molar do } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

Aqui, entretanto,

$$[IO_3^-] = 0{,}0200 + 2[Ba^{2+}]$$

em que $2[Ba^{2+}]$ representa a contribuição do iodato do sal pouco solúvel $Ba(IO_3)_2$. Podemos obter uma resposta aproximada após considerarmos que $[IO_3^-] \approx 0{,}0200$; assim

$$\text{solubilidade do } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[IO_3^-]^2} = \frac{1{,}57 \times 10^{-9}}{(0{,}0200)^2}$$

$$= 3{,}93 \times 10^{-6} \text{ mol } L^{-1}$$

Uma vez que a resposta aproximada é cerca de quatro ordens de grandeza menor que 0,02 mol L^{-1}, a assunção é justificada e a solução não precisa ser refinada.

► Um excesso de 0,02 mol L^{-1} de Ba^{2+} diminui a solubilidade do $Ba(IO_3)_2$ por um fator de cerca de cinco vezes; esse mesmo excesso de IO_3^- diminui a solubilidade por um fator de cerca de 200 vezes.

Observe que os resultados dos dois últimos exemplos demonstram que um excesso de íons iodato é mais eficiente na diminuição da solubilidade do $Ba(IO_3)_2$ do que o mesmo excesso de íons bário.

9B-6 Aplicação das Constantes de Dissociação Ácido-Base

Quando um ácido fraco ou uma base fraca se dissolve em água, ocorre uma dissociação parcial. Portanto, para o ácido nitroso, podemos escrever

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

em que K_a é a **constante de dissociação do ácido** para o ácido nitroso. De maneira análoga, a **constante de dissociação da base** para a amônia é

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Observe que $[H_2O]$ não aparece no denominador nas duas equações porque a concentração da água é tão grande em relação à concentração do ácido fraco ou da base fraca, que a dissociação não altera $[H_2O]$ de maneira significativa (ver Destaque 9-2). Assim como na obtenção da expressão do produto iônico da água, $[H_2O]$ é incorporada às constantes de equilíbrio K_a e K_b. Constantes de dissociação para ácidos fracos podem ser encontradas no Apêndice 3.

Constantes de Dissociação para Pares Ácido-Base Conjugados

Considere a expressão da constante de dissociação da base para a amônia e a expressão da constante de dissociação para o seu ácido conjugado, o íon amônio:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

A multiplicação de uma expressão da constante de equilíbrio pela outra gera

$$K_aK_b = \frac{\cancel{[NH_3]}[H_3O^+]}{\cancel{[NH_4^+]}} \times \frac{\cancel{[NH_4^+]}[OH^-]}{\cancel{[NH_3]}} = [H_3O^+][OH^-]$$

mas

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

e portanto

$$K_w = K_aK_b \tag{9-13}$$

Essa relação é geral para todos os pares ácido-base conjugados. Inúmeras compilações de dados de constantes de equilíbrio listam apenas as constantes de dissociação ácidas, uma vez que é muito fácil calcular as constantes de dissociação das bases empregando a Equação 9-13. Por exemplo, no Apêndice 3, não encontramos dados para a constante de dissociação da amônia (nem de qualquer outra base). Em vez disso, encontramos constantes de dissociação para o seu ácido conjugado, o íon amônio. Isto é,

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5{,}70 \times 10^{-10}$$

e assim podemos escrever

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{5{,}70 \times 10^{-10}} = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

◀ Para encontrar uma constante de dissociação para uma base a 25 °C, tomamos a constante de dissociação para seu ácido conjugado e dividimos $1{,}00 \times 10^{-14}$ pelo valor de K_a.

DESTAQUE 9-3

Forças Relativas de Pares Ácido-Base Conjugados

A Equação 9-14 confirma a observação contida na Figura 9-2 de que à medida que o ácido de um par ácido-base conjugado se torna mais fraco, sua base conjugada se torna mais forte e vice-versa. Portanto, a base conjugada de um ácido, com uma constante de dissociação de 10^{-2}, tem uma constante de dissociação de 10^{-12}, enquanto um ácido com uma constante de dissociação de 10^{-9} tem uma base conjugada com uma constante de dissociação de 10^{-5}.

EXEMPLO 9-6

Qual o valor de K_b para o equilíbrio

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

O Apêndice 3 lista um valor de K_a de $6{,}2 \times 10^{-10}$ para o HCN. Portanto,

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$$K_b = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{6{,}2 \times 10^{-10}} = 1{,}61 \times 10^{-5}$$

Concentração do Íon Hidróxido em Soluções de Ácidos Fracos

Quando o ácido fraco HA se dissolve em água, dois equilíbrios são estabelecidos e geram íons hidrônio:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Geralmente os íons hidrônio gerados a partir da primeira reação suprimem a dissociação da água em tal extensão que a contribuição do segundo equilíbrio para a geração de íons hidrônio é desprezível. Sob essas condições, um íon H_3O^+ é formado para cada íon A^-, e assim escrevemos

$$[A^-] \approx [H_3O^+] \tag{9-14}$$

Além disso, a soma das concentrações molares do ácido fraco e de sua base conjugada precisa ser igual à concentração analítica do ácido c_{HA} uma vez que a solução não tem outra fonte de íons A^-. Portanto,

$$c_{HA} = [A^-] + [HA] \tag{9-15}$$

A substituição de $[A^-]$ por $[H_3O^+]$ (ver Equação 9-14) na Equação 9-15 fornece

$$c_{HA} = [H_3O^+] + [HA]$$

que pode ser rearranjada para

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] \tag{9-16}$$

Quando $[A^-]$ e [HA] são substituídos por seus termos equivalentes a partir das Equações 9-14 e 9-16, a expressão da constante de equilíbrio torna-se

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [H_3O^+]} \tag{9-17}$$

a qual pode ser rearranjada para

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c_{HA} = 0 \tag{9-18}$$

A solução positiva para essa equação quadrática é

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{HA}}}{2} \tag{9-19}$$

Como uma alternativa ao uso da Equação 9-19, a Equação 9-18 pode ser resolvida pelo método das aproximações sucessivas, como mostrado no Destaque 9-4.

A Equação 9-16 pode ser freqüentemente simplificada considerando-se que a dissociação não diminui significativamente a concentração de HA. Portanto, uma vez que $[H_3O^+] \ll c_{HA}$, $c_{HA} - [H_3O^+] \approx c_{HA}$ e a Equação 9-17 fica reduzida a

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA}} \tag{9-20}$$

e

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HA}} \tag{9-21}$$

A grandeza do erro introduzido pela consideração de que $[H_3O^+] \ll c_{HA}$ aumenta à medida que a concentração molar do ácido torna-se menor e sua constante de dissociação se torna maior. Essa afirmativa é sustentada pelos dados apresentados na Tabela 9-4. Observe que o erro introduzido em decorrência dessa consideração é de cerca de 0,5% quando a razão c_{HA}/K_a é 10^4. O erro aumenta para um valor próximo de 1,6% quando a razão é igual a 10^3, para 5% quando ela for 10^2 e para cerca de 17% quando a razão é 10. A Figura 9-3 ilustra o efeito em forma de gráfico. Observe também que a concentração do íon hidrônio calculada a partir da aproximação torna-se igual ou maior que a concentração molar do ácido quando a razão é menor ou igual a 1, o que claramente representa um resultado sem sentido.

Em geral, é uma boa prática fazer as aproximações e obter um valor estimado de $[H_3O^+]$ que possa ser comparado com c_{HA} a partir da Equação 9-16. Se o valor estimado altera [HA] por uma quantidade menor que o erro permitido para o cálculo, a solução pode ser considerada satisfatória. Caso contrário, a equação quadrática precisa ser resolvida para se obter um valor mais apropriado para $[H_3O^+]$. Alternativamente, o método das aproximações sucessivas (ver Destaque 9-4) pode ser utilizado.

TABELA 9-4

Erro Introduzido pela Aproximação que Considera que a Concentração de H_3O^+ é Pequena quando Comparada com c_{HA} na Equação 9-15

K_a	c_{HA}	$[H_3O^+]$ Empregando a Aproximação	$\frac{c_{HA}}{K_a}$	$[H_3O^+]$ Usando a Equação Mais Exata	Erro Porcentual, %
$1{,}00 \times 10^{-2}$	$1{,}00 \times 10^{-3}$	$3{,}16 \times 10^{-3}$	10^{-1}	$0{,}92 \times 10^{-3}$	244
	$1{,}00 \times 10^{-2}$	$1{,}00 \times 10^{-2}$	10^{0}	$0{,}62 \times 10^{-2}$	61
	$1{,}00 \times 10^{-1}$	$3{,}16 \times 10^{-2}$	10^{1}	$2{,}70 \times 10^{-2}$	17
$1{,}00 \times 10^{-4}$	$1{,}00 \times 10^{-4}$	$1{,}00 \times 10^{-4}$	10^{0}	$0{,}62 \times 10^{-4}$	61
	$1{,}00 \times 10^{-3}$	$3{,}16 \times 10^{-4}$	10^{1}	$2{,}70 \times 10^{-4}$	17
	$1{,}00 \times 10^{-2}$	$1{,}00 \times 10^{-3}$	10^{2}	$0{,}95 \times 10^{-3}$	5,3
	$1{,}00 \times 10^{-1}$	$3{,}16 \times 10^{-3}$	10^{3}	$3{,}11 \times 10^{-3}$	1,6
$1{,}00 \times 10^{-6}$	$1{,}00 \times 10^{-5}$	$3{,}16 \times 10^{-6}$	10^{1}	$2{,}70 \times 10^{-6}$	17
	$1{,}00 \times 10^{-4}$	$1{,}00 \times 10^{-5}$	10^{2}	$0{,}95 \times 10^{-5}$	5,3
	$1{,}00 \times 10^{-3}$	$3{,}16 \times 10^{-5}$	10^{3}	$3{,}11 \times 10^{-5}$	1,6
	$1{,}00 \times 10^{-2}$	$1{,}00 \times 10^{-4}$	10^{4}	$9{,}95 \times 10^{-5}$	0,5
	$1{,}00 \times 10^{-1}$	$3{,}16 \times 10^{-4}$	10^{5}	$3{,}16 \times 10^{-4}$	0,0

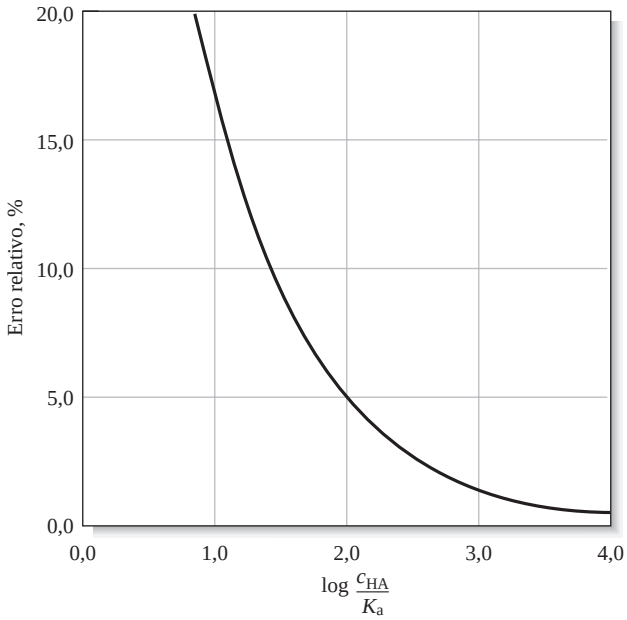


Figura 9-3 Erro relativo resultante da aproximação que considera $[H_3O^+] \ll c_{HA}$ na Equação 9-17.

EXEMPLO 9-7

Calcule a concentração de íon hidrônio presente em uma solução de ácido nitroso 0,120 mol L^{-1}. O equilíbrio principal é

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$$

para o qual (ver Apêndice 2)

$$K_a = 7{,}1 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

A substituição nas Equações 9-14 e 9-16 fornece

$$[NO_2^-] = [H_3O^+]$$

$$[HNO_2] = 0{,}120 - [H_3O^+]$$

Quando essas relações são introduzidas na expressão para K_a, obtemos

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}120 - [H_3O^+]} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$

Se agora considerarmos que $[H_3O^+] \ll 0{,}120$, encontramos

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0{,}120} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0{,}120 \times 7{,}1 \times 10^{-4}} = 9{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Agora examinamos a aproximação que $0{,}120 - 0{,}0092 \approx 0{,}120$ e vemos que o erro é de cerca de 8%. O erro relativo em termos da $[H_3O^+]$ é realmente menor que esse valor, contudo, como podemos ver calculando log (c_{HA}/K_a) = 2,2, o que, a partir da Figura 9-3, sugere um erro de cerca de 4%. Se um valor mais exato for necessário, a solução da equação quadrática fornecerá o valor $8{,}9 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} para a concentração do íon hidrônio.

EXEMPLO 9-8

Calcule a concentração do íon hidrônio em uma solução de cloreto de anilina, $C_6H_5NH_3Cl$, $2{,}0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

Em solução aquosa, a dissociação do sal para formar Cl^- e $C_6H_5NH_3^+$ é completa. O ácido fraco $C_6H_5NH_3^+$ se dissocia de acordo com o que segue:

$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3^+]}$$

Se procurarmos no Apêndice 3, descobriremos que o K_a para o $C_6H_5NH_3^+$ é $2{,}51 \times 10^{-5}$. Prosseguindo como no Exemplo 9-7, temos

$$[H_3O^+] = [C_6H_5NH_2]$$

$$[C_6H_5NH_3^+] = 2{,}0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]$$

Considerando que $[H_3O^+] \ll 2{,}0 \times 10^{-4}$ e substituindo o valor estimado para $[C_6H_5NH_3^+]$ na expressão para a constante de dissociação obtemos (ver Equação 9-20)

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2{,}0 \times 10^{-4}} = 2{,}51 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{5{,}02 \times 10^{-9}} = 7{,}09 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

A comparação de $7{,}09 \times 10^{-5}$ com $2{,}0 \times 10^{-4}$ sugere que um erro significativo pode ser introduzido pela aproximação que considera $[H_3O^+] \ll c_{C_6H_5NH_3^+}$. (A Figura 9-3 indica que esse erro é de cerca de

(continua)

20%.) Portanto, a menos que seja necessário apenas um valor bastante aproximado para $[H_3O^+]$, é preciso utilizar uma expressão mais exata (Equação 9-18)

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2{,}0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]} = 2{,}51 \times 10^{-5}$$

que se rearranja para

$$[H_3O^+]^2 + 2{,}51 \times 10^{-5}\,[H_3O^+] - 5{,}02 \times 10^{-9} = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-2{,}51 \times 10^{-5} + \sqrt{(2{,}54 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 5{,}02 \times 10^{-9}}}{2}$$

$$= 5{,}94 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

A equação quadrática também pode ser resolvida pelo método iterativo mostrado no Destaque 9-4.

DESTAQUE 9-4

O Método das Aproximações Sucessivas

Por conveniência, escreva a equação quadrática do Exemplo 9-8 na forma

$$x^2 + 2{,}51 \times 10^{-5}x - 5{,}02 \times 10^{-9} = 0$$

em que $x = [H_3O^+]$.

Como um primeiro passo, rearranje a equação para a forma

$$x = \sqrt{5{,}02 \times 10^{-9} - 2{,}51 \times 10^{-5}x}$$

Então consideramos que x localizado ao lado direito da equação seja zero e calculamos um primeiro valor, x_1.

$$x_1 = \sqrt{5{,}02 \times 10^{-9} - 2{,}51 \times 10^{-5} \times 0} = 7{,}09 \times 10^{-5}$$

Nesse caso, substituímos esse valor na equação original e obtemos um segundo valor, x_2. Isto é,

$$x_2 = \sqrt{5{,}02 \times 10^{-9} - 2{,}51 \times 10^{-5} \times 7{,}09 \times 10^{-5}} = 5{,}69 \times 10^{-5}$$

A repetição desse cálculo fornece

$$x_3 = \sqrt{5{,}02 \times 10^{-9} - 2{,}51 \times 10^{-5} \times 5{,}69 \times 10^{-5}} = 5{,}99 \times 10^{-5}$$

Continuando da mesma maneira, obtemos

$$x_4 = 5{,}93 \times 10^{-5}$$
$$x_5 = 5{,}94 \times 10^{-5}$$
$$x_6 = 5{,}94 \times 10^{-5}$$

Observe que após três iterações, x_3 é $5{,}99 \times 10^{-5}$, que difere de cerca de 0,8% do valor final $5{,}94 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

O método das aproximações sucessivas é particularmente útil quando equações cúbicas ou com potência superiores precisam ser resolvidas.

Soluções iterativas podem ser prontamente obtidas com o uso de uma planilha de cálculo.

Concentração do Íon Hidróxido em Soluções de Bases Fracas

As técnicas discutidas nas seções anteriores são prontamente adaptadas para o cálculo da concentração do íon hidróxido, ou do íon hidrônio, em soluções de bases fracas.

A amônia aquosa é alcalina em virtude da seguinte reação

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

A espécie predominante nesse equilíbrio, de acordo com o que já foi demonstrado, é a NH_3. Apesar disso, as soluções de amônia ainda são chamadas, ocasionalmente, hidróxido de amônio, porque há algum tempo os químicos acreditavam que o NH_4OH era a espécie não dissociada que formava a base, em vez de NH_3. A aplicação da lei das massas ao equilíbrio descrito anteriormente fornece

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

EXEMPLO 9-9

Calcule a concentração de íons hidróxido presentes em uma solução de NH_3 0,0750 mol L^{-1}. O equilíbrio predominante é

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

como mostrado na página 230.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{5{,}70 \times 10^{-10}} = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

A equação química revela que

$$[NH_4^+] = [OH^-]$$

Ambos o NH_4^+ e a NH_3 são provenientes da solução de concentração 0,0750 mol L^{-1}. Portanto,

$$[NH_4^+] + [NH_3] = c_{NH_3} = 0{,}0750 \text{ mol } L^{-1}$$

Se substituirmos $[NH_4^+]$ por $[OH^-]$ na segunda equação e a rearranjarmos, temos que

$$[NH_3] = 0{,}0750 - [OH^-]$$

A substituição dessas quantidades na expressão da constante de dissociação fornece

$$\frac{[OH^-]^2}{7{,}50 \times 10^{-2} - [OH^-]} = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

a qual é análoga à Equação 9-16 para ácidos fracos. Uma vez que $[OH^-] \ll 7{,}50 \times 10^{-2}$, essa equação pode ser simplificada para

$$[OH^-]^2 \approx 7{,}50 \times 10^{-2} \times 1{,}75 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = 1{,}15 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$

Comparando o valor calculado para $[OH^-]$ com $7{,}50 \times 10^{-2}$, vemos que o erro no valor de $[OH^-]$ é menor que 2%. Se necessário, um valor mais exato para $[OH^-]$ pode ser obtido por meio da resolução da equação quadrática.

EXEMPLO 9-10

Calcule a concentração de íons hidróxido presentes em uma solução de hipoclorito de sódio 0,0100 mol L^{-1}.

O equilíbrio entre OCl^- e a água é

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

para a qual

$$K_b = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCl^-]}$$

O Apêndice 3 mostra que a constante de dissociação ácida para o HOCl é $3{,}0 \times 10^{-8}$. Portanto, rearranjamos a Equação 9-13 e escrevemos

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{3{,}0 \times 10^{-8}} = 3{,}33 \times 10^{-7}$$

Procedendo como no Exemplo 9-9, temos

$$[OH^-] = [HOCl]$$

$$[OCl^-] + [HOCl] = 0{,}0100$$

$$[OCl^-] = 0{,}0100 - [OH^-] \approx 0{,}0100$$

Nesse caso consideramos que $[OH^-] \ll 0{,}0100$. A substituição dos valores na expressão da constante de equilíbrio fornece

$$\frac{[OH^-]^2}{0{,}0100} = 3{,}33 \times 10^{-7}$$

$$[OH^-] = 5{,}8 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

Observe que o erro resultante da aproximação é pequeno.

9C SOLUÇÕES TAMPÃO

Um **tampão** é uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada ou uma base fraca e seu ácido conjugado, que resiste a variações no pH.

Por definição, uma *solução tampão* resiste a variações no pH decorrentes da diluição ou da adição de ácidos ou bases. Geralmente as soluções tampão são preparadas a partir de um par ácido-base conjugado como ácido acético/acetato de sódio ou cloreto de amônio/amônia. Os químicos empregam as soluções tampão para manter o pH de soluções sob níveis predeterminados relativamente constantes.

► Tampões são empregados em inúmeras situações envolvendo a química, quando é desejável manter o pH de uma solução em um valor predeterminado e relativamente constante.

9C-1 Cálculos do pH de Soluções Tampão

Uma solução contendo um ácido fraco, HA, e sua base conjugada, A^-, pode ser ácida, neutra ou básica, dependendo da posição dos dois equilíbrios envolvidos:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \tag{9-22}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \qquad K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a} \tag{9-23}$$

Se o primeiro equilíbrio está mais deslocado para a direita que o segundo, a solução é ácida. Se o segundo equilíbrio é mais favorecido, a solução é alcalina. Essas duas expressões das constantes de equilíbrio mostram que as concentrações relativas dos íons hidrônio e hidróxido dependem não apenas das grandezas de K_a e K_b, como também da razão entre a concentração do ácido e de sua base conjugada.

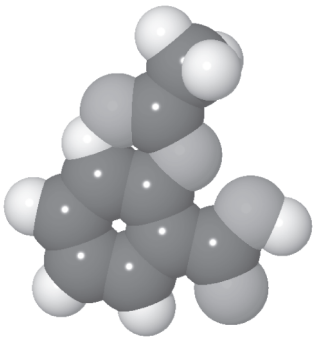
Para encontrar o pH de uma solução contendo tanto um ácido, HA, quanto sua base conjugada, NaA, precisamos expressar as concentrações de HA e NaA, no equilíbrio, em termos de suas concentrações analíticas, c_{HA} e c_{NaA}. Um exame dos dois equilíbrios revela que a primeira reação decresce a concentração de HA por uma quantidade igual a $[H_3O^+]$, enquanto a segunda aumenta a concentração de HA por uma quantidade igual a $[OH^-]$. Assim, a concentração de espécie do HA está relacionada à sua concentração analítica pela equação

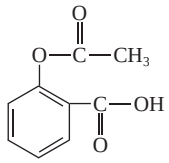
$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-] \tag{9-24}$$

De maneira similar, o primeiro equilíbrio vai aumentar a concentração de A^- por uma quantidade igual a $[H_3O^+]$ e o segundo vai diminuir sua concentração pela quantidade $[OH^-]$. Assim, a concentração no equilíbrio é dada por uma segunda equação similar à Equação 9-24.

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \tag{9-25}$$

◀ A aspirina tamponada contém um tampão para prevenir a irritação estomacal devido à acidez do grupo ácido carboxílico presente na aspirina.





Modelo molecular e estrutura da aspirina. Acredita-se que a ação analgésica ocorre porque a aspirina interfere na síntese de prostaglandinas, que são hormônios envolvidos na transmissão dos sinais da dor.

Por causa da relação inversa entre $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$, *sempre* é possível eliminar um ou outro das Equações 9-24 e 9-25. Mais do que isto, a *diferença* de concentração entre essas duas espécies é geralmente tão pequena em relação às concentrações molares do ácido e da base conjugada que as Equações 9-24 e 9-25 podem ser simplificadas para

$$[HA] \approx c_{HA} \tag{9-26}$$

$$[A^-] \approx c_{NaA} \tag{9-27}$$

A substituição das Equações 9-26 e 9-27 na expressão da constante de dissociação e seu rearranjo gera

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}} \tag{9-28}$$

Algumas vezes a suposição que leva às Equações 9-26 e 9-27 não funciona para ácidos ou bases que têm constantes de dissociação maiores que 10^{-3} ou quando a concentração molar tanto do ácido quanto de sua base conjugada (ou ambas) é muito pequena. Sob essas circunstâncias, tanto $[OH^-]$ quanto $[H_3O^+]$ precisam ser mantidos nas Equações 9-24 e 9-25, dependendo se a solução for ácida ou básica. Em qualquer desses casos as Equações 9-26 e 9-27 sempre devem ser utilizadas inicialmente. Os valores aproximados para $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ podem então ser empregados para testar as hipóteses.

Dentro dos limites impostos pelas hipóteses feitas em seu desenvolvimento, a Equação 9-28 afirma que a concentração de íons hidrônio em uma solução contendo um ácido fraco e sua base conjugada é dependente apenas da *razão* entre as concentrações molares dos dois solutos. Além disso, essa razão é *independente da diluição* uma vez que a concentração de cada componente varia proporcionalmente quando o volume se altera.

DESTAQUE 9-5

A Equação de Henderson-Hasselbalch

A equação de Henderson-Hasselbalch, que é empregada para calcular o pH de soluções tampão, é freqüentemente encontrada na literatura biológica e em textos de bioquímica. Ela é obtida representando-se cada termo presente na Equação 9-28 na forma de seu logaritmo negativo e invertendo a razão das concentrações para manter todos os sinais positivos:

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}}$$

Portanto,

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}} \qquad (9\text{-}29)$$

Se as considerações que levam à Equação 9-27 não são válidas, os valores de [HA] e [A^-] são dados pelas Equações 9-23 e 9-24, respectivamente. Se tomarmos os logaritmos negativos dessas expressões, derivamos equações estendidas de Henderson-Hasselbalch.

EXEMPLO 9-11

Qual o pH de uma solução que é 0,400 mol L^{-1} em ácido fórmico e 1,00 mol L^{-1} em formiato de sódio?

O pH dessa solução será afetado pelo K_w do ácido fórmico e pelo K_b do íon formiato.

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \qquad K_a = 1{,}80 \times 10^{-4}$$

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = 5{,}56 \times 10^{-11}$$

Dado que K_a para o ácido fórmico são várias ordens de grandeza maior que K_b para o formiato, a solução será ácida e K_a vai determinar a concentração de H_3O^+. Assim, podemos escrever

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1{,}80 \times 10^{-4}$$

$$[HCOO^-] \approx c_{HCOO^-} = 1{,}00 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[HCOOH] \approx c_{HCOOH} = 0{,}400 \text{ mol } L^{-1}$$

A substituição na Equação 9-28 fornece, após o rearranjo,

$$[H_3O^+] = 1{,}80 \times 10^{-4} \times \frac{0{,}400}{1{,}00} = 7{,}20 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

Observe que as suposições de que $[H_3O^+] \ll c_{HCOOH}$ e que $[H_3O^+] \ll c_{HCOO^-}$ são válidas. Assim,

$$pH = -\log (7{,}20 \times 10^{-5}) = 4{,}14$$

Como mostrado no Exemplo 9-12, as Equações 9-24 e 9-25 também se aplicam a sistemas tampão que consistem em uma base fraca e seu ácido conjugado. Além disso, na maioria dos casos é possível simplificar essas equações para que a Equação 9-28 possa ser utilizada.

EXEMPLO 9-12

Calcule o pH de uma solução 0,200 mol L^{-1} em NH_3 e 0,300 mol L^{-1} em NH_4Cl. Do Apêndice 3 obtemos que a constante de dissociação ácida K_a para NH_4^+ é $5{,}70 \times 10^{-10}$.

Os equilíbrios que precisamos considerar são

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = 5{,}70 \times 10^{-10}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{5{,}70 \times 10^{-10}} = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

Utilizando as considerações que levaram às Equações 9-24 e 9-25, obtemos

$$[NH_4^+] = c_{NH_4Cl} + [OH^-] - [H_3O^+] \approx c_{NH_4Cl} + [OH^-]$$

$$[NH_3] = c_{NH_3} + [H_3O^+] - [OH^-] \approx c_{NH_3} - [OH^-]$$

Como K_b é várias ordens de grandeza maior que K_a, podemos considerar que a solução seja alcalina e que $[OH^-]$ seja muito maior que $[H_3O^+]$. Portanto, desprezamos a concentração de H_3O^+ nessas aproximações.

Também consideramos que $[OH^-]$ seja muito menor que c_{NH_4Cl} e c_{NH_3} de forma que

$$[NH_4^+] \approx c_{NH_4Cl} = 0{,}300 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[NH_3] \approx c_{NH_3} = 0{,}200 \text{ mol } L^{-1}$$

Substituindo NH_4^+ na equação da constante de dissociação, obtemos uma relação similar à da Equação 9-28. Isto é,

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \times [NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{5{,}70 \times 10^{-10} \times c_{NH_4Cl}}{c_{NH_3}}$$

$$= \frac{5{,}70 \times 10^{-10} \times 0{,}300}{0{,}200} = 8{,}55 \times 10^{-10} \text{ mol } L^{-1}$$

Para verificar a validade das aproximações, calculamos $[OH^-]$. Assim,

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{8{,}55 \times 10^{-10}} = 1{,}17 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

o que certamente é muito menor que c_{NH_4Cl} ou c_{NH_3}. Dessa forma, podemos escrever

$$pH = -\log (8{,}55 \times 10^{-10}) = 9{,}07$$

9C-2 Propriedades das Soluções Tampão

Nesta seção ilustramos a resistência de tampões a variações de pH produzidas pela diluição ou adição de ácidos ou bases fortes.

O Efeito da Diluição

O pH de uma solução tampão permanece essencialmente independente da diluição até que as concentrações das espécies que ela contém sejam diminuídas a um ponto no qual as aproximações utilizadas para desenvolver as Equações 9-26 e 9-27 tornem-se inválidas. A Figura 9-4 evidencia o contraste dos compor-

tamentos de soluções tamponadas e não tamponadas em função da diluição. Para cada uma delas, a concentração inicial do soluto é 1,00 mol L^{-1}. A resistência da solução tampão a variações no pH durante a diluição é clara.

O Efeito da Adição de Ácidos e Bases

O Exemplo 9-13 ilustra uma segunda propriedade das soluções tampão, sua resistência a variações no pH após a adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes.

EXEMPLO 9-13

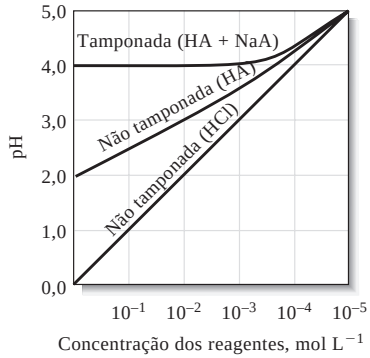


Figura 9-4 O efeito da diluição sobre o pH de soluções tamponadas e não tamponadas. A constante de dissociação para HA é $1,00 \times 10^{-4}$. A concentração inicial dos solutos é 1,00 mol L^{-1}.

► Tampões não mantêm o pH a um valor absolutamente constante, mas as variações no pH são relativamente pequenas quando quantidades pequenas de ácidos ou bases são adicionadas a eles.

Calcule a variação no pH que ocorre quando uma porção de 100 mL de (a) NaOH 0,0500 mol L^{-1} e (b) HCl 0,0500 mol L^{-1} é adicionada a 400 mL da solução tampão que foi descrita no Exemplo 9-12.

(a) A adição de NaOH converte parte do NH_4^+ do tampão em NH_3:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Então, as concentrações analíticas de NH_3 e NH_4Cl tornam-se

$$c_{NH_3} = \frac{400 \times 0,200 + 100 \times 0,0500}{500} = \frac{85,0}{500} = 0,170 \text{ mol } L^{-1}$$

$$c_{NH_4Cl} = \frac{400 \times 0,300 - 100 \times 0,0500}{500} = \frac{115}{500} = 0,230 \text{ mol } L^{-1}$$

Quando são inseridos na expressão da constante de dissociação do NH_4^+, esses valores geram

$$[H_3O^+] = 5,70 \times 10^{-10} \times \frac{0,230}{0,170} = 7,71 \times 10^{-10} \text{ mol } L^{-1}$$

$$pH = -\log 7,71 \times 10^{-10} = 9,11$$

e a variação no pH é

$$\Delta pH = 9,11 - 9,07 = 0,04$$

(b) A adição de HCl converte parte de NH_3 em NH_4^+; assim,

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

$$c_{NH_3} = \frac{400 \times 0,200 - 100 \times 0,0500}{500} = \frac{75}{500} = 0,150 \text{ mol } L^{-1}$$

$$c_{NH_4^+} = \frac{400 \times 0,300 + 100 \times 0,0500}{500} = \frac{125}{500} = 0,250 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 5,70 \times 10^{-10} \times \frac{0,250}{0,150} = 9,50 \times 10^{-10}$$

$$pH = -\log 9,50 \times 10^{-10} = 9,02$$

$$\Delta pH = 9,02 - 9,07 = -0,05$$

É interessante comparar o comportamento de uma solução não tamponada com um pH igual a 9,07 com aquele do tampão citado no Exemplo 9-13. Pode ser prontamente demonstrado que a adição de pequena quantidade de base à solução não tamponada aumentaria o pH para 12,00 – uma variação de pH de 2,93 unidades. A adição de ácido diminuiria o pH por aproximadamente sete unidades.

A Composição de Soluções Tampão em Função do pH; Coeficientes Alfa

A composição de soluções tampão pode ser visualizada graficando-se as concentrações relativas no equilíbrio dos dois componentes de um par ácido-base conjugado como função do pH da solução. Essas concentrações relativas são chamadas de *coeficientes alfa*. Por exemplo, se considerarmos c_T a soma das concentrações analíticas de ácido acético e acetato de sódio em uma solução tampão típica, podemos escrever

$$c_T = c_{HOAc} + c_{NaOAc} \tag{9-30}$$

Então definimos α_0, a fração da concentração total do ácido que permanece não dissociada, como

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} \tag{9-31}$$

e α_1, a fração dissociada, como

$$\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} \tag{9-32}$$

Os coeficientes alfa são razões adimensionais cujas somas devem ser iguais à unidade. Isto é,

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

Os coeficientes alfa dependem *apenas* de $[H_3O^+]$ e K_a e são independentes de c_T. Para obter as expressões para α_0, rearranjamos a expressão da constante de dissociação para

◀ Coeficientes alfa não dependem de c_T.

$$[OAc^-] = \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]}$$

A concentração total de ácido acético, c_T, se encontra na forma de HOAc ou OAc^-. Assim,

$$c_T = [HOAc] + [OAc^-] \tag{9-33}$$

Substituindo na Equação 9-33 temos

$$c_T = [HOAc] + \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]} = [HOAc]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{[H_3O^+]}\right)$$

Após o rearranjo, obtemos

$$\frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

Mas, por definição, $[HOAc]/c_T = \alpha_0$ (ver Equação 9-31), ou

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9-34}$$

A fim de obter uma expressão para α_1, rearranjamos a expressão da constante de dissociação para

$$[HOAc] = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{K_a}$$

e substituímos na Equação 9-343

$$c_T = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{K_a} + [OAc^-] = [OAc^-]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a}\right)$$

O rearranjo dessa equação fornece α_1, como definido pela Equação 9-32

$$\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9-35}$$

Note que o denominador é o mesmo nas Equações 9-34 e 9-35.

A Figura 9-5 ilustra como α_0 e α_1 variam em função do pH. Os dados para esses gráficos foram calculados a partir das Equações 9-34 e 9-35.

Observe que as duas curvas cruzam no ponto onde $pH = pK_{HOAc} = 4{,}74$. Nesse ponto, as concentrações do ácido acético e do íon acetato são iguais e ambas as frações da concentração analítica total do ácido são iguais a meio.

Capacidade Tamponante

A Figura 9-4 e o Exemplo 9-13 demonstram que uma solução contendo um par ácido-base conjugado possui uma resistência marcante a variações do pH. A habilidade de um tampão de prevenir uma variação significativa do pH está diretamente relacionada à concentração das espécies tamponantes, assim como da razão entre as suas concentrações. Por exemplo, o pH de uma porção contendo 400 mL de um tampão formado pela diluição da solução descrita no Exemplo 9-13 por um fator de dez vezes variaria de cerca de 0,4 a 0,5 unidades quando tratada com 100 mL de hidróxido de sódio 0,0500 mol L^{-1} ou ácido clorídrico 0,0500 mol L^{-1}. Mostramos no Exemplo 9-13 que a variação é de apenas 0,04 a 0,05 unidades para o tampão mais concentrado.

A **capacidade tamponante** de um tampão é o número de mols do ácido forte, ou da base forte, que 1 L do tampão pode absorver sem variar o pH de mais de 1 unidade.

A **capacidade tamponante**, β, de uma solução é definida como o número de mols de um ácido forte, ou de uma base forte, que provoca uma variação de 1,00 unidade no pH em 1,00 L de um tampão. Matematicamente, a capacidade tamponante é dada por

$$\beta = \frac{dc_b}{d\text{pH}} = -\frac{dc_a}{d\text{pH}}$$

em que dc_b é o número de mols por litro da base forte e dc_a é o número de mols por litro do ácido forte adicionado ao tampão. Dado que a adição do ácido forte a um tampão provoca uma diminuição no pH, $dc_a/d\text{pH}$ é negativo e a *capacidade tamponante é sempre positiva*.

A capacidade de um tampão não depende apenas da concentração total dos dois componentes do tampão, mas também da razão entre suas concentrações. A capacidade tamponante diminui rapidamente à medida que a razão entre as concentrações do ácido e da base conjugada se torna maior ou menor que a unidade (Figura 9-6). Por essa razão, o pK_a do ácido escolhido para uma dada aplicação deve estar entre ± 1 unidade do pH desejado para que o tampão tenha uma capacidade razoável.

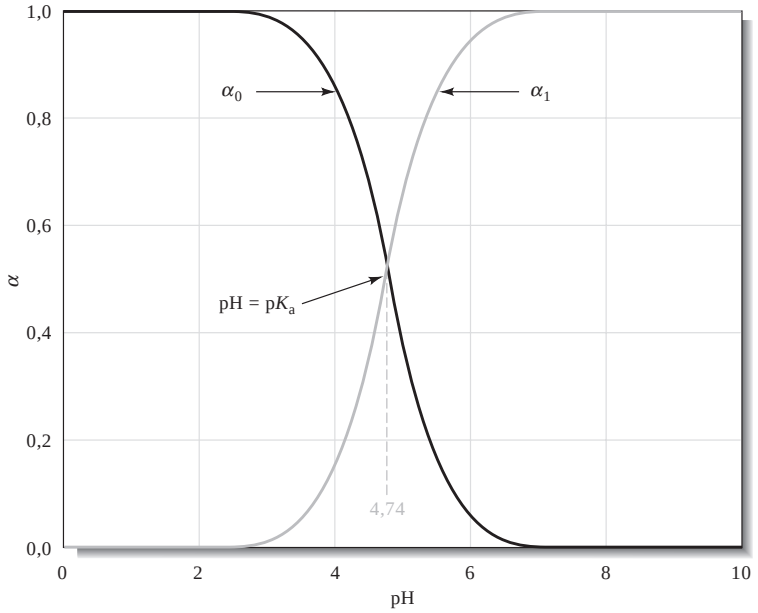


Figura 9-5 Variação de α com o pH. Observe que a maior parte da transição entre α_0 e α_1 ocorre entre ± 1 unidade de pH do ponto de interseção das duas curvas. O ponto de interseção onde $\alpha_0 = \alpha_1 = 0{,}5$ ocorre quando o pH = $pK_{HOAc} = 4{,}74$.

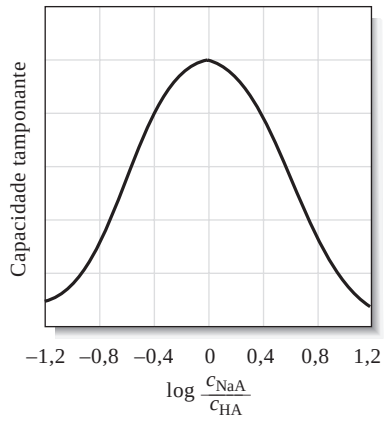


Figura 9-6 Capacidade tamponante em função do logaritmo da razão c_{NaA}/c_{HA}. A capacidade tamponante máxima ocorre quando as concentrações do ácido e da base conjugada são iguais; isto é, quando $\alpha_0 = \alpha_1 = 0{,}5$.

Preparação de Tampões

A princípio, uma solução tampão de qualquer pH desejado pode ser preparada pela combinação de quantidades calculadas de um par ácido-base conjugado adequado. Na prática, porém, os valores de pH de tampões preparados a partir de receitas geradas teoricamente diferem dos valores previstos por conta das incertezas nos valores numéricos de muitas constantes de dissociação e das simplificações utilizadas nos cálculos. Em virtude dessas incertezas, preparamos tampões gerando uma solução cujo pH seja aproximadamente aquele desejado (ver Exemplo 9-14) e então o ajustamos pela adição de um ácido forte ou base forte até que o pH requerido seja indicado por um pH-metro. Alternativamente, as receitas para a preparação de soluções tampão de pH conhecido geradas empiricamente estão disponíveis em *manuais de laboratório* e publicações de referência.[2]

Os tampões são de suma importância em estudos biológicos e bioquímicos nos quais uma concentração baixa mas constante de íons hidrônio (10^{-6} a 10^{-10} mol L^{-1}) precisa ser mantida durante a realização dos experimentos. Os fornecedores de produtos químicos e biológicos oferecem grande variedade desses tampões.

EXEMPLO 9-14

Descreva como você poderia preparar aproximadamente 500,0 mL de uma solução tampão com pH 4,5 a partir de ácido acético (HOAc) e acetato de sódio (NaOAc) 1,0 mol L^{-1}.

É razoável considerar que ocorre uma variação desprezível de volume se adicionarmos acetato de sódio sólido à solução de ácido acético. Então podemos calcular a massa de NaOAc a ser adicionada a 500,0 mL de HOAc 1,0 mol L^{-1}. A concentração de H_3O^+ deve ser

(continua)

[2] Ver, por exemplo, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*. Nova York: McGraw-Hill, 1995, p. 14.

$$[H_3O^+] = 10^{-4.5} = 3{,}16 \times 10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{1{,}75 \times 10^{-5}}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}75 \times 10^{-5}}{3{,}16 \times 10^{-5}} = 0{,}5534$$

A concentração de acetato deve ser

$$[OAc^-] = 0{,}5534 \times 1{,}0\ \text{mol L}^{-1} = 0{,}5534\ \text{mol L}^{-1}$$

Então, massa de NaOAc necessária é

$$\text{massa de NaOAc} = \frac{0{,}5534\ \cancel{\text{mol NaOAc}}}{\cancel{\text{L}}} \times 0{,}500\ \cancel{\text{L}} \times \frac{82{,}034\ \text{g NaOAc}}{\cancel{\text{mol NaOAc}}} = 22{,}7\ \text{g de NaOAc}$$

Após dissolver essa quantidade de NaOAc na solução de ácido acético, devemos verificar o pH com um pHmetro e, se necessário, ajustar ligeiramente o pH pela adição de uma pequena quantidade de ácido ou base.

DESTAQUE 9-6

Chuva Ácida e a Capacidade Tamponante de Lagos

A chuva ácida tem sido objeto de considerável controvérsia ao longo das últimas duas décadas. A chuva ácida é formada quando óxidos gasosos de nitrogênio e enxofre se dissolvem em gotas de água presentes no ar. Esses gases são formados a altas temperaturas em usinas termelétricas de geração de energia, automóveis e outras fontes de combustão. Os produtos da combustão passam para a atmosfera na qual reagem com a água para formar o ácido nítrico e o ácido sulfúrico como mostrado pelas equações

$$4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3(aq)$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

Finalmente, as gotas combinam-se com outras para formar a chuva ácida. Os efeitos profundos da chuva ácida têm sido largamente divulgados. As construções e os monumentos feitos de rochas literalmente se dissolvem à medida que a chuva ácida lava suas superfícies. As florestas têm sido lentamente devastadas em algumas localidades. Para ilustrar os efeitos sobre a vida aquática, considere as variações no pH que têm ocorrido na área dos lagos das Montanhas Adirondack, em Nova York, expostas no gráfico de barras da Figura 9D-1.

Os gráficos mostram a distribuição do pH nesses lagos, que foram primeiramente estudados nos anos 1930 e novamente em 1975.[3] A variação no pH dos lagos ao longo de 40 anos é drástica. O pH médio dos lagos mudou de 6,4 para cerca de 5,1, o que representa uma variação de 20 vezes na concentração de íons hidrônio. Essas variações do pH têm um profundo efeito sobre a vida aquática, como apontado por um estudo sobre a população de peixes de lagos da mesma área.[4] No gráfico da Figura 9D-2, o número de lagos está representado em forma de gráfico em função do pH. As barras mais escuras representam os lagos contendo peixes, aqueles que não contêm peixes têm coloração mais fraca. Existe uma correlação clara entre as variações no pH dos lagos e a diminuição na população de peixes.

[3] R. F. Wright e E. T. Gjessing, *Ambio*, 1976, n. 5, p. 219.
[4] C. L. Schofield, *Ambio*, 1976, n. 5, p. 228.

Muitos aspectos contribuem para com as variações no pH de águas subterrâneas e de lagos em uma dada área geográfica. Esses aspectos incluem os padrões de vento e clima prevalecentes, tipos de solos, fontes de água, natureza do terreno, características das plantas, atividades humanas e características geológicas. A suscetibilidade de águas naturais à acidificação é fortemente determinada pela sua capacidade tamponante e o principal tampão de águas naturais é uma mistura contendo o íon bicarbonato e o ácido carbônico. Lembre-se de que a capacidade tamponante de uma solução é

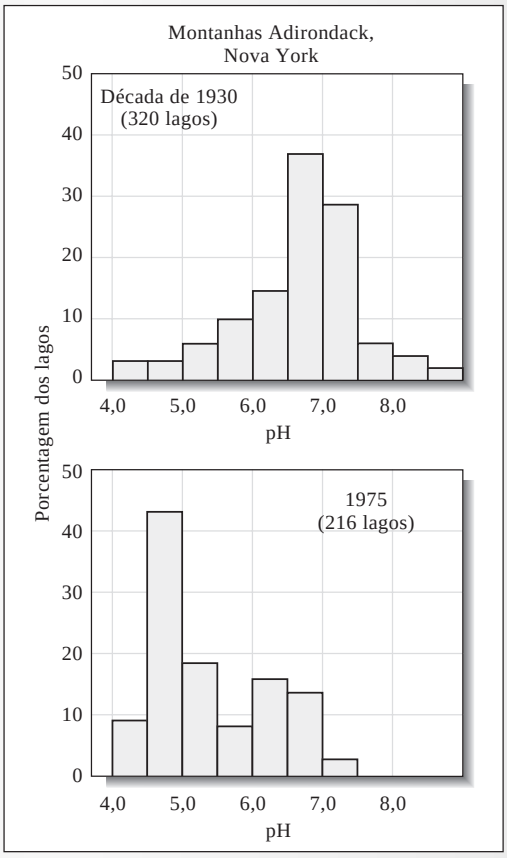


Figura 9D-1 Variações no pH de lagos entre 1930 e 1975.

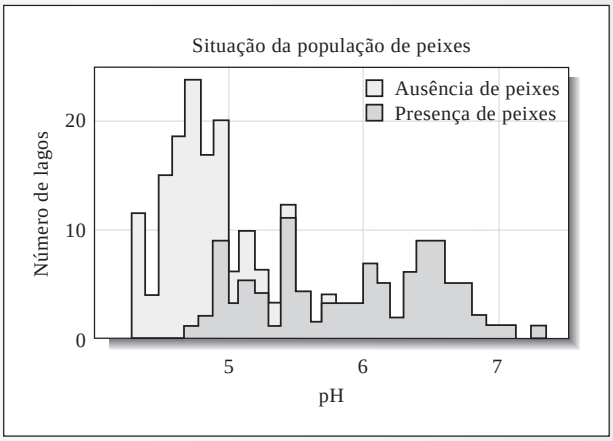


Figura 9D-2 Efeito do pH dos lagos sobre suas populações de peixes.

(continua)

proporcional à concentração do agente tamponante. Assim, quanto maior a concentração de bicarbonato dissolvido, maior é a capacidade da água de neutralizar ácidos presentes na chuva ácida. A fonte mais importante de íons bicarbonato em águas naturais é o calcário, ou carbonato de cálcio, que reage com o íon hidrônio como mostrado na seguinte equação:

$$CaCO_3(s) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + Ca^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

As áreas ricas em calcário têm lagos com concentrações relativamente elevadas de bicarbonato dissolvido e, portanto, baixa suscetibilidade à acidificação. Granito, arenito, argila e outras rochas que não contêm ou contêm pouco carbonato de cálcio estão associadas a lagos que possuem alta suscetibilidade à acidificação.

O mapa dos Estados Unidos apresentado na Figura 9D-3 ilustra de modo claro a correlação entre a ausência de rochas calcárias e a acidificação de águas subterrâneas.[5] As áreas contendo pouco calcário estão sombreadas; as áreas ricas em calcário são brancas. As linhas de contorno de pHs iguais para águas subterrâneas durante o período de 1978-1979 estão superpostas no mapa. A área das Montanhas Adirondack, localizadas no nordeste do estado de Nova York, contém pouco calcário e exibe pHs na faixa de 4,2 a 4,4. A baixa capacidade tamponante dos lagos dessa região, combinada com o baixo pH da precipitação, parece ter provocado o declínio na população de peixes. Correlações similares entre a chuva ácida, capacidade tamponante dos lagos e o declínio na vida selvagem ocorrem por todo o mundo industrializado.

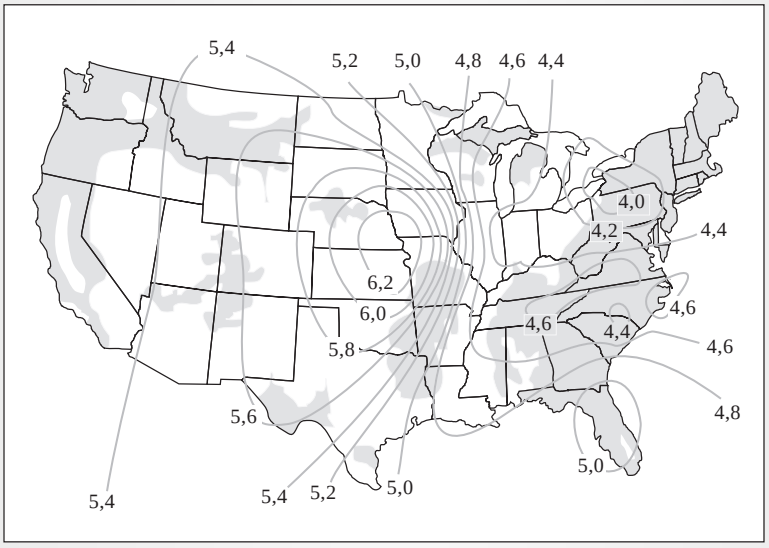


Figura 9D-3 Efeito da presença de calcário sobre o pH de lagos localizados nos Estados Unidos. As áreas sombreadas contêm pouco calcário.

Embora as fontes naturais como vulcões produzam o trióxido de enxofre e os relâmpagos gerem o dióxido de nitrogênio, grandes quantidades desses compostos são produzidas a partir da queima de carvão contendo altos teores de enxofre e de emissões automotivas. Para minimizar as emissões desses poluentes, alguns estados têm promulgado leis impondo padrões restritivos aos automóveis vendidos e utilizados em seus limites territoriais. Alguns estados norte-americanos têm exigido a

[5] J. Root et al., citado em *The Effects of Air Pollution and Acid Rain on Fish, Wildlife, and Their Habitats – Introduction*. U.S. Fish and Wildlife Service, Biological Services Program, Eastern Energy and Land Use Team, M. A. Peterson, Ed., p. 63. Publicação do Governo dos Estados Unidos FWS/OBS-80/40.3.

instalação de sistemas de abate para remover os óxidos de enxofre das emissões de usinas termelétricas movidas a carvão. Para minimizar os efeitos da chuva ácida sobre os lagos, o calcário em pó tem sido aplicado em suas águas para aumentar sua capacidade tamponante. As soluções para esses problemas requerem investimentos que envolvem tempo, recursos financeiros e energia. Algumas vezes tomamos decisões onerosas, em termos econômicos, para preservar a qualidade do meio ambiente e para reverter tendências que têm sido observadas por muitas décadas.

As emendas do Código do Ar norte-americano (Clean Air Act), de 1990, forneceram uma nova maneira de regulamentar o dióxido de enxofre. O Congresso estabeleceu limites de emissão específicos para as usinas termelétricas, como mostrado na Figura 9D-4, mas não foram propostos os métodos específicos para se atingir esses padrões. O Congresso norte-americano estabeleceu um sistema de bônus pelo qual as usinas de geração de energia compram, vendem e negociam direitos para poluir. Embora uma análise científica e econômica detalhada dos efeitos dessas medidas políticas ainda esteja sendo realizada, está claro a partir dos resultados obtidos até o presente momento que as emendas do Clean Air Act têm provocado um profundo efeito positivo nas causas e efeitos da chuva ácida.[6]

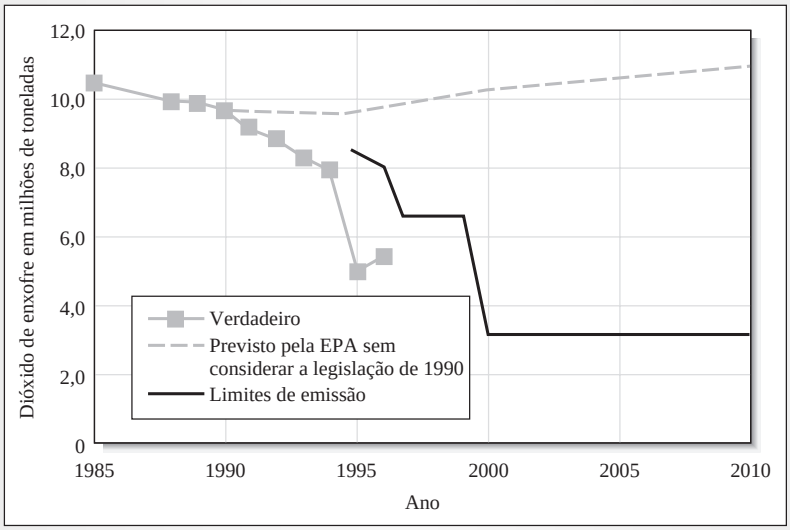


Figura 9D-4 As emissões de dióxido de enxofre de usinas selecionadas dos Estados Unidos têm diminuído para níveis abaixo daqueles requeridos pela legislação. (Reimpresso com a permissão de R. A. Kerr, *Science*, 1998, n. 282, p. 1024. Copyright 1998 da American Association of the Advancement of Science. Fonte: A. E. Smith et al., 1998, e D. Burtaw, 1998.)

A Figura 9D-4 mostra que as emissões de dióxido de enxofre têm diminuído drasticamente desde 1990 e que estão bem abaixo dos níveis recomendados pela EPA (Agência de Proteção Ambiental norte-americana) e dentro dos limites estabelecidos pelo Congresso dos Estados Unidos. Os efeitos dessas medidas sobre a chuva ácida são apresentados no mapa da Figura 9D-5, que mostra mudanças porcentuais na acidez de várias regiões do leste dos Estados Unidos de 1983 até 1994. Os avanços significativos na questão da chuva ácida indicados no mapa têm sido atribuídos à flexibilidade dos estatutos normativos impostos em 1990. Outro resultado surpreendente dos estatutos é que

(continua)

[6] R. A. Kerr, *Science*, 1998, n. 282, p. 1024.

aparentemente sua implementação tem sido muito menos onerosa financeiramente do que originalmente foi previsto. As estimativas iniciais dos custos necessários para alcançar os padrões de emissão eram de U$ 10 bilhões por ano, mas as pesquisas recentes indicam que os custos reais podem ser da ordem de U$ 1 bilhão ao ano.[7]

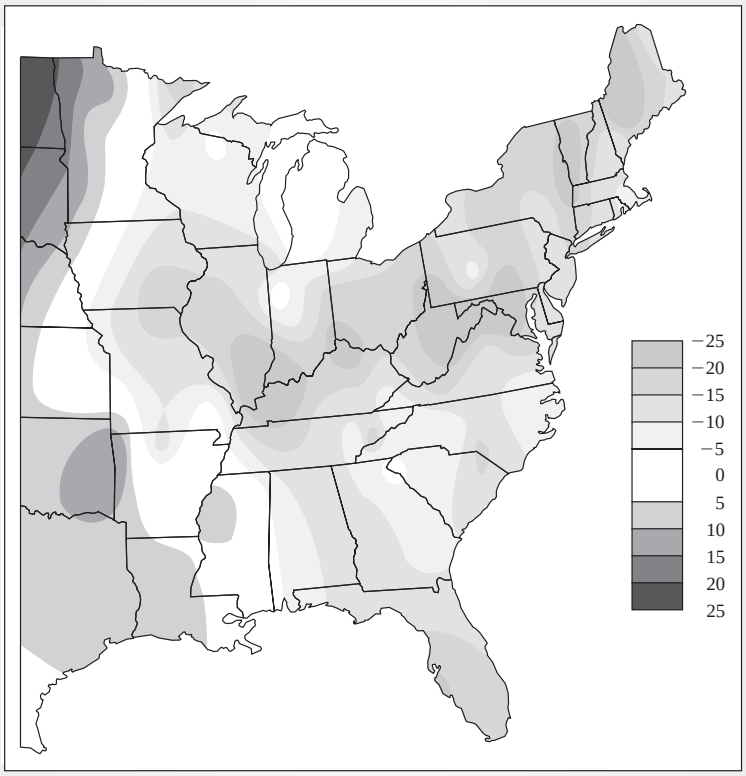


Figura 9D-5 A precipitação sobre a maior parte do leste dos Estados Unidos tem se tornado menos ácida, como mostrado pela variação porcentual de 1983 a 1994. (Reimpresso com a permissão de R. A. Kerr, *Science*, 1998, n. 282, p. 1024. Copyright 1998 da American Association of the Advancement of Science. Fonte: James A. Lynch/Penn State University.)

EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para conectar-se a *http://www.thomsonlearning.com.br.* Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção com o *Chapter 9* e clique no *link* para o *site* da (Agência de Proteção Ambienal Sueca) Swedish Environmental Protection Agency. Clique no *link* para os *Pollutants* (Poluentes), localizado à esquerda da página, e então siga para o *link* que trata de *Acidification and Liming* (acidificação e calagem). Leia o artigo contido nessa página e responda às seguintes questões. De acordo com o artigo, de onde vem a maior parte da poluição na Suécia? O artigo descreve uma carga crítica para a acidez.

[7] C. C. Park, *Acid Rain*. Nova York: Methuen, 1987.

Qual o significado deste termo? Grosseiramente, qual a alteração no pH dos solos suecos ao longo das últimas décadas? Por que a Suécia ocidental tem sido afetada mais que o norte da Suécia? Caracterize o efeito da calagem sobre a acidificação dos lagos da Suécia.

Para uma visão não usual sobre a chuva ácida, navegue pelo *site* da *Scientific American* e realize uma pesquisa usando as palavras "*acid rain*" (chuva ácida). Uma das dicas deve ser um artigo sobre os efeitos da chuva ácida após o impacto de um cometa com a Terra. Como os efeitos de um impacto desse tipo seriam comparados com a poluição que temos observado ao longo das últimas décadas?

QUESTÕES E PROBLEMAS

9-1. Descreva ou defina brevemente e dê um exemplo de:
*(a) um eletrólito fraco.
(b) um ácido de Brønsted-Lowry.
*(c) o ácido conjugado de uma base de Brønsted-Lowry.
(d) neutralização, em termos do conceito de Brønsted-Lowry.
*(e) um solvente anfiprótico.
(f) um zwitterion.
*(g) autoprotólise.
(h) um ácido forte.
*(i) o princípio Le Châtelier.
(j) o efeito do íon comum.

9-2. Descreva ou defina brevemente e dê um exemplo de
*(a) um soluto anfiprótico.
(b) um solvente diferenciador.
*(c) um solvente nivelador.
(d) um efeito da ação das massas.

***9-3.** Explique brevemente por que não há um termo para a água ou para um sólido puro em uma expressão da constante de equilíbrio, embora um (ou ambos) apareçam na equação líquida balanceada do equilíbrio.

9-4. Identifique o ácido do lado esquerdo e sua base conjugada do lado direito nas seguintes equações:
*(a) $HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$
(b) $HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$
*(c) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
(d) $2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$
*(e) $PO_4^{3-} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2HPO_4^{2-}$

***9-5.** Identifique a base do lado esquerdo e seu ácido conjugado do lado direito nas equações do Problema 9-4.

9-6. Escreva as expressões para a autoprotólise de:
*(a) H_2O.
(b) CH_3COOH.
*(c) CH_3NH_2.
(d) CH_3OH.

9-7. Escreva as expressões das constantes de equilíbrio e obtenha os valores numéricos para cada constante para
*(a) a dissociação básica da etilamina, $C_2H_5NH_2$.
(b) a dissociação ácida do cianeto de hidrogênio, HCN.
*(c) a dissociação ácida do cloreto de piridina, C_5H_5NHCl.
(d) a dissociação básica do NaCN.
*(e) a dissociação do H_3AsO_4 em H_3O^+ e AsO_4^{3-}.
(f) a reação do CO_3^{2-} em água para formar H_2CO_3 e OH^-.

9-8. Gere a expressão do produto de solubilidade para
*(a) CuI.
*(b) PbClF.
*(c) PbI_2.
(d) BiI_3.
(e) $MgNH_4PO_4$.

9-9. Expresse a constante do produto de solubilidade para cada substância do Problema 9-8 em termos de sua solubilidade molar *S*.

9-10. Calcule a constante do produto de solubilidade para cada uma das seguintes substâncias, dadas as concentrações molares de suas soluções saturadas:
(a) $CuSeO_3$ ($1{,}42 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}).
*(b) $Pb(IO_3)_2$ ($4{,}3 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}).
(c) SrF_2 ($8{,}6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}).
*(d) $Th(OH)_4$ ($3{,}3 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}).

9-11. Calcule a solubilidade dos solutos do Problema 9-10 para soluções nas quais a concentração do cátion é 0,050 mol L^{-1}.

9-12. Calcule a solubilidade dos solutos do Problema 9-10 para soluções nas quais a concentração do ânion é 0,050 mol L^{-1}.

***9-13.** Que concentração de CrO_4^{2-} é necessária para
(a) iniciar a precipitação do Ag_2CrO_4 a partir de uma solução de Ag^+ 3,41 $\times$ 10^{-2} mol L^{-1}?
(b) diminuir a concentração de Ag^+ em uma solução para 2,00 $\times$ 10^{-6} mol L^{-1}?

9-14. Que concentração de hidróxido é necessária para
(a) iniciar a precipitação do Al^{3+} a partir de uma solução de $Al_2(SO_4)_3$ 2,50 $\times$ 10^{-2} mol L^{-1}?
(b) diminuir a concentração de Al^{3+} em uma solução para 2,00 $\times$ 10^{-7} mol L^{-1}?

***9-15.** A constante do produto de solubilidade do $Ce(IO_3)_3$ é 3,2 $\times$ 10^{-10}. Qual a concentração de Ce^{3+} em uma solução preparada pela mistura de 50,0 mL de Ce^{3+} 0,0250 mol L^{-1} com 50 mL de
(a) água?
(b) IO_3^- 0,040 mol L^{-1}?
(c) IO_3^- 0,250 mol L^{-1}?
(d) IO_3^- 0,150 mol L^{-1}?

9-16. A constante do produto de solubilidade do K_2PdCl_6 é 6,0 $\times$ 10^{-6} ($K_2PdCl_6 \rightleftharpoons 2K^+ + PdCl_6^{2-}$). Qual a concentração de K^+ de uma solução preparada pela mistura de 50,0 mL de uma solução de KCl 0,200 mol L^{-1} com
(a) 0,0500 mol L^{-1} $PdCl_6^{2-}$?
(b) 0,100 mol L^{-1} $PdCl_6^{2-}$?
(c) 0,200 mol L^{-1} $PdCl_6^{2-}$?

***9-17.** Os produtos de solubilidade de uma série de iodetos são

CuI	$K_{sp} = 1 \times 10^{-12}$
AgI	$K_{sp} = 8{,}3 \times 10^{-17}$
PbI_2	$K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$
BiI_3	$K_{sp} = 8{,}1 \times 10^{-19}$

Liste esses quatro compostos em ordem decrescente de sua solubilidade molar em
(a) água.
(b) NaI 0,10 mol L^{-1}.
(c) solução 0,010 mol L^{-1} do cátion do soluto.

9-18. Os produtos de solubilidade de uma série de hidróxidos são

BiOOH	$K_{sp} = 4{,}0 \times 10^{-10} = [BiO^+]\,[OH^-]$
$Be(OH)_2$	$K_{sp} = 7{,}0 \times 10^{-22}$
$Tm(OH)_3$	$K_{sp} = 3{,}0 \times 10^{-24}$
$Hf(OH)_4$	$K_{sp} = 4{,}0 \times 10^{-26}$

Que hidróxido possui
(a) a menor solubilidade molar em H_2O?
(b) a menor solubilidade em uma solução de NaOH 0,10 mol L^{-1}?

9-19. Calcule o pH da água a 0 °C e 100 °C.

9-20. Quais as concentrações molares do H_3O^+ e do OH^- a 25 °C em
*(a) HOCl 0,0300 mol L^{-1}?
(b) ácido butanóico 0,0600 mol L^{-1}?
*(c) etilamina 0,100 mol L^{-1}?
(d) trimetilamina 0,200 mol L^{-1}?
*(e) NaOCl 0,200 mol L^{-1}?
(f) CH_3CH_2COONa 0,0860 mol L^{-1}?
*(g) cloreto de hidroxilamina 0,250 mol L^{-1}?
(h) cloreto de etanolamina 0,0250 mol L^{-1}?

9-21. Qual a concentração de íons hidrônio a 25 °C em
*(a) ácido cloroacético 0,100 mol L^{-1}?
*(b) cloroacetato de sódio 0,100 mol L^{-1}?
(c) metilamina 0,0100 mol L^{-1}?
(d) cloreto de metilamina 0,0100 mol L^{-1}?
*(e) cloreto de anilina 1,00 $\times$ 10^{-3} mol L^{-1}?
(f) HIO_3 0,200 mol L^{-1}?

9-22. O que é uma solução tampão e quais são suas propriedades?

***9-23.** Defina capacidade tamponante.

9-24. Qual solução tem capacidade tamponante mais elevada: (a) uma mistura contendo 0,100 mol de NH_3 e 0,200 mol de NH_4Cl ou (b) uma mistura contendo 0,0500 mol de NH_3 e 0,100 mol de NH_4Cl?

***9-25.** Considere as soluções preparadas pela
(a) dissolução de 8,00 mmol de NaOAc em 200 mL de HOAc 0,100 mol L^{-1}.
(b) adição de 100 mL de NaOH 0,0500 mol L^{-1} a 100 mL de HOAc 0,175 mol L^{-1}.
(c) adição de 40,0 mL de HCl 0,1200 mol L^{-1} a 160,0 mL de NaOAc 0,0420 mol L^{-1}.
Em quais aspectos cada uma dessas soluções se relaciona com as outras? Como elas se diferem?

9-26. Consulte o Apêndice 3 e escolha um par ácido-base adequado para preparar um tampão com um pH igual a
*(a) 3,5. (b) 7,6. *(c) 9,3. (d) 5,1.

***9-27.** Qual massa de formiato de sódio precisa ser adicionada a 400,0 mL de ácido fórmico 1,00 mol L^{-1} para produzir uma solução tampão que tenha um pH de 3,50?

9-28. Que massa de glicolato de sódio deve ser adicionada a 300,0 mL de ácido glicólico 1,00 mol L^{-1} para produzir uma solução tampão que tenha um pH de 4,00?

***9-29.** Que volume de HCl 0,200 mol L^{-1} precisa ser adicionado a 250,0 mL de mandelato de sódio para produzir uma solução tampão que tenha um pH de 3,37?

9-30. Que volume de NaOH 2,00 mol L^{-1} precisa ser adicionado a 300,0 mL de ácido glicólico 1,00 mol L^{-1} para produzir uma solução tampão que tenha um pH de 4,00?

9-31. A seguinte afirmativa é verdadeira ou falsa, ou ambas? Defina sua resposta com equações, exemplos ou gráficos. "Um tampão mantém o pH de uma solução constante."

9-32. **Problema Desafiador**: Pode ser demonstrado[8] que a capacidade tamponante é

$$\beta = 2{,}303\left(\frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{c_T K_a [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2}\right)$$

em que c_T é a concentração analítica molar do tampão.

(a) Mostre que

$$\beta = 2{,}303\,([OH^-] + [H_3O^+] + c_T\alpha_0\alpha_1)$$

(b) Use a equação em (a) para explicar a forma da Figura 9-6.

(c) Obtenha a primeira derivada da equação apresentada no início do problema e mostre que a capacidade tamponante é máxima quando $\alpha_0 = \alpha_1 = 0{,}5$.

(d) Descreva as condições sob as quais essas relações se aplicam.

[8] J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach*. Menlo Park, CA: Addison-Wesley, 1964, p. 151.

CAPÍTULO 10

O Efeito de Eletrólitos nos Equilíbrios Químicos

O calotipo (um predecessor da fotografia) da folha de uma planta foi obtido pelo inventor do processo, William Henry Fox Talbot, em 1844. Em sua forma original, o papel fotossensível foi criado a partir do recobrimento com uma solução de cloreto de sódio, permitindo que secasse e depois aplicando-se um segundo revestimento de nitrato de prata, que produzia um filme de cloreto de prata. Então a folha foi colocada sobre o papel e exposta à luz, gerando a imagem. O cloreto de prata impregnado no papel foi produzido pelo equilíbrio químico $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$, que é governado pelas atividades dos produtos e reagentes.

Neste capítulo exploramos em detalhe os efeitos de eletrólitos nos equilíbrios químicos. As constantes de equilíbrio para as reações químicas devem ser estritamente escritas em termos das atividades das espécies participantes. A ***atividade*** de uma espécie está relacionada à sua concentração por um parâmetro chamado ***coeficiente de atividade***. Em alguns casos, a atividade de um reagente é essencialmente igual à sua concentração e podemos escrever a constante de equilíbrio em termos das concentrações das espécies participantes. No caso de equilíbrios iônicos, entretanto, as atividades e as concentrações podem ser substancialmente diferentes. Esses equilíbrios também são afetados pelas concentrações de eletrólitos presentes nas soluções, que podem não participar diretamente da reação.

A constante de equilíbrio com base na concentração incorporada na Equação 9-7, na página 221, fornece apenas uma aproximação para as medidas laboratoriais reais. Neste capítulo mostramos como a forma aproximada da constante de equilíbrio normalmente leva a erros significativos. Exploramos as diferenças entre a atividade de um soluto e sua concentração, calculamos os coeficientes de atividade e os empregamos para modificar a expressão aproximada para calcular as concentrações das espécies que representam mais fielmente os sistemas reais encontrados nos laboratórios e que se encontram em equilíbrio químico.

10A O EFEITO DE ELETRÓLITOS NOS EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

Experimentalmente, observamos que a posição da maioria dos equilíbrios químicos depende da concentração do eletrólito no meio, mesmo quando o eletrólito adicionado não contém um íon comum em relação àqueles envolvidos no equilíbrio. Por exemplo, considere novamente a oxidação do íon iodeto pelo ácido arsênico que descrevemos na Seção 9B-1:

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$$

Se um eletrólito, como, por exemplo, nitrato de bário, sulfato de potássio ou perclorato de sódio, é adicionado a essa solução, a cor do triiodeto torna-se menos intensa.

Essa diminuição da intensidade da cor indica que a concentração de I_3^- diminuiu e que o equilíbrio deslocou-se para a esquerda em decorrência da adição do eletrólito.

A Figura 10-1 ilustra mais detalhadamente o efeito de eletrólitos. A Curva *A* é um gráfico do produto das *concentrações* molares dos íons hidrônio e hidróxido ($\times 10^{14}$) em função da concentração de cloreto de sódio. Esse produto iônico baseado na *concentração* é denominado K'_w. A baixas concentrações de cloreto de sódio, K'_w torna-se independente da concentração do eletrólito e é igual a $1{,}00 \times 10^{-14}$, que é a constante *termodinâmica* do produto iônico da água, K_w. A relação que se aproxima de um valor constante à medida que algum parâmetro (aqui, a concentração do eletrólito) se aproxima de zero é chamada de **lei-limite**; o valor numérico constante observado nesse limite é denominado **valor-limite**.

◄ As constantes de equilíbrio baseadas na concentração são freqüentemente indicadas pela adição de apóstrofe, por exemplo K'_w, K'_{ps}, K'_a.

◄ À medida que a concentração do eletrólito se torna muito baixa, as constantes de equilíbrio baseadas na concentração se aproximam de seus valores termodinâmicos: K_w, K_{ps}, K_a.

O eixo vertical para a curva *B*, mostrado na Figura 10-1, é o produto da concentração molar dos íons bário e sulfato ($\times 10^{10}$) em soluções saturadas de sulfato de bário. Esse produto de solubilidade baseado na concentração é representado por K'_{ps}. A concentrações baixas de eletrólitos, K'_{ps} tem um valor-limite de $1{,}1 \times 10^{-10}$, que é o valor termodinamicamente aceito para o K_{ps} do sulfato de bário.

A curva *C* é um gráfico de K'_a ($\times 10^5$), o cociente da concentração para o equilíbrio envolvendo a dissociação do ácido acético, em função da concentração do eletrólito. Aqui, novamente, a função na ordenada se aproxima do valor-limite K_a, que é a constante de dissociação ácida termodinâmica para o ácido acético.

As linhas tracejadas exibidas na Figura 10-1 representam o comportamento ideal dos solutos. Observe que os desvios da idealidade podem ser significativos. Por exemplo, o produto das concentrações molares do hidrogênio e do íon hidróxido aumenta de $1{,}0 \times 10^{-14}$, em água pura, para $1{,}7 \times 10^{-14}$ em uma solução de cloreto de sódio 0,1 mol L^{-1}, ou seja, um aumento de 70%. O efeito é ainda mais pronunciado com o sulfato de bário; aqui, o K'_{ps} em cloreto de sódio 0,1 mol L^{-1} é mais que o dobro do seu valor-limite.

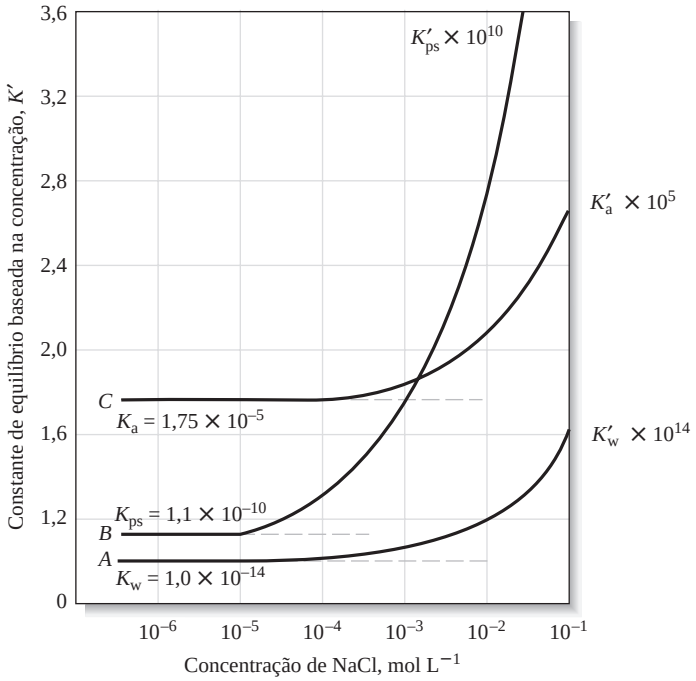


Figura 10-1 O efeito da concentração do eletrólito na constante de equilíbrio baseada na concentração.

O efeito do eletrólito apontado na Figura 10-1 não é específico para o cloreto de sódio. De fato, poderíamos obter curvas idênticas se nitrato de potássio ou perclorato de sódio substituíssem o cloreto de sódio. Em cada caso, a origem do efeito é a atração eletrostática que ocorre entre os íons do eletrólito e os da espécie reagente de carga oposta. Uma vez que as forças eletrostáticas associadas a todos os íons de carga simples são aproximadamente iguais, os três sais exibem essencialmente efeitos idênticos sobre os equilíbrios.

A seguir, veremos como levar o efeito do eletrólito em consideração quando pretendemos fazer cálculos de equilíbrio mais exatos.

10A-1 O Efeito de Cargas Iônicas nos Equilíbrios

Estudos extensivos têm revelado que a grandeza do efeito de eletrólitos é altamente dependente das cargas dos participantes de um equilíbrio. Quando apenas as espécies neutras estão envolvidas, a posição do equilíbrio é essencialmente independente da concentração do eletrólito. No caso de participantes iônicos, a grandeza do efeito do eletrólito aumenta com a carga. Geralmente isso é demonstrado pelas três curvas de solubilidade mostradas na Figura 10-2. Observe, por exemplo, que em uma solução de nitrato de potássio 0,02 mol L^{-1}, a solubilidade do sulfato de bário, com seus pares de íons duplamente carregados, é maior que em água pura por um fator de 2. Essa mesma alteração aumenta a solubilidade do iodato de bário por um fator de apenas 1,25 e a do cloreto de prata por 1,2. O efeito mais pronunciado devido aos íons com dupla carga também se reflete na maior inclinação da curva *B* na Figura 10-1.

10A-2 O Efeito da Força Iônica

Estudos sistemáticos têm mostrado que o efeito da adição de eletrólitos sobre os equilíbrios é *independente* da natureza química do eletrólito, mas que depende de uma propriedade da solução denominada **força iônica**. Essa grandeza é definida como

$$\text{força iônica} = \mu = \frac{1}{2}([\text{A}]\,Z_{\text{A}}^2 + [\text{B}]\,Z_{\text{B}}^2 + [\text{C}]\,Z_{\text{C}}^2 + \cdots) \qquad (10\text{-}1)$$

em que [A], [B], [C], ... representam as concentrações molares de espécie dos íons A, B, C, ... e Z_A, Z_B, Z_C, ... correspondem às suas cargas.

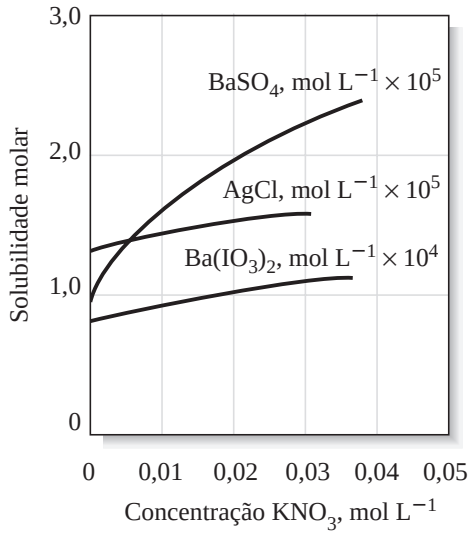


Figura 10-2 O efeito da concentração do eletrólito sobre a solubilidade de alguns sais.

EXEMPLO 10-1

Calcule a força iônica de (a) uma solução de KNO_3 0,1 mol L^{-1} e (b) uma solução de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

(a) Para a solução de KNO_3, $[K^+]$ e $[NO_3^-]$ são 0,1 mol L^{-1} e

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}1 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0{,}1 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2) = 0{,}1 \text{ mol L}^{-1}$$

(b) Para a solução de Na_2SO_4, $[Na^+] = 0{,}2$ mol L^{-1} e $[SO_4^{2-}] = 0{,}1$ mol L^{-1}. Portanto,

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}2 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0{,}1 \text{ mol L}^{-1} \times 2^2) = 0{,}3 \text{ mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 10-2

Qual é a força iônica de uma solução 0,05 mol L^{-1} em KNO_3 e 0,1 mol L^{-1} em Na_2SO_4?

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}05 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0{,}05 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0{,}2 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 = 0{,}1 \text{ mol L}^{-1} \times 2^2)$$

$$= 0{,}35 \text{ mol L}^{-1}$$

Estes exemplos mostram que a força iônica de uma solução de um eletrólito forte constituído apenas de íons de cargas simples é idêntica à sua concentração molar total. Todavia, a força iônica é maior que a concentração molar se a solução contém íons com múltiplas cargas (Tabela 10-1).

Para as soluções com forças iônicas iguais ou menores que 0,1 mol L^{-1}, o efeito do eletrólito é *independente dos tipos de íons* e *dependente apenas da força iônica*. Assim, a solubilidade do sulfato de bário é a mesma em iodeto de sódio, nitrato de potássio ou cloreto de alumínio aquosos, contanto que as concentrações dessas espécies levem a que as forças iônicas sejam idênticas. Observe que essa não dependência em relação ao tipo de eletrólito desaparece a forças iônicas elevadas.

TABELA 10-1
Efeito da Carga na Força Iônica

Tipo de Eletrólito	Exemplo	Força Iônica*
1:1	NaCl	c
1:2	$Ba(NO_3)_2$, NA_2SO_4	$3c$
1:3	$Al(NO_3)_3$, Na_3PO_4	$6c$
2:2	$MgSO_4$	$4c$

*c = concentração molar do sal.

10A-3 O Efeito Salino

O efeito do eletrólito (também chamado **efeito salino**), que acabamos de descrever, resulta das forças atrativas e repulsivas que existem entre os íons de um eletrólito e os íons envolvidos em um equilíbrio. Essas forças fazem que cada íon do reagente dissociado esteja rodeado por uma solução que contém um leve excesso de íons de eletrólitos de carga oposta. Por exemplo, quando o precipitado de sulfato de bário está em equilíbrio com uma solução de cloreto de sódio, cada íon bário dissolvido está rodeado por um ambiente iônico que (em virtude da atração e repulsão eletrostática) carrega uma pequena carga negativa líquida média devido à repulsão dos íons sódio e atração dos íons cloreto. De maneira similar, cada íon sulfato está rodeado por um ambiente iônico que tende a ser levemente positivo. Essas camadas carregadas fazem que os íons bário pareçam menos positivos e os íons sulfato menos negativos que na ausência do eletrólito. A conseqüência desse efeito de blindagem é uma diminuição na atração global que ocorre entre os íons bário e sulfato e um aumento em sua solubilidade, que se torna mais elevada à medida que o número de íons do eletrólito presentes na solução se torna maior. Ou seja, as *concentrações efetivas* de íons bário e sulfato tornam-se menor conforme a força iônica do meio se torna maior.

10B COEFICIENTES DE ATIVIDADE

Os químicos empregam um termo denominado atividade, a, para contabilizar os efeitos de eletrólitos sobre os equilíbrios químicos. A atividade, ou concentração efetiva, de uma espécie X depende da força iônica do meio e é definida por

$$a_X = [X]\,\gamma_X \tag{10-2}$$

► A atividade de uma espécie é a medida de sua concentração efetiva da forma como determinada por propriedades coligativas (tais como o aumento do ponto de ebulição ou diminuição do ponto de congelamento da água), por condutividade elétrica e pelo efeito da ação das massas.

em que a_X é a atividade da espécie X, [X], a sua concentração molar e γ_X é uma grandeza adimensional chamada **coeficiente de atividade**. O coeficiente de atividade e, portanto, a atividade de X varia com a força iônica de forma que a substituição de [X] por a_X em qualquer expressão da constante de equilíbrio torna a constante de equilíbrio independente da força iônica. Para ilustrar, se X_mY_n for um precipitado, a expressão do produto de solubilidade termodinâmico será definida pela equação

$$K_{ps} = a_X^m \cdot a_Y^n \tag{10-3}$$

A aplicação da Equação 10-2 fornece

$$K_{ps} = [X]^m\,[Y]^n \cdot \gamma_X^m\,\gamma_Y^n = K'_{ps} \cdot \gamma_X^m\,\gamma_Y^n \tag{10-4}$$

Aqui, K'_{ps} é a **constante do produto de solubilidade baseada em concentração** e K_{ps} é a constante de equilíbrio termodinâmica.[1] Os coeficientes de atividade γ_X e γ_Y variam com a força iônica de maneira que o valor de K_{ps} se mantém numericamente constante e independente da força iônica (em contraste com a constante baseada na concentração K'_{ps}).

[1] Nos capítulos que seguem, usaremos a notação com apóstrofe apenas quando for necessário distinguir entre as constantes de equilíbrio termodinâmica e baseada em concentração.

10B-1 Propriedades dos Coeficientes de Atividade

Os coeficientes de atividade apresentam as seguintes propriedades:

1. O coeficiente de atividade de uma espécie representa a medida da efetividade com que uma espécie influencia um equilíbrio no qual ela é participante. Em soluções muito diluídas, nas quais a força iônica é mínima, essa efetividade torna-se constante, e o coeficiente de atividade é igual à unidade. Sob essas condições, a atividade e a concentração molar são idênticas (assim como também são a constante de equilíbrio termodinâmica e aquela baseada em concentração). À medida que a força iônica aumenta, contudo, um íon perde um pouco de sua efetividade e seu coeficiente de atividade diminui. Podemos resumir esse comportamento em termos das Equações 10-2 e 10-3. Sob forças iônicas moderadas, $\gamma_X < 1$; conforme a solução se aproxima da diluição infinita, entretanto, $\gamma_X \rightarrow 1$ e assim $a_X \rightarrow [X]$ e $K'_{ps} \rightarrow K_{ps}$. Sob forças iônicas elevadas ($\mu > 0{,}1$ mol L^{-1}), muitas vezes os coeficientes de atividade aumentam e podem inclusive tornar-se maiores que a unidade. Como a interpretação do comportamento de soluções nessa região é difícil, manteremos nossa discussão nas regiões de forças iônicas moderadas ou baixas (isto é, onde $\mu \leq 0{,}1$ mol L^{-1}). As variações típicas de coeficientes de atividade, em função da força iônica, são mostradas na Figura 10-3.

◀ À medida que $\mu \rightarrow 0$, $\gamma_X \rightarrow 1$, $a_X \rightarrow [X]$, e $K'_{ps} \rightarrow K_{ps}$.

2. Em soluções que não são muito concentradas, o coeficiente de atividade para uma dada espécie é independente da natureza do eletrólito e dependente apenas da força iônica.

3. Para uma determinada força iônica, o coeficiente de atividade de um íon se distancia cada vez mais da unidade à medida que a carga da espécie aumenta. Esse efeito é mostrado na Figura 10-3.

4. O coeficiente de atividade de uma molécula não carregada é aproximadamente igual à unidade, independentemente da força iônica.

5. A uma certa força iônica os coeficientes de atividade de íons de mesma carga são aproximadamente iguais. Pequenas variações observadas podem ser correlacionadas com os diâmetros efetivos dos íons hidratados.

6. O coeficiente de atividade de um determinado íon descreve seu comportamento efetivo em todos os equilíbrios nos quais ele participa. Por exemplo, a uma dada força iônica, um único coeficiente de atividade para o íon cianeto descreve sua influência em qualquer um dos seguintes equilíbrios:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$

$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN(s)$$

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$$

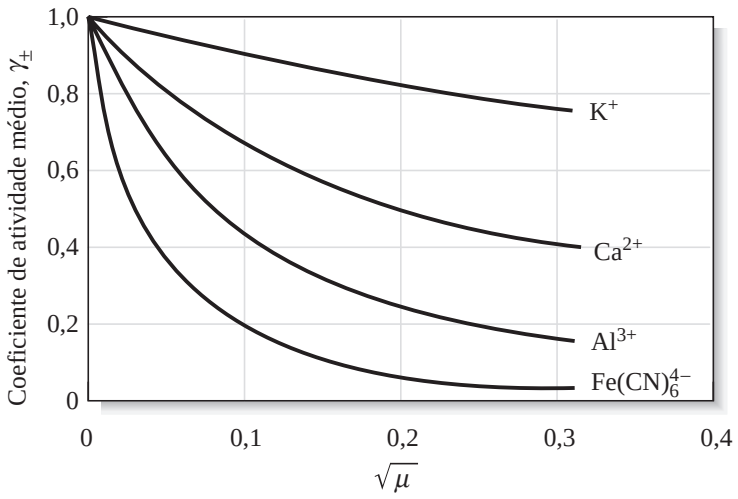


Figura 10-3 O efeito da força iônica sobre os coeficientes de atividade.

10B-2 A Equação de Debye-Hückel

Em 1923, P. Debye e E. Hückel empregaram o modelo do ambiente iônico, descrito na Seção 10A-3, para desenvolver uma equação que permitisse o cálculo dos coeficientes de atividade dos íons a partir de suas cargas e de seu tamanho médio.[2] Essa equação, que se tornou conhecida como **equação de Debye-Hückel**, tem a forma

$$-\log \gamma_X = \frac{0{,}51 Z_X^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3{,}3\alpha_X \sqrt{\mu}} \tag{10-5}$$

em que

$\gamma_X =$ coeficiente de atividade da espécie X

$Z_X =$ carga da espécie X

$\mu =$ força iônica da solução

$\alpha_X =$ diâmetro efetivo do íon X hidratado em nanômetros (10^{-9} m)

Peter Debye (1884-1996). Nascido e educado na Europa, tornou-se professor de Química na Universidade Cornell (Estados Unidos) em 1940. É reconhecido por seu trabalho em várias áreas da química, incluindo soluções de eletrólitos, difração de raios X e propriedades de moléculas polares. Debye recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1936.

► Quando μ é menor que 0,01 mol L^{-1}, $1 + \sqrt{\mu} \approx 1$ e a Equação 10-5 torna-se

$$-\log \gamma_X = 0{,}51\, Z_X^2\, \sqrt{\mu}.$$

Essa equação é conhecida como Lei Limite de Debye-Hückel (LLDH). Assim, em soluções com força iônica muito baixa ($\mu < 0{,}01$ mol L^{-1}), a LLDH pode ser utilizada para calcular os coeficientes de atividade aproximados.

As constantes 0,51 e 3,3 aplicam-se para soluções aquosas a 25 °C; outros valores precisam ser usados em outras temperaturas.

Infelizmente, existem incertezas consideráveis em relação à grandeza de α_X na Equação 10-5. Seu valor parece ser aproximadamente 0,3 nm para a maioria dos íons monovalentes; para essas espécies, então, o denominador da equação de Debye-Hückel pode ser simplificado para $1 + \sqrt{\mu}$. Para íons com maior carga, α_X pode tornar-se tão grande quanto 1,0 nm. Esse aumento do tamanho com a elevação da carga faz sentido do ponto de vista químico. Quanto maior a carga do íon, maior o número de moléculas polares de água que serão mantidas na camada de solvatação ao redor do íon. O segundo termo do denominador é pequeno, em relação ao primeiro, quando a força iônica é menor que 0,01 mol L^{-1}. Sob essas forças iônicas, as incertezas em α_X têm pouco significado nos cálculos dos coeficientes de atividade.

Kielland[3] estimou os valores de α_X para inúmeros íons a partir de uma variedade de dados experimentais. Seus melhores valores para os diâmetros efetivos são fornecidos na Tabela 10-2. Também são apresentados os coeficientes de atividade calculados a partir da Equação 10-5, usando esses valores para o parâmetro tamanho.

Infelizmente, determinações experimentais de coeficientes de atividade para íons simples como os mostrados na Tabela 10-2 são impossíveis porque todos os métodos experimentais fornecem apenas coeficientes de atividade médios para os íons positiva e negativamente carregados presentes em soluções. Em outras palavras, é impossível medir as propriedades de íons individuais na presença de contra-íons de cargas opostas e de moléculas do solvente. Devemos ressaltar, contudo, que os coeficientes de atividade médios calculados a partir dos dados da Tabela 10-2 concordam satisfatoriamente com valores experimentais.

[2] P. Debye e E. Hückel, *Physik. Z.*, 1923, n. 24, p. 185.

[3] J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, n. 59, p. 1675.

TABELA 10-2

Coeficientes de Atividade para Íons a 25 °C

	Coeficiente de Atividade a Forças Iônicas Indicadas					
Íon	α_X, nm	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H_3O^+	0,9	0,967	0,934	0,913	0,85	0,83
Li^+, $C_6H_5COO^-$	0,6	0,966	0,930	0,907	0,83	0,80
Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, OAc^-	0,4–0,45	0,965	0,927	0,902	0,82	0,77
OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_3^-, MnO_4^-	0,35	0,965	0,926	0,900	0,81	0,76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, $HCOO^-$	0,3	0,965	0,925	0,899	0,81	0,75
Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+	0,25	0,965	0,925	0,897	0,80	0,75
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,8	0,872	0,756	0,690	0,52	0,44
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ftalato^{2-}	0,6	0,870	0,748	0,676	0,48	0,40
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}	0,5	0,869	0,743	0,668	0,46	0,38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$	0,45	0,868	0,741	0,665	0,45	0,36
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Cr_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0,40	0,867	0,738	0,661	0,44	0,35
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}	0,9	0,737	0,540	0,443	0,24	0,18
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$	0,4	0,726	0,505	0,394	0,16	0,095
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1,1	0,587	0,348	0,252	0,10	0,063
$Fe(CN)_6^{4-}$	0,5	0,569	0,305	0,200	0,047	0,020

Fonte: Reimpresso com permissão de J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, n. 59, p. 1675. Copyright 1937 da American Chemical Society.

DESTAQUE 10-1

Coeficientes de Atividade Médios

O coeficiente de atividade médio do eletrólito A_mB_n é definido como

$$\gamma_{\pm} = \text{coeficiente de atividade médio} = (\gamma_A^m \gamma_B^n)^{1/(m+n)}$$

O coeficiente de atividade médio pode ser medido de várias formas, mas é experimentalmente impossível desmembrar esse termo nos coeficientes de atividade individuais γ_A e γ_B. Por exemplo, se

$$K_{ps} = [A]^m [B]^n \cdot \gamma_A^m \gamma_B^n = [A]^m [B]^n (\gamma_{\pm})^{m+n}$$

Podemos obter K_{ps} medindo a solubilidade de A_mB_n em uma solução na qual a concentração do eletrólito se aproxime de zero (isto é, ambos γ_A e $\gamma_B \rightarrow 1$). Uma segunda medida da solubilidade a uma certa força iônica μ_1 fornece valores para [A] e [B]. Esses dados permitem, então, o cálculo de $\gamma_A^m \gamma_B^n = (\gamma_{\pm})^{m+n}$ para a força iônica μ_1.

É importante entender que esse procedimento não fornece dados experimentais suficientes para permitir o cálculo dos valores *individuais* γ_A e γ_B e que não parece haver informação experimental adicional que permita avaliar essas grandezas. Essa situação é geral e a determinação experimental de um coeficiente de atividade individual é impossível.

EXEMPLO 10-3

(a) Use a Equação 10-5 para calcular o coeficiente de atividade do Hg^{2+} em uma solução que tem uma força iônica de 0,085 mol L^{-1}. Use 0,5 nm para o diâmetro efetivo do íon. (b) Compare o valor obtido em (a) com o coeficiente de atividade obtido pela interpolação linear dos dados contidos na Tabela 10-2 para coeficientes de atividade do íon sob forças iônicas de 0,1 e 0,05 mol L^{-1}.

(continua)

► Os valores para coeficientes de atividade a forças iônicas não mostradas na Tabela 10-2 podem ser obtidos por interpolação, como exposto no Exemplo 10-3(b).

$$(a) -\log \gamma_{Hg^{2+}} = \frac{(0,51)(2)^2\sqrt{0,085}}{1 + (3,3)(0,5)\sqrt{0,085}} \approx 0,4016$$

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 10^{-0,4016} = 0,397 \approx 0,40$$

(b) A partir da Tabela 10-1

μ	$\gamma_{Hg^{2+}}$
0,1 mol L^{-1}	0,38
0,05 mol L^{-1}	0,46

Assim, quando $\Delta\mu = (0,10 \text{ mol } L^{-1} - 0,05 \text{ mol } L^{-1}) = 0,05 \text{ mol } L^{-1}$, $\Delta\gamma_{Hg}{}^{2+} = 0,46 - 0,38 = 0,08$. Na força iônica igual a 0,085 mol L^{-1},

$$\Delta\mu = (0,100 \text{ mol } L^{-1} - 0,085 \text{ mol } L^{-1}) = 0,015 \text{ mol } L^{-1}$$

e

$$\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = \frac{0,015}{0,05} \times 0,08 = 0,024$$

Assim,

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 0,38 + 0,024 = 0,404 \approx 0,40$$

Considerando a concordância entre os valores calculados e experimentais de coeficientes de atividade médios iônicos, podemos inferir que a relação de Debye-Hückel e os dados contidos na Tabela 10-2 fornecem coeficientes de atividade satisfatórios para forças iônicas de até 0,1 mol L^{-1}. A partir desse valor a equação falha e precisamos determinar os coeficientes de atividade experimentalmente.

10B-3 Cálculos de Equilíbrio Usando Coeficientes de Atividade

Os cálculos de equilíbrio com atividades geram resultados que concordam com os dados experimentais de maneira mais próxima que aqueles obtidos com as concentrações molares. A menos que estejam especificadas, as constantes de equilíbrio encontradas em tabelas são geralmente baseadas em atividades e, portanto, são termodinâmicas. Os exemplos que seguem ilustram como os coeficientes de atividade apresentados na Tabela 10-2 são aplicados a esses dados.

EXEMPLO 10-4

Encontre o erro relativo introduzido quando se negligenciam as atividades no cálculo da solubilidade do $Ba(IO_3)_2$ em uma solução de $Mg(IO_3)_2$ 0,033 mol L^{-1}. O produto de solubilidade termodinâmico para o $Ba(IO_3)_2$ é $1,57 \times 10^{-9}$ (ver Apêndice 2).

Inicialmente, escrevemos a expressão do produto de solubilidade em termos das atividades

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a^2_{IO_3^-} = K_{ps} = 1,57 \times 10^{-9}$$

em que $a_{Ba^{2+}}$ e $a_{IO_3^-}$ são as atividades dos íons bário e iodato. A substituição das atividades pelos coeficientes de atividade e concentrações, nessa equação, a partir da Equação 10-2, fornece

$$[Ba^{2+}]\,\gamma_{Ba^{2+}} \cdot [IO_3^-]^2\,\gamma_{IO_3^-}^2 = K_{ps}$$

na qual $\gamma_{Ba^{2+}}$ e $\gamma_{IO_3^-}$ são os coeficientes de atividade para os dois íons. O rearranjo dessa expressão gera

$$K'_{ps} = \frac{K_{ps}}{\gamma_{Ba^{2+}}\gamma_{IO_3^-}^2} = [Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2 \qquad (10\text{-}6)$$

em que K'_{ps} é o *produto de solubilidade baseado na concentração*.

A força iônica da solução é obtida pela substituição dos valores na Equação 10-1:

$$\mu = \tfrac{1}{2}([Mg^{2+}] \times 2^2 + [IO_3^-] \times 1^2)$$

$$= \tfrac{1}{2}\,(0{,}033 \text{ mol L}^{-1} \times 4 + 0{,}066 \text{ mol L}^{-1} \times 1) = 0{,}099 \text{ mol L}^{-1} \approx 0{,}1 \text{ mol L}^{-1}$$

No cálculo de μ, consideramos que os íons Ba^{2+} e IO_3^- provenientes do precipitado não afetam significativamente a força iônica da solução. Essa simplificação parece justificável considerando-se a baixa solubilidade do iodato de bário e a concentração relativamente elevada do $Mg(IO_3)_2$. Em situações nas quais não é possível tecer tal consideração, as concentrações dos dois íons podem ser aproximadas por meio de cálculos de solubilidade nos quais as atividades e as concentrações são consideradas idênticas (como nos Exemplos 9-3, 9-4 e 9-5). Essas concentrações podem ser utilizadas para fornecer um valor mais exato para μ.

Voltando para a Tabela 10-2 descobrimos que a uma força iônica de 0,1 mol L^{-1},

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 0{,}38 \qquad \gamma_{IO_3^-} = 0{,}77$$

Se a força iônica calculada não for igual àquela das colunas da tabela, $\gamma_{Ba^{2+}}$ e $\gamma_{IO_3^-}$ podem ser calculados a partir da Equação 10-5.

A substituição na expressão termodinâmica do produto de solubilidade fornece

$$K'_{ps} = \frac{1{,}57 \times 10^{-9}}{(0{,}38)(0{,}77)^2} = 6{,}97 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2 = 6{,}97 \times 10^{-9}$$

Procedendo agora como em cálculos de solubilidade anteriores,

$$\text{solubilidade} = [Ba^{2+}]$$

$$[IO_3^-] = 2 \times 0{,}033 \text{ mol L}^{-1} + 2[Ba^{2+}] \approx 0{,}066 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Ba^{2+}]\,(0{,}066)^2 = 6{,}97 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{solubilidade} = 1{,}60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Se negligenciarmos as atividades, a solubilidade é

$$[Ba^{2+}]\,(0{,}066)^2 = 1{,}57 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{solubilidade} = 3{,}60 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{erro relativo} = \frac{3{,}60 \times 10^{-7} - 1{,}60 \times 10^{-6}}{1{,}60 \times 10^{-6}} \times 100\% = -77\%$$

EXEMPLO 10-5

Use as atividades para calcular a concentração de íons hidrônio em uma solução de HNO_2 0,120 mol L^{-1} que também tem NaCl 0,050 mol L^{-1}. Qual o erro relativo porcentual provocado por desconsiderar-se as correções devido às atividades?

A força iônica dessa solução é

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}0500 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0{,}0500 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2) = 0{,}0500 \text{ mol L}^{-1}$$

Na Tabela 10-2, a uma força iônica de 0,050 mol L^{-1}, descobrimos

$$\gamma_{H_3O^+} = 0{,}85 \qquad \gamma_{NO_2^-} = 0{,}81$$

De forma semelhante, a partir da regra 4 (página 257), podemos escrever

$$\gamma_{HNO_2} = 1{,}0$$

Esses três valores para γ permitem o cálculo de uma constante de dissociação baseada na concentração a partir da constante termodinâmica $7{,}1 \times 10^{-4}$ (ver Apêndice 3):

$$K_a' = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{K_a \cdot \gamma_{HNO_2}}{\gamma_{H_3O^+}\gamma_{NO_2^-}} = \frac{7{,}1 \times 10^{-4} \times 1{,}0}{0{,}85 \times 0{,}81} = 1{,}03 \times 10^{-3}$$

Procedendo como no Exemplo 9-7, escrevemos

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times c_a} = \sqrt{1{,}03 \times 10^{-3} \times 0{,}120} = 1{,}11 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Observe que se considerando coeficientes de atividade unitários, temos $[H_3O^+] = 9{,}2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}.

$$\text{erro relativo} = \frac{9{,}2 \times 10^{-3} - 1{,}11 \times 10^{-2}}{1{,}11 \times 10^{-2}} \times 100\% = -17\%$$

Nesse exemplo, consideramos que a contribuição da dissociação do ácido para a força iônica foi desprezível. Além disso, empregamos uma solução aproximada para o cálculo da concentração dos íons hidrônio. Ver o Problema 10-18 para uma discussão dessas aproximações.

10B-4 A Omissão dos Coeficientes de Atividade nos Cálculos de Equilíbrio

Geralmente negligenciamos os coeficientes de atividade e simplesmente empregamos as concentrações molares em aplicações da lei do equilíbrio. Essa aproximação simplifica os cálculos e diminui enormemente a quantidade de dados necessários. Para a maioria dos propósitos, o erro introduzido por considerar-se os coeficientes de atividade iguais à unidade não é grande o suficiente para levar a conclusões falsas. Fica evidente, todavia, a partir dos exemplos anteriores, que a desconsideração dos coeficientes de atividade pode introduzir erros numéricos significativos nos cálculos desse tipo. Observe, por exemplo, que a desconsideração das atividades no Exemplo 10-4 resultou em um erro de cerca de –77%. Esteja alerta a situações nas quais a substituição da atividade pela concentração pode levar a erros significativos. Discrepâncias significativas ocorrem quando a força iônica é alta (maior ou igual a 0,01 mol L^{-1}) ou quando os íons envolvidos têm múltiplas cargas (Tabela 10-2). Com soluções diluídas (força iônica

$< 0{,}01$ mol L^{-1}) de não eletrólitos e de íons de carga simples, o uso de concentrações em cálculos envolvendo a lei das massas muitas vezes fornece resultados razoavelmente exatos. Quando, como ocorre muitas vezes, as soluções têm forças iônicas superiores a 0,01 mol L^{-1}, as correções pelas atividades precisam ser feitas. Os aplicativos computacionais como o Excel reduzem grandemente o tempo e o esforço requeridos para se realizar esses cálculos.

Também é importante observar que a diminuição da solubilidade resultante da presença de um íon comum ao precipitado é, pelo menos em parte, compensada pela grande concentração eletrolítica associada à presença do sal que contém o íon comum.

EXERCÍCIOS NA WEB

Muitas vezes é interessante e instrutivo ler os artigos originais que descrevem descobertas importantes em sua área de interesse. Dois *sites*, *Selected Classic Papers from History of Chemistry* e *Classic Papers from the History of Chemistry (and Some Physics too)*, apresentam vários artigos originais ou suas traduções (para o inglês) para aqueles que desejam explorar os trabalhos pioneiros em química. Para saber mais sobre os trabalhos pioneiros referentes ao assunto deste capítulo, use seu navegador para conectar-se a *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção correspondente ao Capítulo 10. Clique no *link* para um dos *sites* apresentados anteriormente. Localize o *link* para o artigo famoso de 1923 de Debye e Hückel sobre a teoria das soluções de eletrólitos e clique nele. Leia o artigo e compare a notação nele contida e a que foi empregada neste capítulo. Que símbolo os autores utilizam para coeficiente de atividade? Que fenômenos importantes os autores relacionam à sua teoria? Observe que os detalhes matemáticos são perdidos na tradução do artigo.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***10-1.** Faça uma distinção entre
(a) atividade e coeficiente de atividade.
(b) constantes de equilíbrio termodinâmica e baseada em concentração.

10-2. Liste as propriedades gerais dos coeficientes de atividade.

***10-3.** Desconsiderando qualquer efeito provocado por variações de volume, você esperaria que a força iônica (1) aumentasse, (2) diminuísse ou (3) permanecesse essencialmente constante pela adição de NaOH a uma solução diluída de
(a) cloreto de magnésio [forma-se $Mg(OH)_2(s)$]?
(b) ácido clorídrico?
(c) ácido acético?

10-4. Desconsiderando qualquer efeito provocado por variações de volume, você esperaria que a força iônica (1) aumentasse, (2) diminuísse ou (3) permanecesse essencialmente constante pela adição de cloreto de ferro(III) a
(a) HCl?
(b) NaOH?
(c) $AgNO_3$?

***10-5.** Explique por que a inclinação inicial para Ca^{2+}, mostrada na Figura 10-3, é mais acentuada que a do K^+?

10-6. Qual o valor numérico do coeficiente de atividade da amônia aquosa (NH_3) a uma força iônica de 0,1?

10-7. Calcule a força iônica para uma solução que seja
*(a) 0,040 mol L^{-1} em $FeSO_4$.
(b) 0,20 mol L^{-1} em $(NH_4)_2CrO_4$.
*(c) 0,10 mol L^{-1} em $FeCl_3$ e 0,20 mol L^{-1} em $FeCl_2$.
(d) 0,060 mol L^{-1} em $La(NO_3)_3$ e 0,030 mol L^{-1} em $Fe(NO_3)_2$.

10-8. Use a Equação 10-5 para calcular o coeficiente de atividade de
*(a) Fe^{3+} a $\mu = 0{,}075$.
(b) Pb^{2+} a $\mu = 0{,}012$.
*(c) Ce^{4+} a $\mu = 0{,}080$.
(d) Sn^{4+} a $\mu = 0{,}060$.

10-9. Calcule os coeficientes de atividade para as espécies do Problema 10-8 pela interpolação linear dos dados contidos na Tabela 10-2.

10-10. Para uma solução na qual μ é $5{,}0 \times 10^{-2}$, calcule K'_{ps} para
*(a) AgSCN.
(b) PbI_2.
*(c) $La(IO)_3$.
(d) $MgNH_4PO_4$.

***10-11.** Use as atividades para calcular a solubilidade molar do $Zn(OH)_2$ em
(a) KCl 0,0100 mol L^{-1}
(b) K_2SO_4 0,0167 mol L^{-1}
(c) a solução que resulta quando você mistura 20,0 mL de KOH 0,250 mol L^{-1} com 80,0 mL de $ZnCl_2$ 0,0250 mol L^{-1}.
(d) a solução que resulta quando você mistura 20,0 mL de KOH 0,100 mol L^{-1} com 80,0 mL de $ZnCl_2$ 0,0250 mol L^{-1}.

***10-12.** Calcule as solubilidades dos seguintes compostos em uma solução de $Mg(ClO_4)_2$ 0,0333 mol L^{-1} usando (1) as atividades e (2) as concentrações molares:
(a) AgSCN.
(b) PbI_2.
(c) $BaSO_4$.
(d) $Cd_2Fe(CN)_6$.

$$Cd_2Fe(CN)_6(s) \rightleftharpoons 2Cd^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \qquad K_{ps} = 3{,}2 \times 10^{-17}$$

***10-13.** Calcule as solubilidades dos seguintes compostos em uma solução de $Ba(NO_3)_2$ 0,0167 mol L^{-1} usando (1) as atividades e (2) as concentrações molares:
(a) $AgIO_3$.
(b) $Mg(OH)_2$.
(c) $BaSO_4$.
(d) $La(IO_3)_3$.

***10-14.** Calcule o erro relativo porcentual na solubilidade devido ao uso de concentrações em vez de atividades para os seguintes compostos presentes em KNO_3 0,05000 mol L^{-1} utilizando os produtos de solubilidade termodinâmicos listados no Apêndice 2.
*(a) CuCl ($\alpha_{Cu^+} = 0{,}3$ nm).
(b) $Fe(OH)_2$.
*(c) $Fe(OH)_3$.
(d) $La(IO_3)_3$.
*(e) Ag_3AsO_4 ($\alpha_{AsO_4} = 0{,}4$ nm).

10-15. Calcule o erro relativo porcentual na concentração do íon hidrônio devido ao uso de concentrações em vez de atividades no cálculo do pH da solução das seguintes espécies utilizando as constantes termodinâmicas listadas no Apêndice 3.
*(a) HOAc 0,100 mol L^{-1} e NaOAc 0,200 mol L^{-1}.
(b) NH_3 0,0500 mol L^{-1} e NH_4Cl 0,200 mol L^{-1}.
(c) $ClCH_2COOH$ 0,0100 mol L^{-1} e $ClCH_2COONa$ 0,0600 mol L^{-1}.

10-16. (a) Repita os cálculos do Problema 10-15 usando uma planilha eletrônica. Varie a concentração do $Ba(NO_3)_2$ de 0,0001 a 1 mol L^{-1} de forma similar àquela utilizada no exercício com planilha.
(b) Construa um gráfico de p*S* *versus* p*c*, em que p*c* é o logaritmo negativo da concentração de $Ba(NO_3)_2$.

10-17. Planeje e construa uma planilha para calcular coeficientes de atividade em um formato similar ao da Tabela 10-2. Insira valores de α_X nas células A3, A4 e A5, e assim por diante, e introduza cargas iônicas nas células B3, B4, B5 e assim por diante. Nas células C2:G2 insira os mesmos conjuntos de valores para as forças iônicas listadas na Tabela 10-2. Inclua a fórmula para os coeficientes de atividade nas células C3:G3. Assegure-se de utilizar células de referência absolutas para a força iônica em suas fórmulas para os coeficientes de atividade. Finalmente, copie as fórmulas para os coeficientes de atividade nas linhas abaixo da linha C destacando C3:G3 e arrastando o autopreenchimento. Compare os coeficientes de atividade que você calculou com aqueles contidos na Tabela 10-2. Você encontra alguma discrepância? Em caso afirmativo, explique a origem das mesmas.

10-18. **Problema Desafiador**. No Exemplo 10-5, negligenciamos a contribuição do ácido nitroso para a força iônica. Também usa-

mos a solução simplificada para a concentração de íons hidrônio,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

(a) Desenvolva uma solução iterativa para o problema na qual você calcule realmente a força iônica, primeiro sem levar em consideração a dissociação do ácido. Avalie então os coeficientes de atividade correspondentes para os íons usando a equação de Debye-Hückel, calcule um novo K_a e encontre um novo valor para $[H_3O^+]$. Repita o processo, mas utilize as concentrações de $[H_3O^+]$ e $[NO_2^-]$ juntamente com o NaCl 0,05 mol L^{-1} para calcular uma nova força iônica; uma vez mais, encontre os coeficientes de atividades, K_a, e um novo valor para $[H_3O^+]$. Iteraja até que você obtenha dois valores para $[H_3O^+]$ que sejam iguais dentro de 0,1%. Quantas iterações você precisou realizar? Qual o erro relativo entre o seu valor final e o valor obtido no Exemplo 10-5 sem a correção para as atividades? Qual o erro relativo entre o primeiro valor que você calculou e o último? Talvez seja necessário utilizar uma planilha eletrônica para auxiliá-lo nesses cálculos.

(b) Agora realize os mesmos cálculos, porém, dessa vez, determine a concentração de íons hidrônio usando a equação quadrática ou o método das aproximações sucessivas a cada vez que você avaliar uma nova força iônica. Que melhoria você observou em relação aos resultados que obteve em (a)?

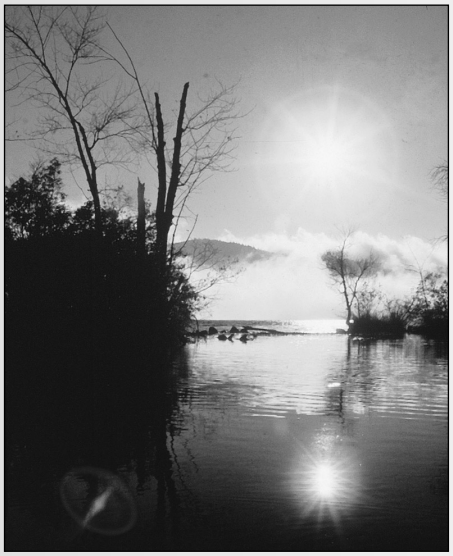
(c) Quando as correções para as atividades, como as que você fez em (a), são necessárias? Que variáveis precisam ser consideradas para se decidir se é necessário fazer tais correções?

(d) Quando as correções, como as que você fez em (b), são necessárias? Que critérios você empregou para decidir se essas correções deveriam ser feitas?

(e) Suponha que você esteja tentando determinar as concentrações de íons presentes em uma matriz complexa, como, por exemplo, soro sangüíneo ou urina. É possível fazer correções para as atividades em sistemas como estes? Explique sua resposta.

CAPÍTULO 11

Resolução de Problemas de Equilíbrio de Sistemas Complexos



Charles D. Winters

Equilíbrios em sistemas complexos são muito importantes em diversas áreas da ciência. Esses equilíbrios desempenham um papel relevante no meio ambiente. Rios e lagos estão sujeitos a muitas fontes de poluição que podem tornar a água inadequada para o consumo humano, natação ou pescaria. Um dos problemas mais comuns com os lagos está na sobrecarga de nutrientes causada pela lixiviação de nutrientes empregados na agricultura, como fosfatos e nitratos, das estações de tratamento de esgoto, de fertilizantes, detergentes, dejetos de animais e erosão do solo. Esses nutrientes estão envolvidos em equilíbrios complexos que fazem que as plantas aquáticas como os jacintos d'água e as algas experimentem uma explosão populacional. Quando as plantas morrem e descem para o fundo do lago, as bactérias que as decompõem eliminam o oxigênio dissolvido das camadas inferiores do lago, o que pode levar os peixes a morrerem por deficiência de oxigênio.

Os cálculos envolvidos em equilíbrios complexos são o objeto principal deste capítulo. A abordagem sistemática para resolver os problemas envolvendo múltiplos equilíbrios é descrita. Os cálculos de solubilidade quando o equilíbrio é influenciado pelo pH e pela formação de complexos também são discutidos.

As soluções aquosas encontradas no laboratório contêm freqüentemente muitas espécies que interagem entre si e com a água para produzir dois ou mais equilíbrios que funcionam simultaneamente. Por exemplo, quando a água é saturada com o sulfato de bário, ligeiramente solúvel, três equilíbrios são desenvolvidos:

► A introdução de um novo sistema em equilíbrio em uma solução não altera as constantes de equilíbrio de nenhum dos equilíbrios ali existentes.

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \tag{11-1}$$

$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O \tag{11-2}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \tag{11-3}$$

Se íons hidrônio são adicionados a esse sistema, o segundo equilíbrio é deslocado para a direita em razão do efeito do íon comum. O decréscimo resultante na concentração de sulfato faz que

o primeiro equilíbrio desloque-se para a direita também, o que aumenta a solubilidade do sulfato de bário.

A solubilidade do sulfato de bário também é aumentada quando íons acetato são adicionados a uma suspensão aquosa desse sal em função de os íons acetato tenderem a formar um complexo solúvel com os íons bário, como mostrado pela reação

$$Ba^{2+} + OAc^- \rightleftharpoons BaOAc^+ \qquad (11\text{-}4)$$

Novamente, o efeito do íon comum desloca esse equilíbrio e o equilíbrio de solubilidade para a direita; o resultado é um aumento na solubilidade.

Se desejarmos calcular a solubilidade do sulfato de bário em um sistema contendo íons hidrônio e acetato, devemos levar em conta não somente o equilíbrio de solubilidade, como também os outros equilíbrios. Descobrimos, contudo, que o uso de quatro expressões da constante de equilíbrio para calcular a solubilidade é muito mais difícil e complexo que o procedimento simples ilustrado nos Exemplos 9-4, 9-5 e 9-6. Para resolver esse tipo de problema, a abordagem sistemática descrita na Seção 11A é de grande ajuda. Utilizamos essa abordagem para ilustrar o efeito do pH e a formação de complexos sobre a solubilidade de precipitados analíticos típicos. Em capítulos posteriores, utilizamos o mesmo método sistemático na resolução de problemas que envolvem equilíbrios múltiplos de diversos tipos.

11A MÉTODO SISTEMÁTICO PARA RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE MÚLTIPLOS EQUILÍBRIOS

A resolução de um problema de equilíbrios múltiplos requer que desenvolvamos tantas equações independentes quanto o número de espécies que participam do sistema em estudo. Por exemplo, se desejamos calcular a solubilidade do sulfato de bário em uma solução de um ácido, precisamos estar habilitados a calcular a concentração de todas as espécies presentes na solução. Há cinco espécies: $[Ba^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HSO_4^-]$, $[H_3O^+]$, e $[OH^-]$. Para calcular rigorosamente a solubilidade do sulfato de bário nessa solução, torna-se necessário o desenvolvimento de cinco equações algébricas independentes que possam ser resolvidas simultaneamente para fornecer as cinco concentrações.

Três tipos de equações algébricas são utilizados para a resolução de problemas envolvendo equilíbrios múltiplos: (1) expressões das constantes de equilíbrio, (2) equações de *balanço de massa* e (3) uma única equação de *balanço de carga*. Mostramos na Seção 4B como as expressões das constantes de equilíbrio são escritas; agora vamos voltar nossa atenção para o desenvolvimento dos outros dois tipos de equações.

11A-1 Equações de Balanço de Massa

As **equações de balanço de massa** relacionam as concentrações de *equilíbrio* de várias espécies em uma solução umas com as outras e com a concentração *analítica* de vários solutos. Podemos derivar essas equações a partir das informações sobre como a solução foi preparada e a partir do conhecimento dos tipos de equilíbrios que estão presentes na solução.

◀ O termo "equação de balanço de massa", embora amplamente utilizado, é algo enganoso porque na verdade essas equações são realmente baseadas no balanço de *concentrações* em vez de *massas*. Contudo, uma vez que todas as espécies se encontram no mesmo volume de solvente, não se cria um problema ao se referir a massas em vez de concentrações.

EXEMPLO 11-1

Escreva as expressões de balanço de massa para uma solução de HCl 0,0100 mol L^{-1} que está em equilíbrio com excesso de $BaSO_4$.

Como mostrado por intermédio das Equações 11-1, 11-2 e 11-3, três equilíbrios estão presentes nessa solução. Isto é,

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O$$
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

► Para um sal pouco solúvel com estequiometria 1:1, a concentração de equilíbrio do cátion é igual à concentração de equilíbrio do ânion. Essa igualdade é a expressão do balanço de massa. Para os ânions que podem ser protonados, a concentração de equilíbrio do cátion é igual à soma das concentrações das várias formas do ânion.

Uma vez que a única fonte das duas espécies de sulfato é o $BaSO_4$ dissolvido, a concentração do íon bário deve ser igual à concentração total das espécies contendo sulfato e uma equação de balanço de massa pode ser escrita para expressar essa igualdade. Dessa forma,

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

O íon hidrônio na solução pode existir tanto como íons H_3O^+ livres ou combinado com o SO_4^{2-} para formar o HSO_4^-, de acordo com a segunda reação apresentada anteriormente. Esses íons hidrônio têm duas fontes: HCl e a dissociação da água. Assim,

$$[H_3O^+] + [HSO_4^-] = c_{HCl} + [OH^-] = 0{,}0100 + [OH^-]$$

Desde que a única fonte de íons hidróxido seja a água, $[OH^-]$ é igual à concentração dos íons hidrônios que provieram da dissociação da água.

EXEMPLO 11-2

Escreva expressões de balanço de massa para o sistema formado quando uma solução de NH_3 0,010 mol L^{-1} é saturada com AgBr.

Nesse caso, as equações para os equilíbrios pertinentes em solução são

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$$
$$Ag^+ + NH_3 \rightarrow AgNH_3^+$$
$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Uma vez que o AgBr é a única fonte de Br^-, Ag^+, $Ag(NH_3)^+$ e $Ag(NH_3)_2^+$ e que os íons prata e brometo estão presentes na razão 1:1 naquele composto, uma equação de balanço de massa é

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-]$$

em que os termos em colchetes são as concentrações molares das espécies. Sabemos também que a única fonte das espécies contendo amônia é a solução de NH_3 0,010 mol L^{-1}. Portanto,

$$c_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2\,[Ag(NH_3)_2^+] = 0{,}010$$

Dos dois últimos equilíbrios, vemos que um íon hidróxido é formado para cada NH_4^+ e para cada íon hidrônio. Dessa forma,

$$[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$$

◄ Para os sais pouco solúveis com estequiometrias diferentes de 1:1, a expressão de balanço de massa é obtida pela multiplicação da concentração de um dos íons pela razão estequiométrica. Por exemplo, em uma solução saturada com PbI_2, a concentração de íon iodeto é duas vezes maior que a de Pb^{2+}. Isto é,

$$[I^-] = 2[Pb^{2+}]$$

11A-2 Equação de Balanço de Carga

As soluções eletrolíticas são eletricamente neutras mesmo que possam conter milhões de íons carregados. As soluções são neutras porque a *concentração molar de cargas positivas* em uma solução de um eletrólito sempre se iguala à *concentração molar de cargas negativas*. Isto é, para qualquer solução contendo eletrólitos, podemos escrever

$$\text{nº de mol } L^{-1} \text{ de cargas positivas} = \text{nº de mol } L^{-1} \text{ de cargas negativas}$$

Essa equação representa a condição de balanço de carga e é denominada equação de balanço de carga. Para poder ser útil aos cálculos e equilíbrio, a igualdade deve ser expressa em termos das concentrações molares das espécies que apresentam carga na solução.

Com quanto de carga contribui 1 mol de Na^+ em uma solução? E 1 mol de Mg^{2+} ou 1 mol de PO_4^{3-}? A concentração de cargas com a qual um íon em uma solução contribui é igual à sua concentração molar multiplicada pela sua carga. Dessa forma, a concentração molar de cargas positivas em uma solução devido à presença de íons sódio é a concentração molar de íons sódio. Isto é,

$$\frac{\text{mols de cargas positivas}}{\text{L}} = \frac{1 \text{ mol de cargas positivas}}{\cancel{\text{mol Na}^+}} \times \frac{\cancel{\text{mol Na}^+}}{\text{L}}$$
$$= 1 \times [Na^+]$$

◄ Lembre-se sempre de que uma equação de balanço de carga é baseada na igualdade das *concentrações molares das cargas* e que para obter a concentração de cargas de um íon você deve multiplicar a concentração molar do íon pela sua carga.

A concentração de cargas positivas devido aos íons magnésio é

$$\frac{\text{mols de cargas positivas}}{\text{L}} = \frac{2 \text{ mols de cargas positivas}}{\cancel{\text{mol Mg}^{2+}}} \times \frac{\cancel{\text{mol Mg}^{2+}}}{\text{L}}$$
$$= 2 \times [Mg^{2+}]$$

uma vez que um mol de íon magnésio contribui com 2 mols de cargas positivas para a solução. De forma similar, escrevemos para o íon fosfato

$$\frac{\text{mols de cargas negativas}}{\text{L}} = \frac{3 \text{ mols de cargas negativas}}{\cancel{\text{mol PO}_4^{3-}}} \times \frac{\cancel{\text{mol PO}_4^{3-}}}{\text{L}}$$
$$= 3 \times [PO_4^{3-}]$$

◄ Em alguns sistemas, uma equação útil de balanço de carga não pode ser escrita em virtude da falta de informação sobre o sistema ou porque a equação de balanço de carga é idêntica a uma das equações de balanço de massa.

Agora, considere como devemos escrever a equação de balanço de carga para uma solução de cloreto de sódio 0,100 mol L^{-1}. As cargas positivas nessa solução são supridas pelo Na^+ e pelo H_3O^+ (da dissociação da água). As cargas negativas vêm do Cl^- e do OH^-. As molaridades das cargas positivas e negativas são

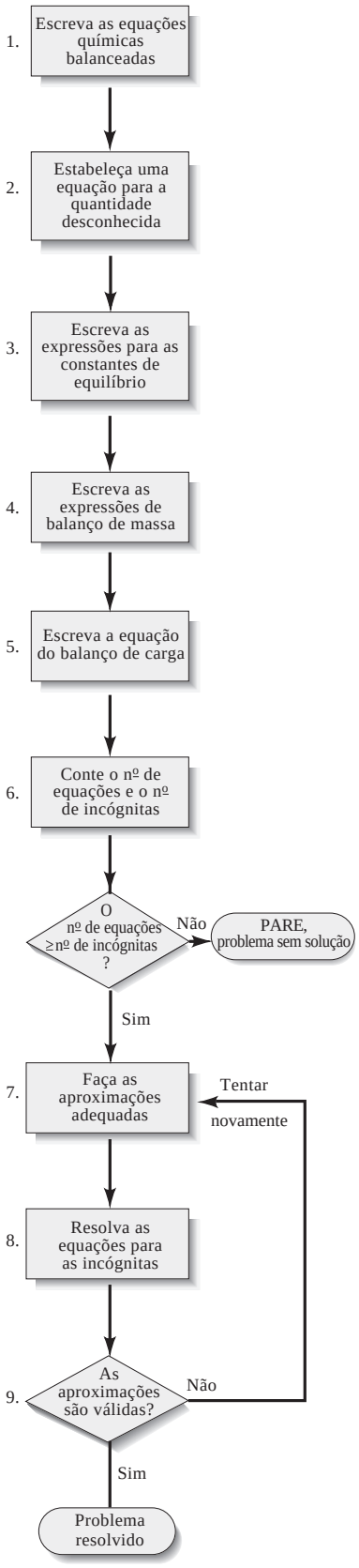


Figura 11-1 Método sistemático para a resolução de problemas de multiequilíbrios.

$$\text{mol L}^{-1}\text{ de cargas positivas} = [Na^+] + [H_3O^+] = 0{,}100 + 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{mol L}^{-1}\text{ de cargas negativas} = [Cl^-] + [OH^-] = 0{,}100 + 1 \times 10^{-7}$$

Escrevemos a equação do balanço de carga igualando as concentrações das cargas positivas e negativas. Isto é,

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0{,}100 + 1 \times 10^{-7}$$

Considere agora uma solução que apresenta uma concentração analítica de cloreto de magnésio de 0,100 mol L^{-1}. Nesse caso, as molaridades das cargas positivas e negativas são dadas por

$$\text{mol L}^{-1}\text{ de cargas positivas} = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = 2 \times 0{,}100 + 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{mol L}^{-1}\text{ de cargas negativas} = [Cl^-] + [OH^-] = 2 \times 0{,}100 + 1 \times 10^{-7}$$

Na primeira equação, a concentração molar do íon magnésio é multiplicada por dois ($2 \times 0{,}100$) porque 1 mol desse íon contribui com 2 mols de cargas positivas para a solução. Na segunda equação, a concentração molar de íons cloreto corresponde a duas vezes a do cloreto de magnésio, ou $2 \times 0{,}100$. Para obter a equação de balanço de carga, igualamos as concentrações de cargas positivas com a concentração de cargas negativas

$$2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0{,}200 + 1 \times 10^{-7}$$

Para uma solução de pH neutro, $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ são muito pequenas e iguais, dessa forma podemos simplificar a equação de balanço de carga para

$$2[Mg^{2+}] \approx [Cl^-] = 0{,}200\text{ mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 11-3

Escreva a equação do balanço de carga para o sistema do Exemplo 11-2.

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [H_3O^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Br^-]$$

EXEMPLO 11-4

Escreva a equação de balanço de carga para uma solução aquosa que contém NaCl, $Ba(ClO_4)_2$ e $Al_2(SO_4)_3$.

$$[Na^+] + [H_3O^+] + 2[Ba^+] + 3[Al^{3+}] =$$
$$= [ClO_4^-] + [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-]$$

11A-3 Etapas da Resolução de Problemas Envolvendo Vários Equilíbrios

Etapa nº 1. Escreva um conjunto de equações químicas balanceadas para todos os equilíbrios pertinentes.

Etapa nº 2. Identifique a quantidade que está sendo desejada em termos de concentrações de equilíbrio.

Etapa nº 3. Escreva as expressões das constantes de equilíbrio para todos os equilíbrios descritos na Etapa nº 1 e encontre os valores numéricos para as constantes nas tabelas de constantes de equilíbrio.

Etapa nº 4. Escreva expressões de balanço de massa para o sistema.

Etapa nº 5. Se possível, escreva a expressão do balanço de carga para o sistema.

Etapa nº 6. Conte o número de concentrações desconhecidas (incógnitas) nas equações desenvolvidas nas Etapas nºs 3, 4, 5 e compare esse número com o de equações independentes. A Etapa nº 6 é crítica, pois mostra se uma solução exata para o problema é possível. Se o número de incógnitas é idêntico ao número de equações, o problema foi reduzido a somente um problema de *álgebra*. Isto é, as respostas poderão ser obtidas com suficiente perseverança. Por outro lado, se não existe um número suficiente de equações mesmo após realizar-se as aproximações, o problema deve ser abandonado.

◄ Não perca tempo iniciando a álgebra nos cálculos de equilíbrio até que esteja absolutamente seguro de que você tem o número suficiente de equações independentes para tornar possível a solução.

Se um número suficiente de equações foi desenvolvido, proceda à Etapa nº 7a ou à Etapa nº 7b.

Etapa nº 7a. Faça aproximações adequadas para reduzir o número de concentrações de equilíbrio desconhecidas e, assim, o número de equações necessárias para fornecer a solução, como definido na Etapa nº 2. Proceda às Etapas nºs 8 e 9.

Etapa nº 7b. Determine exatamente o conjunto de equações simultâneas para as concentrações requeridas pela Etapa nº 2 com o uso de um programa computacional.

Etapa nº 8. Resolva manualmente as equações algébricas simplificadas de forma que forneça concentrações provisórias para as espécies em solução.

Etapa nº 9. Verifique a validade das aproximações.

Essas etapas são ilustradas na Figura 11-1.

11A-4 Uso de Aproximações para Resolver Cálculos de Equilíbrio

Quando a Etapa nº 6 do método sistemático for completada, teremos um problema *matemático* para a resolução de várias equações não-lineares simultâneas. Essa tarefa é enorme, tediosa e muito demorada, a menos que um programa computacional esteja disponível ou que se possa encontrar as aproximações que diminuam o número de incógnitas e equações. Nesta seção, consideramos em termos gerais como as equações que descrevem as relações de equilíbrio podem ser simplificadas pelas aproximações adequadas.

Lembre-se de que *apenas* as equações de balanço de massa e de carga podem ser simplificadas, pois somente nessas equações os termos de concentrações aparecem como somas ou diferenças em vez de produtos e cocientes. Sempre é possível presumir que um (ou mais) termo em uma soma ou diferença seja tão menor que os outros que estes possam ser ignorados sem que isso afete de forma significativa a igualdade. A consideração de que um termo de concentração seja zero em uma expressão de uma constante de equilíbrio torna a expressão sem nenhum significado.

◄ As aproximações podem ser feitas somente nas equações do balanço de carga e do balanço de massa – nunca nas expressões das constantes de equilíbrio.

A hipótese de que um dado termo em uma equação de balanço de massa ou carga seja suficientemente pequeno que possa ser ignorado é baseada geralmente no conhecimento da química do sistema. Por

exemplo, em uma solução contendo uma concentração razoável de ácido, a concentração de hidróxido será irrelevante com respeito às outras espécies em solução, e o termo para a concentração de hidróxido pode ser normalmente desprezado em uma expressão de balanço de massa ou de carga sem que se introduza um erro significativo nesse cálculo.

► Nunca tema fazer uma suposição quando estiver tentando resolver um problema de equilíbrio. Se a suposição não for válida, você vai perceber isso logo que obtiver a resposta aproximada.

Muitos estudantes acreditam que a Etapa nº 7a seja problemática porque temem que a introdução de aproximações inválidas possa levar a erros sérios nos resultados que apuram. *Esses temores são infundados*. Os cientistas experientes enganam-se tanto quanto os iniciantes quando fazem aproximações que simplificam um cálculo de equilíbrio. Contudo, realizam essas aproximações sem temores porque sabem que os efeitos de uma hipótese inválida tornar-se-ão óbvios quando o cálculo chegar ao seu final (ver Exemplo 11-6). A tentativa de uso de suposições questionáveis logo no início da resolução de um problema é uma boa idéia. Se a hipótese leva a um erro intolerável (o que é facilmente reconhecido), recalcule o resultado sem usar a aproximação indevida que levou à tentativa de resposta. Em geral, é mais eficiente tentar uma suposição questionável no início do problema que realizar um cálculo mais trabalhoso e demorado sem a hipótese.

11A-5 Utilização de Programas Computacionais para Resolução de Problemas de Multiequilíbrios

Até o momento, aprendemos que se conhecermos os equilíbrios químicos envolvidos em um sistema, podemos escrever um sistema de equações correspondentes que nos permite resolver as concentrações de todas as espécies no sistema. Embora o método sistemático nos dê os meios de solucionar os problemas de equilíbrio de grande complexidade, esse método muitas vezes é tedioso e demorado, particularmente quando o sistema deve ser resolvido para diversos conjuntos de condições experimentais. Por exemplo, se desejarmos encontrar a solubilidade do cloreto de prata em função da concentração de cloreto adicionada, o sistema de cinco equações e cinco incógnitas deve ser resolvido repetitivamente para cada concentração de cloreto (ver Exemplo 11-9).

► Muitos pacotes de software estão disponíveis para resolver rigorosamente as equações simultâneas não-lineares. Três desses programas são o Mathcad, o Mathematica e o Excel.

Inúmeros softwares aplicativos poderosos e de uso geral estão disponíveis para resolver essas equações. Estes incluem o Mathcad, Mathematica, MATLAB, TK Solver e Excel, dentre muitos outros. Uma vez que o sistema de equações tenha sido definido, esses programas podem resolvê-lo repetitivamente para muitos conjuntos de condições. Além disso, a exatidão das soluções das equações pode ser controlada pela escolha de tolerâncias apropriadas dentro do programa. As características de resolução de equações desses aplicativos somam-se com suas capacidades gráficas habilitando-os a resolver os sistemas de equações complexos e apresentando os resultados na forma gráfica. Dessa forma, você pode explorar muitos tipos diferentes de sistemas rápida e eficientemente e desenvolver sua intuição química com base nos resultados. Uma palavra de prevenção é necessária. Praticamente todos os softwares de resolução de equações necessitam de estimativas iniciais das soluções para resolverem os sistemas de equações. Para fornecer essas estimativas, você deve pensar sobre a química um pouco antes de começar a resolução das equações e deve verificar as soluções encontradas para se assegurar de que elas fazem sentido químico.

Os computadores não sabem nada de química. Obedientemente encontram soluções para as equações que você escreve com base nas estimativas iniciais que lhe fornece. Se você erra nas equações, os softwares aplicativos podem detectar, algumas vezes, erros baseados em certas restrições matemáticas, porém não os encontrarão na química. Se um programa não encontra a solução para um conjunto de equações, isso ocorre com freqüência devido a estimativas iniciais inadequadas. Seja sempre cético com relação aos resultados computacionais e respeite as limitações do software. Utilizada de forma adequada, os aplicativos computacionais podem prestar uma ajuda inestimável nos seus estudos de equilíbrio químico.

11B CÁLCULO DE SOLUBILIDADE PELO MÉTODO SISTEMÁTICO

O uso do método sistemático é ilustrado nas seções seguintes por meio de exemplos envolvendo a solubilidade de precipitados sob várias condições. Nos capítulos posteriores, aplicamos esse método a outros tipos de equilíbrios.

11B-1 Solubilidade de Hidróxidos Metálicos

Os Exemplos 11-5 e 11-6 envolvem o cálculo das solubilidades de dois hidróxidos metálicos. Esses exemplos ilustram a forma de se fazer aproximações e de verificar sua validade.

EXEMPLO 11-5

Calcular a solubilidade molar do $Mg(OH)_2$ em água.

Etapa nº 1. **Escreva as Equações para os Equilíbrios Envolvidos** Os dois equilíbrios que precisam ser considerados são

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Etapa nº 2. **Defina a Incógnita** Uma vez que 1 mol de Mg^{2+} é formado para cada mol de $Mg(OH)_2$ dissolvido,

$$\text{solubilidade } Mg(OH)_2 = [Mg^{2+}]$$

Etapa nº 3. **Escreva Todas as Expressões das Constantes de Equilíbrio**

$$[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = 7{,}1 \times 10^{-12} \qquad (11\text{-}5)$$
$$[H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-14} \qquad (11\text{-}6)$$

Etapa nº 4. **Escreva as Expressões de Balanço de Massa** Como mostrado pelas duas equações de equilíbrio, há duas fontes de íons hidróxido: $Mg(OH)_2$ e H_2O. A concentração de íon hidróxido resultante da dissociação do $Mg(OH)_2$ é igual a duas vezes a concentração de íons magnésio e a concentração de íons hidróxido da dissociação da água é igual à concentração de íons hidrônio. Assim,

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] \qquad (11\text{-}7)$$

◄ Para chegar à Equação 11-7, raciocinamos que se $[OH^-]_{H_2O}$ e $[OH^-]_{Mg(OH)_2}$ são as concentrações de OH^- produzidas por H_2O e $Mg(OH)_2$, respectivamente, então

$$[OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+]$$
$$[OH^-]_{Mg(OH)_2} = 2[Mg^{2+}]$$
$$[OH^-]_{total} = [OH^-]_{H_2O} + [OH^-]_{Mg(OH)_2} = [H_3O^+] + 2[Mg^{2+}]$$

Etapa nº 5. **Escreva a Expressão de Balanço de Carga**

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+]$$

Observe que essa equação é idêntica à Equação 11-7. Freqüentemente uma equação de balanço de massa e uma equação de balanço de carga são as mesmas.

Etapa nº 6. **Conte o Número de Equações Independentes e de Incógnitas** Desenvolvemos três equações algébricas independentes (Equações 11-5, 11-6 e 11-7) e temos três incógnitas ($[Mg^{2+}]$, $[OH^-]$ e $[H_3O^+]$). Portanto, o problema é rigorosamente solucionável.

(continua)

Etapa nº 7a. **Faça as Aproximações** Podemos fazer as aproximações somente na Equação 11-7. Uma vez que a constante do produto de solubilidade para o $Mg(OH)_2$ é relativamente grande, a solução será algo alcalina. Dessa forma, é razoável pressupor que $[H_3O^+] << [OH^-]$. A Equação 11-7 simplifica-se para

$$2[Mg^{2+}] \approx [OH^-] \tag{11-8}$$

Etapa nº 8. **Resolva as Equações** A substituição da Equação 11-8 na Equação 11-5 fornece

$$[Mg^{2+}](2[Mg^{2+}])^2 = 7{,}1 \times 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}]^3 = \frac{7{,}1 \times 10^{-12}}{4} = 1{,}78 \times 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}] = \text{solubilidade} = (1{,}78 \times 10^{-12})^{1/3} = 1{,}21 \times 10^{-4} \text{ ou } 1{,}2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Etapa nº 9. **Verifique as hipóteses** A substituição na Equação 11-8 gera

$$[OH^-] = 2 \times 1{,}21 \times 10^{-4} = 2{,}42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

e da Equação 11-6

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{2{,}42 \times 10^{-4}} = 4{,}1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

Assim, a consideração de que $[H_3O^+] << [OH^-]$ é certamente válida.

EXEMPLO 11-6

Calcular a solubilidade do $Fe(OH)_3$ em água. Procedendo por intermédio da abordagem sistemática utilizada no Exemplo 11-5, escrevemos.

Etapa nº 1. **Escreva as Equações para os Equilíbrios Envolvidos**

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Etapa nº 2. **Defina a Incógnita**

$$\text{solubilidade} = [Fe^{3+}]$$

Etapa nº 3. **Escreva Todas as Expressões das Constantes de Equilíbrio**

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-14}$$

Etapas nºs 4 e 5. **Escreva as Equações de Balanço de Massa e de Carga** Como no Exemplo 11-5 a equação de balanço de massa e a de balanço de carga são idênticas. Isto é,

$$[OH^-] = 3[Fe^{3+}] + [H_3O^+]$$

Etapa nº 6. **Conte o Número de Equações Independentes e de Incógnitas** Podemos ver que temos equações suficientes para calcularmos as incógnitas.

Etapa nº 7. **Faça as Aproximações** Como no Exemplo 11-5, pressuponha que $[H_3O^+]$ seja muito pequena, de forma que $[H_3O^+] << 3[Fe^{3+}]$ e

$$3[Fe^{3+}] \approx [OH^-]$$

Etapa nº 8. **Resolva as Equações** Substituindo $[OH^-] = 3[Fe^{3+}]$ na expressão do produto de solubilidade, tem-se

$$[Fe^{3+}](3[Fe^{3+}])^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[Fe^{3+}] = \left(\frac{2 \times 10^{-39}}{27}\right)^{1/4} = 9 \times 10^{-11}$$

$$\text{solubilidade} = [Fe^{3+}] = 9 \times 10^{-11}\ \text{mol L}^{-1}$$

Etapa nº 9. **Verifique as Hipóteses** Da consideração feita na Etapa nº 7, podemos calcular um valor provisório de $[OH^-]$. Isto é,

$$[OH^-] \approx 3[Fe^{3+}] = 3 \times 9 \times 10^{-11} = 3 \times 10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

Então usamos esse valor de $[OH^-]$ para computar um valor *aproximado* de $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

Mas, o valor calculado 3×10^{-5} não é menor que três vezes o nosso valor provisório de $[Fe^{3+}]$. Essa discrepância significa que nossa consideração foi inválida e os valores provisórios para $[Fe^{3+}]$, $[OH^-]$ e $[H_3O^+]$ apresentam todos um erro significativo. Portanto, volte à Etapa nº 7a e pressuponha que

$$3[Fe^{3+}] << [H_3O^+]$$

Agora a expressão para o balanço de massa torna-se

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Substituindo essa igualdade na expressão de K_w, obtém-se

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Substituindo esse número na expressão do produto de solubilidade desenvolvida na Etapa nº 3, obtém-se

$$[Fe^{3+}] = \frac{2 \times 10^{-39}}{(1{,}00 \times 10^{-7})^3} = 2 \times 10^{-18}\ \text{mol L}^{-1}$$

Nesse caso, presumimos que $3[Fe^{3+}] << [OH^-]$ ou $3 \times 2 \times 10^{-18} << 10^{-7}$. De forma clara, a hipótese é válida e podemos escrever

$$\text{solubilidade} = 2 \times 10^{-18}\ \text{mol L}^{-1}$$

Observe o grande erro introduzido pela suposição inválida.

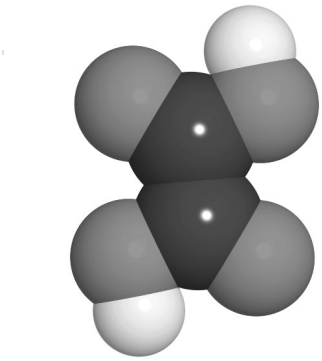
11B-2 O Efeito do pH na Solubilidade

► Todos os precipitados que contenham um ânion que seja uma base conjugada de um ácido fraco são mais solúveis em pH mais baixo que em pH mais alto.

A solubilidade dos precipitados contendo um ânion com propriedades básicas, um cátion com propriedades ácidas ou ambos depende do pH.

Cálculos de Solubilidade Quando o pH é Constante

As precipitações analíticas são realizadas geralmente em soluções tamponadas nas quais o pH é fixado a um valor conhecido predeterminado. O cálculo da solubilidade sob essas circunstâncias é ilustrado pelo seguinte exemplo.



Estrutura molecular do ácido oxálico. O ácido oxálico ocorre naturalmente em muitas plantas como um sal de potássio ou sódio, e o mofo produz ácido oxálico na forma de sal de cálcio. O sal de sódio é utilizado como padrão primário em titulometria (ver Capítulo 20). O ácido é amplamente empregado na indústria de corantes como agente de limpeza em várias aplicações, incluindo a limpeza e restauração de superfícies de madeira; na indústria cerâmica; na metalurgia; na indústria de papel e em fotografia. É tóxico se ingerido e pode causar danos agudos aos rins e gastrenterites. Pode ser preparado borbulhando-se monóxido de carbono em hidróxido de sódio concentrado.

EXEMPLO 11-7

Calcular a solubilidade molar do oxalato de cálcio em uma solução que foi tamponada de forma que seu pH seja constante e igual a 4,00.

Etapa nº 1. Escreva os Equilíbrios Envolvidos

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \tag{11-9}$$

Os íons oxalato reagem com a água para formar $HC_2O_4^-$ e $H_2C_2O_4$. Assim, existem três equilíbrios presentes nessa solução:

$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^- \tag{11-10}$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \tag{11-11}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Etapa nº 2. Defina a Incógnita O oxalato de cálcio é um eletrólito forte. Dessa forma, sua concentração molar analítica é igual à concentração de equilíbrio do íon cálcio. Isto é,

$$\text{solubilidade} = [Ca^{2+}] \tag{11-12}$$

Etapa nº 3. Escreva Todas as Expressões das Constantes de Equilíbrio

$$[Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = K_{ps} = 1{,}7 \times 10^{-9} \tag{11-13}$$

$$\frac{[H_3O^+]\,[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = K_1 = 5{,}60 \times 10^{-2} \tag{11-14}$$

$$\frac{[H_3O^+]\,[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = K_2 = 5{,}42 \times 10^{-5} \tag{11-15}$$

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Etapa nº 4. Expressões de Balanço de Massa Uma vez que o CaC_2O_4 é a única fonte de Ca^{2+} e das três espécies de oxalato.

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = \text{solubilidade} \tag{11-16}$$

Além disso, o problema estabelece que o pH é 4,00. Dessa maneira,

$$[H_3O^+] = 1{,}00 \times 10^{-4} \text{ e } [OH^-] = K_w/[H_3O^+] = 1{,}00 \times 10^{-10}$$

Etapa nº 5. Escreva a Expressão do Balanço de Carga Requer-se um tampão para manter o pH igual a 4,00. O tampão, muito provavelmente, consiste em algum ácido fraco HA e de sua base conjugada A^-. Contudo, a natureza das duas espécies e suas concentrações não foram especificadas, e devemos concluir que não temos informações suficientes para escrever a equação de balanço de carga.

> Um **tampão** mantém o pH de uma solução aproximadamente constante (ver Capítulo 9).

Etapa nº 6. Conte o Número de Equações Independentes e de Incógnitas Temos quatro incógnitas ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$ e $[H_2C_2O_4]$) assim como quatro relações algébricas independentes (Equações 11-13, 11-14, 11-15 e 11-16). Portanto uma solução exata pode ser obtida e o problema torna-se um problema algébrico.

Etapa nº 7a. Faça as Aproximações Uma solução exata nesse caso é obtida de forma tão fácil que não vamos nos preocupar com as aproximações.

Etapa nº 8. Resolva as Equações Uma forma conveniente de resolver o problema é substituir as Equações 11-14 e 11-15 em 11-16 de forma que se desenvolva uma relação entre $[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$ e $[H_3O^+]$. Assim, rearranjamos a Equação 11-15 para obter

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{K_2}$$

Substituindo os valores numéricos para $[H_3O^+]$ e K_2, obtemos

$$[HC_2O_4^-] = \frac{1{,}00 \times 10^{-4}[C_2O_4^{2-}]}{5{,}42 \times 10^{-5}} = 1{,}85\,[C_2O_4^{2-}]$$

Substituindo essa relação na Equação 11-14 e rearranjando-a, temos

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}] \times 1{,}85}{K_1}$$

Substituindo os valores numéricos para $[H_3O^+]$ e K_1, produz-se

$$[H_2C_2O_4] = \frac{1{,}85 \times 10^{-4}[C_2O_4^{2-}]}{5{,}60 \times 10^{-2}} = 3{,}30 \times 10^{-3}\,[C_2O_4^{2-}]$$

Substituindo esta expressão para $[HC_2O_4^-]$ e $[H_2C_2O_4]$ na Equação 11-16, temos

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-} + 1{,}85\,[C_2O_4^{2-}] + 3{,}30 \times 10^{-3}\,[C_2O_4^{2-}] = 2{,}85\,[C_2O_4^{2-}]$$

ou $$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}]/2{,}85$$

Substituindo na Equação 11-13, temos

$$\frac{[Ca^{2+}][Ca^{2+}]}{2{,}85} = 1{,}7 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = \text{solubilidade} = \sqrt{2{,}85 \times 1{,}7 \times 10^{-9}} = 7{,}0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculos de Solubilidade Quando o pH é Variável

O cálculo da solubilidade de um precipitado como o oxalato de cálcio em uma solução na qual o pH não é fixo nem conhecido é consideravelmente mais complicado que no exemplo que acabamos de mostrar. Assim, para se determinar a solubilidade do CaC_2O_4 em água pura, devemos levar em conta a alteração de OH^- e H_3O^+ que acompanha o processo de dissolução. Nesse exemplo, há quatro equilíbrios a serem considerados.

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_2^- + OH^-$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Em contraste com o Exemplo 11-7, a concentração do íon hidróxido torna-se agora uma incógnita e uma equação algébrica adicional deve, portanto, ser desenvolvida para se calcular a solubilidade do oxalato de cálcio.

Não é difícil escrever as seis equações algébricas necessárias para se calcular a solubilidade do oxalato de cálcio (ver Destaque 11-1). No entanto, resolver as seis equações manualmente é algo tedioso e demorado.

DESTAQUE 11-1

Expressões Algébricas Necessárias para se Calcular a Solubilidade do CaC_2O_4 em Água

Aqui, como no Exemplo 11-7, a solubilidade é igual à concentração do cátion $[Ca^{2+}]$

$$\text{solubilidade} = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Contudo, neste caso, devemos levar em conta mais um equilíbrio – a dissociação da água. As expressões das constantes de equilíbrio para os quatro equilíbrios são então

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1{,}7 \times 10^{-9} \quad (11\text{-}17)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5{,}42 \times 10^{-5} \quad (11\text{-}18)$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5{,}60 \times 10^{-2} \quad (11\text{-}19)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-14} \quad (11\text{-}20)$$

A equação de balanço de massa é

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \quad (11\text{-}21)$$

A equação de balanço de carga é

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [OH^-] \quad (11\text{-}22)$$

Temos agora seis incógnitas ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$, $[H_2C_2O_4]$, $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$) e seis equações (11-17 a 11-22). Dessa forma, em princípio, esse problema pode ser resolvido exatamente).

11B-3 O Efeito de Solutos Não Dissociados sobre os Cálculos de Precipitação

Até agora, temos considerado somente os solutos que se dissociam completamente quando dissolvidos em meio aquoso. Contudo, há algumas substâncias inorgânicas, como o sulfato de cálcio e os haletos de prata, que agem como eletrólitos fracos dissociando-se apenas parcialmente em água. Por exemplo, uma solução saturada de cloreto de prata contém quantidades significativas de moléculas de cloreto de prata não dissociadas, bem como íons cloreto e prata. Nesse caso, dois equilíbrios são requeridos para descrever o sistema:

$$\mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{AgCl}(aq) \tag{11-23}$$

$$\mathrm{AgCl}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+ + Cl^-} \tag{11-24}$$

A constante de equilíbrio para a primeira reação toma a forma

$$\frac{[\mathrm{AgCl}(aq)]}{[\mathrm{AgCl}(s)]} = K$$

em que o numerador é a concentração da espécie não dissociada *na solução* e o denominador é a concentração de cloreto de prata na *fase sólida*. Não obstante, o último termo é uma constante (página 239) e a equação pode, portanto, ser escrita como

$$[\mathrm{AgCl}(aq)] = K[\mathrm{AgCl}(s)] = K_s = 3{,}6 \times 10^{-7} \tag{11-25}$$

na qual K_s é a constante para o equilíbrio mostrado na Equação 11-23. É evidente que, a partir dessa equação e a uma dada temperatura, a concentração do cloreto de prata não-dissociado é constante e *independente* das concentrações dos íons cloreto e prata.

A constante de equilíbrio K_d para a reação de dissociação (Equação 11-24) é

$$\frac{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}]}{[\mathrm{AgCl}(aq)]} = K_d = 5{,}0 \times 10^{-4} \tag{11-26}$$

O produto dessas duas constantes é igual ao produto de solubilidade:

$$[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}] = K_d K_s = K_{ps}$$

Como mostrado pelo Exemplo 11-8, ambas as Equações 11-23 e 11-24 contribuem para a solubilidade do cloreto de prata em água.

EXEMPLO 11-8

Calcular a solubilidade do AgCl em água destilada.

$$\text{solubilidade} = S = [\mathrm{AgCl}(aq)] + [\mathrm{Ag^+}]$$

$$[\mathrm{Ag^+}] = [\mathrm{Cl^-}]$$

$$[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}] = K_{ps} = 1{,}82 \times 10^{-10}$$

$$[\mathrm{Ag^+}] = \sqrt{1{,}82 \times 10^{-10}} = 1{,}35 \times 10^{-5}$$

Substituindo esse valor e K_s da Equação 11-25, obtém-se

$$S = 1{,}35 \times 10^{-5} + 3{,}6 \times 10^{-7} = 1{,}38 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

11B-4 Solubilidade de Precipitados na Presença de Agentes Complexantes

► A solubilidade de um precipitado sempre aumenta na presença de um agente complexante que reaja com o cátion do precipitado.

A solubilidade de um precipitado pode aumentar drasticamente na presença de reagentes que formam complexos com o ânion ou cátion do precipitado. Por exemplo, os íons fluoreto previnem a precipitação quantitativa do hidróxido de alumínio embora o produto de solubilidade desse precipitado seja notavelmente pequeno (2×10^{-32}). A causa do aumento de solubilidade é mostrada pelas equações

$$\begin{array}{c} Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^- \\ + \\ 6F^- \\ \Uparrow\Downarrow \\ AlF_6^{3-} \end{array}$$

O complexo com fluoreto é estável o suficiente para permitir que os íons fluoreto compitam com os íons hidróxido pelos íons alumínio, de forma bem-sucedida.

Muitos precipitados reagem com excessos de reagente precipitante para formar complexos solúveis. Em análises gravimétricas, essa tendência pode resultar no efeito indesejável de reduzir a recuperação dos analitos se um excesso muito grande de reagente for utilizado. Por exemplo, a prata é freqüentemente determinada pela precipitação do íon prata pela adição de um excesso de solução de cloreto de potássio. O efeito do excesso de reagente não é simples, como revelado pelas seguintes equações que descrevem o sistema:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq) \tag{11-27}$$

$$AgCl(aq) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \tag{11-28}$$

$$AgCl(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \tag{11-29}$$

$$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-} \tag{11-30}$$

Observe que o Equilíbrio 11-28 e também assim o Equilíbrio 11-27 deslocam-se para a esquerda com a adição de íons cloreto, enquanto os Equilíbrios 11-29 e 11-30 deslocam-se para a direita sob as mesmas circunstâncias. A conseqüência desses efeitos opostos faz que um gráfico da solubilidade do cloreto de prata em função da concentração de cloreto adicionada exiba um ponto de mínimo. O Exemplo 11-9 ilustra como esse comportamento pode ser descrito em termos quantitativos.

EXEMPLO 11-9

Derive a equação que descreve o efeito da concentração analítica de KCl sobre a solubilidade do AgCl em solução aquosa. Calcule a concentração de KCl na qual a solubilidade seja mínima.

Etapa nº 1. **Equilíbrios Envolvidos** As Equações 11-27 a 11-30 descrevem os equilíbrios envolvidos.

Etapa nº 2. **Definição da Incógnita** A solubilidade molar S do AgCl é igual à soma das concentrações de espécies que contêm prata:

$$\text{solubilidade} = S = [AgCl(aq)] + [Ag^+] + [AgCl_2^-] + [AgCl_3^{2-}] \tag{11-31}$$

Etapa nº 3. Expressões das Constantes de Equilíbrio As constantes de equilíbrio disponíveis na literatura incluem

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = K_{ps} = 1{,}82 \times 10^{-10} \tag{11-32}$$

$$\frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl(aq)]} = K_d = 3{,}9 \times 10^{-4} \tag{11-33}$$

$$\frac{[AgCl_2^-]}{[Cl^-]} = K_2 = 2{,}0 \times 10^{-5} \tag{11-34}$$

$$\frac{[AgCl_3^{2-}]}{[AgCl_2^-]\,[Cl^-]} = K_3 = 1 \tag{11-35}$$

Etapa nº 4. Equação de Balanço de Massa

$$[Cl^-] = c_{KCl} + [Ag^+] - [AgCl_2^-] - 2[AgCl_3^{2-}] \tag{11-36}$$

O segundo termo do lado direito dessa equação fornece a concentração de íons cloreto produzida pela dissolução do precipitado e os outros dois termos seguintes correspondem à *redução* da concentração de íons cloreto resultante da formação de dois cloro-complexos a partir do AgCl.

Etapa nº 5. Equação de Balanço de Carga Assim como em outros exemplos anteriores, a equação do balanço de carga é idêntica à de balanço de massa.

Etapa nº 6. Número de Equações e de Incógnitas Temos cinco equações (11-32 a 11-36) e cinco incógnitas ($[Ag^+]$, $[AgCl(aq)]$, $[AgCl_2^-]$, $[AgCl_3^{2-}]$ e $[Cl^-]$).

Etapa nº 7a. Hipóteses Presumimos que sobre uma faixa considerável de concentrações de cloreto, a solubilidade do AgCl seja tão pequena que a Equação 11-36 possa ser bastante simplificada, de forma que

$$[Ag^+] - [AgCl_2^-] - 2[AgCl_3^{2-}] << c_{KCl}$$

Não é certeza de que esta seja uma hipótese válida, porém, vale a pena tentar, porque ela simplifica muito o problema. Com essa consideração, então, a Equação 11-36 reduz-se a

$$[Cl^-] = c_{KCl} \tag{11-37}$$

Etapa nº 8. Resolução das Equações Por conveniência, multiplicamos as Equações 11-34 e 11-35 para produzir

$$\frac{[AgCl_3^{2-}]}{[Cl^-]^2} = K_2K_3 = 2{,}0 \times 10^{-5} \times 1 = 2{,}0 \times 10^{-5} \tag{11-38}$$

Para calcular $[AgCl(aq)]$, dividimos a Equação 11-32 pela Equação 11-33 e rearranjamos:

$$[AgCl(aq)] = \frac{K_{ps}}{K_d} = \frac{1{,}82 \times 10^{-10}}{3{,}9 \times 10^{-4}} = 4{,}7 \times 10^{-7} \tag{11-39}$$

(continua)

Observe que a concentração dessa espécie é *constante e independente da concentração de cloreto*.

A substituição das Equações 11-39, 11-32, 11-33 e 11-38 na Equação 11-31 nos permite expressar a solubilidade em termos da concentração de cloreto e de várias constantes.

$$S = \frac{K_{ps}}{K_d} + \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} + K_2[Cl^-] + K_2K_3[Cl^-]^2 \qquad (11\text{-}40)$$

A substituição da Equação 11-37 fornece a relação desejada entre a solubilidade e a concentração analítica de KCl:

$$S = \frac{K_{ps}}{K_d} + \frac{K_{ps}}{c_{KCl}} + K_2c_{KCl} + K_2K_3c_{KCl}^2 \qquad (11\text{-}41)$$

Para encontrar o ponto de mínimo para S, fazemos a derivada de S em relação à c_{KCl} igual a zero:

$$\frac{dS}{dc_{KCl}} = 0 = \frac{K_{ps}}{c_{KCl}^2} + K_2 + 2\,K_2K_3c_{KCl}$$

$$2\,K_2K_3c_{KCl}^3 + c_{KCl}^2K_2 - K_{ps} = 0$$

Substituindo-se pelos valores numéricos, temos

$$(4{,}0 \times 10^{-5})\,c_{KCl}^3 + (2{,}0 \times 10^{-5})\,c_{KCl}^2 - 1{,}82 \times 10^{-10} = 0$$

Seguindo o procedimento mostrado no Destaque 6-4, podemos resolver essa equação pelo método das aproximações sucessivas para obter

$$c_{KCl} = 0{,}0030 = [Cl^-]$$

Para se verificar a consideração feita anteriormente, calculamos as concentrações de várias espécies. Substituições nas Equações 11-32, 11-34 e 11-36 fornecem

$$[Ag^+] = (1{,}82 \times 10^{-10})/0{,}0030 = 6{,}1 \times 10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[AgCl_2^-] = 2{,}0 \times 10^{-5} \times 0{,}0030 = 6{,}0 \times 10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[AgCl_3^{2-}] = 2{,}0 \times 10^{-5} \times (0{,}0030)^2 = 1{,}8 \times 10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

Dessa forma, nossa hipótese de que c_{KCl} é muito maior que as concentrações dos íons do precipitado é válida. A solubilidade mínima é obtida pela substituição dessas concentrações e [AgCl(*aq*)] na Equação 11-31:

$$S = 4{,}7 \times 10^{-7} + 6{,}1 \times 10^{-8} + 6{,}0 \times 10^{-8} + 1{,}8 \times 10^{-10} = 5{,}9 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

A curva contínua na Figura 11-2 ilustra o efeito da concentração de íons cloreto sobre a solubilidade do cloreto de prata; os dados da curva foram obtidos pela substituição de várias concentrações de cloreto na Equação 11-41. Observe que para altas concentrações do íon comum, a solubilidade torna-se maior que em água pura. As linhas tracejadas representam as concentrações de equilíbrio das diversas espécies que contêm prata em função de c_{KCl}. Note que, no mínimo de solubilidade, a forma não dissociada de cloreto de prata, AgCl(*aq*), é a espécie contendo prata predominante na solução, representando cerca de 80% do total de prata dissolvida. Sua concentração não varia como foi demonstrado.

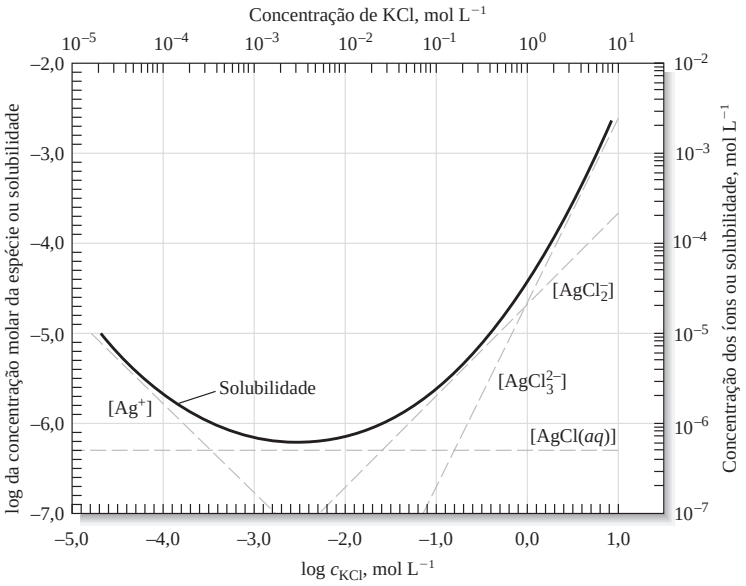


Figura 11-2 O efeito da concentração de íons cloreto na solubilidade do AgCl. A linha contínua indica a concentração total de AgCl dissolvido. As linhas tracejadas indicam as concentrações das várias espécies contendo prata.

Infelizmente, dados confiáveis de equilíbrio para espécies não-dissociadas como o AgCl(*aq*) e para as espécies complexas como o $AgCl_2^-$ não são abundantes; conseqüentemente, os cálculos de solubilidade são com freqüência, e por necessidade, baseados apenas no equilíbrio do produto de solubilidade. O Exemplo 11-9 mostra que, sob certas circunstâncias, a desconsideração de outros equilíbrios pode levar a erros significativos.

11C SEPARAÇÃO DE ÍONS PELO CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE PRECIPITANTE

Diversos agentes precipitantes permitem a separação de íons baseada em diferenças de solubilidade. Essas separações requerem um controle rigoroso da concentração do agente ativo em um nível adequado e predeterminado. Na maioria das vezes, esse controle é feito por meio do controle do pH da solução com o uso de tampões adequados. Essa técnica é aplicada a reagentes aniônicos nos quais o ânion é a base conjugada de um ácido fraco. Os exemplos incluem o íon sulfeto (a base conjugada do sulfeto de hidrogênio), o íon hidróxido (base conjugada da água) e os ânions de diversos ácidos orgânicos fracos.

11C-1 Cálculos da Viabilidade de Separações

O exemplo a seguir ilustra como os cálculos de produto de solubilidade são utilizados para determinar a viabilidade de separações com base em diferenças de solubilidade.

EXEMPLO 11-10

O Fe^{3+} e o Mg^{2+} podem ser separados quantitativamente como hidróxidos a partir de uma solução 0,10 mol L^{-1} de cada cátion? Se a separação for possível, que faixa de concentração de OH^- seria permitida? As constantes do produto de solubilidade para os dois precipitados são

$$[Fe^{3+}]\,[OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = 7{,}1 \times 10^{-12}$$

(continua)

O K_{ps} para o $Fe(OH)_3$ é muito menor que aquele para o $Mg(OH)_2$, o que leva a crer que seja provável que ele seja precipitado primeiro a uma concentração baixa de OH^-. Podemos responder às questões propostas por esse problema (1) calculando a concentração de OH^- necessária para a precipitação quantitativa do Fe^{3+} e (2) calculando a concentração de OH^- na qual o $Mg(OH)_2$ inicia a sua precipitação. Se (1) for menor que (2), em princípio, a separação é viável e a faixa de concentração de OH^- permitida é definida pelos dois valores.

Para determinar (1), devemos primeiramente especificar o que significa uma remoção quantitativa de Fe^{3+} da solução. A decisão nesse caso é arbitrária e depende do objetivo da separação. Neste exemplo e no próximo, vamos considerar a precipitação como quantitativa quando todo ferro menos 1 parte em 1.000 do íon tenha sido removido da solução – isto é, quando $[Fe^{3+}] << 1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

Podemos calcular prontamente a concentração de OH^- em equilíbrio com Fe^{3+} 1×10^{-1} mol L^{-1} substituindo diretamente na expressão do produto de solubilidade:

$$(1{,}0 \times 10^{-4})[OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[OH^-] = [(2 \times 10^{-39})/(1{,}0 \times 10^{-4})]^{1/3} = 3 \times 10^{-12} \text{ mol } L^{-1}$$

Dessa forma, se mantivermos a concentração de OH^- ao redor de 3×10^{-12} mol L^{-1}, a concentração de Fe^{3+} será reduzida a 1×10^{-4} mol L^{-1}. Observe que a precipitação quantitativa do $Fe(OH)_3$ é obtida em um meio bastante ácido.

Para determinar qual é a concentração máxima de OH^- que pode existir em uma solução sem levar à formação de $Mg(OH)_2$, observamos que a precipitação não pode ocorrer até que o produto $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ exceda o produto de solubilidade, $7{,}1 \times 10^{-12}$. A substituição do valor 0,1 (a concentração molar de Mg^{2+} da solução) na expressão do produto de solubilidade permite o cálculo da concentração *máxima* de OH^- que pode ser tolerada:

$$0{,}10\,[OH^-]^2 = 7{,}1 \times 10^{-12}$$

$$[OH^-] = 8{,}4 \times 10^{-6} \text{ mol } L^{-1}$$

Quando a concentração de OH^- excede esse nível, a solução estará supersaturada com respeito ao $Mg(OH)_2$ e a precipitação vai iniciar-se.

A partir desses cálculos concluímos que a separação quantitativa de $Fe(OH)_3$ pode ser feita se a concentração de OH^- for maior que 3×10^{-12} mol L^{-1} e que o $Mg(OH)_2$ não vai se precipitar até que uma concentração de OH^- igual a $8{,}4 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} for atingida. Portanto, é possível, em princípio, separar Fe^{3+} de Mg^{2+} mantendo-se a concentração de OH^- entre esses níveis. Na prática, a concentração de OH^- é mantida tão baixa quanto possível – freqüentemente em cerca de 10^{-10} mol L^{-1}.

11C-2 Separações de Sulfetos

O íon sulfeto forma precipitados com os cátions metálicos pesados que apresentam produtos de solubilidade que variam de 10^{-10} a 10^{-90} ou menor. Além disso, a concentração de S^{2-} pode ser variada em uma faixa entre 0,1 mol L^{-1} a 10^{-22} mol L^{-1} controlando-se o pH de uma solução saturada de sulfeto de hidrogênio. Essas duas propriedades tornam possíveis inúmeras separações úteis. Para ilustrar o uso do sulfeto de hidrogênio na separação de cátions com base no controle do pH, considere a precipitação de um cátion bivalente M^{2+} a partir de uma solução mantida saturada com sulfeto de hidrogênio pelo borbulhamento contínuo desse gás na solução. Os equilíbrios importantes nessa solução são:

$$MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-} \qquad [M^{2+}]\,[S^{2-}] = K_{ps}$$

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad \frac{[H_3O^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 9{,}6 \times 10^{-8}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad \frac{[H_3O^+]\,[S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 = 1{,}3 \times 10^{-14}$$

Podemos também escrever

$$\text{solubilidade} = [M^{2+}]$$

A concentração de sulfeto de hidrogênio em uma solução saturada do gás é aproximadamente 0,1 mol L^{-1}. Dessa forma, podemos escrever a equação de balanço de massa

$$0{,}1 = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

Em virtude de conhecermos a concentração do íon hidrônio, temos quatro incógnitas, as concentrações do íon metálico e das três espécies de sulfeto.

Podemos simplificar bastante os cálculos supondo que $([S^{2-}] + [HS^-]) << [H_2S]$, de forma que

$$[H_2S] \approx 0{,}10 \text{ mol } L^{-1}$$

As duas expressões das constantes de dissociação do sulfeto de hidrogênio podem ser multiplicadas para gerar uma expressão para a dissociação global do sulfeto de hidrogênio em íons sulfeto:

$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^{2-} \qquad \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1K_2 = 1{,}2 \times 10^{-21}$$

A constante para essa reação global é simplesmente o produto de K_1 e K_2.

Substituindo o valor numérico para $[H_2S]$ nessa equação, obtém-se

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{0{,}10} = 1{,}2 \times 10^{-21}$$

Rearranjando essa equação, obtemos

$$[S^{2-}] = \frac{1{,}2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} \tag{11-42}$$

Dessa forma, vemos que a concentração de sulfeto em uma solução saturada de sulfeto de hidrogênio varia de forma inversamente proporcional ao quadrado da concentração de íons hidrogênio. A Figura 11-3, obtida com essa equação, revela que a concentração do íon sulfeto de uma solução aquosa pode ser variada por mais de 20 ordens de magnitude alterando-se o pH de 1 a 11.

Substituindo a Equação 11-42 na expressão do produto de solubilidade, tem-se

$$\frac{[M^{2+}] \times 1{,}2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} = K_{ps}$$

$$[M^{2+}] = \text{solubilidade} = \frac{[H_3O^+]^2K_{ps}}{1{,}2 \times 10^{-22}}$$

Assim, a solubilidade de um íon metálico bivalente aumenta com o quadrado da concentração de íons hidrônio.

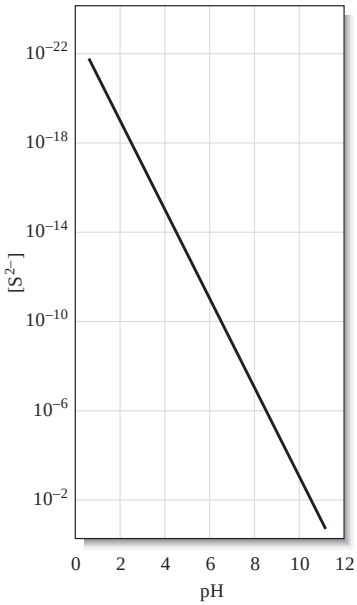
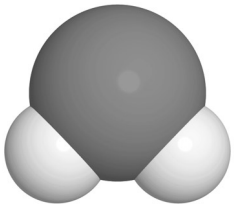


Figura 11-3 Concentração do íon sulfeto em função do pH em uma solução saturada de H_2S.



O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável, com importantes propriedades químicas e toxicológicas. É produzido por inúmeros processos naturais, inclusive pela decomposição de materiais que contêm enxofre. Seu odor repugnante de ovo podre permite a sua detecção em níveis extremamente baixos (0,02 ppm). No entanto, em razão de que o sentido do olfato fica entorpecido pela sua ação, as concentrações mais altas podem ser toleradas e a concentração letal de 100 ppm pode eventualmente ser excedida. As soluções aquosas do gás foram tradicionalmente utilizadas como fonte de sulfeto para a precipitação de metais, porém, em decorrência da toxicidade do H_2S, seu papel foi substituído por outros compostos contendo enxofre como a tioacetamida.

EXEMPL0 11-11

O sulfeto de cádmio é menos solúvel que o sulfeto de tálio(I). Encontre as condições sob as quais Cd^{2+} e Tl^+ podem, em teoria, ser separados quantitativamente com H_2S em uma solução 0,1 mol L^{-1} de cada íon.

As constantes para os dois equilíbrios de solubilidade são:

$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-} \qquad [Cd^{2+}]\,[S^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$Tl_2S(s) \rightleftharpoons 2Tl^+ + S^{2-} \qquad [Tl^+]^2\,[S^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

Uma vez que o CdS se precipita a uma $[S^{2-}]$ menor que o Tl_2S, primeiro calculamos a concentração de sulfeto necessária para a remoção quantitativa do Cd^{2+} da solução. Como no Exemplo 11-10, arbitrariamente especificamos que a separação é quantitativa quando todo o Cd^{2+} exceto 1 parte em 1.000 foi removida; isto é, a concentração do cátion foi reduzida a $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Substituindo-se esse valor na expressão do produto de solubilidade gera-se

$$10^{-4}\,[S^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$[S^{2-}] = 1 \times 10^{-23} \text{ mol } L^{-1}$$

Dessa forma, se mantivermos a concentração de sulfeto nesse nível ou maior, podemos presumir que ocorreu uma remoção quantitativa do cádmio. Depois, calculamos a $[S^{2-}]$ necessária para iniciar a precipitação do Tl_2S a partir de uma solução 0,1 mol L^{-1}. A precipitação vai se iniciar quando o produto de solubilidade for excedido. Uma vez que a solução é 0,1 mol L^{-1} em Tl^+,

$$(0{,}1)^2\,[S^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = 6 \times 10^{-20} \text{ mol } L^{-1}$$

Esses dois cálculos mostram que a precipitação de Cd^{2+} ocorre se $[S^{2-}]$ for maior que 1×10^{-23} mol L^{-1}. Contudo, a precipitação do Tl^+ não ocorre até que $[S^{2-}]$ se torne maior que 6×10^{-20} mol L^{-1}.

A substituição desses dois valores para $[S^{2-}]$ na Equação 11-42 permite o cálculo da faixa de $[H_3O^+]$ necessária para a separação.

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1{,}2 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-23}} = 12$$

$$[H_3O^+] = 3{,}5 \text{ mol } L^{-1}$$

e

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1{,}2 \times 10^{-22}}{6 \times 10^{-20}} = 2{,}0 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 0{,}045 \text{ mol } L^{-1}$$

Mantendo-se $[H_3O^+]$ entre aproximadamente 0,045 e 3,5 mol L^{-1}, podemos, em teoria, separar quantitativamente Cd^{2+} de Tl^+.

DESTAQUE 11-2

Imunoensaio: Equilíbrios na Determinação Específica de Drogas

A determinação de drogas no corpo humano é um problema de grande relevância na terapia por drogas e na detecção e prevenção do abuso de drogas ilícitas. A diversidade das drogas e seus níveis de concentração baixos nos fluidos corporais tornam difícil a sua identificação e a medida da sua concentração. Felizmente, é possível valer-se dos próprios mecanismos naturais, a resposta imunológica, para determinar quantitativamente diversas drogas terapêuticas e ilícitas.

Quando uma substância estranha, ou antígeno (Ag), apresentada esquematicamente na Figura 11D-1a, é introduzida no corpo de um mamífero, o sistema imunológico sintetiza as moléculas protéicas (Figura 11D-1b) denominadas anticorpos (Ac), as quais se ligam especificamente às moléculas do antígeno pelas interações eletrostáticas, pontes de hidrogênio e outras forças não-covalentes de curta distância. Essas moléculas massivas (massa molar ≈150.000) formam um complexo com os antígenos, como exposto na seguinte reação e na Figura 11D-1c.

$$\mathrm{Ag} + \mathrm{Ac} \rightleftharpoons \mathrm{AgAc} \qquad K = \frac{[\mathrm{AgAc}]}{[\mathrm{Ag}][\mathrm{Ac}]}$$

O sistema imunológico não reconhece moléculas relativamente pequenas. Dessa forma, devemos usar um truque para preparar os anticorpos com sítios de ligação específicos para uma droga em particular. Como mostrado na Figura 11D-1d, ligamos a droga covalentemente a uma molécula antigênica transportadora como a albumina de soro bovino (ASB), que é uma proteína obtida do sangue de gado.

$$\mathrm{D} + \mathrm{Ag} \rightarrow \mathrm{D\text{-}Ag}$$

Quando o conjugado resultante droga-antígeno (D-Ag) é injetado na corrente sangüínea de um coelho, o sistema imunológico dele sintetiza os anticorpos com sítios específicos para a droga, como ilustrado na Figura 11D-1e. Aproximadamente três semanas depois da injeção do antígeno, o sangue é retirado do coelho, o soro é isolado do sangue e os anticorpos de interesse são separados do soro e de outros anticorpos, geralmente empregando-se métodos cromatográficos (ver capítulos 31 e 32). É importante observar que uma vez que o anticorpo específico para a droga tenha sido sintetizado pelo sistema imunológico do coelho, a droga pode se ligar diretamente ao anticorpo sem a ajuda da molécula de transporte, como mostrado na Figura 11D-1f. Essa interação direta entre a droga e o anticorpo constitui a base para a determinação específica da droga.

A etapa de medida do imunoensaio é realizada pela mistura de uma amostra contendo a droga com uma quantidade medida do anticorpo específico para a droga. Nesse ponto, a quantidade de Ac-D deve ser determinada pela adição de uma amostra-padrão da droga que foi quimicamente alterada de forma que apresenta um marcador *detectável*. Os marcadores típicos são enzimas, moléculas fluorescentes ou quimiluminescentes ou átomos radiativos. Para nosso exemplo, vamos pressupor que uma molécula fluorescente foi ligada à droga para produzir a droga marcada D*.[1] Se a quantidade de anticorpos for algo menor que a soma das quantidades de D e D*, então D e D* competem pelos anticorpos, como exibido nos seguintes equilíbrios.

$$\mathrm{D^*} + \mathrm{Ac} \rightleftharpoons \mathrm{Ac\text{-}D^*} \qquad K^* = \frac{[\mathrm{Ac\text{-}D^*}]}{[\mathrm{D^*}][\mathrm{Ac}]}$$

$$\mathrm{D} + \mathrm{Ac} \rightleftharpoons \mathrm{Ac\text{-}D} \qquad K = \frac{[\mathrm{Ac\text{-}D}]}{[\mathrm{D}][\mathrm{Ac}]}$$

[1] Para uma discussão sobre fluorescência molecular, ver Capítulo 27.

(continua)

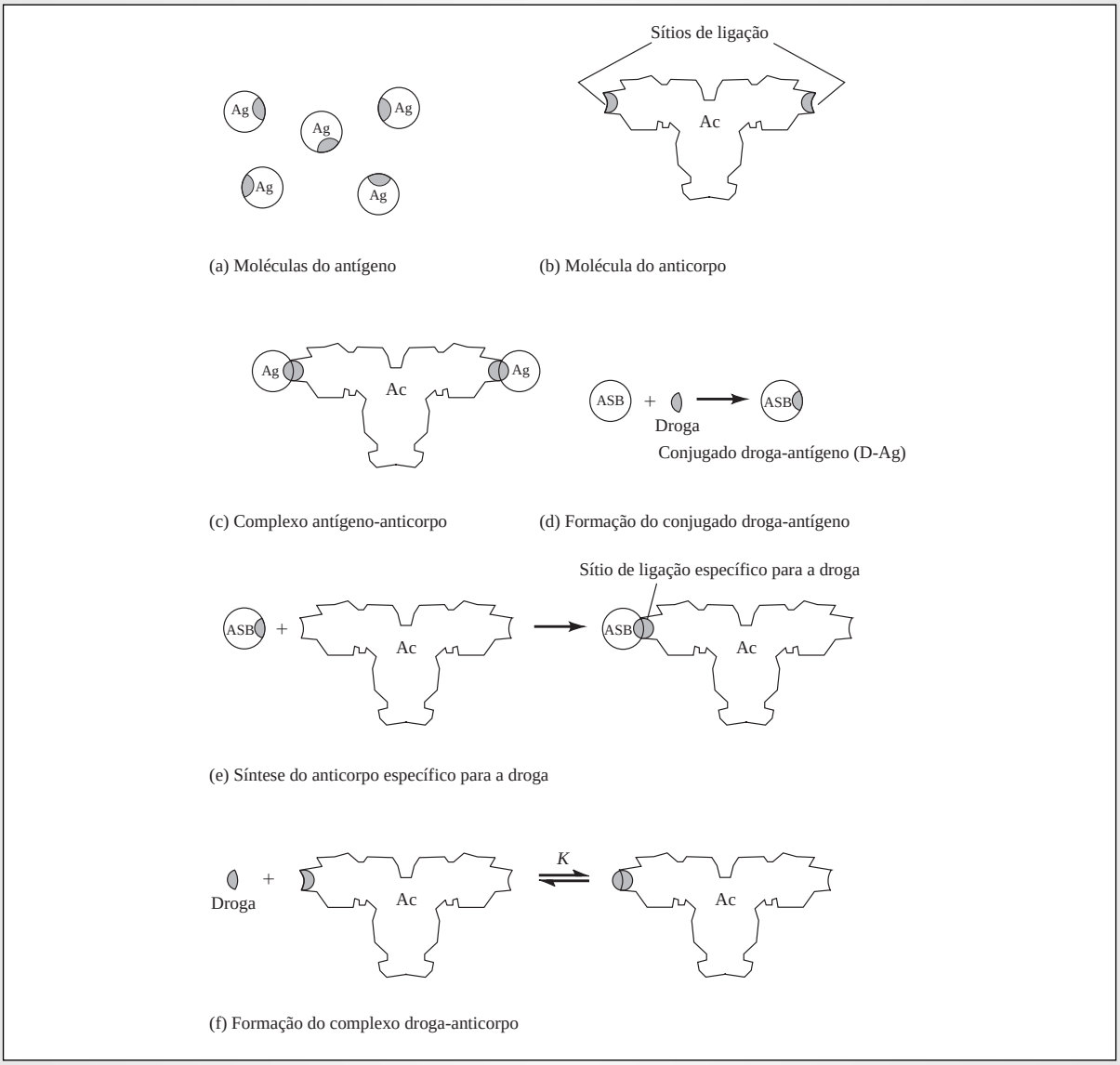


Figura 11D-1 Interação antígeno-anticorpo.

É importante que se selecione um marcador que não altere significativamente a afinidade da droga pelo anticorpo de maneira que as drogas marcada e não-marcada liguem-se com o anticorpo de forma igual. Se isso é verdadeiro, então $K = K^*$. Os valores típicos para as constantes de equilíbrio desse tipo, denominadas **constantes de ligação**, estão na faixa de 10^7 a 10^{12}. Quanto maior for a concentração da amostra desconhecida, a droga não-marcada, menor será a concentração de Ac-D*, e vice-versa. Essa relação inversa entre D e Ac-D* constitui a base para a determinação quantitativa da droga. Podemos calcular a quantidade de D se determinarmos *cada* Ac-D* ou D*. Para diferenciar entre a droga marcada ligada e a droga marcada não-ligada, é necessário separá-las antes da medida. A quantidade de Ac-D* pode então ser estabelecida utilizando-se um detector de fluorescência para medir a intensidade de fluorescência resultante do Ac-D*. Uma determinação desse tipo que emprega uma droga fluorescente e detecção de radiação é chamada **imunoensaio por fluorescência**. As determinações desse tipo são muito sensíveis e seletivas.

Uma forma conveniente de separar D* e Ag-D* é preparar frascos de poliestireno recobertos internamente com moléculas do anticorpo, como ilustrado na Figura 11D-2a. Uma amostra de soro sangüíneo, urina ou outro fluido corporal contendo uma quantidade desconhecida de D é adicionada no frasco juntamente com um volume de solução com a droga marcada D*, como mostrado na Figura 11D-2b. Após ter-se atingido o equilíbrio no frasco (Figura 11D-2c), a solução contendo D ou D* residual é decantada, e o frasco, lavado, mantendo-se uma quantidade de D* ligada ao anticorpo que é inversamente proporcional à concentração de D na amostra (Figura 11D-2d). Finalmente, a intensidade de fluorescência de D* ligada é determinada utilizando-se um fluorímetro, como pode ser visto na Figura 11D-2e. Esse procedimento é repetido para diversas soluções padrão de D para se produzir uma curva analítica não-linear intitulada **curva-resposta de dose** similar à curva apresentada na Figura 11D-3. A intensidade de fluorescência de uma solução de concentração desconhecida de D é localizada na curva de calibração e a concentração é lida a partir do eixo das concentrações.

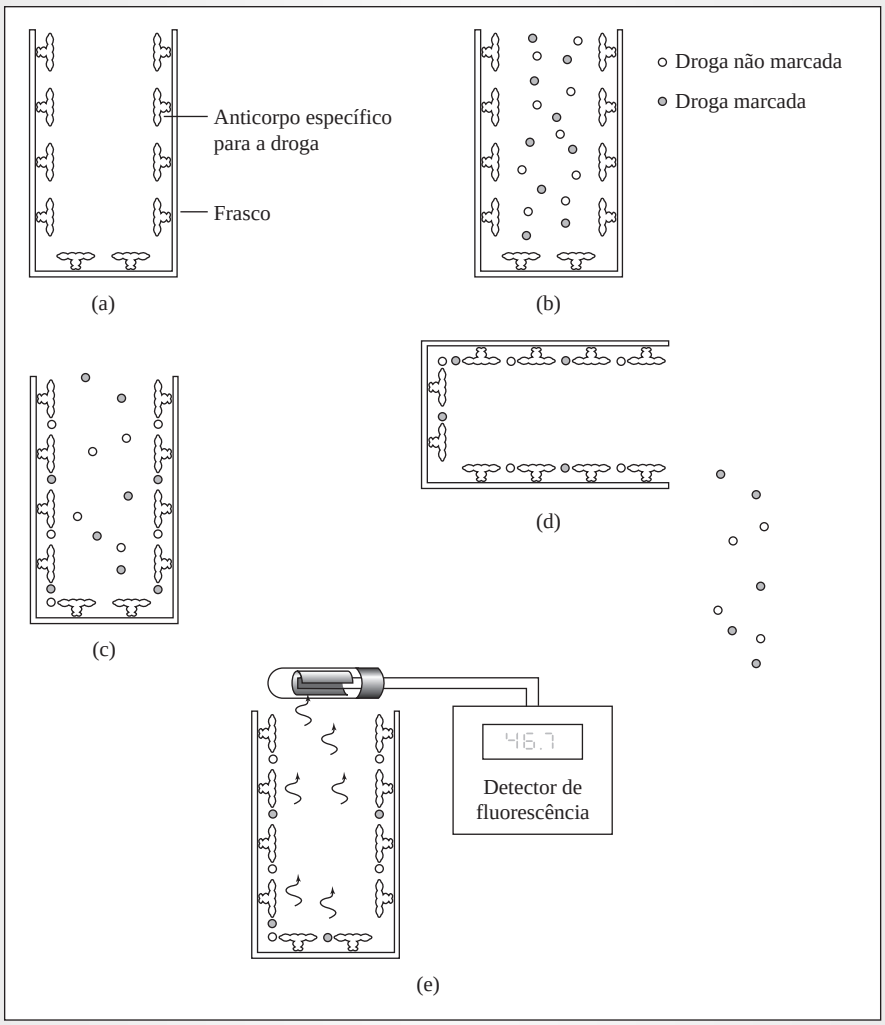


Figura 11D-2 Procedimento para a determinação de drogas por imunoensaios com marcador fluorescente. (a) O frasco é preparado com anticorpos específicos para a droga; (b) o frasco é preenchido com a solução contendo tanto a droga marcada como a não marcada; (c) as drogas marcada e não marcada ligam-se aos anticorpos; (d) a solução é descartada deixando a droga que se ligou no frasco; (e) a fluorescência da droga marcada ligada é medida. A concentração da droga é encontrada utilizando-se a curva-resposta de dose da Figura 11D-3.

(continua)

O imunoensaio é uma ferramenta poderosa nos laboratórios clínicos e é uma das técnicas analíticas mais amplamente utilizadas. Os kits de reagentes para diversos imunoensaios estão disponíveis comercialmente, assim como instrumentos automáticos para processar imunoensaios fluorescentes ou de outro tipo. Além de concentrações de drogas, vitaminas, proteínas, hormônios de crescimento, hormônios de gravidez, câncer e outros indicadores de doenças e resíduos de pesticidas em águas naturais e alimentos são determinados por meio de imunoensaios. A estrutura de um complexo antígeno-anticorpo é representada na Figura 11D-4.

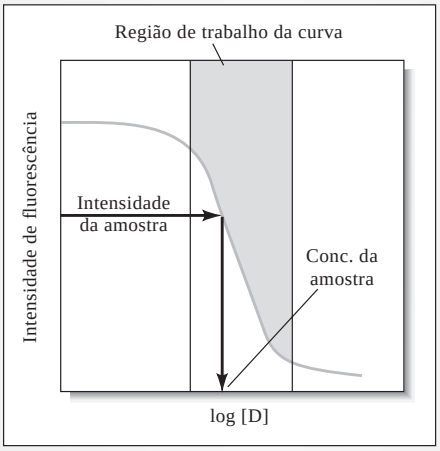


Figura 11D-3 Curva-resposta de dose para determinar drogas por imunoensaio baseado em fluorescência.

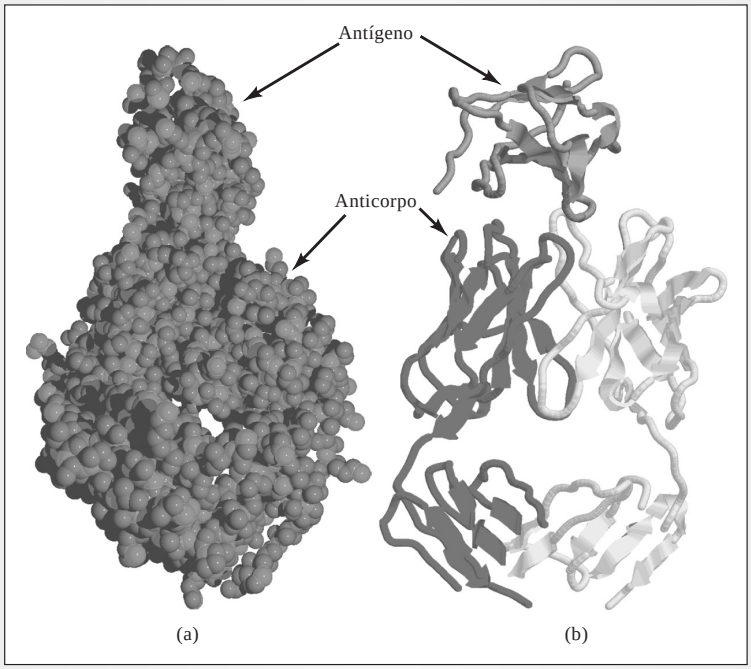


Figura 11D-4 Estrutura molecular de um complexo antígeno-anticorpo. São mostradas duas representações do complexo formado entre um fragmento de digestão do anticorpo intacto A6 de rato e uma cadeia gama-interferon receptora alfa humana produzida por engenharia genética. (a) O modelo espacial compacto da estrutura molecular do complexo. (b) O diagrama de fitas apontando as cadeias de proteínas no complexo. (De Protein Data Base, Rutgers University, Structure 1JRH, S. Sogabe, F. Stuart, C. Henke, A. Bridges, G. Williams, A. Birch, F. K. Winkler e J. A. Robinson, 1997; *http://www.rcsb.org*)

EXERCÍCIOS NA WEB

Os Centers for Disease Control and Prevention – CCPDC (Centros para Controle e Prevenção de Doenças) mantêm um *site* para prover informação relacionada à Aids e ao HIV. Utilize seu navegador para conectar-se com *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item material **suplementar para estudantes**, clique no menu das fontes dos capítulos escolha *Web Works*. Localize a seção do Capítulo 11 e dê um clique no *link* com o *site* CDC para localizar as páginas que contêm informações sobre testes de HIV. Você vai descobrir que diversos tipos de imunoensaios são úteis para testes de HIV. Quais são esses tipos de imunoensaios? Use o *Google* para procurar na *web* esses tipos de imunoensaios. Quais são as propriedades físicas e químicas utilizadas nos imunoensaios? Quais são os princípios químicos por trás desses métodos?

QUESTÕES E PROBLEMAS

11-1. Demonstre como a concentração de íons sulfeto relaciona-se com a concentração de íons hidrônio de uma solução mantida saturada com sulfeto de hidrogênio.

11-2. Por que as aproximações são restritas às relações que envolvem soma e diferenças?

***11-3.** Por que as concentrações molares de algumas espécies aparecem como múltiplos nas equações de balanço de carga?

11-4. Escreva expressões de balanço de massa para uma solução que é

*(a) 0,20 mol L^{-1} em H_3AsO_4.

(b) 0,10 mol L^{-1} em Na_2HAsO_4.

*(c) 0,0500 mol L^{-1} em HClO e 0,100 mol L^{-1} em NaClO.

(d) 0,25 mol L^{-1} em NaF e saturada com CaF_2.

*(e) 0,100 mol L^{-1} em NaOH e saturada com $Zn(OH)_2$, o qual sofre a reação $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$.

(f) saturada com BaC_2O_4.

*(g) saturada com CaF_2.

11-5. Escreva as equações de balanço de carga para as soluções do Problema 11-4.

11-6. Calcule a solubilidade molar do $Ag_2C_2O_4$ em uma solução cuja concentração fixa de H_3O^+ é

*(a) $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}.

(b) $1,0 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}.

*(c) $1,0 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}.

(d) $1,0 \times 10^{-11}$ mol L^{-1}.

11-7. Calcule a solubilidade molar do $BaSO_4$ em uma solução na qual $[H_3O^+]$ é

*(a) 2,5 mol L^{-1}.

(b) 1,5 mol L^{-1}.

*(c) 0,060 mol L^{-1}.

(d) 0,200 mol L^{-1}.

***11-8.** Calcular a solubilidade molar do CuS em uma solução na qual a $[H_3O^+]$ é mantida constante a (a) $2,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} e (b) $2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

11-9. Calcular a concentração de CdS em uma solução na qual a $[H_3O^+]$ é mantida constante a (a) $2,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} e (b) $2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

11-10. Calcular a solubilidade molar do MnS (verde) em uma solução com uma $[H_3O^+]$ constante e igual a *(a) $2,00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e (b) $2,00 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}.

***11-11.** Calcular a solubilidade molar do $PbCO_3$ em uma solução tamponada a pH = 7,00.

11-12. Calcular a solubilidade molar do Ag_2SO_3 ($K_{ps} = 1,5 \times 10^{-14}$) em uma solução tamponada a pH = 8,00.

***11-13.** Uma solução diluída de NaOH é introduzida em uma solução de Cu^{2+} 0,050 mol L^{-1} e 0,040 mol L^{-1} em Mn^{2+}.

(a) Qual hidróxido precipita primeiro?

(b) Qual é a concentração de OH^- necessária para iniciar a precipitação do primeiro hidróxido?

(c) Qual é a concentração do cátion que forma o hidróxido mais insolúvel quando o hidróxido mais solúvel começa a precipitar?

11-14. Uma solução apresenta concentração 0,040 mol L^{-1} em Na_2SO_4 e 0,050 mol L^{-1} em $NaIO_3$. A essa solução é adicionada uma solução contendo Ba^{2+}. Presumindo que não haja HSO_4^- presente na solução original,

(a) qual sal de bário vai precipitar primeiro?
(b) qual é a concentração de Ba^{2+} quando o primeiro precipitado se forma?
(c) qual é a concentração do ânion que forma o sal de bário menos solúvel quando o precipitado mais solúvel começa a se formar?

***11-15.** O íon prata está sendo considerado como um reagente para separar I^- de SCN^- em uma solução de KI 0,060 mol L^{-1} e 0,070 mol L^{-1} em NaSCN.
(a) Qual concentração de Ag^+ é necessária para reduzir a concentração de íons I^- a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}?
(b) Qual é a concentração de Ag^+ na solução quando o AgSCN começa a precipitar?
(c) Qual é a razão das concentrações de SCN^- e I^- quando o AgSCN começa a precipitar?
(d) Qual é a razão entre as concentrações de SCN^- e I^- quando a concentração de Ag^+ for de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}?

11-16. Utilizando a concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} como critério para a remoção quantitativa, determine se é viável utilizar
(a) SO_4^{2-} para separar Ba^{2+} e Sr^{2+} em uma solução inicialmente 0,050 mol L^{-1} em Sr^{2+} e 0,30 mol L^{-1} em Ba^{2+}.
(b) SO_4^{2-} para separar Ba^{2+} e Ag^+ em uma solução inicialmente 0,020 mol L^{-1} em cada íon. Para o Ag_2SO_4, $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-5}$.
(c) OH^- para separar Be^{3+} e Hf^{4+} em uma solução inicialmente 0,020 mol L^{-1} em Be^{2+} e 0,010 mol L^{-1} em Hf^{4+}. Para o $Be(OH)_3$, $K_{ps} = 7,0 \times 10^{-22}$ e para o $Hf(OH)_4$, $K_{ps} = 4,0 \times 10^{-26}$.
(d) IO_3^- para separar In^{3+} e Tl^+ em uma solução inicialmente 0,20 mol L^{-1} em In^{3+} e 0,090 mol L^{-1} em Tl^+. Para o $In(IO_3)_3$, $K_{ps} = 3,3 \times 10^{-11}$; para o $TlIO_3$, $K_{ps} = 3,1 \times 10^{-6}$.

***11-17.** Qual é a massa de AgBr que se dissolve em 200 mL de uma solução de NaCN 0,100 mol L^{-1}?

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \beta_2 = 1,3 \times 10^{21}$$

11-18. A constante de equilíbrio para a formação do $CuCl_2^-$ é dada por

$$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$$

$$\beta_2 = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2} = 7,9 \times 10^4$$

Qual é a solubilidade do CuCl em uma solução apresentando as seguintes concentrações de NaCl:
(a) 2,0 mol L^{-1}?
(b) $2,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}?
(c) $2,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}?
(d) $2,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}?
(e) $2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}?

***11-19.** Em contraste com muitos sais, o sulfato de cálcio dissocia-se apenas parcialmente em solução aquosa:

$$CaSO_4(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_d = 5,2 \times 10^{-3}$$

A constante do produto de solubilidade para o $CaSO_4$ é $2,6 \times 10^{-5}$. Calcular a solubilidade do $CaSO_4$ em (a) água e (b) 0,0100 mol L^{-1} de Na_2SO_4. Além disso, calcular a porcentagem de $CaSO_4$ não dissociada em cada solução.

11-20. Calcular a solubilidade molar do TlS em função do pH na faixa de 10 a 1. Encontre os valores para cada 0,5 unidade de pH e utilize a ferramenta gráfica do Excel para representar a solubilidade *versus* o pH.

11-21. Problema Desafiador.
(a) A solubilidade do CdS é ordinariamente muito baixa, porém pode ser aumentada abaixando-se o pH da solução. Calcular a solubilidade molar do CdS na faixa de pH entre 11 e 1. Encontre os valores a cada 0,5 unidade de pH e faça um gráfico da solubilidade em função do pH.
(b) Uma solução contém 1×10^{-4} mol L^{-1} de ambos Fe^{2+} e Cd^{2+}. Íons sulfeto são lentamente adicionados a essa solução para precipitar o FeS ou CdS. Determine qual íon vai precipitar primeiro e a faixa de concentração de S^{2-} que permite uma separação dos dois íons.
(c) A concentração analítica de H_2S em uma solução saturada com $H_2S(g)$ é 0,10 mol L^{-1}. Qual é a faixa de pH necessária para a separação descrita na parte (b)?
(d) Se não houver nenhum controle do pH por meio de um tampão, qual é o pH de uma solução saturada de H_2S?
(e) Faça um gráfico dos valores de α_0 e α_1 para o H_2S em uma faixa de pH de 10 a 1.
(f) Uma solução contém H_2S e NH_3. Quatro complexos de Cd^{2+} com a

amônia podem ser formados por etapas gerando: $Cd(NH_3)^{2+}$, $Cd(NH_3)_2^{2+}$, $Cd(NH_3)_3^{2+}$ e $Cd(NH_3)_4^{2+}$. Determine a solubilidade molar do CdS em uma solução de NH_3 0,1 mol L^{-1}.

(g) Para os mesmos componentes da solução da parte (f), os tampões foram preparados com a concentração total de $NH_3 + NH_4Cl = 0{,}10$ mol L^{-1}. Os valores dos pHs foram 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; 10,0; 10,5; e 11,0. Encontre a solubilidade molar do CdS nessas soluções.

(h) Para as soluções da parte (g), como poderíamos determinar se o aumento da solubilidade que ocorre com o pH é decorrente da formação de complexos ou de um efeito de atividade?

PARTE III

Métodos Clássicos de Análise

Capítulo 12
Métodos Gravimétricos de Análise

Capítulo 13
Métodos Titulométricos; Titulometria de Precipitação

Capítulo 14
Princípios das Titulações de Neutralização

Capítulo 15
Curvas de Titulação para Sistemas Ácido/Base Complexos

Capítulo 16
Aplicações das Titulações de Neutralização

Capítulo 17
Reações e Titulações de Complexação

Uma conversa com *Larry R. Faulkner*

Larry R. Faulkner foi um dos principais químicos analíticos do mundo. O uso do verbo no tempo passado torna-se apropriado, pois ele deixou de lado sua carreira em química analítica em nome de uma segunda carreira na administração universitária. Atualmente Faulkner é o reitor da Universidade do Texas em Austin, onde pensa mais na melhoria do ensino de graduação e em como tornar a Universidade em mais um recurso para a economia do Texas do que nos problemas de eletroquímica que, inicialmente, dirigiram seus interesses profissionais.

Faulkner iniciou sua carreira na Southern Methodist University, na qual terminou o bacharelado em química em 1966. Então, mudou-se para Austin pela primeira vez para trabalhar em seu doutorado em química na Universidade do Texas. O orientador de Faulkner foi Allen J. Bard, cuja entrevista aparece na Parte IV deste livro. Após o término do doutorado, Faulkner esteve como bolsista-professor nas universidades de Harvard, Illinois e Texas. Ele transitou pela administração quando retornou para a Universidade de Illinois para ser o chefe do departamento de química. Então, tornou-se diretor do College of Liberal Arts and Sciences e depois reitor-adjunto e vice-chanceler para assuntos acadêmicos. E retornou para a Universidade do Texas como seu presidente em 1998.

Como químico analítico, Faulkner publicou mais de 120 artigos. Ele e Bard são co-autores do livro-texto Eletrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, em sua segunda edição. Faulkner também é co-inventor de um potenciostato cibernético, um instrumento para pesquisa em eletroquímica e para análise. Entre os prêmios em pesquisa recebidos por Faulkner estão o American Chemical Society Award por realizações inovadoras na química dos materiais e o Charles N. Reilly Award da Society for Electroanalytical Chemistry.*

P: Que influência sua educação fundamental teve na escolha de sua carreira?

R: Eu estava interessado em eletricidade, luz e óptica ainda no início do ensino médio. É interessante que eu tenha carregado esses interesses ao longo da minha carreira em um engajamento com a eletroquímica, a luminescência e as reações que produzem luz. Tive dois professores espetaculares de química introdutória, um no colégio e outro na faculdade. Ambos demonstravam uma grande afinidade com suas aulas, amor pelo assunto e uma maneira de conduzir as coisas que transmitia muito entusiasmo. Como aluno de graduação, desenvolvi pesquisas sobre a suscetibilidade magnética de compostos inorgânicos com um físico-químico. Ele mantinha um comprometimento impressionante com a ciência e padrões muito elevados, aos quais eu realmente queria estar vinculado.

P: Que interesses o guiaram em seu trabalho de doutorado?

R: Quando eu vim para o Texas, Al Bard era um professor associado aos 32 anos. Ele era jovem e entusiasmado, um professor maravilhoso. Al é um químico brilhante, com um senso elevado de dedicação à ciência – isto é, com a ciência entendida de forma ampla. Eu fui cativado por seu entusiasmo pelo seu objeto de estudo. Você não consegue estar perto dele sem ganhar um tremendo respeito por sua pessoa e sem que isso afete sua opinião com relação ao que você deseja fazer.

Eu vim para o Texas cerca de dois anos após a descoberta da eletrogeração de quimiluminescência no laboratório de Al, onde se aprendeu que as espécies que sofriam reações envolvendo a transferência de elétrons podiam produzir luz. Eu fui um dos primeiros estudantes de pós-graduação de Al nessa área e trabalhei com isso por duas décadas em Harvard e Illinois. O trabalho tinha muito a mostrar sobre como as reações de transferência de elétrons ocorriam e como as moléculas lidavam com a necessidade de dissipar uma grande quantidade de energia em reações de transferência de elétrons muito energéticas. O trabalho nos levou à teoria de transferência de elétrons e a toda a química e física associadas a isso.

P: O que o fez escolher uma carreira acadêmica?

R: Eu me tornei interessado pelo mundo acadêmico no segundo ano da faculdade, quando comecei a perceber o escopo das coisas que aconteciam em uma universidade, a interação do ensino e da pesquisa e a geração de novos conhecimentos. Eu tive a sorte de estar perto de um grupo de pessoas cujo nível de dedicação e fascinação me atraiu muito. Fui direcionado para a academia ao longo da pós-graduação, embora não

exclusivamente. Mesmo em meu último ano, pensei em me dirigir para a indústria, mas fui atraído de volta para a universidade por causa da independência e da atividade intelectual.

P: Qual sua maior realização na pesquisa?

R: Meu grupo de pesquisa fez muito para o avanço da arte da instrumentação eletroquímica. O início dos anos 1980 trouxe um novo conceito na coordenação de métodos instrumentais que introduziram a inteligência artificial nas interações entre máquinas e operadores. Antes dessa época, os pesquisadores em eletroquímica ou tinham dispositivos separados para realizar cada um dos vários métodos experimentais, ou tinham instrumentos multiusos extremamente complicados. Nós integramos cerca de 40 métodos em um único instrumento que empregava um computador para simplificar as tarefas desempenhadas pelo operador, para permitir a otimização de condições experimentais baseadas na inteligência artificial e para fornecer apresentações elaboradas dos resultados por meios gráficos. Aquelas coisas são o padrão de hoje em dia, mas, quando apresentamos o primeiro protótipo na Conferência de Pittsburgh, foi realmente impressionante. Ter tido a imaginação em nosso grupo para criar o conceito e para trazê-lo à realidade tem sido motivo de muita satisfação. O sinal do verdadeiro sucesso é que quase tudo no mundo da instrumentação eletroquímica – e no mundo da instrumentação de grande porte também – funciona dessa maneira atualmente. Obviamente, nem tudo se deve à nossa contribuição, mas eu realmente acredito que contribuímos significativamente.

Meu grupo também foi um dos primeiros na nanotecnologia – embora não a chamássemos assim em 1970, quando começamos. Eu adentrei em estruturas baseadas em filmes muito finos de eletrodos, na transferência de elétrons em estruturas controladas de eletrodos e naquilo que podia ser feito para criar ambientes eletroquímicos locais sofisticados.

P: Qual sua opinião sobre a química analítica?

R: A química analítica é um domínio extraordinário da química. É uma área que tem de pegar as técnicas e os conhecimentos de todo o restante da química e colocar aquele conhecimento na direção do objetivo de desenvolver métodos e técnicas que possam gerar respostas a questões muito pragmáticas em circunstâncias muito práticas. Eu sempre tive interesse pela ciência fundamental, mas também estou interessado em sua relação com o mundo industrial, com o mundo clínico e com o meio ambiente. Ou seja, como pegamos as coisas do laboratório e as trazemos para o imenso mundo da sociedade humana?

Ao longo dos anos, tenho assistido à química analítica tornar-se central em enormes questões de interesse público. A questão global de como prestar cuidados à saúde de maneira eficiente repousa, em grande parte, na química analítica. A questão de como vamos controlar o terrorismo tem a química analítica como um sério componente. Entender o meio ambiente e aprender como protegê-lo é centralmente dependente da química analítica. A maior qualidade dos processos de fabricação é fortemente dependente da química analítica. Na minha época a química analítica literalmente saiu de um período de ausência de confiança em seu futuro para um ponto no qual desempenha um papel central em políticas públicas.

Na minha época a química analítica literalmente saiu de um período de ausência de confiança em seu futuro para um ponto no qual desempenha um papel central em políticas públicas.

Eu tenho tido a sorte de vivenciar alguns dos avanços mais impressionantes da química analítica. Quando eu era um estudante de graduação, uma grande parte da prática analítica envolvia os métodos clássicos, como as titulações. Nos meus anos de prática científica, a revolução eletrônica não apenas ocorreu na química analítica, como também surgiram avanços tremendos baseados na ciência da superfície e áreas correlatas, na ressonância magnética, em poderosos métodos de separação e um exército inteiro de abordagens instrumentais que não existiam nos anos 1960. É um tremendo privilégio ter tomado parte de tudo isso.

P: Como você se interessou em se tornar reitor de uma universidade?

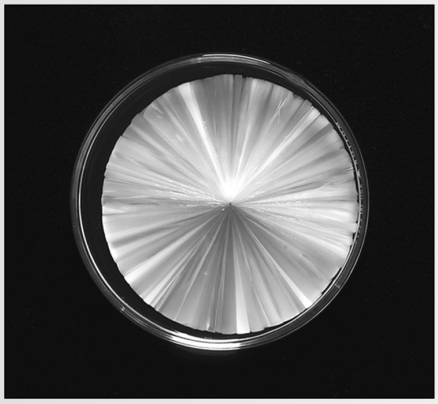
R: Eu não estive sempre interessado na liderança universitária, certamente não no nível da reitoria. De fato, nunca havia pensado seriamente nessa possibilidade até ter me tornado reitor. Existe o mesmo número de reitores e presidentes; assim, em um dado momento você tem de decidir se pretende ou não se tornar reitor da universidade. Eu decidi que queria fazer aquilo apenas por uma instituição pela qual eu me importava muito, assim não precisei me candidatar muitas vezes. No Texas, eu fui tanto estudante como professor. Minhas raízes familiares estão todas nessa região e eu estava interessado em ajudar a construir o futuro do Texas.

P: Quais os objetivos de sua administração?

R: Na condição de reitor, meu grande desejo é preservar e estender essa tremenda invenção que foi criada pela sociedade norte-americana. Para atingir esse objetivo, eu e outros que lideramos instituições semelhantes precisamos ser efetivos em comunicar o papel social essencial da universidade norte-americana que desenvolve pesquisa. É muito importante para as pessoas observar que a integração de nossa capacidade nacional de desenvolver pesquisa básica com suas poderosas universidades é uma inovação norte-americana. Existem outros países que têm seguido na mesma linha depois que os Estados Unidos inventaram o modelo, mas a maioria dos países não o emprega. Ao contrário, essas nações separam a pesquisa em institutos ou corporações e deixam às universidades o papel do ensino. Neste país, temos ganhado muito sinergismo e produzido tanto uma grande empresa educacional quanto uma grande empresa de pesquisa, fazendo as duas coisas conjuntamente. É um conceito poderoso, com resultados comprovados, que precisa ser entendido pelos fazedores de políticas e pelos cidadãos. ■

CAPÍTULO 12

Métodos Gravimétricos de Análise



Charles D. Winters

A formação e o crescimento de precipitados e cristais são muito importantes na química analítica e em outras áreas da ciência. Na foto, mostra-se o crescimento de cristais de acetato de sódio a partir de uma solução supersaturada. Como a supersaturação leva à formação de partículas pequenas, difíceis de serem filtradas, na análise gravimétrica é desejável minimizá-la e assim aumentar o tamanho das partículas do sólido que é formado.

As propriedades dos precipitados que são empregadas na análise química são descritas neste capítulo. As técnicas de obtenção de precipitados facilmente filtráveis, que são livres de contaminantes, são tópicos importantes deste capítulo. Esses precipitados não são usados apenas na análise gravimétrica, mas também na separação de interferentes em outros procedimentos analíticos.

Os **métodos gravimétricos** são quantitativos e se baseiam na determinação da massa de um composto puro ao qual o analito está quimicamente relacionado.

► Os métodos gravimétricos de análise baseiam-se em medidas de massa feitas com uma balança analítica, um instrumento que fornece dados altamente exatos e precisos. De fato, se você realizar uma determinação gravimétrica de cloreto no laboratório, poderá estar fazendo uma das medidas mais exatas e precisas de sua vida.

Vários métodos analíticos baseiam-se em medidas de massa. Na **gravimetria por precipitação**, o analito é separado de uma solução da amostra como um precipitado e é convertido a uma espécie de composição conhecida que pode ser pesada. Na **gravimetria de volatilização** o analito é isolado dos outros constituintes da amostra pela conversão a um gás de composição química conhecida. O peso desse gás serve então como uma medida da concentração do analito. Esses dois tipos de gravimetria são considerados neste capítulo.[1] Na **eletrogravimetria**, o analito é separado pela deposição em um eletrodo por meio do uso de uma corrente elétrica. A massa desse produto fornece então uma medida da concentração do analito. A eletrogravimetria é descrita na Seção 22C.

Dois outros tipos de métodos analíticos baseiam-se em medidas de massa. Na **titulação gravimétrica**, descrita na Seção 13D, a massa do reagente, com concentração conhecida, requerida para reagir completamente com o analito, fornece a informação necessária para determinar a sua concentração. A **espectrometria de massas atômicas** emprega um espectrômetro de massas para separar os íons gasosos formados a partir

[1] Para um tratamento extensivo sobre os métodos gravimétricos, ver C. L. Rufs, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 11, Capítulo 13. Nova York: Wiley, 1975.

dos elementos que compõem uma amostra da matéria. A concentração dos íons resultantes é então determinada pela medida da corrente elétrica produzida quando esses íons atingem a superfície de um detector iônico. Essa técnica é descrita brevemente no Capítulo 28.

12A GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Na gravimetria por precipitação, o analito é convertido a um precipitado pouco solúvel. Então esse precipitado é filtrado, lavado para a remoção de impurezas, convertido a um produto de composição conhecida por meio de um tratamento térmico adequado e pesado. Por exemplo, um método de precipitação para a determinação de cálcio em águas naturais é recomendado pela Association of Official Analytical Chemists. Aqui, um excesso de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, é adicionado a uma solução aquosa contendo a amostra. Daí, adiciona-se amônia, o que neturaliza o ácido e provoca essencialmente a precipitação completa do cálcio presente na amostra na forma do oxalato de cálcio. As reações são

$$2NH_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$$
$$Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightarrow CaC_2O_4(s)$$

Então, o precipitado é filtrado, utilizando-se um cadinho de filtração previamente pesado, e depois é seco e calcinado. Esse processo converte completamente o precipitado a óxido de cálcio. A reação é

$$CaC_2O_4(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO(g) + CO_2(g)$$

Após o resfriamento, o cadinho e o precipitado são pesados e a massa de óxido de cálcio é determinada pela subtração da massa conhecida do cadinho. O conteúdo em cálcio da amostra é então calculado como mostrado no Exemplo 12-1, na Seção 12B.

12A-1 Propriedades de Precipitados e Reagentes Precipitantes

Idealmente, um agente precipitante gravimétrico deve reagir *especificamente*, ou pelo menos *seletivamente* com o analito. Os reagentes específicos, que são raros, reagem apenas com uma única espécie química. Já os reagentes seletivos, que são mais comuns, reagem com um número limitado de espécies. Além da especificidade e da seletividade, o reagente precipitante ideal deve provocar uma reação com o analito para formar um produto que seja:

◄ Um exemplo de um reagente seletivo é o $AgNO_3$. Os únicos íons comuns que ele precipita em meio ácido são Cl^-, Br^-, I^-, e SCN^-. A dimetilglioxima, que é discutida na Seção 12C-3, é um reagente específico que precipita apenas Ni^{2+} em soluções alcalinas.

1. facilmente filtrado e lavado para remoção de contaminantes;
2. de solubilidade suficientemente baixa para que não haja perda significativa do analito durante a filtração e a lavagem;
3. não-reativo com os constituintes da atmosfera;
4. de composição química conhecida após sua secagem ou, se necessário, calcinação.

Poucos reagentes, se houver algum, produzem precipitados que apresentam todas essas propriedades desejáveis.

As variáveis que influenciam a solubilidade (a segunda propriedade na lista anterior) são discutidas na Seção 11B. Na seção seguinte, estamos interessados nos métodos utilizados para se obter sólidos puros e facilmente filtráveis de composição conhecida.[2]

[2] Para um tratamento mais detalhado sobre precipitados, ver H. A. Laitinen e W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2. ed., capítulos 8 e 9. Nova York: McGraw-Hill, 1975; A. E. Nielsen, em *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 3, Capítulo 27. Nova York: Wiley, 1983.

Um **colóide** consiste em partículas sólidas com diâmetros que são menores que 10^{-4} cm.

Sob luz difusa, as **suspensões coloidais** podem ser perfeitamente límpidas e parecem não conter sólidos. A presença da segunda fase pode ser detectada, contudo, direcionando-se um feixe de luz diretamente para a solução. Como as partículas de dimensão coloidal espalham a radiação visível, o caminho do feixe que atravessa a solução pode ser visto a olho nu. Esse fenômeno é chamado **efeito Tyndall** (ver o encarte colorido 6).

► As partículas de uma suspensão coloidal não são facilmente filtradas. Para reter essas partículas, o poro do meio filtrante precisa ser tão pequeno que a filtração demora um tempo extraordinariamente longo. Com o tratamento adequado, entretanto, as partículas coloidais individuais podem ser agrupadas, formando assim uma massa filtrável.

► A Equação 12-1 é conhecida como a equação de Von Weimarn em reconhecimento ao cientista que a propôs em 1925.

Uma **solução supersaturada** é uma solução instável que contém uma concentração do soluto mais elevada que uma solução saturada. Com o tempo, a supersaturação desaparece pela precipitação do excesso de soluto (ver o encarte colorido 5).

► Para aumentar o tamanho das partículas de um precipitado, minimize a supersaturação relativa durante a formação do mesmo.

Nucleação é um processo que envolve um número mínimo de átomos, íons ou moléculas que se juntam para formar um sólido estável.

12A-2 Tamanho de Partícula e Filtração de Precipitados

Os precipitados constituídos por partículas grandes são geralmente desejáveis nos procedimentos gravimétricos porque essas partículas são fáceis de filtrar e de lavar visando à remoção de impurezas. Além disso, os precipitados desse tipo são geralmente mais puros que aqueles formados por partículas pequenas.

Fatores que Determinam o Tamanho das Partículas de Precipitados

O tamanho das partículas de sólidos formados por precipitação varia enormemente. Em um extremo estão as **suspensões coloidais**, cujas minúsculas partículas são invisíveis a olho nu (10^{-7} a 10^{-4} cm de diâmetro). As partículas coloidais não apresentam tendência de decantar a partir de soluções e não são facilmente filtradas. No outro extremo estão as partículas com as dimensões da ordem de décimos de milímetros ou maiores. A suspensão temporária dessas partículas na fase líquida é chamada **suspensão cristalina**. As partículas de uma suspensão cristalina tendem a decantar espontaneamente e são facilmente filtradas.

Os cientistas têm estudado a formação de precipitados há muitos anos, mas o mecanismo desse processo ainda não é totalmente compreendido. É certo, entretanto, que o tamanho da partícula do precipitado é influenciado por variáveis experimentais como a solubilidade do precipitado, a temperatura, as concentrações dos reagentes e a velocidade com que os reagentes são misturados. O efeito líquido dessas variáveis pode ser estimado, pelo menos qualitativamente, considerando que o tamanho da partícula esteja relacionado a uma única propriedade do sistema denominada **supersaturação relativa**, em que

$$\text{supersaturação relativa} = \frac{Q - S}{S} \qquad (12\text{-}1)$$

Nessa equação, Q é a concentração do soluto em qualquer instante e S, a sua solubilidade no equilíbrio.

Geralmente, as reações de precipitação são lentas e, mesmo quando um reagente precipitante é adicionado gota a gota a uma solução contendo um analito, alguma supersaturação sempre ocorre. As evidências experimentais indicam que o tamanho das partículas de um precipitado varia inversamente com a supersaturação relativa média durante o tempo em que o reagente está sendo introduzido. Assim, quando $(Q - S)/S$ é grande, o precipitado tende a ser coloidal; quando $(Q - S)/S$ é pequeno, a formação de um sólido cristalino é mais provável.

Mecanismo de Formação do Precipitado

O efeito de supersaturação relativa no tamanho da partícula pode ser explicado se considerarmos que os precipitados são formados por dois processos; por **nucleação** e por **crescimento da partícula**. O tamanho da partícula de um precipitado recentemente formado é determinado pelo mecanismo predominante.

Na nucleação, alguns íons, átomos ou moléculas (talvez tão poucos quanto quatro ou cinco) juntam-se para formar um sólido estável. Muitas

vezes, esses núcleos são formados na superfície de contaminantes sólidos em suspensão, como, por exemplo, a poeira. A precipitação posterior então envolve uma competição entre a nucleação adicional e o crescimento dos núcleos existentes (crescimento da partícula). Se a nucleação predomina, o resultado é um precipitando contendo um grande número de pequenas partículas; se o crescimento predomina, um número pequeno de partículas grandes é produzido.

◄ Precipitados são formados por nucleação e por crescimento de partículas. Se a nucleação predomina, o resultado é um grande número de partículas muito pequenas; se o crescimento das partículas predomina, um número menor de partículas de tamanho maior é obtido.

Acredita-se que a velocidade da nucleação aumente enormemente com a elevação da supersaturação relativa. Em contraste, a velocidade de crescimento melhora apenas moderadamente a uma supersaturação relativa elevada. Assim, quando um precipitado é formado sob uma supersaturação relativa elevada, a nucleação constitui o mecanismo de precipitação majoritário e um grande número de pequenas partículas é formado. Sob uma supersaturação relativa baixa, por outro lado, a velocidade de crescimento das partículas tende a predominar e ocorre a deposição do sólido em partículas existentes, em detrimento de nucleação adicional; isso resulta em uma suspensão cristalina.

Controle Experimental do Tamanho das Partículas

As variáveis experimentais que minimizam a supersaturação e, portanto, produzem os precipitados cristalinos incluem temperaturas elevadas para aumentar a solubilidade do precipitado (S na Equação 12-1), soluções diluídas (para minimizar Q) e a adição lenta do agente precipitante, sob agitação eficiente. As duas últimas medidas também minimizam a concentração do soluto (Q) a qualquer instante.

As partículas maiores também podem ser obtidas por meio do controle do pH, uma vez que a solubilidade do precipitado dependa do pH. Por exemplo, os cristais grandes, facilmente filtráveis, de oxalato de cálcio são obtidos pela formação do precipitado em uma solução levemente ácida na qual o sal é moderadamente solúvel. A precipitação então se completa pela adição lenta de amônia aquosa até que a acidez seja suficientemente baixa para a remoção de todo o oxalato de cálcio. O precipitado adicional produzido durante essa etapa se deposita nas partículas sólidas formadas na primeira etapa.

Infelizmente, muitos precipitados não podem ser formados como cristais sob condições normais de laboratório. Um sólido coloidal é geralmente encontrado quando um precipitado apresenta uma solubilidade tão baixa que S, na Equação 12-1, se mantém negligenciável em relação a Q. Dessa forma, a supersaturação relativa permanece elevada durante a formação do precipitado, resultando em uma suspensão coloidal. Por exemplo, sob condições viáveis para uma análise, os óxidos hidratados de ferro(III), alumínio e crômio(III) e os sulfetos da maioria dos íons de metais pesados formam-se apenas como colóides em razão de suas baixas solubilidades.[3]

◄ Os precipitados que possuem solubilidades muito baixas, como, por exemplo, muitos sulfetos e óxidos hidratados, geralmente são coloidais.

12A-3 Precipitados Coloidais

As partículas coloidais individuais são tão pequenas que não podem ser retidas por filtros comuns. Além disso, o movimento browniano previne sua decantação em virtude da ação gravitacional. Felizmente, entretanto, podemos coagular, ou aglomerar, as partículas individuais da maioria dos colóides para gerar uma massa amorfa filtrável que irá se decantar.

Coagulação de Colóides

A coagulação pode ser obtida por aquecimento, agitação e pela adição de um eletrólito ao meio. Para entender a efetividade dessas medidas, precisamos saber por que as suspensões coloidais são estáveis e não se coagulam espontaneamente.

As suspensões coloidais são estáveis porque todas as partículas de um colóide são positiva ou negativamente carregadas. Essa carga é resultante dos cátions ou ânions que estão ligados à superfície das

[3] O cloreto de prata ilustra como o conceito da supersaturação é imperfeito. Normalmente, esse composto se forma como um colóide, e sua solubilidade molar não é diferente daquela de outros compostos, como, por exemplo, o $BaSO_4$, que geralmente forma cristais.

A **adsorção** é um processo no qual uma substância (gás, líquido ou sólido) fica presa *à superfície* de um sólido. Em contraste, a **absorção** envolve a retenção de uma substância *dentro* dos poros de um sólido.

partículas. Podemos demonstrar facilmente que as partículas coloidais são carregadas observando sua migração quando submetidas a um campo elétrico. O processo pelo qual os íons são retidos *na superfície de um sólido* é conhecido como **adsorção**.

A adsorção de íons em um sólido iônico possui origem nas forças normais de ligação que são responsáveis pelo crescimento de cristais. Por exemplo, um íon prata localizado na superfície de uma partícula de cloreto de prata tem a capacidade de ligação por um ânion não satisfeita parcialmente por causa de sua localização na superfície. Os íons negativos são atraídos para este sítio pelas mesmas forças que mantêm os íons cloreto na estrutura do cloreto de prata. Os íons cloreto localizados na superfície do sólido exercem analogamente uma atração alta por cátions dissolvidos no solvente.

Os tipos de íons que são retidos na superfície de uma partícula coloidal e o seu número dependem, de uma forma complexa, de inúmeras variáveis. Para a suspensão produzida durante uma análise gravimétrica, contudo, a espécie adsorvida e, portanto, a carga das partículas pode ser facilmente prevista, uma vez que geralmente os íons presentes na estrutura são mais fortemente ligados que os outros. Por exemplo, quando nitrato de prata é inicialmente adicionado a uma solução contendo íons cloreto, as partículas coloidais do precipitado estão negativamente carregadas como resultado da adsorção de parte do excesso de íons cloreto. Essa carga, entretanto, torna-se positiva quando o nitrato de prata for adicionado em quantidade suficiente para produzir um excesso de íons prata. A carga superficial é mínima quando não existe excesso de qualquer um dos íons no líquido sobrenadante.

► A carga de uma partícula coloidal produzida em uma análise gravimétrica é determinada pela carga do íon presente na estrutura que está em excesso quando a precipitação for completa.

A extensão da adsorção e, portanto, a carga de uma dada partícula aumentam rapidamente com a elevação da concentração do íon comum. Ao final, entretanto, a superfície das partículas se torna coberta pelos íons adsorvidos e a carga se torna constante e independente da concentração.

A Figura 12-1 apresenta uma partícula coloidal de cloreto de prata em uma solução que contém um excesso de nitrato de prata. Ligada diretamente à superfície do sólido encontra-se a **camada de adsorção**

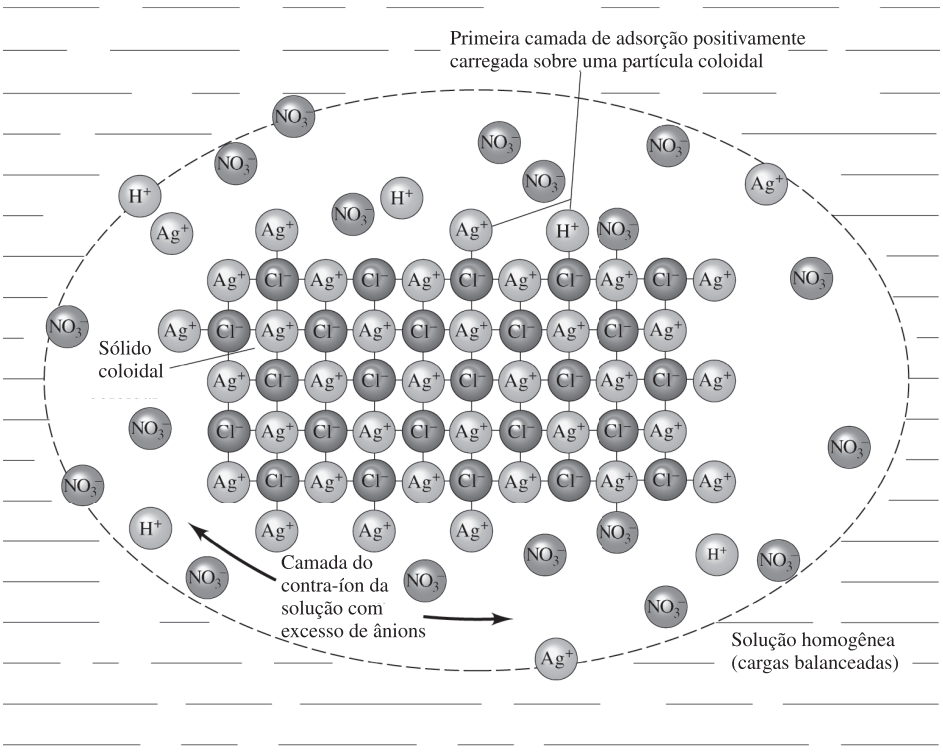


Figura 12-1 Uma partícula coloidal em suspensão de cloreto de prata presente em uma solução de nitrato de prata.

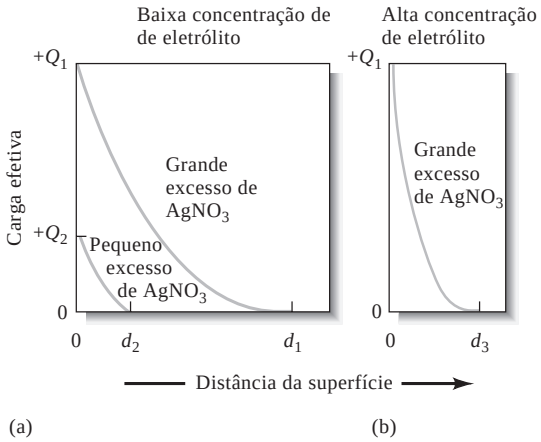


Figura 12-2 O efeito do $AgNO_3$ e da concentração do eletrólito na espessura da dupla camada elétrica que recobre uma partícula coloidal de AgCl, presente em uma solução contendo excesso de $AgNO_3$.

primária, que consiste principalmente em íons prata. Ao redor da partícula carregada encontra-se uma camada de solução, chamada **camada do contra-íon**, que contém excesso suficiente de íons negativos (principalmente o nitrato) para balancear a carga da superfície da partícula. Os íons prata primeiramente adsorvidos e a camada do contra-íon constituem a **dupla camada elétrica**, que é responsável pela estabilidade da suspensão coloidal. À medida que as partículas coloidais se aproximam umas das outras, essa dupla camada exerce uma força eletrostática repulsiva, prevenindo que as partículas venham a colidir e a se aderir.

A Figura 12-2a mostra a carga efetiva em duas partículas de cloreto de prata. A curva superior representa uma partícula em solução que contém excesso razoável de nitrato de prata, enquanto a curva inferior exibe uma partícula que está presente em uma solução que apresenta concentração muito menor de nitrato de prata. A carga efetiva pode ser interpretada como uma força repulsiva que a partícula exerce em outras partículas iguais na solução. Note que a carga efetiva decresce rapidamente à medida que a distância da superfície aumenta e se aproxima de zero nos pontos d_1 e d_2. Essas diminuições na carga efetiva (positiva, em ambos os casos) são provocadas pela carga negativa do excesso de contra-íons presentes na dupla camada ao redor de cada partícula. Nos pontos d_1 e d_2, o número de contra-íons na camada é aproximadamente igual ao número de íons primeiramente adsorvidos às superfícies das partículas; portanto, a carga efetiva das partículas se aproxima de zero nesse ponto.

A porção superior da Figura 12-3 apresenta duas partículas de cloreto de prata e suas camadas de contra-íons conforme elas se aproximam uma da outra, na mesma solução concentrada de nitrato de prata. Observe que a carga efetiva das partículas previne que elas se aproximem uma da outra a uma distância menor que cerca de $2d_1$ – uma distância que é muito grande para ocorrer a coagulação. Como mostrado na parte inferior da Figura 12-3, na solução mais diluída de nitrato de prata, as duas partículas podem se aproximar dentro da distância $2d_2$ uma da outra. Em última instância, à medida que a concentração de nitrato de prata decresce ainda mais, a distância entre as partículas torna-se pequena o suficiente de forma que as forças de aglomeração sejam efetivas, surgindo então um precipitado coagulado.

A coagulação de uma suspensão coloidal pode ser alcançada, muitas vezes, por um curto período de aquecimento, particularmente se acompanhado de agitação. O aquecimento diminui o número de íons adsorvidos e, conseqüentemente, a espessura, d_i, da dupla camada. As partículas também podem adquirir energia cinética suficiente a altas temperaturas para superar a barreira da proximidade imposta pela dupla camada.

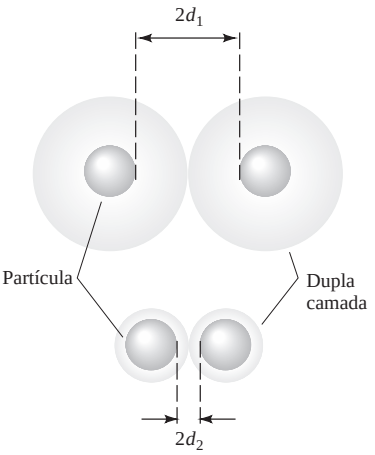


Figura 12-3 A dupla camada elétrica de um colóide consiste em uma camada de carga adsorvida na superfície da partícula (a primeira camada de adsorção) e uma camada de carga oposta (a camada do contra-íon) da solução que está ao redor da partícula. A elevação da concentração do eletrólito tem o efeito de diminuir o volume da camada do contra-íon, aumentando, portanto, as chances da coagulação.

◀ Suspensões coloidais podem, muitas vezes, sofrer coagulação em virtude do aquecimento, da agitação ou da adição de eletrólitos.

Um modo ainda mais efetivo de coagular um colóide consiste em aumentar a concentração de eletrólito em solução. Se adicionarmos um composto iônico adequado a uma suspensão coloidal, a concentração do contra-íon aumenta na vizinhança de cada partícula. Como resultado, o volume da solução que contém contra-íons em quantidade suficiente para balancear a carga da camada de adsorção primária diminui. O efeito líquido da adição de um eletrólito é, por conseguinte, uma redução do tamanho da camada do contra-íon, como mostrado na Figura 12-2b. As partículas podem então se aproximar mais umas das outras e sofrer aglomeração.

Peptização de colóides

A **peptização** é um processo no qual um colóide coagulado retorna ao seu estado disperso.

A **peptização** é o processo pelo qual um colóide coagulado é revertido ao seu estado disperso original. Quando um colóide coagulado é lavado, parte do eletrólito responsável por sua coagulação é lichiviada a partir do líquido interno que se encontra em contato com as partículas sólidas. A remoção desse eletrólito tem o efeito de aumentar o volume da camada do contra-íon. 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. As lavagens tornam-se turvas à medida que as partículas que se dispersam passam através do filtro.

Dessa forma, o químico se depara com um dilema quando trabalha com os colóides coagulados. Por um lado, a lavagem é necessária para minimizar a contaminação; por outro, há riscos de perdas resultantes da peptização se a água pura for utilizada. O problema é comumente resolvido pela lavagem do precipitado com uma solução contendo um eletrólito que se volatiliza quando o precipitado é seco ou calcinado. Por exemplo, o cloreto de prata é comumente lavado com uma solução diluída de ácido nítrico. Se por um lado o precipitado torna-se indubitavelmente contaminado pelo ácido, isso não resulta em nenhum problema, uma vez que o ácido nítrico é volatilizado durante a etapa de secagem.

Tratamento Prático de Precipitados Coloidais

A **digestão** é um processo no qual um precipitado é aquecido por uma hora ou mais na solução em que foi formado (a solução-mãe).

Os colóides são mais bem precipitados a partir de soluções aquecidas e agitadas contendo eletrólito suficiente para garantir a coagulação. A filtrabilidade de um colóide coagulado freqüentemente melhora deixando-o descansar por uma hora ou mais em contato com a solução a partir da qual foi formado. Durante esse processo, conhecido como **digestão**, moléculas de água fracamente ligadas parecem se desligar do precipitado; o resultado é uma massa mais densa que é mais fácil de filtrar.

12A-4 Precipitados Cristalinos

A **solução-mãe** é aquela a partir da qual um precipitado foi formado.

Os precipitados cristalinos geralmente são mais facilmente filtrados e purificados que os colóides coagulados. Além disso, o tamanho de partículas cristalinas individuais e, portanto, sua filtrabilidade podem ser controlados em uma certa extensão.

Métodos para Melhorar o Tamanho da Partícula e a Filtrabilidade

O tamanho da partícula de um sólido cristalino muitas vezes pode ser melhorado significativamente pela minimização de Q ou maximização de S, ou ambos, na Equação 12-1. A minimização de Q geralmente pode ser alcançada pelo uso de soluções diluídas e adição lenta e sob agitação do agente precipitante. Muitas vezes, aumenta-se S pela precipitação a partir de uma solução a quente ou pelo ajuste do pH do meio contendo o precipitado.

A digestão de precipitados cristalinos (sem agitação), por algum tempo após a sua formação, freqüentemente gera um produto mais puro e de filtração mais fácil. A melhoria na filtrabilidade indubitavelmente resulta da dissolução e da cristalização que ocorrem continuamente e em maior velocidade a temperaturas elevadas.

► A digestão melhora a pureza e a filtrabilidade tanto dos precipitados coloidais quanto dos cristalinos.

A recristalização resulta, aparentemente, na ligação de partículas adjacentes, um processo que gera agregados cristalinos maiores e mais fáceis de serem filtrados. Essa hipótese é embasada na observação de

que ocorre apenas uma pequena melhoria nas características de filtração se a mistura for agitada durante a digestão.

12A-5 Co-precipitação

A **co-precipitação** é um fenômeno no qual os compostos *solúveis* são removidos de uma solução durante a formação de um precipitado. É importante entender que a contaminação de um precipitado por uma segunda substância cujo produto de solubilidade tenha sido excedido *não se constitui em co-precipitação*.

A **co-precipitação** é um processo no qual os *compostos normalmente* solúveis são removidos da solução por um precipitado.

Existem quatro tipos de co-precipitação: **adsorção superficial, formação de cristal misto, oclusão** e **aprisionamento mecânico**.[4] A adsorção superficial e a formação de cristal misto são processos baseados em equilíbrio, enquanto a oclusão e o aprisionamento mecânico têm origem na cinética de crescimento do cristal.

Adsorção Superficial

A adsorção é uma fonte comum de co-precipitação e é uma causa provável de contaminação significativa de precipitados com as áreas superficiais elevadas – isto é, os colóides coagulados (ver Destaque 12-1 para a definição de área superficial). Embora a adsorção ocorra em sólidos cristalinos, seus efeitos na pureza não são normalmente detectáveis em razão da área superficial relativamente baixa desses sólidos.

◄ Muitas vezes a adsorção é a principal fonte de contaminação em colóides coagulados, mas não é significativa em precipitados cristalinos.

A coagulação de um colóide não diminui significativamente a quantidade da adsorção porque o sólido coagulado ainda contém uma área superficial interna grande, que permanece exposta ao solvente (Figura 12-4). O contaminante co-precipitado na superfície do colóide coagulado consiste em um íon do retículo cristalino originalmente adsorvido na superfície antes da coagulação, mais o contra-íon de carga oposta mantido no filme da solução imediatamente adjacente à partícula. *O efeito líquido da adsorção superficial é, portanto, o arraste de um composto normalmente solúvel na forma de um contaminante superficial*. Por exemplo, o cloreto de prata coagulado formado na determinação gravimétrica de íons cloreto está contaminado com íons prata primariamente adsorvidos e com o nitrato ou outro ânion na camada do contra-íon. Como conseqüência, o nitrato de prata, um composto normalmente solúvel, é co-precipitado com o cloreto de prata.

◄ Na adsorção, um composto normalmente solúvel é removido da solução sobre a superfície de um colóide coagulado. Esse composto consiste em um íon primariamente adsorvido e em um íon de carga oposta oriundo da camada de contra-íon.

Minimização das Impurezas Adsorvidas em Colóides A pureza de muitos colóides coagulados pode ser melhorada pela digestão. Durante esse processo, a água é expelida do sólido para gerar uma massa mais densa que tem uma área superficial específica menor para a adsorção.

A lavagem de um colóide coagulado com uma solução contendo um eletrólito volátil também pode ser útil porque qualquer eletrólito não volátil adicionado anteriormente para provocar a coagulação é deslocado pela espécie volátil. Geralmente a lavagem não remove muito dos íons primariamente adsorvidos em decorrência da atração entre esses íons e a superfície do sólido, que é muito forte. A troca ocorre, contudo, entre os *contra-íons* existentes e os íons presentes no líquido de

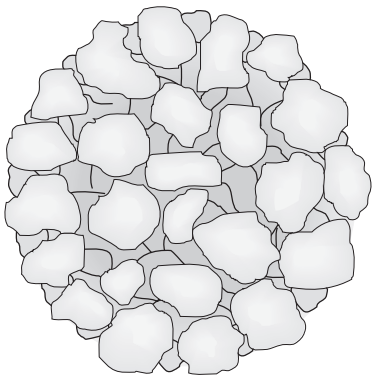


Figura 12-4 Um colóide coagulado. Essa figura sugere que um colóide coagulado continua a expor uma grande área superficial para a solução a partir da qual foi formado.

[4] Vários sistemas de classificação do fenômeno de co-precipitação têm sido sugeridos. Seguimos o sistema simples proposto por A. E. Nielsen, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 3, p. 333. Nova York: Wiley, 1983.

DESTAQUE 12-1

Área Superficial Específica de Colóides

A **área superficial específica** é definida como a área superficial por unidade de massa do sólido e é normalmente expressa em centímetros quadrados por grama. Para uma dada massa de sólido, a área superficial específica aumenta drasticamente com a diminuição do tamanho da partícula e torna-se enorme para os colóides. Por exemplo, o cubo sólido exposto na Figura 12D-1, que tem dimensões de 1 cm de aresta, possui uma área superficial de 6 cm^2. Se esse cubo pesa 2 g, sua área superficial específica é 6 $cm^2/2\ g = 3\ cm^2/g$. Esse cubo poderia ser dividido em 1.000 cubos, cada um tendo um comprimento de aresta de 0,1 cm. A área superficial de cada face desses cubos agora seria de 0,06 cm^2. Como existem 1.000 desses cubos, a área superficial para os 2 g de sólido nesse momento seria de 60 cm^2; a área superficial específica seria de 30 cm^2/g. Continuando dessa forma, descobrimos que a área superficial específica se tornaria 300 cm^2/g quando temos 10^6 cubos que possuem 0,01 cm de aresta. O tamanho de partícula de uma suspensão cristalina encontra-se entre 0,01 e 0,1 cm; assim um precipitado cristalino típico contém uma área superficial específica entre 30 cm^2/g e 300 cm^2/g. Compare esses números com aqueles para 2 g de um colóide composto por 10^{18} partículas, cada uma tendo uma aresta de 10^{-6} cm. Aqui, a área específica é de $3 \times 10^6\ cm^2/g$. Baseado nesses cálculos, 1 g de uma suspensão coloidal tem uma área superficial que é equivalente à área de uma casa de tamanho razoável.

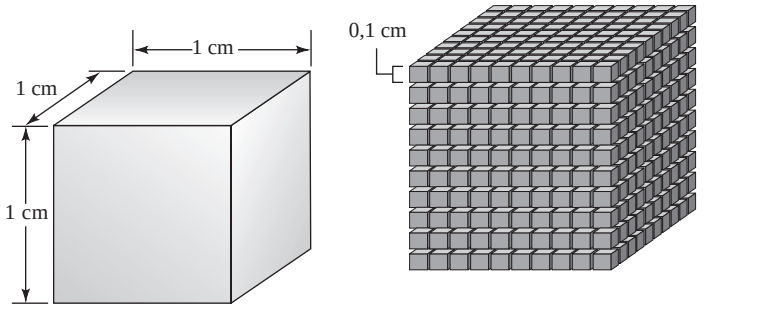


Figura 12D-1 Aumento na área superficial por unidade de massa com a diminuição do tamanho da partícula.

lavagem. Por exemplo, na determinação de prata pela precipitação com íons cloreto, a espécie primariamente adsorvida é o cloreto. A lavagem com uma solução ácida converte efetivamente a camada do contra-íon a íons hidrogênio de forma que ambos, íons cloreto e hidrogênio, sejam retidos pelo sólido. Então, o HCl se volatiliza quando o precipitado é seco.

Não obstante o método de tratamento, um colóide coagulado sempre está contaminado em uma certa extensão, mesmo após uma lavagem extensiva. O erro introduzido na análise a partir dessa fonte pode ser tão pequeno quanto 1 a 2 ppt, como na co-precipitação do nitrato de prata no cloreto de prata. Em contraste, a co-precipitação de hidróxidos de metais pesados sobre óxidos hidratados de ferro trivalente ou de alumínio pode resultar em erros de até algumas dezenas de partes por cento, os quais são intoleráveis.

Reprecipitação Uma maneira drástica, porém efetiva, de minimizar os efeitos da adsorção é a reprecipitação. Nesse processo, o sólido filtrado é redissolvido e reprecipitado. Normalmente, o primeiro precipitado arrasta apenas a fração do contaminante presente no solvente original. Assim, a solução contendo o precipitado redissolvido tem uma concentração significativamente inferior do contaminante que a original e ainda menos adsorção ocorre durante a segunda precipitação. A reprecipitação representa um tempo adi-

cional considerável à análise, mas muitas vezes é necessária para precipitados como os óxidos hidratados de ferro(III) e de alumínio, que têm uma tendência extraordinária de adsorver os hidróxidos de cátions de metais pesados, como zinco, cádmio e manganês.

Formação de Cristal Misto

A **formação de cristal misto** é um tipo de co-precipitação na qual um íon contaminante substitui um íon no retículo de um cristal.

Na formação de cristal misto, um dos íons do retículo cristalino de um sólido é substituído por um íon de outro elemento. Para que essa troca ocorra, é necessário que os dois íons tenham a mesma carga e que seus tamanhos não sejam diferentes em mais de 5%. Mais do que isso, os dois sais precisam pertencer à mesma classe cristalina. Por exemplo, o sulfato de bário formado pela adição de cloreto de bário a uma solução contendo íons sulfato, chumbo e acetato mostra-se severamente contaminado por sulfato de chumbo, embora normalmente os íons acetato previnam a precipitação do sulfato de chumbo pela complexação do chumbo. Aqui, os íons chumbo substituem parte dos íons bário nos cristais de sulfato de bário. Outros exemplos de co-precipitação de cristal misto incluem $MgKPO_4$ em $MgNH_4PO_4$, $SrSO_4$ em $BaSO_4$ e MnS em CdS.

A extensão da contaminação do cristal misto é governada pela lei de ação das massas e aumenta à medida que a razão entre o contaminante e o analito se eleva. A formação do cristal misto é um tipo particular de problema de co-precipitação porque pouco pode ser feito a respeito quando certa combinação de íons está presente na matriz da amostra. Esse problema é encontrado tanto em suspensões coloidais quanto em precipitados cristalinos. Quando ocorre a formação de cristal misto, o íon interferente pode ter de ser necessariamente separado antes da etapa final de precipitação. Alternativamente, um reagente precipitante diferente, que não provoque a formação de cristais mistos, pode ser empregado.

Oclusão e Aprisionamento Mecânico

A **oclusão** é um tipo de co-precipitação no qual um composto é aprisionado durante o crescimento rápido de um cristal.

Quando um cristal está crescendo rapidamente durante a formação do precipitado, os íons estranhos presentes na camada do contra-íon podem ser aprisionados, ou *ocluídos*, dentro do cristal em crescimento. Como a supersaturação e a velocidade de crescimento diminuem à medida que a precipitação progride, a quantidade de material ocluída é maior na parte dos cristais que se forma primeiro.

O aprisionamento mecânico ocorre quando os cristais se encontram próximos durante o crescimento. Vários cristais crescem juntos e, assim sendo, aprisionam uma porção da solução em um pequeno invólucro.

◀ A formação de cristal misto pode ocorrer tanto em precipitados coloidais quanto em cristalinos, ao passo que a oclusão e o aprisionamento mecânico são restritos a precipitados cristalinos.

Tanto a oclusão quanto o aprisionamento mecânico são mínimos quando a velocidade de formação do precipitado é lenta – isto é, sob condições de baixa supersaturação. Além disso, a digestão é marcadamente útil na redução desses tipos de co-precipitação. Indubitavelmente, a rápida dissolução e a reprecipitação que ocorrem sob as temperaturas elevadas de digestão abrem os invólucros e permitem que as impurezas escapem para a solução.

Erros devidos à Co-precipitação

◀ A co-precipitação pode causar tanto erros positivos quanto negativos.

As impurezas co-precipitadas podem provocar tanto erros negativos quanto positivos em uma análise. Se o contaminante não é o composto do íon que está sendo determinado, sempre resultará um erro positivo. Assim, um erro positivo é observado quando o cloreto de prata coloidal absorve o nitrato de prata durante a análise de cloreto.

Em contraste, quando o contaminante contém o íon que está sendo determinado, tanto os erros positivos quanto os negativos podem ser observados. Por exemplo, na determinação de bário pela precipitação como sulfato de bário, ocorre a oclusão de outros sais de bário. Se o contaminante ocluído for o nitrato de bário, um erro positivo poderá ser observado porque esse composto tem massa molar maior que a do

sulfato de bário que deveria ser formado se a co-precipitação não tivesse ocorrido. Se cloreto de bário for o contaminante, o erro será negativo porque sua massa molar é menor que a do sal sulfato.

12A-6 Precipitação a Partir de Uma Solução Homogênea

A precipitação a partir de uma solução homogênea é um processo no qual um precipitado é formado pela geração lenta de um reagente precipitante de forma homogênea em toda a solução.

► Os sólidos formados por meio de precipitação a partir de uma solução homogênea são geralmente mais puros e mais fáceis de ser filtrados que os precipitados gerados por meio da adição direta do reagente à solução do analito.

A precipitação a partir de uma solução homogênea é uma técnica na qual um agente precipitante é gerado em uma solução contendo o analito por intermédio de uma reação química lenta.[5] Os excessos localizados do reagente não ocorrem porque o agente precipitante é gerado gradativa e homogeneamente na solução e reage imediatamente com o analito. Como resultado, a supersaturação relativa é mantida baixa durante toda a precipitação. Em geral, os precipitados formados homogeneamente, tanto coloidais quanto cristalinos, são mais adequados para as análises que os sólidos formados pela adição direta de um reagente precipitante.

Muitas vezes a uréia é empregada na geração homogênea de íons hidróxido. A reação pode ser representada pela equação

$$(H_2N)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

Essa hidrólise se processa lentamente a temperaturas um pouco inferiores a 100 °C, e são necessárias entre uma e duas horas para se completar uma precipitação típica. A uréia é particularmente valiosa na precipitação de óxidos hidratados a partir de seus sais básicos. Por exemplo, os óxidos hidratados de ferro(III) e de alumínio, formados pela adição direta da base, são massas gelatinosas e volumosas que são fortemente contaminadas e difíceis de serem filtradas. Em contraste, quando esses mesmos produtos são formados por meio da geração homogênea do íon hidróxido, são densos e facilmente filtrados e têm uma pureza consideravelmente superior. A Figura 12-5 apresenta os precipitados de óxidos hidratados de ferro (III) formados pela adição direta da base e precipitado homogeneamente com uréia. A precipitação homogênea de precipitados cristalinos também resulta em um aumento significativo do tamanho do cristal e igualmente em melhoria na sua pureza.

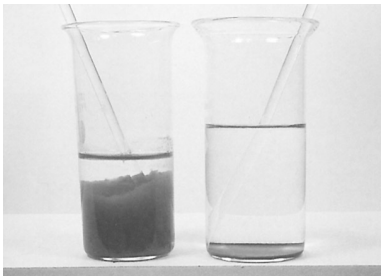


Figura 12-5 Hidróxido de ferro(III) formado pela adição direta de amônia (esquerda) e pela produção homogênea do hidróxido (direita).

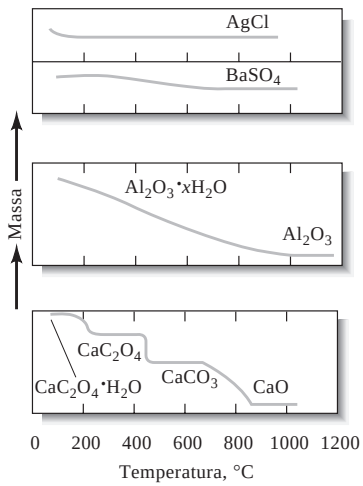


Figura 12-6 O efeito da temperatura na massa de precipitados.

Métodos representativos baseados na precipitação por reagentes gerados homogeneamente são fornecidos na Tabela 12-1.

12A-7 Secagem e Calcinação de Precipitados

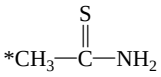
Após a filtração, um precipitado gravimétrico é aquecido até que sua massa se torne constante. O aquecimento remove o solvente e qualquer espécie volátil arrastada com o precipitado. Alguns precipitados também são calcinados para decompor o sólido e para formar um composto de composição conhecida. Esse novo composto é muitas vezes chamado *forma de pesagem*.

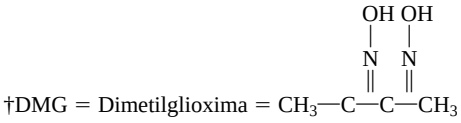
[5] Para uma referência geral sobre essa técnica, ver L. Gordon, M. L. Salutsky e H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*. Nova York: Wiley, 1959.

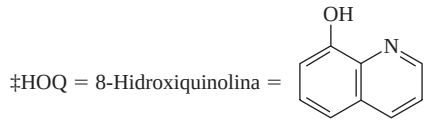
TABELA 12-1

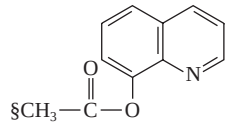
Métodos para Geração Homogênea de Agentes Precipitantes

Agente Precipitante	Reagente	Reação de Geração	Elementos Precipitados
OH^-	Uréia	$(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Fosfato de trimetila	$(CH_3O)_3PO + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + H_3PO_4$	Zr, Hf
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato de etila	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Sulfato de dimetila	$(CH_3O)_2SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Ácido tricloroacético	$Cl_3CCOOH + 2OH^- \rightarrow CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$	La, Ba, Ra
H_2S	Tioacetamida*	$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetil + hidroxilamina	$CH_3COCOCH_3 + 2H_2NOH \rightarrow DMG + 2H_2O$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxiquinolina§	$CH_3COOQ + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HOQ$	Al, U, Mg, Zn









A temperatura requerida para produzir as formas de pesagem adequadas varia de precipitado para precipitado. A Figura 12-6 mostra a perda de massa em função da temperatura para vários precipitados analíticos comuns. Esses dados foram obtidos com uma termobalança automática,[6] um instrumento que registra a massa de uma substância continuamente à medida que sua temperatura é elevada a uma velocidade constante (Figura 12-7). O aquecimento de três precipitados – cloreto de prata, sulfato de bário e óxido de alumínio – simplesmente provoca a remoção de água e talvez de eletrólitos voláteis. Observe que temperaturas significativamente diferentes são requeridas para produzir um precipitado anidro de massa constante. A umidade é completamente removida do cloreto de prata a temperaturas superiores a 110 °C, mas a desidratação do óxido de alumínio não se completa até que uma temperatura superior a 1.000 °C seja alcançada. O óxido de alumínio obtido homogeneamente com a uréia pode ser completamente desidratado a cerca de 650 °C.

◀ A temperatura necessária para desidratar completamente um precipitado pode ser tão baixa quanto 100 °C ou tão alta quanto 1.000 °C.

A curva térmica para o oxalato de cálcio é consideravelmente mais complexa que as outras apresentadas na Figura 12-6. Abaixo de cerca de 135 °C, a água não ligada é eliminada, para formar a espécie mono-hidratada $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Então esse composto é convertido ao oxalato anidro CaC_2O_4 a 225 °C. A mudança abrupta na massa que ocorre a cerca de 450 °C assinala a decomposição do oxalato para carbonato de cálcio e monóxido de carbono. A etapa final na curva representa a conversão do carbonato a

O processo de registro de curvas de decomposição térmica é denominado **análise termogravimétrica** e a curva da massa *versus* temperatura é chamada **termograma**.

[6] Para as descrições de termobalanças, ver W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 3. ed. Nova York: Wiley, 1985; A. J. Paszto, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle, Ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997, Capítulo 50.

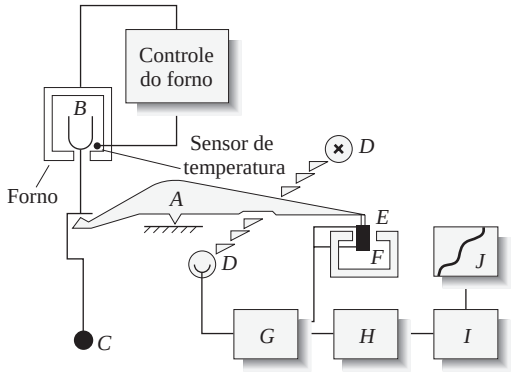


Figura 12-7 Representação esquemática de uma termobalança: *A*: braço; *B*: compartimento da amostra e suporte; *C*: contrapeso; *D*: lâmpada e fotodiodos; *E*: bobina; *F*: magneto; *G*: amplificador de controle; *H*: calculadora de tara; *I*: amplificador e *J*: registrador. (Cortesia de Mettler Toledo, Inc., Columbus, OH.)

óxido de cálcio e dióxido de carbono. Como pode ser visto, o composto finalmente pesado na determinação gravimétrica de cálcio baseada na precipitação do seu oxalato é altamente dependente da temperatura de calcinação.

12B CÁLCULO DOS RESULTADOS A PARTIR DE DADOS GRAVIMÉTRICOS

Os resultados de uma análise gravimétrica são geralmente calculados a partir de medidas experimentais: a massa da amostra e a massa de um produto de composição conhecida. Os exemplos que seguem ilustram como esses cálculos são realizados.

EXEMPLO 12-1

O cálcio presente em uma amostra de 200,0 mL de uma água natural foi determinado pela precipitação do cátion como CaC_2O_4. O precipitado foi filtrado, lavado e calcinado em um cadinho com uma massa de 26,6002 g quando vazio. A massa do cadinho mais CaO (56,077 g/mol) foi de 26,7134 g. Calcule a concentração de Ca (40,078 g/mol) em água em unidades de gramas por 100 mL de água.

A massa de CaO é

$$26{,}7134\text{ g} - 26{,}6002\text{ g} = 0{,}1132\text{ g}$$

O número de mols de Ca na amostra é igual ao número de mols de CaO ou

$$\text{quantidade de Ca} = 0{,}1132\text{ g CaO} \times \frac{1\text{ mol CaO}}{56{,}077\text{ g CaO}} \times \frac{1\text{ mol Ca}}{\text{mol CaO}}$$

$$= 2{,}0186 \times 10^{-3}\text{ mol Ca}$$

$$\text{conc. Ca} = \frac{2{,}0186 \times 10^{-3}\text{ mol Ca} \times 40{,}078\text{ g Ca/mol Ca}}{200\text{ mL amostra}} \times 100\text{ mL}$$

$$= 0{,}04045\text{ g/100 mL}$$

EXEMPLO 12-2

Um minério de ferro foi analisado pela dissolução de uma amostra de 1,1324 g em HCl concentrado. A solução resultante foi diluída em água e o ferro(III) foi precipitado na forma do óxido de ferro hidratado $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ pela adição de NH_3. Após a filtração e a lavagem, o resíduo foi calcinado a alta temperatura para gerar 0,5394 g de Fe_2O_3 puro (159,69 g/mol). Calcule (a) a % de Fe (55,847 g/mol) e (b) a % de Fe_3O_4 (231,54 g/mol) presentes na amostra.

Para ambas as partes desse problema, precisamos calcular o número de mols de Fe_2O_3. Assim,

$$\text{quantidade de } Fe_2O_3 = 0{,}5394 \cancel{\text{ g } Fe_2O_3} \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159{,}69 \cancel{\text{ g } Fe_2O_3}} = 3{,}3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3$$

(a) O número de mols de Fe é duas vezes o número de mols de Fe_2O_3, e

$$\text{massa Fe} = 3{,}3778 \times 10^{-3} \cancel{\text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{2 \cancel{\text{ mol Fe}}}{\cancel{\text{mol } Fe_2O_3}} \times 55{,}847 \frac{\text{g Fe}}{\cancel{\text{mol Fe}}} = 0{,}37728 \text{ g Fe}$$

$$\%\text{ Fe} = \frac{0{,}37728 \text{ g Fe}}{1{,}1324 \text{ g amostra}} \times 100\% = 33{,}32\%$$

(b) Como mostrado pela seguinte equação balanceada, 3 mols de Fe_2O_3 são quimicamente equivalentes a 2 mols de Fe_3O_4. Isto é,

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

$$\text{massa } Fe_3O_4 = 3{,}3778 \times 10^{-3} \cancel{\text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{2 \cancel{\text{ mol } Fe_3O_4}}{3 \cancel{\text{ mol } Fe_2O_3}} \times \frac{231{,}54 \text{ g } Fe_3O_4}{\cancel{\text{mol } Fe_3O_4}} = 0{,}52140 \text{ g } Fe_3O_4$$

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{0{,}5140 \text{ g } Fe_3O_4}{1{,}1324 \text{ g amostra}} \times 100\% = 46{,}04\%$$

EXEMPLO 12-3

Uma amostra de 0,2356 g contendo *apenas* NaCl (58,44 g/mol) e $BaCl_2$ (208,23 g/mol) gerou 0,4637 g de AgCl seco (143,32 g/mol). Calcule o porcentual de cada composto de halogênio presente na amostra.

Se considerarmos x como a massa de NaCl em gramas e y a massa de $BaCl_2$ em gramas, podemos escrever como uma primeira equação

$$x + y = 0{,}2356 \text{ g amostra}$$

Para se obter a massa de AgCl a partir do NaCl, escrevemos uma expressão para o número de mols de AgCl formado a partir do NaCl. Isto é,

$$\text{quantidade de AgCl do NaCl} = x \cancel{\text{ g NaCl}} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol NaCl}}}{58{,}44 \cancel{\text{ g NaCl}}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{\cancel{\text{mol NaCl}}} = 0{,}017111x \text{ mol AgCl}$$

(continua)

A massa de AgCl dessa fonte é

$$\text{massa de AgCl do NaCl} = 0{,}017111x\ \cancel{\text{mol AgCl}} \times 143{,}32\frac{\text{g AgCl}}{\cancel{\text{mol AgCl}}} = 2{,}4524x\ \text{g AgCl}$$

Procedendo da mesma maneira, podemos escrever que o número de mols de AgCl do $BaCl_2$ é dado por

$$\text{quantidade de AgCl do } BaCl_2 = y\ \cancel{\text{g BaCl}_2} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol BaCl}_2}}{208{,}23\ \cancel{\text{g BaCl}_2}} \times \frac{2\ \text{mol AgCl}}{\cancel{\text{mol BaCl}_2}}$$
$$= 9{,}605 \times 10^{-3}y\ \text{mol AgCl}$$

$$\text{quantidade de AgCl do } BaCl_2 = 9{,}605 \times 10^{-3}y\ \cancel{\text{mol AgCl}} \times 143{,}32\frac{\text{g AgCl}}{\cancel{\text{mol AgCl}}}$$
$$= 1{,}3766y\ \text{g AgCl}$$

Como 0,4637 g de AgCl origina-se dos dois compostos, podemos escrever

$$2{,}4524x + 1{,}3766y = 0{,}4637$$

A primeira equação pode ser reescrita como

$$y = 0{,}2356 - x$$

Substituindo na equação anterior temos

$$2{,}4524x + 1{,}3766\,(0{,}2356 - x) = 0{,}4637$$

que se rearranja para

$$1{,}0758\,x = 0{,}13942$$
$$x = \text{massa NaCl} = 0{,}12960\ \text{g NaCl}$$
$$\%\ \text{NaCl} = \frac{0{,}12956\ \text{g NaCl}}{0{,}2356\ \text{g amostra}} \times 100\% = 55{,}01\%$$
$$\%\ BaCl_2 = 100{,}00\% - 55{,}01\% = 44{,}99\%$$

12C APLICAÇÕES DOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Métodos gravimétricos têm sido desenvolvidos para a maioria dos cátions e ânions inorgânicos, como também para as espécies neutras como água, dióxido de enxofre, dióxido de carbono e iodo. Uma grande variedade de substâncias orgânicas também pode ser facilmente determinada gravimetricamente. Os exemplos incluem a lactose em derivados de leite, salicilatos em preparações farmacêuticas, fenolftaleína em laxantes, nicotina em pesticidas, colesterol em cereais e benzaldeído em extratos de amêndoas. Na verdade, os métodos gravimétricos estão entre os mais amplamente aplicados de todos os métodos analíticos.

► Os métodos gravimétricos não requerem uma etapa de calibração ou padronização (como todos os outros procedimentos analíticos, exceto a coulometria) porque os resultados são calculados diretamente a partir dos dados experimentais e massas atômicas. Assim, quando apenas uma ou duas amostras devem ser analisadas, um procedimento gravimétrico pode ser o método escolhido, uma vez que este requer menos tempo e esforço que um procedimento que demande preparação de padrões e calibração.

12C-1 Agentes Precipitantes Inorgânicos

A Tabela 12-2 lista alguns agentes precipitantes inorgânicos comuns. Esses reagentes tipicamente formam sais pouco solúveis, ou óxidos hidratados, com o analito. Como você pode ver a partir das várias entradas para cada reagente, poucos reagentes inorgânicos são seletivos.

12C-2 Agentes Redutores

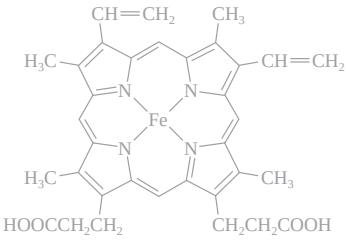
A Tabela 12-3 lista vários reagentes que convertem um analito à sua forma elementar para pesagem.

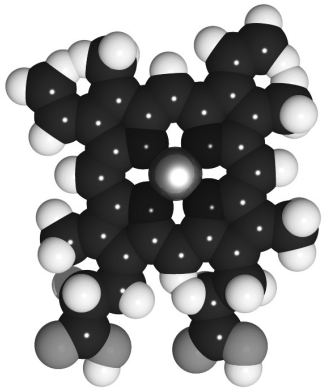
12C-3 Agentes Precipitantes Orgânicos

Numerosos reagentes orgânicos têm sido desenvolvidos para a determinação gravimétrica de espécies inorgânicas. Alguns desses reagentes são significativamente mais seletivos em suas reações que a maioria dos reagentes inorgânicos listados na Tabela 12-2.

Encontramos dois tipos de reagentes orgânicos. Um que forma produtos não iônicos pouco solúveis chamados **compostos de coordenação**; os outros formam produtos nos quais a ligação entre a espécie inorgânica e o reagente é fortemente iônica.

Os reagentes orgânicos que geram os compostos de coordenação muito pouco solúveis tipicamente contêm pelo menos dois grupos funcionais. Cada um desses grupos é capaz de se ligar a um cátion doando um par de elétrons. Os grupos funcionais estão localizados na molécula de tal forma que um anel com cinco ou seis membros resulte da reação. Os reagentes que formam compostos deste tipo são denominados **agentes quelantes** e seus produtos são ditos **quelatos** (ver Capítulo 17).





Quelatos são compostos organometálicos cíclicos nos quais o metal é parte de um ou mais anéis com cinco ou seis membros. O quelato mostrado aqui é o heme, que é uma parte da hemoglobina, a molécula transportadora do oxigênio no sangue humano. Observe os quatro anéis de seis membros que são formados com o Fe^{2+}.

TABELA 12-2

Alguns Agentes Precipitantes Inorgânicos

Agente Precipitante	Elemento Precipitado*
NH_3*(aq)*	**Be** (BeO), **Al** (Al_2O_3), **Sc** (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)†, **Fe** (Fe_2O_3),Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), **ln** (ln_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)†, **Zn** (ZnO, ou $ZnSO_4$), **Ge** (GeO_2), As ($\underline{As_2O_3}$, ou As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)†, Sb ($\underline{Sb_2O_3}$), ou $\underline{Sb_2O_5}$), Bi (Bi_2S_3)
$(NH_4)_2S$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(NH_4)_2HPO_4$	**Mg** ($Mg_2P_2O_7$), Al ($AlPO_4$), Mn ($Mn_2P_2O_7$), Zn ($Zn_2P_2O_7$), Zr ($Zr_2P_2O_7$), Cd ($Cd_2P_2O_7$), Bi ($BiPO_4$)
H_2SO_4	Li, Mn, **Sr, Cd, Pb, Ba** (todos como sulfatos)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6, ou Pt), Rb ($\underline{Rb_2PtCl_6}$), Cs ($\underline{Cs_2PtCl_6}$)
$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), **Th** (ThO_2)
$(NH_4)_2MoO_4$	Cd ($CdMoO_4$)†, Pb ($\underline{PbMoO_4}$)
HCl	**Ag** (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (como NaCl do álcool butílico), Si (SiO_2)
$AgNO_3$	**Cl** (AgCl), Br ($\underline{AgBr}$), I($\underline{AgI}$)
$(NH_4)_2CO_3$	**Bi** (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$Cu_2(SCN)_2$]
$NaHCO_3$	Ru, Os, Ir (precipitados como óxidos hidratados: reduzidos com H_2 ao estado metálico)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$Hg_5(IO_6)_2$]
NaCl, $Pb(NO_3)_2$	F (PbClF)
$BaCl_2$	**SO_4^{2-}** ($BaSO_4$)
$MgCl_2$, NH_4Cl	**PO_4^{3-}** ($Mg_2P_2O_7$)

*O negrito indica que a análise gravimétrica é o método preferido para o elemento ou íon. A forma pesada está indicada entre parênteses.
†A adaga mostra que o método gravimétrico raramente é usado. O sublinhado aponta o método gravimétrico mais confiável.
De W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright e J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, 1953.

TABELA 12-3

Alguns Agentes Redutores Empregados em Métodos Gravimétricos

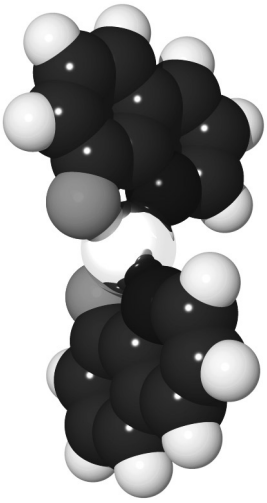
Agente redutor	Analito
SO_2	Se, Au
$SO_2 + H_2NOH$	Te
H_2NOH	Se
$H_2C_2O_4$	Au
H_2	Re, Ir
HCOOH	Pt
$NaNO_2$	Au
$SnCl_2$	Hg
Redução eletrolítica	Co, Ni, Cu, Zn Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

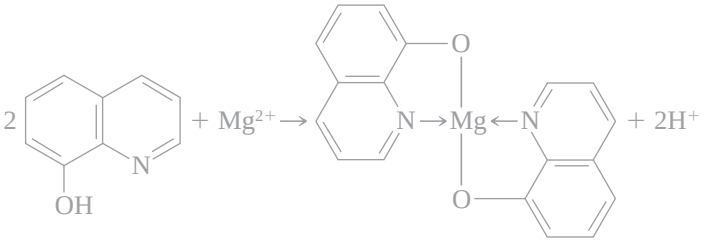
Os quelatos metálicos são relativamente apolares e, como conseqüência, têm solubilidades que são baixas em água, mas elevadas em líquidos orgânicos. Geralmente, esses compostos possuem baixa densidade e são muitas vezes facilmente desidratados a baixas temperaturas. Dois reagentes quelantes largamente utilizados são descritos nos parágrafos que seguem.

8-Hidroxiquinolina (oxina)

Aproximadamente duas dúzias de cátions formam quelatos pouco solúveis com a 8-hidroxiquinolina. A estrutura do 8-hidroxiquinolato de magnésio é típica desses quelatos.

As solubilidades dos 8-hidroxiquinolatos metálicos variam largamente de cátion para cátion e são dependentes do pH porque a 8-hidroxiquinolina sempre está desprotonada durante as reações de quelação. Portanto, podemos conseguir um elevado grau de seletividade no uso da 8-hidroxiquinolina por meio do controle do pH.

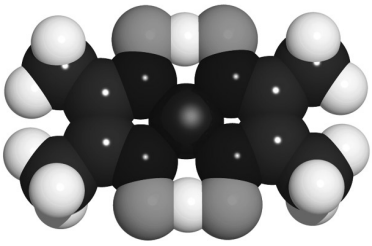




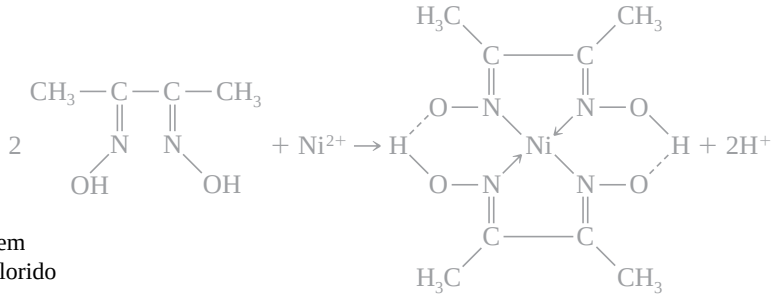
Complexo de magnésio com a 8-hidroxiquinolina.

Dimetilglioxima

A dimetilglioxima é um agente precipitante inorgânico de especificidade sem paralelo. Apenas o níquel(II) é precipitado a partir de uma solução fracamente alcalina. A reação é



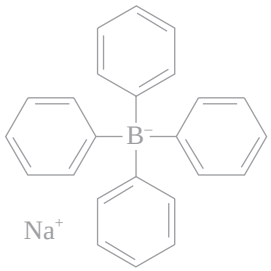
O dimetilglioximato de níquel é espetacular em sua aparência. Como mostrado no encarte colorido 7, o precipitado se apresenta com uma cor vermelha bonita e vívida.



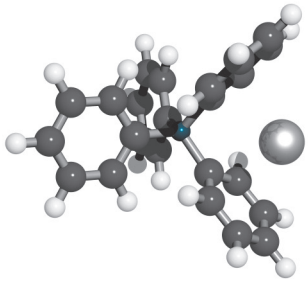
Esse precipitado é tão volumoso que somente pequenas quantidades de níquel podem ser manipuladas convenientemente. Também apresenta uma tendência enorme de se aderir às paredes do frasco à medida que é filtrado e lavado. O sólido é convenientemente seco a 110 °C e tem a composição indicada pela sua fórmula.

Tetrafenilborato de Sódio

O tetrafenilborato de sódio, $(C_6H_5)_4B^-Na^+$, é um importante exemplo de um agente precipitante orgânico que forma precipitados na forma de sais. Em soluções resfriadas de ácidos minerais, é um precipitante quase específico para os íons amônio e potássio. Os precipitados têm composições estequiométricas e contêm um mol de íon potássio ou amônio para cada mol do íon tetrafenilborato; esses compostos iônicos são facilmente filtrados e podem ser levados a uma massa constante a temperaturas entre 105 °C e 120 °C. Apenas mercúrio(II), rubídio e césio interferem e precisam ser removidos por meio de um tratamento prévio.



Tetrafenilborato de sódio.


Modelo molecular para o tetrafenilborato de sódio.

12C-4 Análises de Grupos Funcionais Orgânicos

Inúmeros reagentes provocam reação seletivamente com certos grupos funcionais e, portanto, podem ser utilizados para a determinação da maioria dos compostos contendo esses grupos. Uma lista de regentes gravimétricos para grupos funcionais é dada na Tabela 12-4. Muitas das reações mostradas também podem ser utilizadas para determinações volumétricas e espectrofotométricas.

12C-5 Gravimetria de Volatilização

Os dois métodos gravimétricos mais comuns baseados na volatilização são aqueles para a determinação de água e dióxido de carbono.

TABELA 12-4

Métodos Gravimétricos para Grupos Funcionais Orgânicos

Grupo Funcional	Base do Método	Reação e Produto Pesado*
Carbonila	Massa do precipitado com 2,4-dinitrofenil-hidrazina	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow$ $\underline{R{-}CH = NNHC_6H_3(NO_2)_2(s)} + H_2O$ (RCOR′ reage de forma similar)
Carbonila aromática	Massa de CO_2 formada a 230 °C em quinolina; CO_2 destilado, adsorvido e pesado	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230\,^{\circ}C} Ar + \underline{CO_2(g)}$
Metoxila e etoxila	Massa de AgI formada após a destilação e decomposição do CH_3I ou C_2H_5I	$ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I$ $RCOOCH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I$ $ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I$ $\Big\}\ CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow \underline{AgI(s)} + CH_3OH$
Nitro aromática	Perda de massa de Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2}\underline{Sn(s)} + 6H^+ \rightarrow RNH_2 + \frac{3}{2}Sn^{4+} + 2H_2O$
Azo	Perda de massa de Cu	$RN = NR' + \underline{2Cu}(s) + 4H^+ \rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$
Fosfato	Massa do sal de Ba	$ROP(OH)_2 + Ba^{2+} \rightarrow \underline{ROPO_2Ba}(s) + 2H^+$
Ácido sulfâmico	Massa de $BaSO_4$ após a oxidação com HNO_2	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROH + \underline{BaSO_4}(s) + N_2 + 2H^+$
Ácido sulfínico	Massa de Fe_2O_3 após a calcinação do sulfinato de ferro(III)	$3ROSOH + Fe^{3+} \rightarrow (ROSO)_3Fe(s) + 3H^+$ $(ROSO)_3Fe \xrightarrow[O_2]{} CO_2 + H_2O + SO_2 + \underline{Fe_2O_3}(s)$

*A substância pesada está sublinhada.

A água é quantitativamente destilada a partir de muitos materiais por aquecimento. Na determinação direta, o vapor de água é coletado em qualquer um dos vários sólidos dessecantes e sua massa é estipulada a partir da massa ganha pelo dessecante. O método indireto, no qual a quantidade de água é estabelecida pela perda de massa da amostra durante o aquecimento, é menos satisfatório porque precisa ser considerado que a água seja o único componente volatilizado. Esta consideração é freqüentemente injustificada, contudo, pois o aquecimento de muitas substâncias resulta em sua decomposição e conseqüente variação na massa não relacionada com a presença da água. Apesar disso, o método indireto tem tido amplo uso na determinação de água em itens comerciais. Por exemplo, pode-se adquirir um instrumento semi-automático de determinação de umidade em grãos de cereais. Esse instrumento consiste em uma balança de plataforma na qual uma amostra de 10 g é aquecida com uma lâmpada infravermelha. A umidade porcentual é diretamente medida.

► Os instrumentos automáticos para a determinação rotineira de água em vários produtos agrícolas e comerciais são comercializados por inúmeros fabricantes de equipamentos.

Um exemplo de um procedimento gravimétrico envolvendo a volatilização de dióxido de carbono é a determinação da quantidade de bicarbonato de sódio presente em comprimidos antiácidos. Aqui, uma massa de amostra de comprimidos finamente triturados é tratada com ácido sulfúrico diluído para converter o bicarbonato de sódio em dióxido de carbono.

$$NaHCO_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + NaHSO_4(aq)$$

Como mostrado na Figura 12-8, essa reação é realizada em um frasco conectado a um tubo de absorção previamente pesado contendo o absorvente Ascarite II,[7] o qual consiste em hidróxido de sódio absorvido em silicato não fibroso. Esse material retém o dióxido de carbono por meio da reação

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

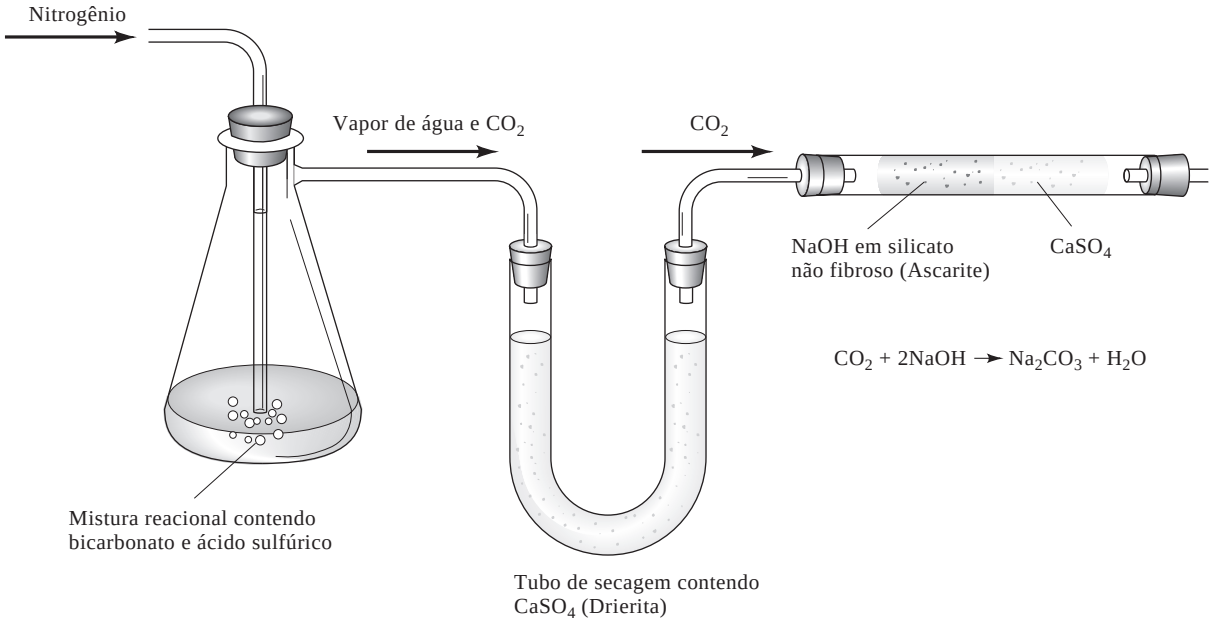


Figura 12-8 Aparato para a determinação da quantidade de bicarbonato de sódio em comprimidos de antiácidos por um procedimento de volatilização gravimétrica.

[7] Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.

O tubo de absorção também precisa ser precedido por um dessecante para reter o vapor d'água produzido pela reação.

Os sulfetos e sulfitos também podem ser determinados por volatilização. O sulfeto de hidrogênio ou dióxido de enxofre evolvido da amostra após o tratamento com o ácido é coletado em um absorvente adequado.

Finalmente, o método clássico de determinação de carbono e hidrogênio em compostos orgânicos é o procedimento de volatilização gravimétrica no qual os produtos da combustão (H_2O e CO_2) são coletados seletivamente em absorventes previamente pesados. O aumento da massa serve como parâmetro analítico.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para conectar-se a *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção referente ao *Chapter 12* e clique no *link* para os artigos sobre análises clássicas de C. M. Beck. Nesses artigos, que foram originalmente publicados na literatura científica,[8] Beck faz uma forte defesa em nome do renascimento da análise clássica. Qual a definição de Beck de análise clássica? Por que Beck sustenta que a análise clássica deveria ser cultivada nessa época de instrumentação automatizada e computadorizada? Que solução ele propõe para o problema da redução do número de analistas clássicos qualificados? Liste três razões pelas quais, na opinião de Beck, deve-se manter um contingente de analistas clássicos.

QUESTÕES E PROBLEMAS

12-1. Explique a diferença entre:
- *(a) um precipitado coloidal e um cristalino.
- (b) um método de precipitação gravimétrico e um método de volatilização gravimétrico.
- *(c) precipitação e co-precipitação.
- (d) peptização e coagulação de um colóide.
- *(e) oclusão e formação de cristal misto.
- (f) nucleação e crescimento de partícula.

12-2. Defina:
- *(a) digestão.
- (b) adsorção.
- *(c) reprecipitação.
- (d) precipitação a partir de uma solução homogênea.
- *(e) camada do contra-íon.
- (f) solução-mãe.
- *(g) supersaturação.

***12-3.** Quais as características estruturais de um agente quelante?

12-4. Como a supersaturação relativa pode variar durante a formação do precipitado.

***12-5.** Uma solução aquosa contém $NaNO_3$ e KBr. Os íons brometo são precipitados como AgBr pela adição de $AgNO_3$. Após a adição de um excesso do reagente precipitante,
- (a) qual a carga na superfície das partículas coaguladas do colóide?
- (b) qual a fonte da carga?
- (c) que íon compõe a camada do contra-íon?

12-6. Sugira um método de precipitação pelo qual Ni^{2+} pode ser precipitado homogeneamente como NiS.

***12-7.** O que é peptização e como pode ser evitada?

12-8. Sugira um método de precipitação para a separação de K^+ de Na^+ e Li^+.

12-9. Escreva uma equação mostrando como a massa de uma substância desejada pode ser convertida em uma massa da substância apresentada à direita na tabela.

[8] C. M. Beck, *Anal. Chem.*, 1991, v. 63, n. 20, p. 993A-1003A, e C. M. Beck, *Metrologia*, 1997, v. 34, n. 1, p. 19-30.

Forma desejada	Forma pesada	Forma desejada	Forma pesada
*(a) SO_2	$BaSO_4$	(f) $MnCl_2$	Mn_3O_4
(b) Mg	$Mg_2P_2O_7$	(g) Pb_3O_4	PbO_2
*(c) In	In_2O_3	(h) $U_2P_2O_{11}$	P_2O_5
(d) K	K_2PtCl_6	*(i) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	B_2O_3
*(e) CuO	$Cu_2(SCN)_2$	(j) Na_2O	†

†$NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$

***12-10.** O tratamento de uma amostra de 0,2500 g de cloreto de potássio impuro com um excesso de $AgNO_3$ resultou na formação de 0,2912 g de AgCl. Calcule a porcentagem de KCl na amostra.

12-11. O alumínio presente em uma amostra com 0,910 g de sulfato de alumínio e amônio impuro foi precipitado com amônia aquosa como $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. O precipitado foi filtrado e calcinado a 1.000 °C para formar o Al_2O_3 anidro, que pesou 0,2001 g. Expresse o resultado dessa análise em termos de
(a) % $NH_4Al(SO_4)_2$.
(b) % Al_2O_3.
(c) % Al.

***12-12.** Que massa de $Cu(IO_3)_2$ pode ser formada a partir de 0,500 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

12-13. Que massa de KIO_3 é necessária para converter o cobre presente em 0,2000 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a $Cu(IO_3)_2$?

***12-14.** Que massa de AgI pode ser produzida a partir de uma amostra com 0,512 g que foi dosada em 20,1% de AlI_3?

12-15. Os precipitados empregados na determinação gravimétrica de urânio incluem $Na_2U_2O_7$ (634,0 g/mol), $(UO_2)_2P_2O_7$ (714,0 g/mol) e $V_2O_5 \cdot 2UO_3$ (753,9 g/mol). Qual dessas formas de pesagem fornece a maior massa de precipitado a partir de uma dada quantidade de urânio?

12-16. Uma amostra de 0,8102 g de $Al_2(CO_3)_3$ impuro foi decomposta com HCl; o CO_2 liberado foi coletado em óxido de cálcio e pesou 0,0515 g. Calcule a porcentagem de alumínio presente na amostra.

12-17. O sulfeto de hidrogênio presente em uma amostra de 75,0 g de petróleo cru foi removido por destilação e coletado em uma solução de $CdCl_2$. Então, o CdS precipitado foi filtrado, lavado e calcinado a $CdSO_4$. Calcule a porcentagem de H_2S na amostra se 0,117 g de $CdSO_4$ foi recuperado.

***12-18.** Uma amostra de 0,2121 g de um composto orgânico foi queimada em um fluxo de oxigênio e o CO_2 produzido foi coletado em uma solução de hidróxido de bário. Calcule a porcentagem de carbono na amostra se 0,6006 g de $BaCO_3$ foi formado.

12-19. Uma amostra de 0,5000 g de um pesticida foi decomposta com sódio metálico em álcool e os íons cloreto liberados foram precipitados como AgCl. Expresse o resultado dessa análise em termos da porcentagem de DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) com base na obtenção de 0,1606 g de AgCl.

***12-20.** O mercúrio presente em uma amostra de 0,8142 g foi precipitado com um excesso de ácido paraperiódico, H_5IO_6:

$$5Hg^{2+} + 2H_5IO_6 \rightarrow Hg_5(IO_6)_2 + 10H^+$$

O precipitado foi filtrado, lavado até ficar livre do agente precipitante, seco e pesado, e foi recuperado 0,4114 g. Calcule a porcentagem de Hg_2Cl_2 na amostra.

12-21. O iodo presente em uma amostra que também continha cloreto foi convertido a iodato por tratamento com um excesso de bromo:

$$3H_2O + 3Br_2 + I^- \rightarrow 6Br^- + IO_3^- + 6H^+$$

O bromo restante foi removido por ebulição; um excesso de íons bário então foi adicionado para precipitar o iodato:

$$Ba^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Ba(IO_3)_2$$

Na análise de uma amostra de 1,97 g, 0,0612 g de iodato de bário foi recuperado. Expresse os resultados dessa análise como porcentagem de iodeto de potássio.

***12-22.** O nitrogênio amoniacal pode ser determinado pelo tratamento da amostra com ácido cloroplatínico; o produto é o cloroplatinato de amônio muito pouco solúvel:

$$H_2PtCl_6 + 2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6 + 2H^+$$

O precipitado se decompõe sob calcinação gerando platina metálica e produtos gasosos:

$$(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt(s) + 2Cl_2(g) + 2NH_3(g) + 2HCl(g)$$

Calcule a porcentagem de amônia na amostra se 0,2115 g originou 0,4693 g de platina.

12-23. Uma porção de 0,6447 g de dióxido de manganês foi adicionada a uma solução na qual 1,1402 g de uma amostra contendo cloreto foi dissolvida. A evolução de cloro ocorreu como conseqüência da seguinte reação:

$$MnO_2(s) + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2(g) + 2H_2O$$

Após a reação ter se completado, o excesso de MnO_2 foi coletado por filtração, lavado e pesado, e 0,3521 g foi recuperado. Expresse os resultados em termos da porcentagem de cloreto de alumínio.

***12-24.** Uma série de amostras de sulfato está para ser analisada por meio de precipitação como $BaSO_4$. Sabendo-se que o teor de sulfato nessas amostras varia entre 20% e 55%, qual massa mínima de amostra deveria ser tomada para garantir que a massa de precipitado produzida não seja menor que 0,200 g? Qual o peso máximo esperado para o precipitado se essa quantidade de amostra for tomada?

12-25. A adição de dimetilglioxima, $H_2C_4H_6O_2N_2$, a uma solução contendo íons níquel(II) forma o precipitado:

$$Ni^{2+} + 2H_2C_4H_6O_2N_2 \rightarrow 2H^+ + Ni(HC_4H_6O_2N_2)_2$$

O complexo de níquel com dimetilglioxima é um precipitado volumoso muito difícil de ser manipulado em quantidades maiores que 175 mg. A quantidade de níquel em um tipo de liga magnética permanente varia entre 24% e 35%. Calcule a massa da amostra que não deve ser excedida quando se analisam essas ligas.

***12-26.** A eficiência de um certo catalisador é altamente dependente do seu teor em zircônio. O material de partida usado na sua preparação é recebido em bateladas que são dosadas entre 68% e 84% em $ZrCl_4$. A análise de rotina baseada na precipitação de AgCl é viável, desde que se tenha conhecimento de que não há outra fonte de cloreto que não seja o $ZrCl_4$ presente na amostra.

(a) Que massa de amostra deve ser tomada para garantir que qualquer quantidade de precipitado pese pelo menos 0,400 g?

(b) Se essa massa da amostra for empregada, qual o peso máximo de AgCl deverá ser esperado nessa análise?

(c) Para simplificar os cálculos, que massa da amostra deverá ser tomada para que a porcentagem de $ZrCl_4$ exceda a massa de AgCl produzida por um fator de 100?

12-27. Uma amostra de 0,8720 g de uma mistura que consiste apenas em brometo de sódio e brometo de potássio gera 1,505 g de brometo de prata. Quais as porcentagens dos dois sais na amostra?

***12-28.** Uma amostra de 0,6407 g contendo os íons cloreto e iodeto gerou um precipitado de haleto de prata que pesou 0,4430 g. Esse precipitado foi então fortemente aquecido em um fluxo de gás Cl_2 para converter o AgI a AgCl; após completada essa etapa, o precipitado pesou 0,3181 g. Calcule a porcentagem de cloreto e iodeto na amostra.

12-29. O fósforo presente em uma amostra de 0,1969 g foi precipitado na forma de $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Esse precipitado foi filtrado, lavado e então redissolvido em ácido. O tratamento da solução resultante com um excesso de Pb^{2+} deu origem à formação de 0,2554 g de $PbMoO_4$. Expresse os resultados dessa análise em termos da porcentagem de P_2O_5.

***12-30.** Quantos gramas de CO_2 são liberados de uma amostra de 1,500 g que tem 38,0% de $MgCO_3$ e 42,0% de K_2CO_3 em massa?

12-31. Uma amostra de 6,881 g contendo cloreto de magnésio e cloreto de sódio foi dissolvida em água suficiente para dar 500 mL de solução. A análise do teor de cloreto de uma alíquota de 50,0 mL resultou na formação de 0,5923 g de AgCl. O magnésio presente em uma segunda alíquota de 50,0 mL foi precipitado na forma de $MgNH_4PO_4$; sob calcinação, 0,1796 g de $Mg_2P_2O_7$ foi encontrado. Calcule as porcentagens de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e de NaCl presentes na amostra.

***12-32.** Uma porção de 50,0 mL de uma solução contendo 0,200 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ é misturada com 50,0 mL de uma solução com 0,300 g de $NaIO_3$. Considere que a solubilidade do $Ba(IO_3)_2$ em água seja desprezível e calcule:

(a) a massa do precipitado de $Ba(IO_3)_2$.

(b) a massa de composto que não reagiu e que permanece em solução.

12-33. Quando uma porção de 100,0 mL de uma solução contendo 0,500 g de $AgNO_3$ é misturada com 100,0 mL de uma solução com 0,300 g de K_2CrO_4, um precipitado vermelho-brilhante de Ag_2CrO_4 é formado.

(a) Considerando que a solubilidade do Ag_2CrO_4 seja desprezível, calcule a massa do precipitado.
(b) Calcule a massa do composto que não reagiu e permaneceu em solução.

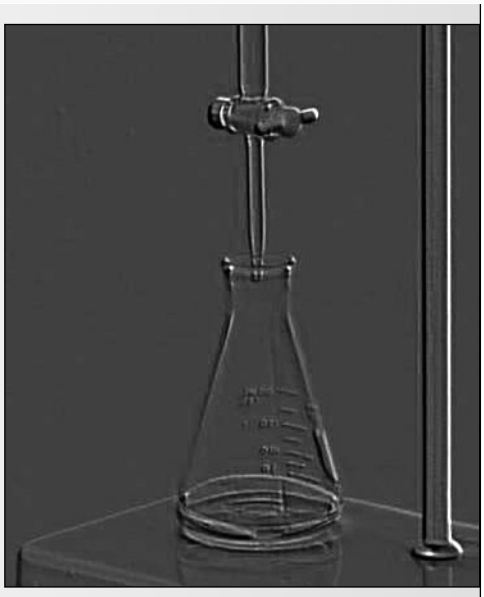
12-34. **Problema Desafiador**. Os cálculos formam-se no trato urinário quando certos compostos químicos se tornam muito concentrados na urina. De longe, os cálculos renais mais comuns são aqueles formados por oxalato de cálcio. O magnésio é conhecido por inibir a formação de cálculos renais.
(a) A solubilidade do oxalato de cálcio (CaC_2O_4) na urina é 9×10^{-5} mol L^{-1}. Qual é o produto de solubilidade, K_{ps}, do CaC_2O_4 na urina?
(b) A solubilidade do oxalato de magnésio (MgC_2O_4) na urina é 0,0093 mol L^{-1}. Qual é o produto de solubilidade, K_{ps}, do MgC_2O_4 na urina?
(c) A concentração de cálcio na urina é de aproximadamente 5 mmol L^{-1}. Qual a concentração máxima de oxalato que pode ser tolerada de forma que não precipite o CaC_2O_4?
(d) O pH da urina de um indivíduo A é 5,9. Que fração total do oxalato, c_T, está presente como o íon oxalato, $C_2O_4^{2-}$, a pH 5,9? Os valores de K_a para o ácido oxálico na urina são os mesmos que em água. *Dica:* Encontre a razão $[C_2O_4^{2-}]/c_T$ a pH 5,9.
(e) Se a concentração total do oxalato na urina do indivíduo A for de 15,0 mmol L^{-1}, haverá formação do precipitado de oxalato de cálcio?
(f) Na verdade, o indivíduo A não mostra a presença de cristais de oxalato de cálcio na urina. Dê uma explicação plausível para esse fato.
(g) Por que o magnésio deve inibir a formação de cristais de CaC_2O_4?
(h) Por que os pacientes com cálculos renais de CaC_2O_4 são freqüentemente aconselhados a beber grandes quantidades de água?
(i) O cálcio e o magnésio presentes em uma amostra de urina foram precipitados como oxalato. Resultou um precipitado misto de CaC_2O_4 e MgC_2O_4 que foi analisado por um procedimento termogravimétrico. A mistura de precipitados foi aquecida para gerar $CaCO_3$ e MgO. Essa segunda mistura pesou 0,0433 g. Após a calcinação que formou CaO e MgO, o sólido resultante pesou 0,0285 g. Qual a massa de Ca na amostra original?

CAPÍTULO 13

Métodos Titulométricos; Titulometria de Precipitação

As titulações são amplamente utilizadas em química analítica para determinar ácidos, bases, oxidantes, redutores, íons metálicos, proteínas e muitas outras espécies. As titulações são baseadas em uma reação entre o analito e um reagente padrão conhecido como titulante. A reação é de estequiometria conhecida e reprodutível. O volume, ou a massa, do titulante, necessário para reagir essencial e completamente como o analito, é determinado e usado para obter a quantidade do analito. Uma titulação baseada em volume é mostrada nessa figura, na qual a solução padrão é adicionada de uma bureta e a reação ocorre em um frasco Erlenmeyer. Em algumas titulações, conhecidas como titulações coulométricas, é obtida a quantidade de cargas necessária para consumir completamente o analito. Em qualquer titulação, o ponto de equivalência química, experimentalmente chamado ponto final, é assinalado pela variação da cor de um indicador ou da resposta de um instrumento.

Este capítulo introduz o princípio da titulação e dos cálculos nela envolvidos. São introduzidas as curvas de titulação, que mostram o progresso da titulação. O processo de titulação é ilustrado por reações que envolvem a formação de precipitados.



Charles D. Winters

Os métodos titulométricos incluem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um regente de concentração conhecida que é consumida pelo analito. A **titulometria volumétrica** envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito. A **titulometria gravimétrica** difere unicamente em relação ao fato de que a massa do reagente é medida em vez do seu volume. Na **titulometria coulométrica**, o "reagente" é uma corrente elétrica direta constante de grandeza conhecida que consome o analito. Nesse caso, o tempo requerido (e assim a carga total) para completar a reação eletroquímica é medido.

A **Titulometria** inclui um grupo de métodos analíticos baseados na determinação da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é requerida para reagir completamente com o analito. O reagente pode ser uma solução padrão de uma substância química ou uma corrente elétrica de grandeza conhecida.

A **titulação volumétrica** corresponde a um tipo de titulometria no qual o volume de um reagente padrão é a quantidade medida.

Este capítulo fornece material introdutório que se aplica a todos os tipos de métodos titulométricos de análise, empregando a titulometria de precipitação para ilustrar os vários aspectos teóricos do processo de titulação. Os capítulos 14, 15 e 16 são devotados a vários tipos de titulações de neutralização, na qual o analito e o titulante são submetidos a reações ácido/base. O Capítulo 17 fornece

A **titulometria coulométrica** é um tipo de titulometria no qual a quantidade de cargas em Coulomb requerida para completar a reação com o analito é a quantidade medida.

informação a respeito de titulações nas quais as reações analíticas envolvem formação de complexos. Esses métodos são de particular importância para a determinação de uma variedade de cátions. Finalmente, os capítulos 18 e 19 são dedicados a métodos volumétricos, nos quais as reações analíticas envolvem transferência de elétrons. Alguns outros métodos titulométricos são explorados em capítulos posteriores. Esses métodos incluem as **titulações amperométricas**, na Seção 23B-4, e as **titulações espectrofotométricas**, na Seção 26A-4.

13A ALGUNS TERMOS USADOS EM TITULOMETRIA VOLUMÉTRICA[1]

Uma **solução padrão** compreende um reagente de concentração exatamente conhecida utilizado na análise titulométrica.

A **titulação** refere-se a um processo no qual o reagente padrão é adicionado à solução de um analito até que a reação entre os dois seja julgada completa.

A **retrotitulação** é um processo no qual o excesso de uma solução padrão usado para consumir o analito é determinado por uma segunda solução padrão. As retrotitulações são freqüentemente requeridas quando a velocidade de reação entre o analito e o reagente é lenta ou quando falta estabilidade à solução padrão.

Uma **solução padrão** (ou um **titulante padrão**) refere-se a um reagente de concentração conhecida que é usado para se fazer uma análise volumétrica. Uma **titulação** é realizada pela lenta adição de uma solução padrão de uma bureta, ou outro aparelho dosador de líquidos, a uma solução de analito até que a reação entre os dois seja julgada completa. O volume, ou massa, de reagente necessário para completar a titulação é determinado pela diferença entre as leituras inicial e final. Uma titulação volumétrica é descrita na Figura 13-1.

Às vezes é necessário adicionar um excesso de titulante padrão e então determinar a quantidade excedente por **retrotitulação** com um segundo titulante padrão. Por exemplo, a quantidade de fosfato na amostra pode ser determinada pela adição de excesso medido de nitrato de prata padrão a uma solução da amostra, a qual leva à formação de um fosfato de prata insolúvel:

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4(s)$$

O excesso de nitrato de prata é então retrotitulado com uma solução padrão de tiocianato de potássio:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Nesse caso, a quantidade de nitrato de prata é quimicamente equivalente à quantidade de fosfato mais a quantidade de tiocianato usada para a retrotitulação.

13A-1 Pontos de Equivalência e Pontos Finais

O **ponto de equivalência** em uma titulação é um ponto teórico alcançado quando a quantidade adicionada de titulante é quimicamente equivalente à quantidade de analito na amostra. Por exemplo, o ponto de equivalência na titulação de cloreto de sódio com nitrato de prata ocorre exatamente depois da adição de 1 mol de íons prata para cada mol de íon cloreto na amostra. O ponto de equivalência na titulação do ácido sulfúrico com hidróxido de sódio é alcançado após a introdução de 2 mols de base para cada mol de ácido.

O **ponto de equivalência** corresponde a um ponto na titulação quando a quantidade de reagente padrão adicionada é exatamente equivalente à quantidade de analito.

[1] Para uma discussão detalhada dos métodos volumétricos, ver J. I. Watters, in *Treatise on Analytical Chemistry*; I. M. Kolthoff e P. J. Elving. Eds., Parte 1, v. 11, Capítulo 114. New York: Wiley, 1975.

© Charles D. Winters

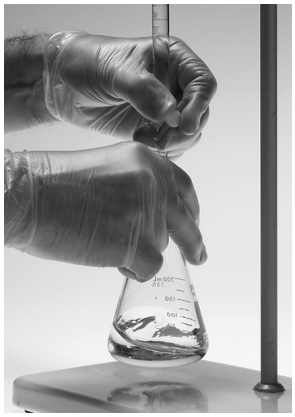
Arranjo típico para a realização de uma titulação. O aparelho consiste em uma bureta, um suporte de bureta com base de porcelana para fornecer um fundo apropriado para se ver as alterações do indicador, e um frasco Erlenmeyer de boca larga contendo um volume precisamente conhecido da solução a ser titulada. A solução é normalmente transferida para o frasco utilizando-se uma pipeta, como mostra a Figura 2-22.

© Charles D. Winters

Detalhe da graduação de uma bureta. Normalmente a bureta é preenchida com uma solução titulante dentro de 1 ou 2 mL da posição zero do topo. O volume inicial da bureta pode ser visualizado com o valor mais próximo dentro de $\pm 0{,}01$ mL. O ponto de referência no menisco e a posição apropriada do olho para a leitura são descritos na Figura 2-21.

© Charles D. Winters

Antes do começo da titulação. A solução a ser titulada, de um ácido neste exemplo, é colocada no frasco e o indicador é adicionado, como pode ser visto na foto. O indicador nesse caso é a fenolftaleína, que se converte na cor rosa em soluções básicas.


© Charles D. Winters

Durante a titulação. O titulante é adicionado ao frasco com a agitação até que a cor do indicador torne-se persistente. No início da titulação, o titulante pode ser adicionado um pouco mais rapidamente, mas, quando se aproxima do ponto final, são acrescentadas porções cada vez menores; no ponto final, menos da metade de uma gota de titulante pode causar uma alteração da cor.

© Charles D. Winters

Ponto final da titulação. O ponto final da titulação pode ser alcançado quando persistir uma cor perceptível levemente rósea da fenolftaleína. O frasco da esquerda revela uma titulação com menos da metade de uma gota antes do ponto final; o frasco do meio indica o ponto final. A leitura final da bureta é feita nesse ponto, e o volume da base transferida na titulação é calculado a partir da diferença entre as leituras inicial e final na bureta. O frasco da direita mostra o que acontece quando um leve excesso de base é adicionado à mistura de titulação. A solução se torna rosa-escura, e o ponto final foi excedido. Na ilustração colorida 9 (ver caderno colorido), a variação de cor no ponto final é muito mais fácil de se ver do que na versão em preto-e-branco.

Figura 13-1 O processo da titulação.

Não podemos determinar o ponto de equivalência de uma titulação experimentalmente. Em vez disso, podemos apenas estimar sua posição pela observação de algumas variações físicas associadas com a condição de equivalência. Essa alteração é chamada **ponto final** da titulação. Todo esforço é feito para se assegurar que qualquer diferença de massa ou volume entre o ponto de equivalência e o ponto final seja pequena. Entretanto, essas diferenças existem como resultado da inadequação das alterações físicas e da nossa habilidade em observá-las. A diferença no volume ou massa entre o ponto de equivalência e o ponto final é o **erro de titulação**.

O **ponto final** é um ponto na titulação quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.

Nos métodos volumétricos, o **erro de titulação** E_t é dado por

$$E_t = V_{pf} - V_{pe}$$

em que V_{pf} é o volume real de reagente requerido para alcançar o ponto final e V_{pe}, o volume teórico para alcançar o ponto de equivalência.

Os **indicadores** são freqüentemente adicionados à solução de analito para produzir uma alteração física visível (o ponto final) próximo ao ponto de equivalência. As grandes alterações na concentração relativa ao analito ou ao titulante ocorrem na região do ponto de equivalência. Essas alterações nas concentrações causam uma alteração na aparência do indicador. As alterações típicas do indicador incluem o aparecimento ou desaparecimento de uma cor, uma alteração na cor ou aparecimento e desaparecimento de turbidez. Como exemplo, o indicador usado na titulação de precipitação do íon prata com tiocianato de potássio é uma pequena quantidade de cloreto férrico, que reage como o tiocianato produzindo uma cor vermelha. A reação do indicador é

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow \underset{\text{vermelho}}{FeSCN^{2-}}$$

Freqüentemente usamos instrumentos para detectar os pontos finais. Esses instrumentos respondem a propriedades da solução que variam em um modo característico durante a titulação. Entre esses instrumentos estão colorímetros, turbidímetros, monitores de temperatura, refratômetros, voltímetros, medidores de correntes e medidores de condutividade.

13A-2 Padrões Primários

Um **padrão primário** é um composto ultrapuro que serve como material de referência para os métodos titulométricos de análise.

Um **padrão primário** é um composto altamente purificado que serve como material de referência em métodos titulométricos volumétricos ou de massa. A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto. Os seguintes requisitos são importantes para um padrão primário:

1. Alta pureza. Os métodos estabelecidos para confirmar a pureza devem estar disponíveis.
2. Estabilidade à atmosfera.
3. Ausência de água de hidratação para que a composição do sólido não se altere com as variações na umidade.
4. Custo baixo.
5. Solubilidade razoável no meio de titulação.
6. Massa molar razoavelmente grande para que o erro relativo associado com a pesagem do padrão seja minimizado.

Um **padrão secundário** é um composto cuja pureza pode ser estabelecida por análise química e que serve como material de referência para os métodos titulométricos de análise.

Poucos compostos preenchem ou mesmo aproximam-se desses critérios, e somente um número limitado de substâncias padrão primário está disponível comercialmente. Como conseqüência, os compostos menos puros são, às vezes, utilizados no lugar de um padrão primário. A pureza desses **padrões secundários** deverá ser estabelecida por análise cuidadosa.

13B SOLUÇÕES PADRÃO

As soluções padrão desempenham um papel central nos métodos titulométricos de análise. Portanto, necessitamos considerar as propriedades desejáveis dessas soluções, da forma como são preparadas e como suas concentrações são expressas. A solução padrão ideal para um método titulométrico deve:

1. ser suficientemente estável para que seja necessário determinar sua concentração apenas uma vez;
2. reagir rapidamente com o analito para que o tempo requerido entre as adições de titulante seja mínimo;
3. reagir de forma mais ou menos completa com o analito para que o ponto final possa ser obtido satisfatoriamente;
4. sofrer uma reação seletiva com o analito que possa ser descrita por uma reação balanceada.

Poucos reagentes apresentam-se de forma perfeitamente ideal.

A exatidão de um método titulométrico não pode ser melhor que aquela da concentração da solução padrão utilizada na titulação. Dois métodos básicos são empregados para estabelecer a concentração dessas soluções. O primeiro é pelo **método direto,** no qual uma quantidade cuidadosamente pesada de padrão primário é dissolvida em um solvente adequado e diluída em um volume exatamente conhecido em um balão volumétrico. O segundo é por **padronização**, no qual o titulante a ser padronizado é usado para titular (1) uma quantidade pesada de padrão primário, (2) uma quantidade pesada de um padrão secundário ou (3) um volume medido de outra solução padrão primário. Um titulante que é padronizado contra um padrão secundário ou outra solução padrão é, às vezes, denominado **solução padrão secundário**. A concentração de uma solução padrão secundário está sujeita a incertezas maiores que a da solução padrão primário. Então, se houver escolha, as soluções serão mais bem preparadas por meio do método direto. Entretanto, muitos reagentes não possuem as propriedades requeridas para um padrão primário e dessa forma requerem a padronização.

Em uma **padronização**, a concentração de uma solução volumétrica é determinada pela sua titulação contra uma quantidade cuidadosamente medida de um padrão primário ou secundário ou um volume exatamente conhecido de outra solução padrão.

13C CÁLCULOS VOLUMÉTRICOS

Como indicamos na Seção 4B-1, expressamos a concentração das soluções de vários modos. Para as soluções padrões usadas em titulometria, geralmente empregamos a **concentração molar** c ou **normalidade** c_N. O primeiro termo nos dá o número de mols de um reagente contido em um litro de solução, e o segundo fornece o número de **equivalentes** do reagente no mesmo volume.

Ao longo desse texto, baseamos os cálculos volumétricos exclusivamente na concentração molar e massa molar. Também incluímos no Apêndice 6 uma discussão de como os cálculos volumétricos são realizados, baseados na normalidade e pesos equivalentes, porque você pode encontrar esses termos e seus usos na literatura industrial e da ciência da saúde.

13C-1 Algumas Relações Algébricas Úteis

A maioria dos cálculos volumétricos é baseada em dois pares de equações simples que são derivadas das definições de milimol, de mol e concentração molar. Para a espécie química A, podemos escrever

◀ $n_A = \dfrac{m_A}{\mathcal{M}_A}$

em que n_A é a quantidade de A, m_A a massa de A, e $\mathcal{M}_A$ a massa molar de A.

$$\text{quantidade de A (mmol)} = \frac{\text{massa de A (g)}}{\text{massa milimolar de A (g/mmol)}} \qquad (13\text{-}1)$$

◀ $c_A = \dfrac{n_A}{V}$ ou $n_A = V \times c_A$

$$\text{quantidade A (mol)} = \frac{\text{massa A (g)}}{\text{massa molar de A (g/mol)}} \qquad (13\text{-}2)$$

▶ Qualquer combinação de gramas, mols e litros pode ser substituída por qualquer combinação análoga expressa em miligrama, milimols e mililitros. Por exemplo, uma solução 0,1 mol L^{-1} contém 0,1 mol de uma espécie por litro ou 0,1 milimol por mililitro. Similarmente, o número de mols de um composto é igual à massa em grama desse composto dividido pela sua massa molar em gramas ou à massa em miligramas dividida pela sua massa milimolar em miligramas.

O segundo par é derivado da definição da concentração molar. Isto é,

$$\text{quantidade de A (mmol)} = V\,(\text{mL}) \times c_{\text{A}}\,(\text{mmol A/mL}) \tag{13-3}$$

$$\text{quantidade de A (mol)} = V\,(\text{L}) \times c_{\text{A}}\,(\text{mol A/L}) \tag{13-4}$$

em que V é o volume da solução.

Utilize as Equações 13-1 e 13-3 quando os volumes forem medidos em mililitros e as Equações 13-2 e 13-4 quando as unidades se referirem a litros.

13C-2 Cálculos da Concentração Molar da Solução Padrão

Os três exemplos seguintes ilustram como as concentrações dos reagentes volumétricos são calculadas.

EXEMPLO 13-1

Descrever a preparação de 2,000 L de $AgNO_3$ 0,0500 mol L^{-1} (169,87 g/mol) a partir de um sólido de grau padrão primário.

Uma vez que o volume está em litros, baseamos nossos cálculos em mols e não em milimol. Assim, para obter a quantidade de $AgNO_3$ necessária, tem-se

$$\begin{aligned}\text{quantidade } AgNO_3 &= V_{\text{solução}}(\text{L}) \times c_{AgNO_3}(\text{mol/L}) \\ &= 2{,}000\ \cancel{\text{L}} \times \frac{0{,}0500\ \text{mol } Na_2CO_3}{\cancel{\text{L}}} = 0{,}1000\ \text{mol } AgNO_3\end{aligned}$$

Para obter a massa de $AgNO_3$, rearranjamos a Equação 13-2 para dar

$$\begin{aligned}\text{massa } AgNO_3 &= 0{,}1000\ \cancel{\text{mol AgNO}_3} \times \frac{169{,}87\ \text{g } AgNO_3}{\cancel{\text{mol AgNO}_3}} \\ &= 16{,}98\ \text{g } AgNO_3\end{aligned}$$

Então, a solução é preparada pela dissolução de 16,98 g de $AgNO_3$ em água e diluição até exatamente 2,000 L.

EXEMPLO 13-2

Uma solução padrão 0,0100 mol L^{-1} de Na^+ é requerida a fim de calibrar um método fotométrico em chama para determinar esse elemento. Descrever como 500 mL dessa solução podem ser preparados com um padrão primário de Na_2CO_3 (105,99 g/mL)

Desejamos calcular a massa do reagente necessária para se obter uma concentração molar igual a 0,0100 da espécie. Nesse caso, usaremos milimols, uma vez que o volume está em mililitros. Visto que o Na_2CO_3 se dissocia para fornecer íons Na^+, podemos escrever que o número de milimols de Na_2CO_3 necessário é

$$\text{quantidade } Na_2CO_3 = 500\ \cancel{\text{mL}} \times \frac{0{,}0100\ \cancel{\text{mmol Na}^+}}{\cancel{\text{mL}}} \times \frac{1\ \text{mmol } Na_2CO_3}{2\ \cancel{\text{mmol Na}^+}} = 2{,}50\ \text{mmol}$$

Da definição de milimol, obtém-se

$$\text{massa } Na_2CO_3 = 2{,}50\ \cancel{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \times 0.10599 \frac{\text{g } Na_2CO_3}{\cancel{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3}} = 0{,}265\ \text{g}$$

A solução é então preparada pela dissolução de 0,265 g de Na_2CO_3 em água e diluição até 500 mL.

EXEMPLO 13-3

Como você prepararia porções de 50,0 mL de soluções padrão que sejam 0,00500 mol L^{-1}, 0,00200 mol L^{-1}, e 0,00100 mol L^{-1} em Na^+ a partir da solução do Exemplo 13-2?

O número de milimols de Na^+ tomado a partir da solução concentrada deve ser igual ao número de milimols na solução diluída. Assim,

$$\text{quantidade de } Na^+ \text{ da solução concentrada} = \text{quantidade de } Na^+ \text{ na solução diluída}$$

Lembre-se de que o número de milimols é igual ao número de milimols por mililitro vezes o número de mililitros. Isto é,

$$V_{\text{concentrada}} \times c_{\text{concentrada}} = V_{\text{diluída}} \times c_{\text{diluída}}$$

◀ Uma relação algébrica útil é $V_{\text{concentrada}} \times c_{\text{concentrada}} = V_{\text{diluída}} \times c_{\text{diluída}}$.

em que $V_{\text{concentrada}}$ e $V_{\text{diluída}}$ são os volumes em mililitros das soluções concentrada e diluída, respectivamente; e $c_{\text{concentrada}}$ e $c_{\text{diluída}}$ referem-se às concentrações molares de Na^+. Para as soluções 0,00500 mol L^{-1} , essa reação se rearranja para

$$V_{\text{concentrada}} = \frac{V_{\text{diluída}} \times c_{\text{diluída}}}{c_{\text{concentrada}}} = \frac{50{,}0 \text{ mL} \times 0{,}00500 \cancel{\text{ mmol Na}^+/\text{mL}}}{0{,}0100 \cancel{\text{ mmol Na}^+/\text{mL}}} = 25{,}0 \text{ mL}$$

Assim, para se produzir 50,0 mL de Na^+ 0,00500 mol L^{-1}, 25,0 mL da solução concentrada devem ser diluídos exatamente a 50,0 mL.

Repita os cálculos para as demais molaridades, a fim de confirmar que, por meio da diluição de 10,0 e 5,00 mL da solução concentrada a 50,0 mL, produzem-se as soluções desejadas.

13C-3 Tratamento de Dados de Titulação

Nesta seção, descreveremos dois tipos de cálculos volumétricos. O primeiro envolve o cálculo da molaridade de soluções que devem ser padronizadas contra uma solução padrão primário ou secundário. O segundo abrange os cálculos da quantidade de analito na amostra a partir dos dados da titulação. Ambos os tipos são baseados em três relações algébricas. Duas destas são as Equações 13-1 e 13-3, as quais são baseadas em milimols e mililitros. A terceira relação é a proporção estequiométrica entre o número de milimols do analito e o número de milimols do titulante.

Cálculo da Concentração Molar a Partir dos Dados da Padronização

Os Exemplos 13-4 e 13-5 ilustram como os dados da padronização são tratados.

EXEMPLO 13-4

Uma porção de 50,0 mL de solução de HCl requereu 29,71 mL de $Ba(OH)_2$ 0,01963 mol L^{-1} para alcançar o ponto final usando o verde de bromocresol como indicador. Calcular a molaridade do HCl.

Na titulação, 1 mmol de $Ba(OH)_2$ reage com 2 mmols de HCl:

$$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

(continua)

Assim, a proporção estequiométrica é

$$\text{proporção estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2}$$

O número de milimols do padrão é obtido pela substituição na Equação 13-3:

$$\text{quantidade de Ba(OH)}_2 = 29{,}71 \text{ } \cancel{\text{mL Ba(OH)}_2} \times 0{,}01963 \frac{\text{mmol Ba(OH)}_2}{\cancel{\text{mL Ba(OH)}_2}}$$

Para se obter o número de milimols de HCl, multiplicamos esse resultado pela proporção estequiométrica determinada inicialmente:

$$\text{quantidade de HCl} = (29{,}71 \times 0{,}01963) \text{ } \cancel{\text{mmol Ba(OH)}_2} \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ } \cancel{\text{mmol Ba(OH)}_2}}$$

► Na determinação do número de algarismos significativos a ser mantido em cálculos volumétricos, pressupõe-se que a proporção estequiométrica seja conhecida exatamente, sem incertezas.

Para se conseguir o número de milimols de HCl por mL, dividimos pelo volume do ácido. Assim,

$$c_{\text{HCl}} = \frac{(29{,}71 \times 0{,}01963 \times 2) \text{ mmol HCl}}{50{,}0 \text{ mL HCl}}$$

$$= 0{,}023328 \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 0{,}02333 \text{ mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 13-5

A titulação de 0,2121 g de $Na_2C_2O_4$ puro (134,00 g/mol) requereu 43,31 mL de $KMnO_4$. Qual é a concentração molar da solução de $KMnO_4$? A reação química é

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Dessa equação, vemos que

$$\text{proporção estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

A quantidade de $Na_2C_2O_4$ é dada pela Equação 13-1:

$$\text{quantidade de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0{,}2121 \text{ } \cancel{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0{,}13400 \text{ } \cancel{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

Para se obter o número de milimols de $KMnO_4$, multiplicamos esse resultado pela proporção estequiométrica:

$$\text{quantidade de KMnO}_4 = \frac{0{,}2121}{0{,}1340} \text{ } \cancel{\text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ } \cancel{\text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

A concentração molar é então obtida dividindo-se o resultado pelo volume de $KMnO_4$ consumido.

$$c_{KMnO4} = \frac{\left(\frac{0{,}2121}{0{,}13400} \times \frac{2}{5}\right) \text{mmol } KMnO_4}{43{,}31 \text{ mL } KMnO_4} = 0{,}01462 \text{ mol } L^{-1}$$

Observe que as unidades são transportadas em todos os cálculos, permitindo uma verificação da correção das relações utilizadas nos Exemplos 13-4 e 13-5.

Cálculo da Quantidade de Analito a Partir dos Dados da Titulação

Como pode ser visto pelos exemplos a seguir, a mesma aproximação sistemática, há pouco descrita, é também utilizada para se calcular a concentração do analito a partir dos dados da titulação.

EXEMPLO 13-6

Uma amostra de 0,8040 g de uma liga de ferro é dissolvida em ácido. O ferro é então reduzido a Fe^{2+} e titulado com 47,22 mL de uma solução de $KMnO_4$ 0,02242 mol L^{-1}. Calcular o resultado dessa análise em termos de (a) % de Fe (55,847 g/mol) e (b) % de Fe_3O_4 (231,54 g/mol). A reação do analito com o reagente é descrita pela equação

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(a) $$\text{proporção estequiométria} = \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \text{ mmol } KMnO_4}$$

$$\text{quantidade de } KMnO_4 = 47{,}22 \cancel{\text{ mL } KMnO_4^-} \times \frac{0{,}02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\cancel{\text{mL } KMnO_4^-}}$$

$$\text{quantidade de } Fe^{2+} = (47{,}22 \times 0{,}02242) \cancel{\text{mmol } KMnO_4^-} \times \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \cancel{\text{ mmol } KMnO_4^-}}$$

A massa de Fe^{2+} é então dada por

$$\text{massa de } Fe^{2+} = (47{,}22 \times 0{,}02242 \times 5) \cancel{\text{ mmol } Fe^{2+}} \times 0{,}055847 \frac{\text{g } Fe^{2+}}{\cancel{\text{mmol } Fe^{2+}}}$$

A porcentagem de Fe^{2+} é

$$\%\ Fe^{2+} = \frac{(47{,}22 \times 0{,}02242 \times 5 \times 0{,}55847) \text{ g } Fe^{2+}}{0{,}8040 \text{ g da amostra}} \times 100\% = 36{,}77\%$$

(b) Para se determinar a proporção estequiométrica correta, notamos que

$$5\ Fe^{2+} \equiv 1\ MnO_4^-$$

Então,

$$5Fe_3O_4 \equiv 15Fe^{2+} \equiv 3MnO_4^-$$

(continua)

e

$$\text{proporção estequiométrica} = \frac{5 \text{ mmol } Fe_3O_4}{3 \text{ mmol } KMnO_4}$$

Como na parte (a),

$$\text{quantidade } KMnO_4 = \frac{47{,}22 \text{ mL } KMnO_4 \times 0{,}02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\text{mL } KMnO_4}$$

$$\text{quantidade de } Fe_3O_4 = (47{,}22 \times 0{,}02242) \text{ mmol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mmol } Fe_3O_4}{3 \text{ mmol } KMnO_4}$$

$$\text{massa de } Fe_3O_4 = \left(47{,}22 \times 0{,}02242 \times \frac{5}{3}\right) \text{mmol } Fe_3O_4 \times 0{,}23154 \frac{\text{g } Fe_3O_4}{\text{mmol } Fe_3O_4}$$

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{\left(47{,}22 \times 0{,}02242 \times \frac{5}{3}\right) \times 0{,}23154 \text{ g } Fe_3O_4}{0{,}8040 \text{ g da amostra}} \times 100\% = 50{,}81\%$$

DESTAQUE 13-1

Outra Abordagem para o Exemplo 13-6(a)

Algumas pessoas acham mais fácil escrever a solução para um problema de modo que as unidades no denominador de cada termo sucessivo eliminem as unidades no numerador do precedente até que as unidades da resposta sejam obtidas. Por exemplo, a solução da parte (a) do Exemplo 13-6 pode ser escrita

$$47{,}22 \text{ mL } KMnO_4 \times \frac{0{,}02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\text{mL } KMnO_4} \times \frac{5 \text{ mmol Fe}}{1 \text{ mmol } KMnO_4} \times \frac{0{,}05585 \text{ g Fe}}{\text{mmol Fe}} \times \frac{1}{0{,}8040 \text{ g da amostra}} \times 100\% = 36{,}77\%\text{Fe}$$

EXEMPLO 13-7

Uma amostra de 100,0 mL de água salobra foi alcalinizada com amoníaco, e o sulfeto nela contido foi titulado com 16,47 mL de $AgNO_3$ 0,02310 mol L^{-1}. A reação analítica é

$$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S(s)$$

Calcular a concentração de H_2S na água em partes por milhão.
No ponto final

$$\text{proporção estequiométrica} = \frac{1 \text{ mmol } H_2S}{2 \text{ mmol } AgNO_3}$$

$$\text{quantidade } AgNO_3 = 16{,}47 \text{ mL } AgNO_3 \times 0{,}02310 \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\text{mL } AgNO_3}$$

$$\text{quantidade de } H_2S = (16{,}47 \times 0{,}02310)\ \cancel{\text{mmol AgNO}_3} \times \frac{1\ \text{mmol } H_2S}{2\ \cancel{\text{mmol AgNO}_3}}$$

$$\text{massa de } H_2S = \left(16{,}47 \times 0{,}02310 \times \frac{1}{2}\right)\cancel{\text{mmol } H_2S} \times 0{,}034802\ \frac{\text{g } H_2S}{\cancel{\text{mmol } H_2S}}$$

$$= 6{,}620 \times 10^{-3}\ \text{g } H_2S$$

$$\text{concentração de } H_2S = \frac{6{,}620 \times 10^{-3}\ \text{g } H_2S}{100{,}0\ \cancel{\text{mL amostra}} \times 1{,}000\ \text{g amostra}/\cancel{\text{mL amostra}}} \times 10^6\ \text{ppm}$$

$$= 6{,}62\ \text{ppm } H_2S$$

DESTAQUE 13-2

Arredondamento das Respostas do Exemplo 13-7

Observe que todos os dados de entrada para o Exemplo 13-7 contêm quatro ou mais algarismos significativos, mas as respostas foram arredondadas para três. Por quê?

Podemos decidir o arredondamento por um par de cálculos grosseiros feitos de cabeça. Pressuponha que os dados de entrada tenham uma incerteza de 1 parte no último algarismo significativo. Então, o maior erro *relativo* estará associado com o tamanho da amostra. Nesse caso, a incerteza relativa é 0,1/100,0. Assim, a incerteza é de cerca de 1 parte em 1.000 (comparado com 1 parte em 1.647 para o volume de $AgNO_3$ e 1 parte em 2.300 para a molaridade do reagente). Então presumimos que o resultado calculado seja incerto em cerca da mesma quantidade como para as medidas menos precisas, ou 1 parte em 1.000. A incerteza absoluta do resultado final é então 6,62 ppm × 1/1.000 = 0,0066 ou cerca de 0,01 ppm, e arredondamos o segundo algarismo à direita do ponto decimal. Assim, relatamos 6,62 ppm.

Pratique como tomar esse tipo de decisão de arredondamento sempre que você realizar cálculos.

EXEMPLO 13-8

O fósforo em 4,258 g de um alimento vegetal foi convertido a PO_4^{3-} e precipitado como Ag_3PO_4 pela adição de 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,0820 mol L^{-1}. O excesso de $AgNO_3$ foi retrotitulado com 4,86 mL de KSCN 0,0625 mol L^{-1}. Expressar o resultado dessa análise em termos de % de P_2O_5.

As reações químicas são

$$P_2O_5 + 9H_2O \rightarrow 2PO_4^{3-} + 6H_3O^+$$

$$2PO_4^{3-} + \underset{\text{excesso}}{6Ag^+} \rightarrow 2\,Ag_3PO_4(s)$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Assim, as proporções estequiométricas são

$$\frac{1\ \text{mmol } P_2O_5}{6\ \text{mmol } AgNO_3} \quad \text{e} \quad \frac{1\ \text{mmol KSCN}}{1\ \text{mmol } AgNO_3}$$

$$\text{quantidade total de } AgNO_3 = 50{,}00\ \cancel{\text{mL}} \times 0{,}0820\ \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mL}}} = 4{,}100$$

(continua)

$$\text{quantidade de } AgNO_3 \text{ consumida pelo KSCN} = 4{,}06 \text{ mL} \times 0{,}0625 \frac{\cancel{\text{mmol KSCN}}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mmol KSCN}}}$$

$$= 0{,}2538 \text{ mmol}$$

$$\text{quantidade de } P_2O_5 = (4{,}100 - 0{,}254) \cancel{\text{mmol } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ mmol } P_2O_5}{6 \cancel{\text{mmol } AgNO_3}}$$

$$= 0{,}6410 \text{ mmol } P_2O_5$$

$$\% \text{ de } P_2O_5 = \frac{0{,}6410 \cancel{\text{mmol}} \times \dfrac{0{,}1419 \text{ g } P_2O_5}{\cancel{\text{mmol}}}}{4{,}258 \text{ g amostra}} \times 100\% = 2{,}14\%$$

EXEMPLO 13-9

O CO em uma amostra de 20,3 L de gás foi convertido para CO_2 pela passagem do gás por pentóxido de iodo aquecido a 150 °C:

$$I_2O_5(s) + 5CO(g) \rightarrow 5CO_2(g) + I_2(g)$$

O iodo foi destilado nessa temperatura e coletado em um absorvente que contém 8,25 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,01101 mol L^{-1}.

$$I_2(g) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

O excesso de $Na_2S_2O_3$ foi retrotitulado com 2,16 mL de solução de I_2 0,00947 mol L^{-1}. Calcular a concentração em miligramas de CO (28,01 g/mol) por litro de amostra.

Baseando-se nas duas reações, as proporções estequiométricas são

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{1 \text{ mmol } I_2} \quad \text{e} \quad \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mmol } I_2}$$

Dividimos a primeira razão pela segunda para obter uma terceira proporção útil:

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}$$

Essa relação revela que 5 mmols de CO são responsáveis pelo consumo de 2 mmols de $Na_2S_2O_3$. A quantidade total de $Na_2S_2O_3$ é

$$\text{quantidade de } Na_2S_2O_3 = 8{,}25 \cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3} \times 0{,}01101 \frac{\text{mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3}}$$

$$= 0{,}09083 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

A quantidade de $Na_2S_2O_3$ consumida na retrotitulação é

$$\text{quantidade de } Na_2S_2O_3 = 2{,}16 \text{ mL } I_2 \times 0{,}00947 \frac{\text{mmol } I_2}{\text{mL } I_2} \times \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\text{mmol } I_2}$$
$$= 0{,}04091 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

O número de milimols de CO pode então ser obtido usando-se a terceira proporção estequiométrica:

$$\text{quantidade de CO} = (0{,}09083 - 0{,}04091) \text{ mmol } Na_2S_2O_3 \times \frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}$$

$$= 0{,}1248 \text{ mmol CO}$$

$$\text{massa de CO} = 0{,}1248 \text{ mmol CO} \times \frac{28{,}01 \text{ mg CO}}{\text{mmol CO}} = 3{,}4956 \text{ mg}$$

$$\frac{\text{massa CO}}{\text{volume amostra}} = \frac{3{,}4956 \text{ mg CO}}{20{,}3 \text{ L amostra}} = 0{,}172 \frac{\text{mg CO}}{\text{L amostra}}$$

13D TITULOMETRIA GRAVIMÉTRICA

A **titulometria gravimétrica** ou **por peso** difere da sua correlata volumétrica pelo fato de que uma *massa* de um titulante é medida em vez de um volume. Assim, na titulação por peso, a bureta e suas marcações são substituídas por uma balança e um dosador de massa. A titulometria por peso de fato antecedeu historicamente a titulometria volumétrica por mais de 50 anos.[2] Com o advento de buretas mais confiáveis, entretanto, a titulação por peso foi suplantada pelos métodos volumétricos porque requeria equipamento relativamente complexo, era tediosa e consumia um tempo longo. A disponibilidade de balanças analíticas digitais de pesagem do topo e de prato único, sensíveis e de baixo custo e de dosadores de plástico convenientes mudaram essa situação completamente, e a titulação por peso pode agora ser realizada mais fácil e rapidamente que as titulações volumétricas.

13D-1 Cálculos Associados com a Titulação por Peso

A unidade mais conveniente de concentração para titulação por peso é a concentração molar em massa, Mp, que é o número de mols de um reagente em um quilograma de solução ou o número de milimols em um grama de solução. Assim, o NaCl aquoso 0,1 mol kg^{-1} contém 0,1 mol do sal em 1 kg de solução ou 0,1 mmol em 1 g de solução.

A concentração molar em massa $c_{m(A)}$ de uma solução de um soluto A é calculada por meio de qualquer uma das duas equações análogas à Equação 4-1:

$$\text{concentração molar em massa} = \frac{\text{nº de mol A}}{\text{nº kg solução}} = \frac{\text{nº de mmol A}}{\text{nº g solução}} \tag{13-5}$$

$$c_{m(A)} = \frac{n_A}{m_{\text{solução}}}$$

Os dados da titulação por peso podem então ser tratados usando-se os métodos ilustrados nas Seções 13C-2 e 13C-3 após a substituição da concentração molar por concentração molar em massa e mililitros e litros por gramas e quilogramas.

[2] Para um breve histórico de titulometria gravimétrica e volumétrica, ver B. Kratochvil e C. Maitra, *Amer. Lab.*, 1982, n. 1, p. 22.

13D-2 Vantagens da Titulação Gravimétrica

Além da maior rapidez e conveniência, a titulação gravimétrica oferece outras vantagens sobre a correlata volumétrica:

1. São eliminadas as calibrações e a cansativa limpeza das vidrarias para assegurar a drenagem apropriada.
2. São desnecessárias as correções de temperatura porque a molaridade em peso não se altera com a temperatura, em contraste com a molaridade volumétrica. Essa vantagem é particularmente importante em titulações não-aquosas em virtude do alto coeficiente de expansão da maioria dos líquidos orgânicos (cerca de dez vezes maior que o da água).
3. As medidas de peso podem ser feitas com precisão e exatidão consideravelmente maiores que com as medidas de volumes. Por exemplo, 50 g ou 100 g de uma solução aquosa podem ser rapidamente medidos com precisão de ± 1 mg, o que corresponde a $\pm 0{,}001$ mL. Essa sensibilidade maior torna possível trabalhar-se com quantidades de amostra que podem levar a um consumo de reagentes padrão significantemente menor.
4. As titulações por peso são mais facilmente automatizadas que as titulações volumétricas.

13E CURVAS DE TITULAÇÃO NOS MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

Como visto na Seção13A-1, um ponto final é uma alteração física visível que ocorre próximo ao ponto de equivalência de uma titulação. Os dois pontos finais mais amplamente utilizados envolvem (1) a alteração na cor devido ao reagente, ao analito, ou a um indicador e (2) uma alteração no potencial de um eletrodo que responde à concentração do reagente ou do analito.

► As curvas de titulação são representadas por gráficos de uma variável relacionada com a concentração em função do volume do reagente.

Para se entender as bases teóricas dos pontos finais e as fontes de erros das titulações, calculamos os pontos necessários para construir uma **curva de titulação** para os sistemas sob consideração. As curvas de titulação são construídas por meio de um gráfico dos dados sobre o volume de reagente no eixo horizontal e alguma função da concentração do analito ou reagente no eixo vertical.

13E-1 Tipos de Curvas de Titulação

► O eixo vertical em uma curva de titulação sigmóide é uma função p do analito ou reagente ou o potencial de um eletrodo sensível ao reagente ou ao analito.

► O eixo vertical de uma curva com segmentos lineares é sinal de um instrumento que é proporcional à concentração do analito ou do reagente.

Dois tipos gerais de curvas de titulação (e, portanto, dois tipos de pontos finais) são encontrados nos métodos titulométricos. No primeiro tipo, chamado curva sigmóide, as observações importantes são confinadas a uma pequena região (tipicamente de $\pm 0{,}1$ a $\pm 0{,}5$ mL) ao redor do ponto de equivalência. Uma **curva sigmóide**, na qual a função p do analito (ou às vezes do reagente) é representada na forma de um gráfico como uma função do volume de reagente, é mostrada na Figura 13-2a. Em um segundo tipo de curva, denominada **curva com segmentos lineares**, as medidas são feitas nos dois lados, mas distante do ponto de equivalência. As medidas perto do ponto de equivalência são evitadas. Nesse tipo de curva, o eixo vertical representa uma leitura instrumental que é diretamente proporcional à concentração do analito ou reagente. Uma curva típica com segmentos lineares pode ser encontrada na Figura 13-2b. A curva do tipo sigmóide oferece a vantagem da velocidade e conveniência. A curva com segmentos lineares é vantajosa para as reações que se completam apenas na presença de considerável excesso de reagente ou analito.

Neste capítulo e em vários que se seguem, trataremos exclusivamente da curva de titulação do tipo sigmóide. Exploramos as curvas com segmentos lineares na Seção 26A-5.

13E-2 Alterações de Concentração Durante a Titulação

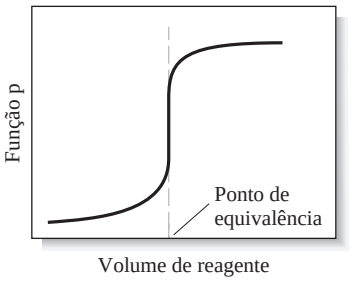
O ponto de equivalência em uma titulação é caracterizado por alterações significativas na concentração relativa do reagente e do analito. A Tabela 13-1 ilustra esse fenômeno. Os dados na segunda coluna da tabela mostram a concentração dos íons prata em uma alíquota de 50,00 mL de solução 0,1000 mol L^{-1} de nitrato de prata acidificado, à medida que este é titulado com uma solução de tiocianato de potássio 0,1000 mol L^{-1}. A reação de precipitação é descrita pela equação

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s) \qquad (13\text{-}6)$$

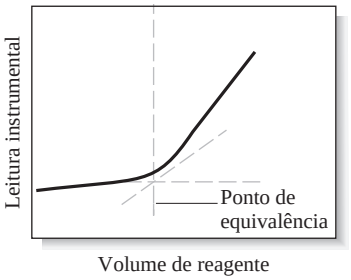
TABELA 13-1

Alterações nas Concentrações Durante a Titulação de 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,1000 mol L^{-1} com KSCN 0,1000 mol L^{-1}

Volume de KSCN 0,1000 mol L^{-1}	$[Ag^+]$ mmol/L^{-1}	Mililitros KSCN para Causar um Decréscimo de Dez Vezes em $[Ag^+]$	pAg	pSCN
0,00	$1,0 \times 10^{-1}$		1,0	
40,91	$1,0 \times 10^{-2}$	40,91	2,0	10,0
49,01	$1,0 \times 10^{-3}$	8,10	3,0	9,0
49,90	$1,0 \times 10^{-4}$	0,89	4,0	8,0
49,99	$1,0 \times 10^{-5}$	0,09	5,0	7,0
50,00	$1,0 \times 10^{-6}$	0,01	6,0	6,0
50,01	$1,0 \times 10^{-7}$	0,01	7,0	5,0
50,10	$1,0 \times 10^{-8}$	0,09	8,0	4,0
51,01	$1,0 \times 10^{-9}$	0,91	9,0	3,0
61,11	$1,0 \times 10^{-10}$	10,10	10,0	2,0



(a) Curva sigmóide



(b) Curva de segmento linear

Figura 13-2 Dois tipos de curvas de titulação.

◄ No início da titulação descrita na Tabela 13-1, cerca de 41 mL de reagente causam uma diminuição de dez vezes na concentração de A; foi requerido somente 0,001 mL para causar esta mesma diminuição no ponto de equivalência.

Para enfatizar as alterações nas concentrações *relativas* que ocorrem na região do ponto de equivalência, foram calculados os incrementos de volume necessários para causar uma diminuição de dez vezes na concentração de Ag^+. Assim, vemos na terceira coluna que uma adição de 40,91 mL de KSCN é necessária para diminuir a concentração dos íons prata de uma ordem de grandeza, de 0,10 mol L^{-1} para 0,010 mol L^{-1}. Uma adição de apenas 8,1 mL é requerida para diminuir a concentração por um outro fator de 10, para 0,0010 mol L^{-1}; 0,89 mL causam ainda outro decréscimo de dez vezes. Simultaneamente, ocorre um aumento correspondente na concentração de íons tiocianato. Dessa forma, a detecção do ponto final é baseada nessa grande diferença nas concentrações *relativas* do analito (ou reagente) que ocorre próximo ao ponto de equivalência para cada tipo de titulação.

As grandes variações nas concentrações relativas que ocorrem na região de equivalência química são mostradas pelo gráfico do logaritmo negativo da concentração do analito ou do reagente (função p) contra o volume do reagente, como na Figura 13-3. Os dados desses gráficos podem ser encontrados na quarta e quinta colunas da Tabela 13-1. As curvas de titulação para as reações envolvendo a formação de complexo, precipitação e oxidação/redução exibem o mesmo aumento ou diminuição acentuada na função p na região do ponto de equivalência, como pode ser visto na Figura 13-3. As curvas de titulação definem as propriedades requeridas para um indicador e permitem-nos estimar o erro associado com os métodos de titulação. Por exemplo, como exposto na Figura 13-3, o ponto de equivalência se localiza no centro da parte abruptamente ascendente da curva em pAg próximo de 6,0. Qualquer sinal do ponto final que ocorra em um pAg entre 4,0 e 8,0 produzirá um erro de titulação de aproximadamente $\pm 0,01$ mL ou menor, o que corresponde a um erro relativo de $\pm 0,02\%$ para uma análise baseada nessa reação.

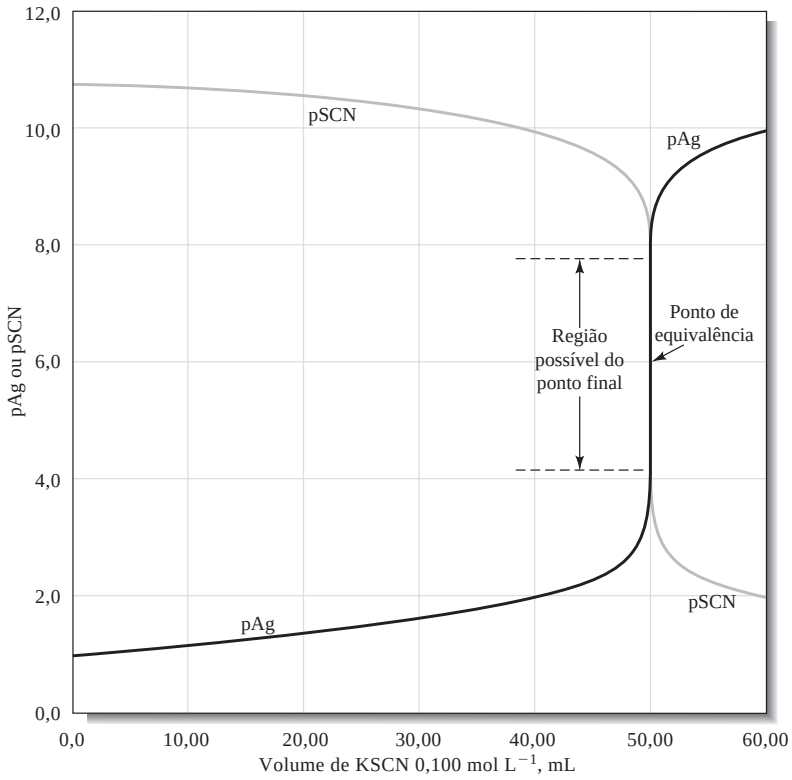


Figura 13-3 Curva de titulação para a titulação de 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,1000 mol L^{-1} com KSCN 0,1000 mol L^{-1}.

13F TITULOMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

A titulometria de precipitação, que é baseada nas reações que produzem os compostos iônicos de solubilidade limitada, é uma das mais antigas técnicas analíticas, datando de meados de 1800. Entretanto, em razão da baixa velocidade de formação da maioria dos precipitados, existem poucos agentes precipitantes que podem ser usados em titulometria. Sem dúvida o mais amplamente utilizado e o reagente precipitante mais importante é o nitrato de prata, que é empregado para a determinação dos haletos, ânions semelhantes aos haletos (SCN^-, CN^-, CNO^-), mercaptanas, ácidos graxos e vários ânions inorgânicos bivalentes e trivalentes. Os métodos titulométricos com base no nitrato de prata são às vezes chamados **métodos argentométricos**. Neste livro-texto, limitamos nossa discussão da titulometria de precipitação aos métodos argentométricos.

► A palavra argentométrico tem origem no nome latino *argentum*, que significa prata.

13F-1 Curvas de Titulação de Precipitação Envolvendo os Íons Prata

O método mais comum para a determinação da concentração de haletos em soluções aquosas é a titulação com uma solução padrão de nitrato de prata. O produto da reação é o haleto de prata sólido. Uma curva de titulação para esse método normalmente consiste em um gráfico de pAg contra o volume de nitrato de prata adicionado. Para se construir curvas de titulação, são requeridos três tipos de cálculos, cada um dos quais corresponde a um estágio distinto da reação: (1) pré-equivalência, (2) na equivalência e (3) pós-equivalência. O Exemplo 13-10 demonstra como o pAg é determinado para cada um desses estágios.

EXEMPLO 13-10

Realizar os cálculos necessários para gerar uma curva de titulação para uma alíquota de 50,00 mL de solução de NaCl 0,05000 mol L^{-1} com $AgNO_3$ 0,1000 mol L^{-1}(para o AgCl, $K_{ps} = 1{,}82 \times 10^{-10}$)

Reação: $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$

(1) **Dados dos Pontos de Pré-equivalência**

Aqui a concentração molar analítica c_{NaCl} é rapidamente calculada. Por exemplo, quando 10,0 mL de $AgNO_3$ é adicionado,

$$c_{NaCl} = \frac{\text{número original de mmol NaCl} - \text{número mmol de } AgNO_3 \text{ adicionado}}{\text{volume total da solução}}$$

Mas

$$\text{número original de mmols NaCl} = 50{,}00\ \cancel{\text{mL}} \times 0{,}0500\ \frac{\text{mmol NaCl}}{\cancel{\text{mL}}} = 2{,}500$$

$$\text{número de mmols de } AgNO_3 \text{ adicionado} = 10{,}00\ \cancel{\text{mL}} \times 0{,}1000\ \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mL}}} = 1{,}000$$

$$\text{número de mmols NaCl restante} = 1{,}500$$

$$c_{NaCl} = \frac{1{,}500 \text{ mmol NaCl}}{(50{,}00 + 10{,}00)\text{ mL}} = 0{,}02500\ \frac{\text{mmol NaCl}}{\text{mL}} = 0{,}02500 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Cl^-] = 0{,}02500 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Ag^+] = K_{sp}/[Cl^-] = \frac{1{,}82 \times 10^{-10}}{0{,}02500} = 7{,}28 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = -\log(7{,}28 \times 10^{-9}) = 8{,}14$$

Os pontos adicionais que definem a curva na região de pré-equivalência são obtidos do mesmo modo. Os resultados desse tipo de cálculo são mostrados na segunda coluna da Tabela 13-2.

(2) **pAg no Ponto de Equivalência**

Aqui,

$$[Ag^+] = [Cl^-] \qquad \text{e} \qquad [Ag^+][Cl^-] = 1{,}82 \times 10^{-10} = [Ag^+]^2$$

$$[Ag^+] = 1{,}349 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \qquad \text{e} \qquad pAg = -\log(1{,}349 \times 10^{-5}) = 4{,}87$$

(3) **Dados dos Pontos de Pós-equivalência**

Com a adição de 26,00 mL de $AgNO_3$, o Ag^+ está em excesso, então

$$[Ag^+] = c_{AgNO_3} = \frac{26{,}00 \times 0{,}1000 - 50{,}00 \times 0{,}0500}{50{,}00 - 26{,}00} = 1{,}316 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = -\log(1{,}316 \times 10^{-3}) = 2{,}88$$

Os dados de pontos de pós-equivalência adicionais são obtidos da mesma forma e mostrados na Tabela 13-2.

TABELA 13-2

Alterações em pAg na Titulação do Cl^- com $AgNO_3$ Padrão

	pAg	
Volume de $AgNO_3$	**50,00 mL de NaCl 0,0500 mol L^{-1} com $AgNO_3$ 0,1000 mol L^{-1}**	**50,00 mL de NaCl 0,00500 mol L^{-1} com $AgNO_3$ 0,01000 mol L^{-1}**
10,00	8,14	7,14
20,00	7,59	6,59
24,00	6,87	5,87
25,00	4,87	4,87
26,00	2,88	3,88
30,00	2,20	3,20
40,00	1,78	2,78

O Efeito da Concentração nas Curvas de Titulação

O efeito da concentração do reagente e do analito sobre as curvas de titulação foi mostrado pelos dois conjuntos de dados na Tabela 13-2 e pelas duas curvas de titulação da Figura 13-4. Com $AgNO_3$ 0,1 mol L^{-1} (curva *A*), a alteração em pAg na região do ponto de equivalência é grande. Com o reagente 0,01 mol L^{-1}, a alteração é notavelmente menor, mas ainda pronunciada. Assim, um indicador de Ag^+ que produza um sinal na faixa de pAg entre 4,0 e 6,0 deve resultar em um erro mínimo para a solução mais concentrada. Para as soluções de cloreto mais diluídas, a variação em pAg na região do ponto de equivalência pode ser muito pequena para ser detectada precisamente por um indicador visual.

O Efeito da Extensão da Reação nas Curvas de Titulação

A Figura 13-5 ilustra o efeito do produto de solubilidade na nitidez do ponto final em titulações com o nitrato de prata 0,1 mol L^{-1}. Claramente, a variação em pAg no ponto de equivalência torna-se maior à medida que o produto de solubilidade fica menor, isto é, quando a reação entre o analito e o nitrato de prata torna-se mais completa. Por escolha cuidadosa de um indicador – que mude de cor em uma região de pAg de 4 a 6 –, a titulação do íon cloreto seria possível com o mínimo de erro de titulação possível. Observe que os íons que formam precipitados com produtos de solubilidade muito maiores que 10^{-10} não produzem pontos finais satisfatórios.

▶ Você pode derivar uma equação útil tomando o logaritmo negativo de ambos os lados da expressão do produto de solubilidade. Assim, para o cloreto de prata,

$$\begin{aligned} -\log K_{sp} &= -\log([Ag^+][Cl^-]) \\ &= -\log[Ag^+] - \log[Cl^-] \\ pK_{sp} &= pAg + pCl \\ &= -\log(1{,}82 \times 10^{-10}) \\ &= 9{,}74 = pAg + pCl \end{aligned}$$

13F-2 Curvas de Titulação para Misturas de Ânions

Os métodos desenvolvidos na seção anterior para a derivação de curvas de titulação podem ser estendidos para uma mistura que forma precipitados com diferentes solubilidades. Para ilustrar, consideremos a titulação de 50,00 mL de uma solução que contém 0,0500 mol L^{-1} de íon iodeto e 0,0800 mol L^{-1} de íon cloreto com nitrato de prata 0,1000 mol L^{-1}. A curva para o estágio inicial dessa titulação é idêntica à curva mostrada para o iodeto na Figura 13-5, porque o cloreto de prata, cujo produto de solubilidade é muito maior, não começou a precipitar até esse ponto da titulação.

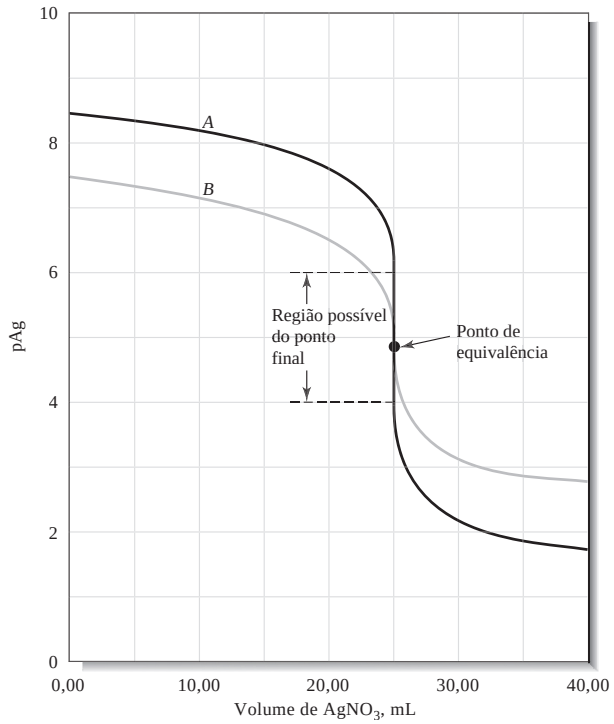


Figura 13-4 Curva de titulação para *A*, 50,00 mL de NaCl 0,0500 mol L^{-1} com $AgNO_3$ 0,1000 mol L^{-1}, e *B*, 50,00 mL de NaCl 0,00500 mol L^{-1} com $AgNO_3$ 0,0100 mol L^{-1}.

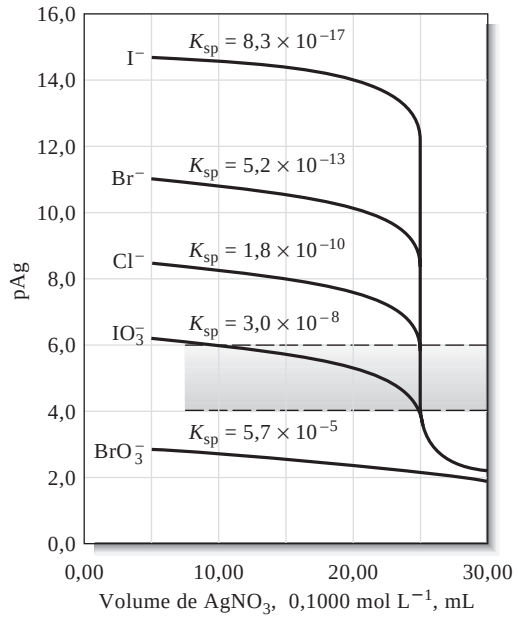


Figura 13-5 O efeito da extensão da reação nas curvas de titulação de precipitação. Para cada curva, 50,00 mL de uma solução 0,0500 mol L^{-1} de um ânion foram titulados com o $AgNO_3$ 0,1000 mol L^{-1}. Observe que os valores menores de K_{ps} fornecem variações muito mais acentuadas no ponto final.

É interessante determinar quanto iodeto foi precipitado antes que uma quantidade apreciável de cloreto de prata se forme. Com o aparecimento da menor quantidade de cloreto de prata sólido, as expressões dos produtos de solubilidade para ambos os precipitados se aplicam e, dividindo-se uma pela outra, obtém-se a relação útil

$$\frac{\cancel{[Ag^+]}[I^-]}{\cancel{[Ag^+]}[Cl^-]} = \frac{8{,}3 \times 10^{-17}}{1{,}82 \times 10^{-10}} = 4{,}56 \times 10^{-7}$$

$$[I^-] = (4{,}56 \times 10^{-7})\,[Cl^-]$$

Dessa relação, vemos que a concentração total de iodeto diminui até uma fração mínima da concentração de íons cloreto antes que o cloreto de prata comece a precipitar. Assim, para propósitos práticos, o cloreto de prata forma-se, nessa titulação, apenas após a adição de 25,00 mL de titulante. Nesse ponto, a concentração do íon cloreto é aproximadamente

$$c_{Cl} = [CI^-] = \frac{50{,}00 \times 0{,}0800}{50{,}00 + 25{,}00} = 0{,}0533 \text{ mol } L^{-1}$$

Substituindo-se na equação anterior produz

$$[I^-] = 4{,}56 \times 10^{-7} \times 0{,}0533 = 2{,}43 \times 10^{-8} \text{ mol } L^{-1}$$

A porcentagem de iodeto não precipitado neste ponto pode ser calculada como segue:

$$\text{nº de mmol } I^- = (75{,}00\ \cancel{mL})\,(2{,}43 \times 10^{-8} \text{ mmol } I^-/\cancel{mL}) = 1{,}82 \times 10^{-6}$$

$$\text{nº original de mmol } I^- = (50{,}00\ \cancel{mL})\,(0{,}0500 \text{ mmol}/\cancel{mL} = 2{,}50$$

$$I^- \text{ não precipitado} = \frac{1{,}82 \times 10^{-6}}{2{,}50} \times 100\% = 7{,}3 \times 10^{-5}\ \%$$

Assim, dentro de aproximadamente $7{,}3 \times 10^{-5}$ % do ponto de equivalência para o iodeto, nenhum cloreto de prata se forma; até este ponto, a curva de titulação é indistinguível daquela obtida somente para o iodeto (Figura 13-6). Os dados para a primeira parte da curva de titulação, indicados pela linha sólida na Figura 13-6, são calculados considerando-se esse fato.

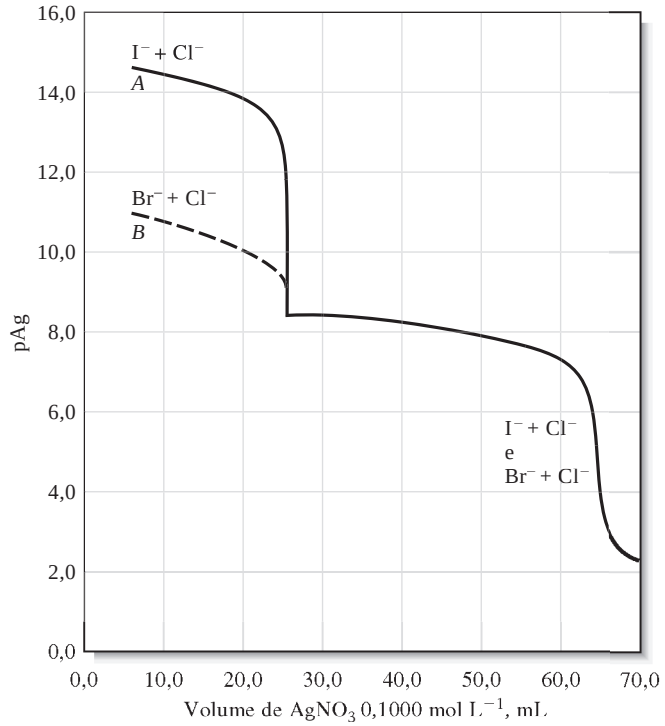


Figura 13-6 Curvas de titulação para 50,00 mL de uma solução que contém 0,0800 mol L^{-1} de Cl^- e 0,0500 mol L^{-1} de I^- ou Br^-.

Quando o íon cloreto começa a precipitar, o rápido decréscimo em pAg termina abruptamente em um nível que pode ser calculado a partir da constante do produto de solubilidade para o cloreto de prata e da concentração calculada do íon cloreto:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}82 \times 10^{-10}}{0{,}0533} = 3{,}41 \times 10^{-9}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = -\log (3{,}41 \times 10^{-9}) = 8{,}47$$

Mais adições de nitrato de prata diminuem a concentração de íon cloreto, e a curva então se torna igual àquela para a titulação só de cloreto. Por exemplo, após a adição de 30,00 mL de titulante

$$c_{Cl} = [Cl^-] = \frac{50{,}00 \times 0{,}0800 + 50{,}00 \times 0{,}0500 - 30{,}00 \times 0{,}100}{50{,}00 + 30{,}00}$$

Nesse caso, os dois primeiros termos no numerador fornecem o número de milimols de cloreto e iodeto, respectivamente, e o terceiro é o número de milimols de titulante adicionado. Assim,

$$[Cl^-] = 0{,}0438\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}82 \times 10^{-10}}{0{,}0438} = 4{,}16 \times 10^{-9}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = 8{,}38$$

O restante dos pontos para esta curva podem ser calculados do mesmo modo como para a curva de titulação de cloreto somente.

A curva *A* na Figura 13-6, que é a titulação para a mistura cloreto/iodeto há pouco considerada, é uma combinação das curvas individuais para as duas espécies aniônicas. Os dois pontos de equivalência são evidentes. A curva *B* é aquela de titulação para uma mistura de íons cloreto e brometo. Claramente, a variação

associada com o primeiro ponto de equivalência torna-se menos distinta quando as solubilidades dos dois precipitados são próximas uma da outra. Na titulação brometo/cloreto, os valores de pAg iniciais são mais baixos que aqueles da titulação cloreto/iodeto porque a solubilidade do brometo de prata excede a do iodeto de prata. Após o primeiro ponto de equivalência, entretanto, quando o íon cloreto está sendo titulado, as duas curvas de titulação são idênticas.

Como mostrado na Seção 37J-2, as curvas similares àquelas na Figura 13-6 podem ser obtidas experimentalmente por medidas do potencial de um eletrodo de prata imerso na solução dos analitos. Essas curvas podem então ser empregadas para a determinação da concentração de cada um dos íons em misturas desse tipo.

13F-3 Indicadores para as Titulações Argentométricas

Três tipos de pontos finais são encontrados em titulações com nitrato de prata: (1) químico, (2) potenciométrico e (3) amperométrico. Três indicadores químicos são descritos nas seções seguintes. Os pontos finais potenciométricos são obtidos pela medida de potencial entre um eletrodo de prata e um eletrodo de referência cujo potencial é constante e independente do reagente adicionado. São obtidas curvas de titulação semelhantes àquelas apresentadas nas Figuras 13-3, 13-4 e 13-5. Os pontos finais potenciométricos são discutidos na Seção 21C. Para se obter um ponto final amperométrico, a corrente gerada entre um par de microeletrodos de prata na solução do analito é medida e representada em forma de gráfico em função do volume do reagente. Os métodos amperométricos são considerados na Seção 23B-4.

O ponto final produzido por um indicador químico consiste geralmente em uma variação de cor ou, ocasionalmente, no aparecimento ou desaparecimento de uma turbidez na solução titulada. Os requisitos para um indicador ser empregado em uma titulação de precipitação são: (1) a variação de cor deve ocorrer em uma faixa limitada da função p do reagente ou do analito e (2) a alteração de cor deve acontecer dentro da parte de variação abrupta da curva de titulação do analito. Por exemplo, na Figura 13-5 vemos que a titulação do iodeto com qualquer indicador que fornecesse um sinal na faixa de pAg de 4,0 a 12,0 daria um ponto final satisfatório. Ao contrário, um sinal de ponto final para a reação de íons cloreto seria limitado para pAg de aproximadamente 4,0 a 6,0.

Íon Cromato; O Método de Mohr

O cromato de sódio pode servir como um indicador para as determinações argentométricas de íons cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata para formar um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag_2CrO_4) na região do ponto de equivalência. A concentração da prata na equivalência química em uma titulação do cloreto com o nitrato de prata é dada por

◄ O método de Mohr foi descrito pela primeira vez em 1865 por K. F. Mohr, um químico farmacêutico alemão, que foi um pioneiro no desenvolvimento da titulometria. Com a descoberta de que o Cr(VI) é carcinogênico, atualmente o método de Mohr é raramente empregado.

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1{,}82 \times 10^{-10}} = 1{,}35 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

A concentração de íon cromato requerida para iniciar a formação do cromato de prata sob essas condições pode ser computada a partir da constante de solubilidade para o cromato de prata.

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{1{,}2 \times 10^{-12}}{(1{,}35 \times 10^{-5})^2} = 6{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

◄ O método de Mohr para cloreto.
Reação de titulação

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{branco}}{AgCl(s)}$$

Reação do indicador

$$2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons \underset{\text{vermelho}}{Ag_2CrO_4(s)}$$

Então, a princípio, o íon cromato dever ser adicionado em uma quantidade na qual o precipitado vermelho apareça apenas após o ponto de equivalência. Na verdade, entretanto, uma concentração de íons cromato de $6{,}6 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} confere à solução uma intensa cor amarela, de maneira que a formação do cromato de prata vermelho não pode ser prontamente detectada e, por essa razão, concentrações menores de

íons cromato são geralmente utilizadas. Como conseqüência, um excesso de nitrato de prata é necessário antes que a precipitação se inicie. Um excesso adicional do reagente também deve ser adicionado para produzir cromato de prata suficiente para ser visto. Esses dois fatores geram um erro sistemático positivo no método de Mohr que se torna significante em concentrações de reagentes menores que 0,1 mol L^{-1}. Uma correção para esse erro pode ser facilmente realizada por titulação de um branco constituído por uma suspensão de carbonato de cálcio livre de cloreto. Alternativamente, a solução de nitrato de prata pode ser padronizada contra o cloreto de sódio de grau padrão primário usando-se as mesmas condições da análise. Essa técnica compensa não apenas o consumo excessivo de reagente, mas também a acuidade do analista em detectar o aparecimento da cor.

A titulação de Mohr deve ser realizada em pH de 7 a 10 porque o íon cromato é a base conjugada do ácido crômico fraco. Conseqüentemente, em soluções mais ácidas, a concentração dos íons cromato é muito pequena para se produzir o precipitado nas proximidades do ponto de equivalência. Normalmente, um pH adequado é obtido saturando-se a solução do analito com hidrogênio carbonato de sódio.

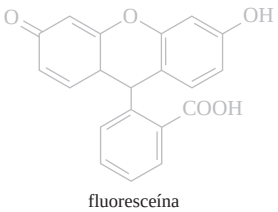
Indicadores de Adsorção: O Método de Fajans

► Os indicadores de adsorção foram descritos inicialmente por K. Fajans, um químico polonês, em 1926. Seu nome é pronunciado como Fai'ians.

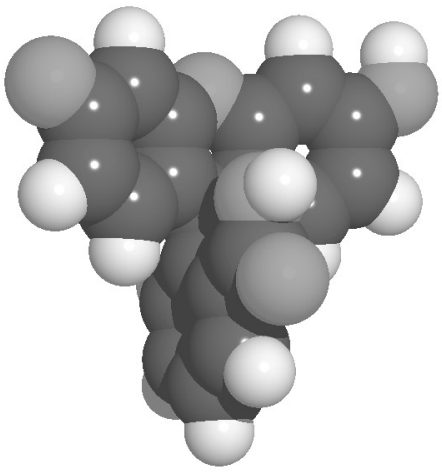
Um **indicador de adsorção** é um composto orgânico que tende a ser adsorvido sobre a superfície do sólido em uma titulação de precipitação. Idealmente, a adsorção (ou dessorção) ocorre próximo do ponto de equivalência e resulta não apenas em uma alteração de cor, como também em uma transferência de cor da solução para o sólido (ou vice-versa).

A fluoresceína é um indicador de adsorção típico, que é útil para a titulação do íon cloreto com nitrato de prata. Em solução aquosa, a fluoresceína se dissocia parcialmente em íons hidrônio e íons fluoresceinato negativamente carregados que são verde-amarelados. O íon fluoresceinato forma um sal de prata de cor vermelha intensa. Entretanto, sempre que esse corante é utilizado como indicador, *sua concentração nunca é grande o suficiente para que ele precipite como fluoresceinato de prata.*

Na fase inicial da titulação de íon cloreto com nitrato de prata, as partículas de cloreto de prata coloidal encontram-se negativamente carregadas em virtude da adsorção do excesso de íons cloreto (ver Seção 5B-2). Os ânions do corante são afastados dessa superfície por repulsão eletrostática e conferem à solução uma cor verde-amarelada. Após o ponto de equivalência, entretanto, as partículas de cloreto de prata adsorvem fortemente os íons prata e então adquirem uma carga positiva. Os ânions fluoresceinato são agora atraídos *pela camada de contra-íons* que envolve cada partícula de cloreto de prata coloidal. O resultado líquido é o aparecimento da cor vermelha do fluoresceinato de prata *na camada superficial da solução ao redor do sólido*. É importante enfatizar que a alteração da cor é um processo de *adsorção* (e não uma precipitação), porque o produto de solubilidade do fluoresceinato de prata nunca é excedido. A adsorção é reversível e o corante pode ser dessorvido em uma retrotitulação com íon cloreto.



fluoresceína



Fórmula estrutural e modelo molecular da fluoresceína. Esse corante fortemente fluorescente tem muitas aplicações. É largamente utilizado para se estudar a circulação retinal e várias doenças envolvendo a retina. A técnica é conhecida como angiografia de fluoresceína. A fluoresceína pode ser ligada ao DNA e outras proteínas e sua fluorescência usada como sonda dessas moléculas e suas interações. A fluoresceína é também empregada como traçador de água para fornecer informações sobre a contaminação de poços subterrâneos. Além disso, ela tem sido utilizada como corante de laser.

As titulações que envolvem os indicadores de adsorção são rápidas, precisas e seguras, mas sua aplicação é limitada a relativamente poucas reações de precipitação nas quais um precipitado coloidal se forma rapidamente.

Íons Ferro(III); O Método de Volhard

No método de Volhard, os íons prata são titulados com uma solução padrão do íon tiocianato:

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s)$$

◄ O método de Volhard foi descrito pela primeira vez por Jacob Volhard, um químico alemão, em 1874.

O íon ferro(III) serve como um indicador. A solução torna-se vermelha com um leve excesso de íon tiocianato:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{vermelho}}{FeSCN^{2+}} \qquad K_f = 1{,}05 \times 10^3 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

A titulação dever ser realizada em solução ácida para prevenir a precipitação dos íons ferro(III) como hidróxido.

◄ Método de Volhard para cloreto.

$$\underset{\text{excesso}}{Ag^+} + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{branco}}{AgCl(s)}$$
$$SCN^- + Ag^+ \rightleftharpoons \underset{\text{branco}}{AgSCN(s)}$$
$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{vermelho}}{Fe(SCN)^{2+}}$$

DESTAQUE 13-3

Cálculo da Concentração da Solução Indicadora

Os experimentos mostram que, em média, um observador pode detectar a cor vermelha do $Fe(SCN)^{2+}$ somente quando sua concentração for $6{,}4 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}. Na titulação de 50,0 mL de Ag^+ 0,050 mol L^{-1} com KSCN 0,100 mol L^{-1}, qual concentração de Fe^{3+} deveria ser empregada para reduzir o erro de titulação para próximo de zero?

Para zerar o erro de titulação, a cor do $Fe(SCN)^{2+}$ deveria aparecer quando a concentração de Ag^+ restante na solução fosse idêntica à soma das duas espécies de tiocianato. Isto é, no ponto de equivalência

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}]$$

Substituindo-se o valor da concentração detectável de $Fe(SCN)^{2+}$, temos

$$[Ag^+] = [SCN^-] + 6{,}4 \times 10^{-6}$$

ou

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}1 \times 10^{-12}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + 6{,}4 \times 10^{-6}$$

que se rearranja para

$$[SCN^-]^2 + 6{,}4 \times 10^{-6}\,[SCN^-] - 1{,}1 \times 10^{-12} = 0$$
$$[SCN^-] = 1{,}7 \times 10^{-7} \text{ mol } L^{-1}$$

A constante de formação para $Fe(SCN)^{2+}$ é

$$K_f = 1{,}05 \times 10^3 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

Se substituirmos agora o $[SCN^-]$ necessário para gerar uma concentração detectável de $Fe(SCN)^{2+}$ no ponto de equivalência, obtemos

$$1{,}05 \times 10^3 = \frac{6{,}4 \times 10^{-6}}{[Fe^{3+}]1{,}7 \times 10^{-7}}$$
$$[Fe^{3+}] = 0{,}036 \text{ mol } L^{-1}$$

A concentração do indicador não é crítica na titulação de Volhard. De fato, os cálculos similares àqueles apresentados no Destaque 13-3 demonstram que um erro de titulação de uma parte em mil ou menor é possível se a concentração de ferro(III) estiver entre 0,002 mol L^{-1} e 1,6 mol L^{-1}. Na prática, uma concentração de indicador maior que 0,2 mol L^{-1} confere cor suficiente à solução para dificultar a detecção do complexo em razão da cor amarela do Fe^{3+}. Então, são utilizadas concentrações menores (geralmente cerca de 0,1 mol L^{-1}) de íons ferro(III).

► O procedimento de Volhard requer que a solução de analito seja distintamente ácida.

A mais importante aplicação do método de Volhard é na determinação indireta dos íons haleto. Um excesso medido de solução de nitrato de prata padrão é adicionado a uma amostra, o excesso de prata é determinado por retrotitulação com uma solução padrão de tiocianato. O meio fortemente ácido necessário ao procedimento de Volhard representa uma vantagem que o distingue dos outros métodos titulométricos de análise de haletos porque íons como carbonato, oxalato e arsenato (que formam sais de prata pouco solúveis em meio neutro, mas não em meio ácido) não causam interferência.

O cloreto de prata é mais solúvel que o tiocianato de prata. Conseqüentemente, nas determinações dos cloretos pelo método de Volhard, a reação

$$AgCl(s) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s) + Cl^-$$

ocorre com extensão significativa próximo do final da retrotitulação do excesso de íon prata. Essa reação torna a localização do ponto final menos nítida, o que resulta em um consumo excessivo de íons tiocianato, que, por sua vez, conduz a menores valores para a análise de cloretos. Esse erro pode ser evitado pela filtração do cloreto de prata antes de se realizar a retrotitulação. A filtração não é necessária na determinação de outros haletos, pois estes formam sais de prata que são menos solúveis que o do tiocianato de prata.

13F-4 Aplicações das Soluções Padrão de Nitrato de Prata

A Tabela 13-3 lista algumas aplicações típicas das titulações de precipitação nas quais o nitrato de prata é a solução padrão. Na maioria desses métodos, o analito é precipitado com um excesso medido de nitrato de prata, que, por sua vez, é determinado pela titulação de Volhard com uma solução padrão de tiocianato de potássio.

TABELA 13-3

Métodos de Precipitação Argentométricos Típicos

Substância a ser Determinada	Ponto Final	Observações
AsO_4^{3-}, Br^-, I^-, CNO^-, SCN^-	Volhard	Não requer a remoção de sais de prata
CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, CN^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, S^{2-}, NCN^{2-}	Volhard	Requer a remoção de sais de prata antes da retrotitulação do excesso de Ag^+
BH_4^-	Volhard modificado	Titulação de excesso de Ag^+ como segue $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow 8Ag(s) + H_2BO_3^- + 5H_2O$
Epóxido	Volhard	Titulação do excesso Cl^- seguido por hidro-halogenação
K^+	Volhard modificado	Precipitação de K^+ com excesso conhecido de $B(C_6H_5)_4^-$, adição de excesso de Ag^+ formando $AgB(C_6H_5)_4(s)$, retrotitulação do excesso
Br^-, Cl^-	$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$ **vermelho**	Em solução neutra
Br^-, Cl^-, I^-, SeO_3^{2-}	Indicador de adsorção	
$V(OH)_4^+$, ácidos graxos, mercaptanas	Eletroanalítico	Titulação direta com Ag^+
Zn^{2+}	Volhard modificado	Precipitação como $ZnHg(SCN)_4$, filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag^+, retrotitulação do excesso de Ag^+
F^-	Volhard modificado	Precipitação como PbClF, filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag^+, retrotitulação do excesso de Ag^+

O nitrato de prata e o tiocianato de potássio podem ser obtidos com qualidade de um padrão primário. O último, entretanto, é um pouco higroscópico, e as soluções de tiocianato são geralmente padronizadas contra o nitrato de prata. As duas soluções são estáveis indefinidamente.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para conectar-se com o *site* deste livro em *http:// www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*, localize a seção do *Chapter 13* e clique no *link Virtual Titrator*. Clique no quadro indicado para chamar o aplicativo Java *Virtual Titrator* e abrir duas janelas: o *menu Panel* e a janela principal do Titulador Virtual. Para iniciar, clique em *Acids* na barra de menu da janela principal, e selecione o ácido diprótico o-ftálico. Examine a curva de titulação resultante. Então clique em *Graphs/Alpha Plot versus PH* e observe o resultado. Clique em *Graphs/Alpha Plot versus ML de base*. Repita o processo para diversos ácidos monopróticos e polipróticos e observe os resultados.

QUESTÕES E PROBLEMAS

13-1. Escrever duas equações que – junto com o fator estequiométrico – constituam a base para os cálculos da titulometria volumétrica.

13-2. Definir.
*(a) milimol.
(b) titulação.
*(c) razão estequiométrica.
(d) erro de titulação.

13-3. Distinguir entre
*(a) o ponto de equivalência e o ponto final de uma titulação.
(b) um padrão primário e um padrão secundário.

***13-4.** Em que o método Fajans é superior ao método Volhard considerando-se a titulação de íons cloreto?

13-5. Os cálculos em análise volumétrica geralmente consistem em transformar a quantidade de titulante utilizada (em unidades químicas) em quantidades quimicamente equivalentes do analito (também em unidades químicas) por meio do uso de um fator estequiométrico. Usar as fórmulas químicas (NENHUM CÁLCULO É EXIGIDO) para expressar essa relação para o cálculo da porcentagem de

*(a) Hidrazina em combustível de foguetes por meio de titulação com iodeto padrão. Reação:

$$H_2NNH_2 + 2I_2 \rightarrow N_2(g) + 4I^- + 4H^+$$

(b) peróxido de hidrogênio em uma preparação cosmética pela titulação com permanganato padrão. Reação:

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2(g) + 8H_2O$$

*(c) boro em uma amostra de bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, pela titulação com ácido padrão. Reação:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

(d) o enxofre em uma aspersão agrícola que foi convertido em tiocianato com um excesso não medido de cianeto. Reação:

$$S(s) + CN^- \rightarrow SCN^-$$

Após a remoção do excesso de cianeto, o tiocianato foi titulado com uma solução padrão de iodato de potássio em HCl concentrado. Reação:

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2CN^- + 3ICl_2^- + H_2O$$

***13-6.** Por que a determinação do íon iodeto pelo método Volhard requer menos passos que a determinação pelo método de Volhard de:
(a) íon carbonato?
(b) íon cianeto?

13-7. Por que as cargas na superfície das partículas de precipitados mudam de sinal no ponto de equivalência em uma titulação?

***13-8.** Descrever a preparação de
(a) 500 mL de $AgNO_3$ 0,0750 mol L^{-1} a partir de um reagente sólido.
(b) 2,00 L de HCl 0,325 mol L^{-1}, a partir de uma solução 6,00 mol L^{-1} do reagente.
(c) 750 mL de uma solução de íon K^+ 0,0900 mol L^{-1}, a partir do sólido $K_4Fe(CN)_6$.
(d) 600 mL de $BaCl_2$ aquoso 2% (m/v) a partir de uma solução de $BaCl_2$ 0,500 mol L^{-1}.
(e) 2,00 L de $HClO_4$ 0,120 mol L^{-1} de um reagente comercial ($HClO_4$ 60% (m/m) gravidade específica = 1,60).
(f) 9,00 L de uma solução de Na^+ 60,0 ppm a partir de Na_2SO_4 sólido.

13-9. Descrever a preparação de
(a) 1,00 L de $KMnO_4$ 0,150 mol L^{-1} a partir do reagente sólido.
(b) 2,50 L de $HClO_4$ 0,500 mol L^{-1}, a partir de uma solução 9,00 mol L^{-1} do reagente.
(c) 400 mL de uma solução que contém 0,0500 mol L^{-1} de I^- a partir de MgI_2.
(d) 200 mL de solução aquosa de $CuSO_4$ 1,00% (m/v) a partir de uma solução de $CuSO_4$ 0,218 mol L^{-1}.
(e) 1,50 L de NaOH 0,215 mol L^{-1} a partir de reagente comercial concentrado (50% NaOH (m/m), gravidade específica = 1,525).
(f) 1,50 L de solução que contém 12,0 ppm de K^+, a partir do sólido $K_4Fe(CN)_6$.

***13-10.** Uma solução de $HClO_4$ foi padronizada pela dissolução de 0,4125 g de HgO grau padrão primário em uma solução de KBr:

$$HgO(s) + 4Br^- + H_2O \rightarrow HgBr_4^{2-} + 2OH^-$$

O OH^- liberado consumiu 46,51 mL de ácido. Calcular a molaridade do $HClO_4$.

13-11. Uma amostra com 0,4512 g de Na_2CO_3 com grau padrão primário requereu 36,44 mL de uma solução de H_2SO_4 para alcançar o ponto final na reação:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2(g)$$

Qual é a concentração molar do H_2SO_4?

***13-12.** Uma amostra com 0,4000 g de Na_2SO_4 de pureza igual a 96,4% requereu 41,25 mL de uma solução de cloreto de bário.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4(s)$$

Calcular a concentração analítica molar do $BaCl_2$ na solução.

***13-13.** Uma amostra com 0,3125 g de Na_2CO_3 padrão primário foi tratada com 40,00 mL de ácido perclórico diluído. A solução foi fervida para remover o CO_2 e, a seguir, o excesso de $HClO_4$ foi retrotitulado com 10,12 mL de NaOH diluído. Em um experimento separado, foi estabelecido que 27,43 mL do $HClO_4$ neutralizou uma alíquota de 25,00 mL de NaOH. Calcular a molaridade do $HClO_4$ e do NaOH.

13-14. A titulação de 50,00 mL de $Na_2C_2O_4$ 0,05251 mol L^{-1} requereu 36,75 mL de uma solução de permanganato de potássio.

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

Calcular a concentração molar da solução de $KMnO_4$.

***13-15.** A titulação do I_2 produzido de 0,1045 g de KIO_3 padrão primário requereu 30,72 mL de tiossulfato de sódio.

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Calcular a concentração do $Na_2S_2O_3$.

***13-16.** O ácido monocloroacético ($ClCH_2COOH$) utilizado como conservante em 100,0 mL de uma bebida carbonatada foi extraído em éter dietílico e então retornado à solução aquosa como $ClCH_3COO^-$ pela extração com NaOH 1 mol L^{-1}. Esse extrato aquoso foi acidificado e tratado com 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,04521 mol L^{-1}. A reação é

$$ClCH_2COOH + Ag^+ + H_2O \rightarrow HOCH_2COOH + H^+ + AgCl(s)$$

Após a filtração do AgCl, a titulação do filtrado e das lavagens requereu 10,43 mL de uma solução de NH_4SCN. A titulação de um branco, submetido ao mesmo processo, empregou 22,98 mL do NH_4SCN. Calcular a massa (em miligramas) de $ClCH_2COOH$ na amostra.

13-17. Uma análise para o íon borohidreto é baseada na sua reação com Ag^+

$$BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow H_2BO_3^- + 8Ag(s) + 5H_2O$$

A pureza de uma quantidade de KBH_4 a ser utilizada em uma síntese orgânica foi estabelecida diluindo-se 3,213 g do material em exatamente 500,0 mL, tratando-se uma alíquota de 100,0 mL com 50,0 mL de $AgNO_3$ 0,2221 mol L^{-1}, e o excesso de íon prata foi titulado com 3,36 mL de KSCN 0,0397 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de pureza do KBH_4 (53,941 g/mol).

***13-18.** O arsênio em 1,010 g de amostra de pesticida foi convertido a H_3AsO_4 por tratamento adequado. O ácido foi então neutralizado, e exatamente 40,00 mL de $AgNO_3$ 0,06222 mol L^{-1} foram adicionados para precipitar quantitativamente o arsênio como Ag_3AsO_4. O excesso de Ag^+ no filtrado e nas lavagens do precipitado foi titulado com 10,76 mL de KSCN 0,1000 mol L^{-1}; a reação foi

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Calcular a porcentagem de As_2O_3 na amostra.

***13-19.** A Associação de Analistas Químicos Oficiais recomenda a titulação pelo método do Volhard, para a análise do inseticida *heptacloro*, $C_{10}H_5Cl_7$. A porcentagem do *heptacloro* é dada por

$$\%\ \text{heptacloro} = \frac{(\text{mL}_{\text{Ag}} \times c_{\text{Ag}} - \text{mL}_{\text{SCN}} \times c_{\text{SCN}}) \times 37{,}33}{\text{massa de amostra}}$$

O que esse cálculo revela a respeito da estequiometria dessa titulação?

13-20. Uma fusão com carbonato foi necessária para liberar o Bi de 0,6423 g de uma amostra que contém o mineral eulitita ($2Bi_2O_3 \cdot 3SiO_2$). A massa fundida foi dissolvida em ácido diluído e a seguir o Bi^{3+} foi titulado com 27,36 mL de NaH_2PO_4 0,03369 mol L^{-1}. A reação é

$$Bi^{3+} + H_2PO_4^- \rightarrow BiPO_4(s) + 2H^+$$

Calcular a porcentagem de pureza da eulitita (1.112 g/mol) na amostra.

***13-21.** Uma solução de $Ba(OH)_2$ foi padronizada contra 0,1175 g de ácido benzóico grau padrão primário, C_6H_5COOH (122,12 g/mol). O ponto final foi observado após a adição de 40,42 mL de base.

(a) Calcular a molaridade da base.

(b) Calcular o desvio padrão da molaridade se o desvio padrão para a pesagem foi de $\pm$0,2 mg e que para a medida de volume foi de $\pm$0,03 mL.

(c) Pressupondo um erro de $-$0,3 mg na pesagem, calcular os erros sistemático absoluto e relativo na molaridade.

13-22. Uma solução de $Ba(OH)_2$ 0,1475 mol L^{-1} foi utilizada para titular o ácido acético (60,05 g/mol) em uma solução aquosa diluída. Os seguintes resultados foram obtidos.

Amostra	Volume de Amostra, mL	Volume de $Ba(OH)_2$, mL
1	50,00	43,17
2	49,50	42,68
3	25,00	21,47
4	50,00	43,33

(a) Calcular a média da porcentagem m/v do ácido acético na amostra.

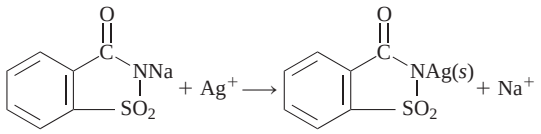
(b) Calcular o desvio padrão para os resultados.

(c) Calcular o intervalo de 90% de confiança para a média.

(d) No nível de 90% de confiança, algum resultado pode ser descartado?

(e) Suponha que a bureta usada para medir o ácido acético tenha um erro sistemático de $-$0,05 mL em todos os volumes dispensados. Calcular o erro sistemático no resultado médio.

***13-23.** Uma amostra de 20 tabletes de sacarina foi tratada com 20,00 mL de $AgNO_3$ 0,08181 mol L^{-1}. A reação é



Após a remoção do sólido, a titulação do filtrado e do lavado requereu 2,81 mL de KSCN 0,04124 mol L^{-1}. Calcular o número médio de miligramas de sacarina (205,17g/mol) em cada tablete.

13-24. (a) Uma amostra com 0,1752 g de $AgNO_3$, padrão primário, foi dissolvida em 502,3 g de água destilada. Calcular a concentração molar em massa de Ag^+ nessa solução.

(b) A solução padrão descrita na parte (a) foi usada para titular 25,171 g de amostra de uma solução de KSCN. O ponto final foi obtido após a adição de 23,765 g de solução de $AgNO_3$. Calcular a con-

centração molar em massa da solução de KSCN.

(c) As soluções descritas nas partes (a) e (b) foram utilizadas para determinar o $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ em 0,7120 g de uma amostra. Uma amostra com 20,102 g de $AgNO_3$ foi adicionada à solução da amostra, e o excesso de $AgNO_3$ foi retrotitulado com 7,543 g de solução de KSCN. Calcular a porcentagem de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ na amostra.

13-25. Uma solução foi preparada dissolvendo-se 10,12 g de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (277,85 g/mol) em água suficiente para 2,000 L. Calcular:

(a) a concentração molar analítica de $KCl \cdot MgCl_2$ nessa solução.
(b) a concentração molar de Mg^{2+}.
(c) a concentração molar de Cl^-.
(d) a porcentagem massa/volume de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.
(e) o número de milimols de Cl^- em 25,0 mL dessa solução.
(f) ppm de K^+.

***13-26.** O formaldeído em 5,00 g de uma amostra de um desinfetante de sementes foi destilado por arraste com vapor, e o destilado aquoso foi coletado em um balão volumétrico de 500,0 mL. Após a diluição, uma alíquota de 25,0 mL foi tratada com 30,0 mL de solução KCN 0,121 mol L^{-1} para converter o formaldeído em cianohidrino de potássio.

$$K^+ + CH_2O + CN^- \rightarrow KOCH_2CN$$

O excesso de KCN foi então removido pela adição de 40,0 mL de $AgNO_3$ 0,100 mol L^{-1}.

$$2CN^- + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2(CN)_2(s)$$

O excesso de Ag^+ no filtrado e nas lavagens requereu uma titulação com 16,1 mL de NH_4SCN 0,134 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de CH_2O na amostra.

***13-27.** A ação de uma solução alcalina de I_2 sobre o raticida *warfarine*, $C_{19}H_{16}O_4$ (308,34 g/mol), resulta na formação de 1 mol de iodofórmio, CHI_3 (393,73 g/mol), para cada mol do composto precursor reagido. A análise do *warfarine* pode então ser baseada na reação entre CHI_3 e Ag^+.

$$CHI_3 + 3Ag^+ + H_2O \rightarrow 3AgI(s) + 3H^+ + CO(g)$$

O CHI_3 produzido a partir de 13,96 g da amostra foi tratado com 25,00 mL de $AgNO_3$ 0,02979 mol L^{-1} e o excesso de Ag^+ foi então titulado com 2,85 mL de KSCN 0,05411 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de *warfarine* na amostra.

13-28. 5,00 mL de uma suspensão aquosa de selênio elementar foi tratado com 25,00 mL de $AgNO_3$ 0,0360 mol L^{-1} amoniacal. Reação:

$$6Ag(NH_3)_2^+ + 3Se(s) + 3H_2O \rightarrow 2Ag_2Se(s) + Ag_2SeO_3(s) + 6NH_4^+$$

Após se completar essa reação, o ácido nítrico foi adicionado para dissolver o Ag_2SO_3, mas não o Ag_2Se. O Ag^+ do Ag_2SeO_3 dissolvido e o excesso de reagente requereu 16,74 mL de KSCN 0,01370 mol L^{-1} para ser titulado segundo o método de Volhard. Quantos miligramas de Se estavam contidos em cada mililitro de amostra?

***13-29.** 1,998 g de amostra contendo Cl^- e ClO_4^- foi dissolvido em água o suficiente para preparar 250,0 mL de solução. Uma alíquota de 50,00 mL requereu 13,97 mL de $AgNO_3$ 0,08551 mol L^{-1} para titular o Cl^-. Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi tratada com $V_2(SO_4)_3$ para reduzir o ClO_4^- a Cl^-:

$$ClO_4^- + 4V_2(SO_4)_3 + 4H_2O \rightarrow Cl^- + 12SO_4^{2-} + 8VO^{2+} + 8H^+$$

A titulação da amostra reduzida requereu 40,12 mL da solução de $AgNO_3$. Calcular a porcentagem de Cl^- e ClO_4^- na amostra.

13-30. Para cada uma das seguintes titulações de precipitação, calcular as concentrações dos cátions e ânions na equivalência, assim como nos volumes de reagente correspondentes a $\pm$20,00 mL, $\pm$10,00 mL e $\pm$1,00 mL da equivalência. Construa uma curva de titulação a partir dos dados, representando em forma de gráfico a função p dos cátions *versus* o volume do reagente.

(a) 25,00 mL de $AgNO_3$ 0,05000 mol L^{-1} com NH_4SCN 0,02500 mol L^{-1}.
(b) 20,00 mL de $AgNO_3$ 0,06000 mol L^{-1} com KI 0,03000 mol L^{-1}.
(c) 30,00 mL de $AgNO_3$ 0,07500 mol L^{-1} com NaCl 0,07500 mol L^{-1}.
(d) 35,00 mL de Na_2SO_4 0,4000 mol L^{-1} com $Pb(NO_3)_2$ 0,2000 mol L^{-1}.
(e) 40,00 mL de $BaCl_2$ 0,02500 mol L^{-1} com Na_2SO_4 0,05000 mol L^{-1}.

(f) 50,00 mL de NaI 0,2000 mol L^{-1} com $TlNO_3$ 0,4000 mol L^{-1} (K_{ps} para TlI = $6,5 \times 10^{-8}$).

13-31. Calcular a concentração de íons prata após a adição de 5,00*; 15,00; 25,00; 30,00; 35,00; 39,00; 40,00*; 41,00; 45,00*; e 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,05000 mol L^{-1} a 50,0 mL de KBr 0,0400 mol L^{-1}. Construir a curva de titulação a partir desses dados por meio de um gráfico de pAg em função do volume do titulante.

13-32. **Problema Desafiador**. A titulação pelo método de Volhard para o Ag^+ está sendo avaliada para ser empregada na determinação de prata em um banho fixador fotográfico de tios-sulfato. Uma análise independente da solução do banho por espectrometria de absorção atômica forneceu a concentração de prata para comparação. Na titulação de Volhard, um observador típico pode detectar apenas 1×10^{-5} mol L^{-1} de $Fe(SCN)^{2+}$. A constante de formação para o $Fe(SCN)^{2-}$ é $1,05 \times 10^3$. Se um volume de 50,00 mL da solução do banho for retirado e titulado com SCN^- 0,025 mol L^{-1}, qual é o erro de titulação resultante se a concentração de prata conhecida fosse:

*(a) 0,250%.
(b) 0,100%.
*(c) 0,050%.

CAPÍTULO 14

Princípios das Titulações de Neutralização

As titulações de neutralização são largamente empregadas para determinar as quantidades de ácidos e bases. Além disso, podem ser utilizadas para monitorar o progresso das reações que produzem ou consomem íons hidrogênio. Em química clínica, por exemplo, a pancreatite pode ser diagnosticada pela medida da atividade da lipase sérica. As lipases hidrolisam as cadeias longas dos triglicerídeos. A reação libera dois mols de ácido graxo e um mol de β-monoglicerídeo para cada mol de triglicerídeo presente de acordo com:

$$\text{triglicerídeo} \xrightarrow{\text{lipase}} \text{monoglicerídeo} + 2\ \text{ácido graxo}$$

Deixa-se a reação ocorrer por certo tempo, e então o ácido graxo liberado é titulado com o NaOH empregando-se fenolftaleína como indicador ou um pHmetro. A quantidade de ácido graxo produzido em um tempo fixo está relacionada com a atividade da lipase (ver Capítulo 29). Todo o processo pode ser automatizado utilizando-se um titulador automático.

Os equilíbrios ácidos/bases são onipresentes na química e na ciência em geral. Por exemplo, você notará que o material deste capítulo e do Capítulo 15 é de relevância direta para reações ácido/base que são tão importantes em bioquímica e em outras ciências biológicas.

As soluções padrões de ácidos e bases fortes são utilizadas extensivamente na determinação de analitos por si mesmo ácidos ou bases ou que podem ser convertidos nessas espécies por tratamento químico. Este capítulo introduz a titulação de neutralização, trata dos princípios da titulação e discute os indicadores comuns que são utilizados. Além disso, as curvas de titulação, que são os gráficos de pH *versus* volume de titulante, são exploradas e vários exemplos de cálculos de pH são apresentados. As curvas de titulação para os ácidos e bases fracos e fortes são descritas.

14A SOLUÇÕES E INDICADORES PARA TITULAÇÕES ÁCIDO/BASE

Como todas as outras, as titulações de neutralização dependem da reação química entre o analito e um reagente padrão. O ponto de equivalência química é localizado por um indicador químico ou um método instrumental. A discussão aqui enfoca os tipos de soluções padrão e os indicadores químicos que são empregados nas titulações de neutralização.

14A-1 Soluções Padrão

As soluções padrão utilizadas nas titulações de neutralização são ácidos ou bases fortes porque essas substâncias reagem de forma mais completa com o analito do que as suas correlatas mais fracas, portanto,

fornecem pontos finais mais nítidos. As soluções padrão de ácidos são preparadas por diluição de ácido clorídrico, perclórico ou sulfúrico concentrados. O ácido nítrico é raramente utilizado em virtude de suas propriedades oxidantes que o potencializam a promover reações laterais indesejáveis. *O ácido perclórico e o ácido sulfúrico concentrados a quente são potentes agentes oxidantes e muito perigosos.* Felizmente, as soluções diluídas e frias desses reagentes são relativamente seguras e podem ser utilizadas no laboratório analítico sem qualquer precaução especial, a não ser apenas a proteção dos olhos.

◀ Os reagentes padrão utilizados nas titulações ácido/base são sempre ácidos ou bases fortes, mais comumente HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, NaOH e KOH. Os ácidos e bases fracos nunca são empregados como reagentes padrão porque reagem de forma incompleta com os analitos.

As soluções padrão de bases são geralmente preparadas a partir dos hidróxidos sólidos de sódio, de potássio e, ocasionalmente, de bário. Novamente, a proteção dos olhos deve sempre ser usada quando da manipulação de soluções diluídas desses reagentes.

14A-2 Indicadores Ácido/Base

Muitas substâncias, que ocorrem naturalmente ou são sintéticas, exibem cores que dependem do pH da solução na qual estão dissolvidas. Algumas dessas substâncias, que têm sido utilizadas por séculos para indicar a acidez ou alcalinidade da água, ainda são empregadas em titulações ácido/base.

◀ Para uma lista de indicadores ácido/base mais comuns e suas cores, ver o encarte colorido ao final deste livro. Ver também, nesse encarte, as fotografias que mostram as cores e as faixas de transição de 12 indicadores comuns.

Um indicador ácido/base é um ácido ou base orgânicos fracos cuja forma não dissociada difere da cor de sua base ou ácido conjugados. Por exemplo, o comportamento de um indicador do tipo ácido, HIn, é descrito pelo equilíbrio

$$\underset{\text{cor ácida}}{\text{HIn}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underset{\text{cor básica}}{\text{In}^-} + \text{H}_3\text{O}^+$$

Nesse caso, as alterações estruturais internas acompanham a dissociação e causam a mudança de cor (Figura 14-1). O equilíbrio para um indicador do tipo básico, In, é

$$\underset{\text{cor básica}}{\text{In}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underset{\text{cor ácida}}{\text{InH}^+} + \text{OH}^-$$

No parágrafo seguinte, enfocamos o comportamento dos indicadores do tipo ácido. Os princípios, entretanto, podem ser facilmente estendidos também para os indicadores do tipo básico.

A expressão da constante de equilíbrio para a dissociação de um indicador do tipo ácido tem a forma

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \tag{14-1}$$

Rearranjando-a chega-se a

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \tag{14-2}$$

Vemos, então, que a concentração do íon hidrônio determina a razão entre a forma ácida e a forma conjugada básica do indicador, que, por sua vez, controla a cor da solução.

O olho humano não é muito sensível à diferença de cores em uma solução contendo um mistura de HIn e In^-, particularmente quando a razão $[HIn]/[In^-]$ for maior que 10 e menor que 0,1. Conseqüentemente, a alteração de cor detectada por um observador geralmente ocorre dentro de uma faixa-limite de razões de concentração de 10 a 0,1. Em razões maiores ou menores, a cor mostra-se essencialmente constante ao nosso olho e é independente da razão. Como resultado, podemos escrever que um indicador típico, HIn, exibe sua cor ácida pura quando

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq \frac{10}{1}$$

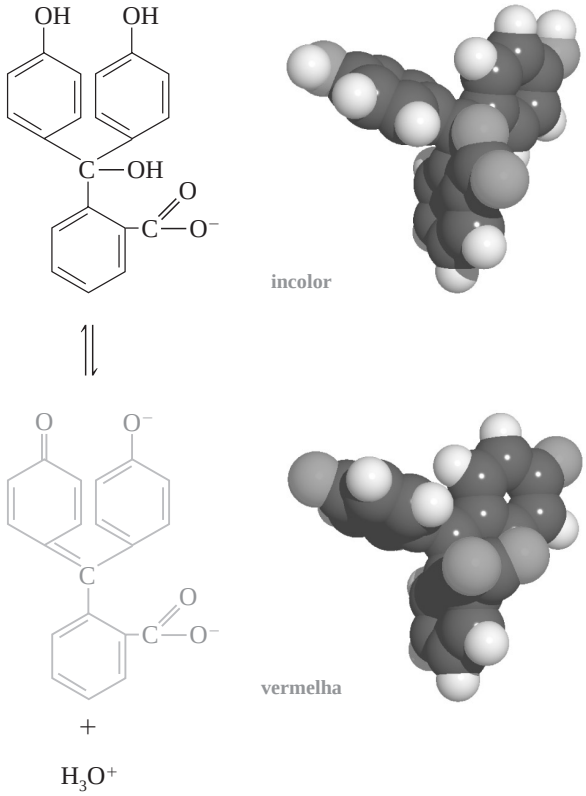


Figura 14-1 Alteração das cores e modelo molecular da fenolftaleína.

e sua cor básica quando

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq \frac{1}{10}$$

A cor parece ser intermediária para razões entre esses dois valores. As razões, é claro, variam consideravelmente de indicador para indicador. Além disso, as pessoas diferenciam-se significativamente em suas habilidades em distinguir as cores; de fato, uma pessoa daltônica pode ser incapaz de distinguir qualquer tipo de alteração de cor.

Se as duas razões de concentração forem substituídas na Equação 14-2, a faixa de concentração de íon hidrônio necessária para alterar a cor do indicador pode ser avaliada. Assim, para se observar a cor ácida,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10K_\text{a}$$

e do mesmo modo, para a observação da cor básica,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0{,}1K_\text{a}$$

Para se obter a faixa de pH do indicador, tomamos o logaritmo negativo das duas expressões:

► A faixa de transição de pH da maioria dos indicadores tipo ácido é de aproximadamente $pK_a \pm 1$.

$$\text{pH(cor ácida)} = -\log(10K_\text{a}) = pK_\text{a} + 1$$

$$\text{pH(cor básica)} = -\log(0{,}1K_\text{a}) = pK_\text{a} - 1$$

$$\text{faixa de pH do indicador} = pK_\text{a} \pm 1 \qquad (14\text{-}3)$$

Essa expressão mostra que um indicador com uma constante de dissociação ácida de 1×10^{-5} ($pK_a = 5$), tipicamente, revela uma alteração de cor quando o pH da solução na qual estiver dissolvido mudar de 4 para 6 (Figura 14-2). Com um pouco de álgebra, podemos derivar uma relação semelhante para um indicador tipo básico.

Erros de Titulação com Indicadores Ácido/Base

Podemos encontrar dois tipos de erros em titulações ácido/base. O primeiro é o erro determinado que ocorre quando o pH no qual o indicador muda de cor difere do pH do ponto de equivalência. Esse tipo de erro pode geralmente ser minimizado pela escolha cuidadosa do indicador ou fazendo uma correção com um branco.

O segundo tipo corresponde a um erro indeterminado, que é originado da habilidade limitada da nossa visão em distinguir reprodutivelmente a cor intermediária do indicador. A grandeza desse erro depende da variação do pH por mililitro de reagente no ponto de equivalência, da concentração do indicador e da sensibilidade da visão do analista para as duas cores do indicador. Na média, a incerteza visual para um indicador ácido/base situa-se na faixa de $\pm 0{,}5$ a ± 1 unidade de pH. Essa incerteza pode freqüentemente ser reduzida para o mínimo de $\pm 0{,}1$ unidade de pH pela comparação da cor da solução que está sendo titulada com a de uma padrão de referência contendo quantidades similares de indicador em pH apropriado. Essas incertezas são, é claro, aproximações que variam consideravelmente de indicador para indicador, como também de pessoa para pessoa.

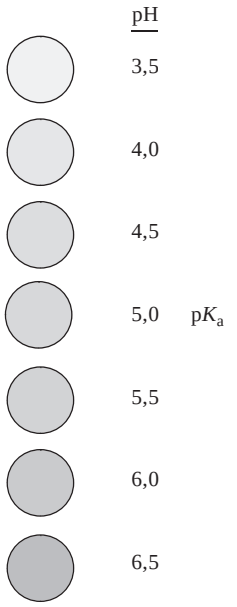


Figura 14-2 Cores de um indicador em função do pH (pK_a = 5,0).

Variáveis que Influenciam o Comportamento dos Indicadores

O intervalo de pH sobre o qual um dado indicador exibe a variação de cor é influenciado pela temperatura, pela força iônica e pela presença de solventes orgânicos e partículas coloidais. Alguns desses efeitos, particularmente os dois últimos, podem causar o deslocamento da faixa de transição em uma ou mais unidades de pH.[1]

Os Indicadores Ácido/Base Comuns

A lista de indicadores ácido/base é grande e inclui um número significativo de compostos orgânicos. Estão disponíveis indicadores para quase todas as faixas de pH. Na Tabela 14-1 são listados alguns indicadores comuns e suas propriedades. Observe que a faixa de transição varia de 1,1 a 2,2 com uma média de 1,6 unidades. Esses indicadores e muitos outros são mostrados juntamente com suas faixas de transição na figura colorida, no encarte ao final deste livro.

TABELA 14-1

Alguns Indicadores Ácido/Base Importantes

Nome Comum	Faixa de Transição de pH	pK_a*	Mudança de Cor†	Tipo de Indicador‡
Azul de timol	1,2–2,8	1,65§	V–A	1
	8,0–9,6	8,96§	A–Az	
Amarelo de metila	2,9–4,0		V–A	2
Alaranjado de metila	3,1–4,4	3,46§	V–L	2
Verde de bromocresol	3,8–5,4	4,66§	A–Az	1
Vermelho de metila	4,2–6,3	5,00§	V–A	2
Púrpura de bromocresol	5,2–6,8	6,12§	A–P	1
Azul de bromotimol	6,2–7,6	7,10§	A–Az	1
Vermelho fenol	6,8–8,4	7,81§	A–V	1
Púrpura de cresol	7,6–9,2		A–P	1
Fenolftaleína	8,3–10,0		I–V	1
Timolftaleína	9,3–10,5		I–Az	1
Amarelo de alizarina GG	10–12		I–A	2

*Em força iônica de 0,1.
†Az = azul; I = incolor; L = laranja; P = púrpura; V = vermelho; A = amarelo.
‡(1) Tipo ácido: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) Tipo básico: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$.
§Para a reação $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$.

[1] Para uma discussão desses efeitos, ver H. A. Latinen e W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2. ed., p. 48-51. Nova York: McGraw-Hill, 1975.

14B TITULAÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FORTES

Os íons hidrônio em uma solução aquosa de um ácido forte originam-se a partir de duas fontes: (1) a reação do ácido com a água e (2) a dissociação da própria água. Entretanto, em todas as soluções, exceto nas mais diluídas, a contribuição do ácido forte excede de longe a do solvente. Assim, para uma solução de HCl com uma concentração maior que 10^{-6} mol L^{-1}, podemos escrever

► Nas soluções de ácidos fortes que são mais concentradas do que aproximadamente 1×10^{-6} mol L^{-1}, podemos presumir que a concentração de equilíbrio de H_3O^+ seja igual à concentração analítica do ácido. O mesmo é verdadeiro para $[OH^-]$ em soluções de bases fortes.

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [OH^-] \approx c_{HCl}$$

em que $[OH^-]$ representa a contribuição dos íons hidrônio da dissociação da água. Uma relação análoga é aplicada para a solução de uma base forte, como o hidróxido de sódio. Isto é,

$$[OH^-] = c_{NaOH} + [H_3O^+] \approx c_{NaOH}$$

14B-1 Titulação de um Ácido Forte com uma Base Forte

Estamos interessados aqui, e nos próximos capítulos, no cálculo *hipotético* de curvas de titulação do pH *versus* volume de titulante. Iremos mostrar a diferença entre as curvas construídas por meio do cálculo dos valores de pH e as curvas de titulação *experimentais* obtidas no laboratório. Três tipos de cálculos devem ser feitos para se construir a curva hipotética para a titulação de um ácido forte com uma base forte. Cada um deles corresponde a um estágio distinto da titulação: (1) pré-equivalência; (2) na equivalência e (3) pós-equivalência. No estágio da pré-equivalência, computamos a concentração do ácido de sua concentração inicial e a quantidade da base adicionada. No ponto de equivalência, os íons hidrônio e hidróxido estão presentes em concentração igual, e a concentração de íons hidrônio é derivada diretamente da constante do produto iônico da água. No estágio da pós-equivalência, a concentração analítica do excesso de base é calculada, e supõe-se que a concentração do íon hidróxido seja igual ou um múltiplo de sua concentração analítica. Nossa abordagem é semelhante ao método que utilizamos para a titulação de cloreto de prata no Exemplo 13-10.

► Antes do ponto de equivalência, calculamos o pH da concentração molar do ácido que não reagiu.

► Após o ponto de equivalência, primeiro calculamos pOH e então o pH. Lembre-se de que $pH = pK_w - pOH = 14{,}00 - pOH$.

Um modo conveniente de converter as concentrações de hidróxido a valores de pH consiste em tomar o logaritmo negativo de ambos os lados da expressão da constante do produto iônico da água. Assim,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log[H_3O^+][OH^-] = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

$$-\log 10^{-14} = pH + pOH = 14{,}00$$

EXEMPLO 14-1

Gerar a curva de titulação hipotética para a titulação de 50,00 mL de HCl 0,0500 mol L^{-1} com o NaOH 0,1000 mol L^{-1}.

Ponto Inicial

Antes de adicionarmos qualquer quantidade de base, a solução contém 0,0500 mol L^{-1} de H_3O^+ e

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}0500 = 1{,}30$$

Após a Adição de 10,00 mL de Reagente

A concentração do íon hidrônio diminuiu como resultado da reação com a base e da diluição. Assim a concentração analítica do HCl é

$$c_{HCl} = \frac{\text{número de mmol de HCl restante após a adição de NaOH}}{\text{volume total da solução}}$$

$$= \frac{\text{número de mmol original de HCl} - \text{número de mmols de NaOH adicionado}}{\text{volume total da solução}}$$

$$= \frac{(50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}0500\ \text{mol L}^{-1}) - (10{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{mol L}^{-1})}{50{,}00\ \text{mL} + 10{,}00\ \text{mL}}$$

$$= \frac{(2{,}500\ \text{mmol} - 1{,}000\ \text{mmol})}{60{,}00\ \text{mL}} = 2{,}500 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 2{,}500 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{e pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(2{,}500 \times 10^{-2}) = 1{,}60$$

TABELA 14-2

Variações no pH durante a Titulação de Ácido Forte com uma Base Forte

	pH	
Volume de NaOH, mL	50,00 mL de HCl 0,0500 mol L^{-1} com o NaOH 0,100 mol L^{-1}	50,00 mL de HCl 0,000500 mol L^{-1} com o NaOH 0,00100 mol L^{-1}
0,00	1,30	3,30
10,00	1,60	3,60
20,00	2,15	4,15
24,00	2,87	4,87
24,90	3,87	5,87
25,00	7,00	7,00
25,10	10,12	8,12
26,00	11,12	9,12
30,00	11,80	9,80

Calculamos pontos adicionais que definem a curva na região antes do ponto de equivalência do mesmo modo. Os resultados desses cálculos são apresentados na segunda coluna da Tabela 14-2.

Após a Adição de 25,00 mL do Reagente: O Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, nem o HCl nem o NaOH estão em excesso e, assim, a concentração dos íons hidrônio e hidróxido devem ser iguais. Substituindo-se essa igualdade na constante do produto iônico da água, temos

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1{,}00 \times 10^{-14}} = 1{,}00 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1{,}00 \times 10^{-7}) = 7{,}00$$

◄ No ponto de equivalência, a solução é neutra, e o pH = 7,00.

Após a adição de 25,10 mL de Reagente

A solução agora contém um excesso de NaOH, e podemos escrever

$$c_{NaOH} = \frac{\text{número de mmol de NaOH adicionado} - \text{número original de mmol HCl}}{\text{volume total da solução}}$$

$$= \frac{25{,}10 \times 0{,}100 - 50{,}00 \times 0{,}0500}{75{,}10} = 1{,}33 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

(continua)

e a concentração de equilíbrio do íon hidróxido é

$$[OH^-] = c_{NaOH} = 1{,}33 \times 10^{-4}\,\text{mol L}^{-1}$$
$$\text{pOH} = -\log(1{,}33 \times 10^{-4}) = 3{,}88$$

e

$$\text{pH} = 14{,}00 - 3{,}88 = 10{,}12$$

Calculamos os dados adicionais que definem a curva após o ponto de equivalência do mesmo modo. Os resultados destes cálculos são mostrados na Tabela 14-2.

DESTAQUE 14-1

Uso da Equação de Balanço de Cargas para Construir as Curvas de Titulação

No Exemplo 14-1, geramos uma curva de titulação ácido/base a partir da estequiometria da reação. Podemos mostrar que todos os pontos da curva também podem ser calculados partindo-se da equação de balanço de cargas.

Para o sistema tratado no Exemplo 14-1, a equação de balanço de cargas é dada por

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

em que as concentrações dos íons sódio e cloreto são determinadas por

$$[Na^+] = \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$
$$[Cl^-] = \frac{V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

Podemos reescrever a primeira equação na forma

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] - [Na^+]$$

Para os volumes de NaOH antes do ponto de equivalência, $[OH^-] \ll [Cl^-]$, assim

$$[H_3O^+] \approx [Cl^-] - [Na^+]$$

e

$$[H_3O^+] = \frac{V_{HCl}c_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} - \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} = \frac{V_{HCl}c_{HCl} - V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

No ponto de equivalência, $[Na^+] = [Cl^-]$ e

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$
$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$$

Após o ponto de equivalência $[H_3O^+] \ll [Na^+]$ e a equação original é rearranjada para

$$[OH^-] \approx [Na^+] - [Cl^-]$$
$$= \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}} - \frac{V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}} = \frac{V_{NaOH}c_{NaOH} - V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

O Efeito da Concentração

Os efeitos das concentrações do reagente e do analito nas curvas de titulação de neutralização para os ácidos fortes são mostrados por dois conjuntos de dados na Tabela 14-2 e pelos gráficos na Figura 14-3. Observe que com o titulante NaOH 0,1 mol L^{-1}, a variação do pH na região do ponto de equivalência é grande. Com o NaOH 0,001 mol L^{-1}, a variação é significativamente menor, mas ainda pronunciada.

Escolha do Indicador

A Figura 14-3 mostra que a escolha de um indicador não é crítica quando a concentração do reagente é de aproximadamente 0,1 mol L^{-1}. Nesse caso, as diferenças de volumes na titulação com os três indicadores expostos são da mesma grandeza das incertezas associadas com a leitura da bureta; portanto, são negligenciáveis. Note, entretanto, que o verde de bromocresol é inadequado para a titulação envolvendo o reagente 0,001 mol L^{-1} porque a variação de cor ocorre dentro de uma faixa de 5 mL, bem antes do ponto de equivalência. O uso da fenolftaleína está sujeito a objeções similares. Dos três indicadores, então, somente o azul de bromotimol fornece um ponto final satisfatório com um erro sistemático mínimo em titulações de soluções mais diluídas.

14B-2 Titulação de uma Base Forte com um Ácido Forte

As curvas de titulação de bases fortes são derivadas de modo análogo àquele usado para os ácidos fortes. Antes do ponto de equivalência, a solução é fortemente alcalina, a concentração de íons hidróxido está numericamente relacionada com a molaridade analítica da base. A solução é neutra no ponto de equivalência e torna-se ácida na região após o ponto de equivalência; então a concentração do íon hidrônio é igual à concentração analítica do excesso de ácido forte.

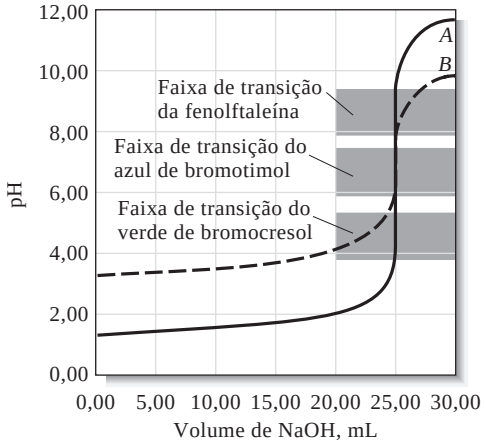


Figura 14-3 Curvas de titulação de HCl com NaOH. Curva *A*: 50,00 mL de HCl 0,0500 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}. Curva *B*: 50,00 mL de HCl 0,000500 mol L^{-1} com NaOH 0,001000 mol L^{-1}.

EXEMPLO 14-2

Calcular o pH durante a titulação de 50,00 mL de NaOH 0,0500 mol L^{-1} com HCl 0,1000 mol L^{-1}, após a adição dos seguintes volumes de reagente: (a) 24,50 mL; (b) 25,00 mL; (c) 25,50 mL.

(a) Com a adição de 24,50 mL, $[H_3O^+]$ é muito pequena e não pode ser calculada com base em considerações estequiométricas, mas pode ser obtida a partir da $[OH^-]$

(continua)

$$[OH^-] = c_{NaOH} = \frac{\text{número de mmol original de NaOH} - \text{número de mmol HCl adicionado}}{\text{volume total da solução}}$$

$$= \frac{50{,}00 \times 0{,}0500 - 24{,}50 \times 0{,}100}{50{,}00 + 24{,}50} = 6{,}71 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = K_w/(6{,}71 \times 10^{-4}) = 1{,}00 \times 10^{-14}/(6{,}71 \times 10^{-4})$$

$$= 1{,}49 \times 10^{-11}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1{,}49 \times 10^{-11}) = 10{,}83$$

(b) Este é o ponto de equivalência, no qual $[H_3O^+] = [OH^-]$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1{,}00 \times 10^{-14}} = 1{,}00 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1{,}00 \times 10^{-7}) = 7{,}00$$

(c) Com a adição de 25,50 mL,

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{(25{,}50 \times 0{,}100 - 50{,}00 \times 0{,}0500}{75{,}50}$$

$$= 6{,}62 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(6{,}62 \times 10^{-4}) = 3{,}18$$

As curvas de titulação de NaOH 0,0500 mol L^{-1} e 0,00500 mol L^{-1} com HCl 0,1000 mol L^{-1} e 0,0100 mol L^{-1} são mostradas na Figura 14-4. A seleção do indicador é baseada nas mesmas considerações descritas para a titulação de um ácido forte com uma base forte.

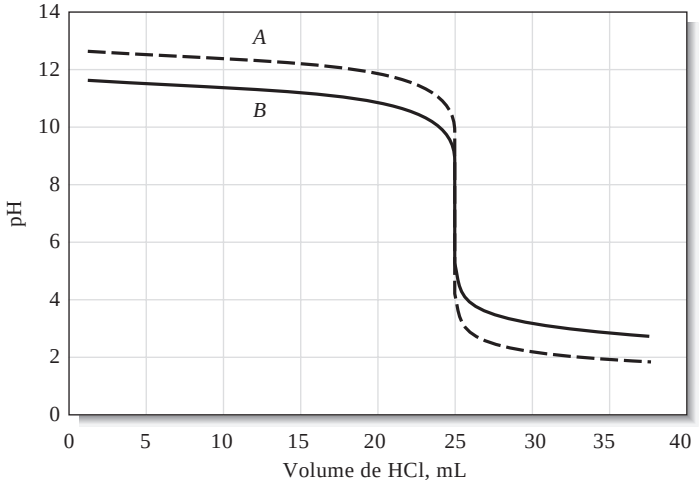


Figura 14-4 Curvas de titulação para NaOH com HCl. Curva *A*: 50,00 mL de NaOH 0,0500 mol L^{-1} com HCl 0,1000 mol L^{-1}. Curva *B*: 50,00 mL de NaOH 0,00500 mol L^{-1} com HCl 0,0100 mol L^{-1}.

DESTAQUE 14-2

Quantos Algarismos Significativos Devem Ser Mantidos nos Cálculos das Curvas de Titulação?

As concentrações calculadas na região do ponto de equivalência das curvas são geralmente de baixa precisão porque são baseadas em pequenas diferenças entre números grandes. Por exemplo, no cálculo de c_{NaOH} após a introdução de 25,10 mL de NaOH no Exemplo 14-1, o numerador (2,510 − 2,500 = 0,010) é conhecido apenas com dois algarismos significativos. Para minimizar o erro de arredondamento, entretanto, três dígitos foram considerados em c_{NaOH} ($1{,}33 \times 10^{-4}$), e o arredondamento foi adiado até que o pH e o pOH fossem calculados.

No arredondamento os valores calculados para a função p, você deve lembrar-se (ver Seção 6D-2) que é *a mantissa de um logaritmo* (isto é, o número à direita do ponto decimal) *que deve ser arredondado de forma que incluia apenas os algarismos significativos* porque a característica (o número à esquerda do ponto decimal) serve meramente para localizar o ponto decimal. Felizmente, as grandes variações características da função p da maioria dos pontos de equivalência não são ocultadas pela precisão limitada dos dados calculados. Geralmente, em dados calculados para curvas de titulação, arredondamos as funções p até duas casas à direita do ponto decimal, independentemente do fato de o arredondamento ser ou não necessário.

14C CURVAS DE TITULAÇÃO PARA ÁCIDOS FRACOS

Quatro tipos marcadamente diferentes de cálculos são necessários para derivar uma curva de titulação de um ácido fraco (ou uma base fraca):

1. No início, a solução contém somente um ácido fraco ou uma base fraca, e o pH é calculado a partir da concentração do soluto e sua constante de dissociação.
2. Após a adição de vários incrementos de titulante (em quantidades próximas, mas não iguais, a uma quantidade equivalente), a solução consiste em uma série de tampões. O pH de cada tampão pode ser calculado da concentração analítica da base ou do ácido conjugados e a concentração residual do ácido ou da base fracos.
3. No ponto de equivalência, a solução possui apenas o conjugado do ácido ou da base fracos que estão sendo tituladas (isto é, um sal), e o pH é calculado a partir da concentração desse produto.
4. Após o ponto de equivalência, o excesso de titulante ácido ou básico fortes reprime o caráter ácido ou alcalino do produto da reação em tal extensão que o pH é controlado em grande parte pela concentração do excesso do titulante.

◄ As curvas de titulação para os ácidos fracos e fortes tornam-se idênticas logo após o ponto de equivalência. O mesmo ocorre com as bases fortes e fracas.

EXEMPLO 14-3

Gerar uma curva para a titulação de 50,00 mL de ácido acético 0,1000 mol L^{-1} com hidróxido de sódio 0,1000 mol L^{-1}.

pH Inicial

Primeiro, devemos calcular o pH de uma solução 0,1000 mol L^{-1} de HAc usando a Equação 9-22.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HAc}} = \sqrt{1{,}75 \times 10^{-5} \times 0{,}100} = 1{,}32 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log (1{,}32 \times 10^{-3}) = 2{,}88$$

(continua)

pH Após a Adição de 5,00 mL de Reagente

Foi produzida, agora, uma solução tampão que consiste em NaAc e HAc. As concentrações analíticas dos dois constituintes são

$$c_{\text{HAc}} = \frac{50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}100\ \text{mol L}^{-1} - 5{,}00\ \text{mL} \times 0{,}100\ \text{mol L}^{-1}}{55{,}00\ \text{mL}} = \frac{4{,}500}{60{,}00}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaAc}} = \frac{5{,}00\ \text{mL} \times 0{,}100\ \text{mol L}^{-1}}{55{,}00\ \text{mL}} = \frac{0{,}500}{60{,}00}\ \text{mol L}^{-1}$$

Agora para o volume de 5,00 mL, substituímos a concentração de HAc e Ac^- na expressão da constante de dissociação para o ácido acético e obtemos

$$K_a = \frac{[H_3O^+](0{,}500/\cancel{60{,}00})}{4{,}500/\cancel{60{,}00}} = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 1{,}58 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3{,}80$$

Observe que o volume total da solução está presente no numerador e no denominador e assim é cancelado na expressão para o $[H_3O^+]$. Os cálculos similares a esse fornecem os pontos da curva ao longo da região tamponada. Os resultados desses cálculos são mostrados na coluna 2 da Tabela 14-3.

TABELA 14-3

Variações no pH Durante a Titulação de um Ácido Fraco com uma Base Forte

	pH	
Volume de NaOH, mL	50,00 mL de HAc 0,1000 mol L^{-1} NaOH 0,1000 mol L^{-1}	50,00 mL de HAc 0,001000 mol L^{-1} com NaOH 0,001000 mol L^{-1}
0,00	2,88	3,91
10,00	4,16	4,30
25,00	4,76	4,80
40,00	5,36	5,38
49,00	6,45	6,46
49,90	7,46	7,47
50,00	8,73	7,73
50,10	10,00	8,09
51,00	11,00	9,00
60,00	11,96	9,96
70,00	12,22	10,25

pH Após a Adição de 25,00 mL de Reagente

Como no cálculo anterior, as concentrações analíticas dos dois constituintes são

$$c_{\text{HAc}} = \frac{50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}100\ \text{mol L}^{-1} - 25{,}00\ \text{mL} \times 0{,}100\ \text{mol L}^{-1}}{60{,}00\ \text{mL}} = \frac{2{,}500}{60{,}00}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaAc}} = \frac{25{,}00\ \text{mL} \times 0{,}100\ \text{mol L}^{-1}}{60{,}00\ \text{mL}} = \frac{2{,}500}{60{,}00}\ \text{mol L}^{-1}$$

Agora para um volume de 25,00 mL, substituímos as concentrações de HAc e Ac^- na expressão da constante de dissociação do ácido acético e obtemos

$$K_a = \frac{[H_3O^+](2{,}500/60{,}00)}{2{,}500/60{,}00} = [H_3O^+] = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

$$pH = pK_a = 4{,}76$$

Nesse ponto da titulação, as concentrações do ácido e da base conjugados bem como o volume total da solução são cancelados na expressão para $[H_3O^+]$.

pH no Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, todo o ácido acético foi convertido em acetato de sódio. Portanto, a solução é similar àquela formada pela dissolução do sal em água e o cálculo de pH é idêntico ao mostrado no Exemplo 9-10 (página 236) para uma base fraca. No presente exemplo, a concentração de NaAc é 0,0500 mol L^{-1}. Assim,

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$$

$$[OH^-] = [HAc]$$

$$[Ac^-] = 0{,}0500 - [OH^-] \approx 0{,}0500 \text{ mol } L^{-1}$$

Substituindo-se na expressão da constante de dissociação da base para Ac^-, temos

$$\frac{[OH^-]^2}{0{,}0500} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{1{,}75 \times 10^{-5}} = 5{,}71 \times 10^{-10}$$

$$[OH^-] = \sqrt{0{,}0500 \times 5{,}71 \times 10^{-10}} = 5{,}34 \times 10^{-6} \text{ mol } L^{-1}$$

$$pH = 14{,}00 - (-\log 5{,}34 \times 10^{-6}) = 8{,}73$$

pH Após a Adição de 50,01 mL de Base

◄ Note que o pH no ponto de equivalência dessa titulação é maior que 7. A solução é alcalina.

Após a adição de 50,01 mL de NaOH, o excesso de base e o íon acetato são fontes de íons hidróxido. Entretanto, a contribuição do íon acetato é pequena, porque o excesso de base forte reprime a reação do acetato com a água. Esse fato torna-se evidente quando consideramos que a concentração do íon hidróxido é apenas $5{,}35 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} no ponto de equivalência; assim que um leve excesso da base forte seja adicionado, a contribuição da reação do acetato é ainda menor. Temos então

$$[OH^-] \approx c_{NaOH} = \frac{50{,}01 \text{ mL} \times 0{,}1000 \text{ mol } L^{-1} - 50{,}00 \text{ mL} \times 0{,}1000 \text{ mol } L^{-1}}{100{,}01 \text{ mL}}$$

$$= 1{,}00 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

$$pH = 14{,}00 - [-\log (1{,}00 \times 10^{-5})] = 9{,}00$$

Note que a curva de titulação de um ácido fraco por uma base forte é idêntica àquela para um ácido forte com uma base forte na região logo após o ponto de equivalência.

A Tabela 14-3 e a Figura 14-5 comparam os valores de pH calculados nesse exemplo com uma titulação de uma solução mais diluída. O efeito da concentração é discutido na Seção 14C-1.

Observe, do Exemplo 14-3, que as concentrações analíticas do ácido e da base conjugados são idênticas quando um ácido é neutralizado à metade (após a adição de exatamente 25,00 mL da base, nesse caso). Assim, esses termos são cancelados na expressão da constante de equilíbrio, e o íon hidrônio é numericamente igual à constante de

◄ No ponto de meia titulação na titulação de um ácido fraco, $[H_3O^+] = K_a$ ou $pH = pK_a$.

dissociação. Da mesma forma, na titulação de uma base fraca, a concentração do íon hidróxido é numericamente igual à constante de dissociação da base no ponto médio da curva de titulação. Além disso, as capacidades tampão de cada uma das soluções estão no máximo nesse ponto. Esses pontos são freqüentemente chamados **pontos de meia-titulação**.

► No ponto de meia-titulação na titulação da base fraca, $[OH^-] = K_b$ ou $pOH = pK_b$.

DESTAQUE 14-3

Determinando a Constante de Dissociação para Ácidos e Bases Fracos

As constantes de dissociação de ácidos e bases fracos são freqüentemente determinadas pelo monitoramento do pH de uma solução enquanto o ácido ou a base está sendo titulado. Um pHmetro com um eletrodo de vidro para a medida de pH (ver Seção 21D-3) é utilizado. Para um ácido, o pH medido quando este é neutralizado exatamente à metade é numericamente igual ao pK_a. Para uma base fraca, o pH na metade da titulação precisa ser convertido a pOH, que é então igual ao pK_b.

14C-1 O Efeito da Concentração

► DESAFIO: Mostre que os valores de pH dados na terceira coluna da Tabela 14-3 estão corretos.

A segunda e terceira colunas da Tabela 14-3 contêm dados de pH para a titulação de ácido acético 0,1000 mol L^{-1} e 0,001000 mol L^{-1} com uma solução de hidróxido de sódio com as mesmas duas concentrações. Nos cálculos dos valores para as soluções ácidas mais diluídas, nenhuma das aproximações mostradas no Exemplo 14-3 é válida, sendo necessária a resolução de uma equação quadrática até se ultrapassar o ponto de equivalência. Na região posterior ao ponto de equivalência, predomina o excesso de OH^- e um cálculo simples é suficiente.

A Figura 14-5 é uma representação do gráfico dos dados contidos na Tabela 14-3. Note que os valores de pH iniciais são maiores e o pH do ponto de equivalência é menor para as soluções mais diluídas (curva *B*). Para os volumes intermediários de titulante, entretanto, os valores de pH diferem apenas ligeiramente em virtude da ação tamponante do sistema ácido acético/acetato de sódio que está presente nessa região. A Figura 14-5 confirma em forma de gráfico que o pH dos tampões é altamente independente da diluição. Observe que a alteração em OH^- na vizinhança do ponto de equivalência torna-se menor com menores concentrações de analito e reagente. Esse efeito é análogo ao observado na titulação de um ácido forte com uma base forte (ver Figura 14-3).

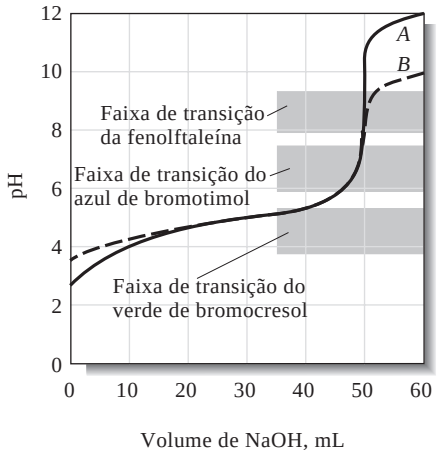


Figura 14-5 Curva para a titulação de ácido acético com hidróxido de sódio. Curva *A*: ácido 0,1000 mol L^{-1} com uma base 0,1000 mol L^{-1}. Curva *B*: ácido 0,001000 mol L^{-1} com uma base 0,001000 mol L^{-1}.

14C-2 O Efeito da Extensão da Reação

As curvas de titulação para as soluções de ácidos 0,1000 mol L^{-1} com diferentes constantes de dissociação são exibidas na Figura 14-6. Note que a variação do pH na região do ponto de equivalência torna-se menor quanto mais fraco for o ácido – isto é, quando a reação entre o ácido e a base tornar-se menos completa.

14C-3 Escolha do Indicador: Viabilidade da Titulação

As Figuras 14-5 e 14-6 mostram que a escolha do indicador é mais limitada para a titulação de um ácido fraco que para a titulação de um ácido forte. Por exemplo, a Figura 14-5 revela que o verde de bromocresol é totalmente inadequado para a titulação de ácido acético 0,1000 mol L^{-1}. O azul de bromotimol também não funciona porque sua mudança de cor ocorre em uma faixa de volume da base titulante 0,1000 mol L^{-1} que se estende de aproximadamente 47 mL até 50 mL. Um indicador que exiba uma alteração de cor na região básica, como a fenolftaleína, entretanto, deve fornecer um ponto final nítido com um erro mínimo de titulação.

A variação do pH do ponto final associada com a titulação de ácido acético 0,001000 mol L^{-1} (curva *B*, Figura 14-5) é tão pequena que um erro de titulação significativo será provavelmente introduzido não importando o indicador. Entretanto, o uso de um indicador com uma faixa de transição entre a da fenolftaleína e a do azul de bromotimol, em conjunto com um padrão de comparação de cor adequado, torna possível estabelecer o ponto final nessa titulação com uma reprodutibilidade relativa de poucas partes por cento.

A Figura 14-6 ilustra que problemas semelhantes ocorrem quando a força do ácido a ser titulado diminui. A precisão da ordem de ± 2 pp mil pode ser alcançada na titulação de uma solução ácida 0,1000 mol L^{-1} com uma constante de dissociação de 10^{-8}, contanto que um padrão de comparação de cores adequado esteja disponível. Em soluções mais concentradas, os ácidos um pouco mais fracos podem ser titulados com precisão razoável.

14D CURVAS DE TITULAÇÕES PARA BASES FRACAS

Os cálculos necessários para gerar a curva de titulação de uma base fraca são análogos àqueles para o ácido fraco.

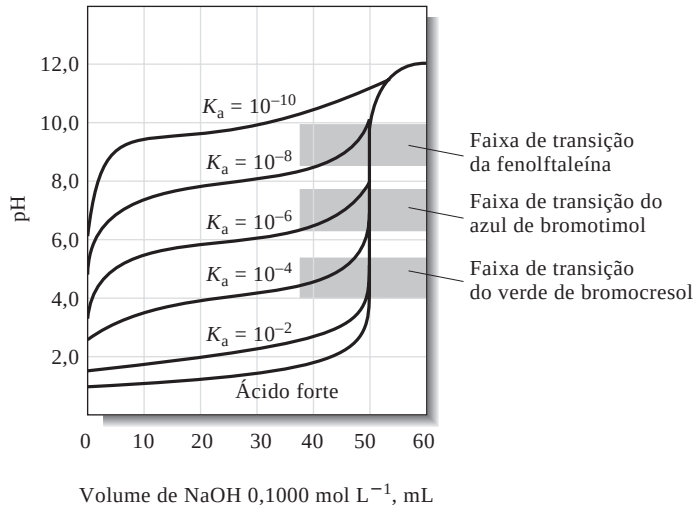


Figura 14-6 O efeito da força do ácido (constante de dissociação) nas curvas de titulação. Cada curva representa a titulação de 50,00 mL de ácido 0,1000 mol L^{-1} com uma base 0,1000 mol L^{-1}.

EXEMPLO 14-4

Uma alíquota de 50,00 mL de NaCN é titulada com o HCl 0,1000 mol L^{-1}. A reação é

$$CN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O$$

Calcular o pH após a adição de (a) 0,00; (b) 10,00; (c) 25,00; e (d) 26,00 mL de ácido.

(a) **0,00 mL de Reagente**
O pH de uma solução de NaCN pode ser derivado pelo método mostrado no Exemplo 9-10, na página 236:

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_b = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{6{,}2 \times 10^{-10}} = 1{,}61 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = [HCN]$$

$$[CN^-] = c_{NaCN} - [OH^-] \approx c_{NaCN} = 0{,}050 \text{ mol } L^{-1}$$

A substituição na expressão da constante de dissociação fornece, após rearranjo,

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_{NaCN}} = \sqrt{1{,}61 \times 10^{-5} \times 0{,}0500} = 8{,}97 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

$$pH = 14{,}00 - (-\log 8{,}97 \times 10^{-4}) = 10{,}95$$

(b) **10,00 mL de Reagente**
A adição de ácido produz um tampão com uma composição dada por

► DESAFIO: Mostrar que o pH do tampão pode ser calculado com o K_a do HCN, como foi feito aqui, ou com o K_b. Usamos K_a porque fornece diretamente a $[H_3O^+]$; K_b fornece $[OH^-]$.

$$c_{NaCN} = \frac{50{,}00 \times 0{,}0500 - 10{,}00 \times 0{,}1000}{60{,}00} = \frac{1{,}500}{60{,}00} \text{ mol } L^{-1}$$

$$c_{HCN} = \frac{10{,}00 \times 0{,}1000}{60{,}00} = \frac{1{,}000}{60{,}00} \text{ mol } L^{-1}$$

Esses valores são então substituídos na expressão da constante de dissociação do HCN para produzir $[H_3O^+]$ diretamente (ver a Nota de Margem):

$$[H_3O^+] = \frac{6{,}2 \times 10^{-10} \times (1{,}000/\cancel{60{,}00})}{1{,}500/\cancel{60{,}00}} = 4{,}13 \times 10^{-10} \text{ mol } L^{-1}$$

$$pH = -\log(4{,}13 \times 10^{-10}) = 9{,}38$$

(c) **25,00 mL de Reagente**
Esse volume corresponde ao ponto de equivalência, no qual a espécie principal de soluto é o ácido fraco HCN. Assim,

► Uma vez que a espécie principal de soluto no ponto de equivalência é o HCN, o pH é ácido.

$$c_{HCN} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000}{75{,}00} = 0{,}03333 \text{ mol } L^{-1}$$

Aplicando a Equação 9-22 temos

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HCN}} = \sqrt{6{,}2 \times 10^{-10} \times 0{,}03333} = 4{,}45 \times 10^{-6} \text{ mol } L^{-1}$$

$$pH = -\log(4{,}45 \times 10^{-6}) = 5{,}34$$

(d) **26,00 mL de Reagente**

O excesso de ácido forte presente reprime a dissociação do HCN a ponto de sua contribuição ao pH ser desprezível. Assim,

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{26{,}00 \times 0{,}1000 - 50{,}00 \times 0{,}0500}{76{,}00} = 1{,}32 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1{,}32 \times 10^{-3}) = 2{,}88$$

A Figura 14-7 mostra as curvas de titulação hipotéticas para uma série de bases fracas de forças diferentes. As curvas mostram que o indicador com uma faixa de transição *ácida* deve ser usado para as bases fracas.

◄ Quando você titular uma base fraca, utilize um indicador com uma faixa de transição ácida. Quando titular um ácido fraco, use um indicador com faixa de transição alcalina.

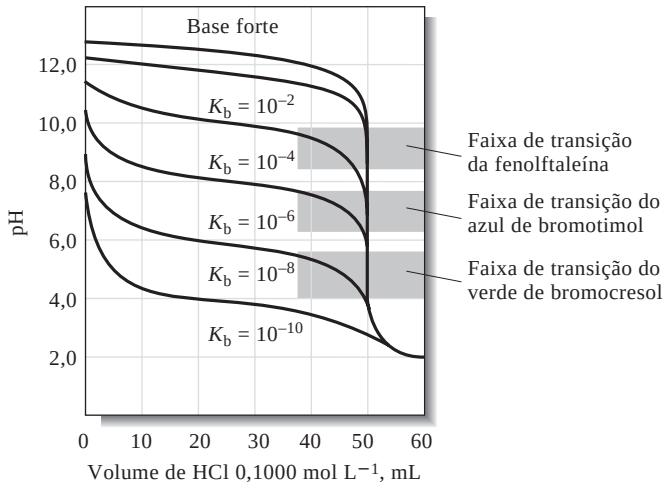


Figura 14-7 O efeito da força da base (K_b) em curvas de titulação. Cada curva representa a titulação de 50,00 mL de base 0,1000 mol L^{-1} com HCl 0,1000 mol L^{-1}.

DESTAQUE 14-4

Determinação de Valores de p*K* para os Aminoácidos

Os aminoácidos contêm um grupo ácido e um grupo básico. Por exemplo, a estrutura da alanina é representada pela Figura 14D-1.

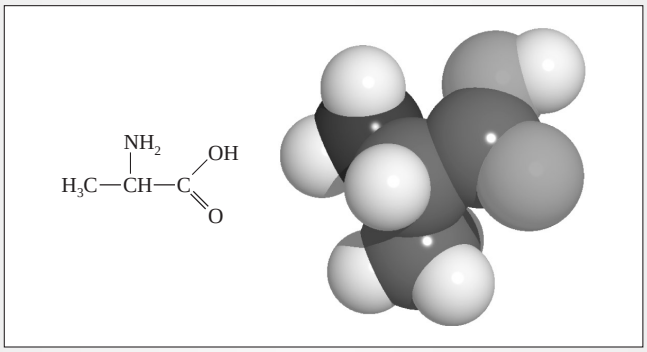


Figura 14D-1 Estrutura e modelo molecular da alanina. A alanina é um aminoácido. Esse aminoácido pode existir em duas formas como imagens especulares, a forma levógira (L) e a forma destrógira (D). Todos os aminoácidos que ocorrem naturalmente são levógiros.

(continua)

O grupo amina se comporta como uma base, enquanto o grupo carboxílico atua como um ácido. Em solução aquosa, o aminoácido é uma molécula internamente ionizada, ou "*zwitterion*", na qual o grupo amina adquire um próton e se torna positivamente carregado, ao passo que o grupo carboxílico, tendo perdido um próton, torna-se negativamente carregado.

Os valores de p*K* para os aminoácidos podem ser determinados convenientemente empregando-se o procedimento geral descrito no Destaque 14-3. Uma vez que um "*zwitterion*" tem um caráter ácido e básico, dois p*K*s podem ser estipulados. O p*K* para a desprotonação do grupo amina protonado pode ser determinado pela adição de base, enquanto o p*K* para a protonação do grupo carboxílico pode ser estabelecido pela adição de um ácido. Na prática, a solução é preparada contendo uma concentração conhecida de aminoácido. Conseqüentemente, conhecemos a quantidade da base ou do ácido adicionado para alcançar a metade do caminho ao ponto de equivalência. Uma curva de pH *versus* volume de ácido ou base adicionado é mostrada na Figura 14D-2. Nesse caso, a titulação se inicia no meio do gráfico (0,00 mL adicionado) e é apenas levada até a metade do volume requerido para a equivalência. Observe que nesse exemplo para a alanina, são necessários 20,00 mL de HCl para a protonação completa do grupo carboxílico. A curva à esquerda é obtida pela adição do ácido ao "*zwitterion*". No volume de 10,00 mL de HCl, o pH é igual ao pK_a para o grupo carboxila, 2,35.

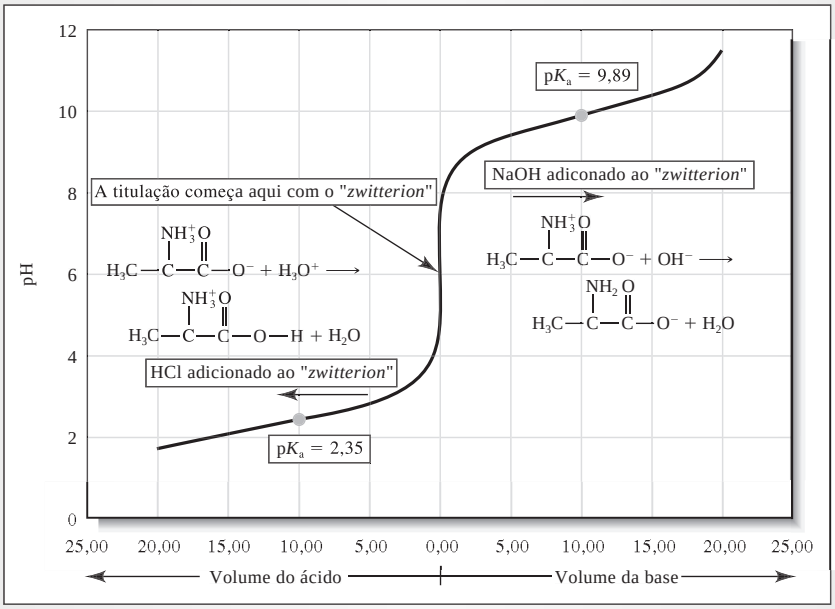


Figura 14D-2 Curvas de titulação de 20,00 mL de alanina 0,1000 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1} e HCl 0,1000 mol L^{-1}. Note que o "*zwitterion*" está presente antes que qualquer ácido ou base tenha sido adicionado. A adição de ácido protona o grupo carboxilato com um pK_a igual a 2,35. A base adicionada reage com o grupo amínico protonado com um pK_a igual a 9,89.

Pela adição de NaOH ao "*zwitterion*", o p*K* de desprotonação do grupo NH_3^+ pode ser determinado. Agora 20,00 mL de base são necessários para a completa desprotonação. Na adição de 10,00 mL de NaOH, o pH é igual ao pK_a para o grupo amina, ou seja, 9,89. Os valores de pK_a para outros aminoácidos e biomoléculas mais complexas como os peptídeos e as proteínas podem com freqüência ser obtidos de maneira similar. Alguns aminoácidos têm mais de um grupo carboxílico ou amina. O ácido aspártico é um exemplo (Figura 14D-3).

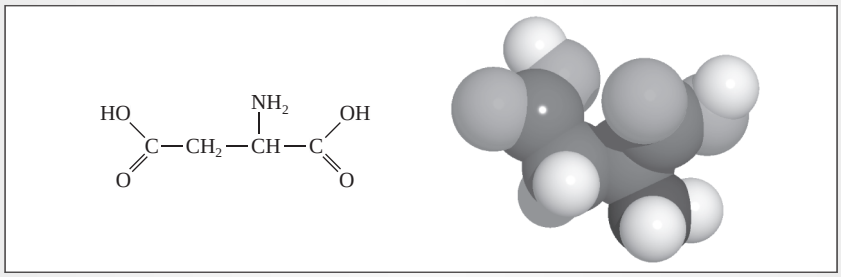


Figura 14D-3 O ácido aspártico é um aminoácido com dois grupos carboxílicos. Esse aminoácido pode ser combinado com a fenilalanina para produzir o adoçante artificial aspartame, que é mais doce e menos calórico que o açúcar comum (sacarose).

É importante observar que, em geral, os aminoácidos não podem ser quantitativamente determinados pela titulação direta porque o ponto final para a completa protonação ou desprotonação do "*zwitterion*" é freqüentemente difícil de ser observado. Os aminoácidos são normalmente determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (ver Capítulo 32) ou métodos espectroscópicos (ver Parte V).

14E A COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DURANTE AS TITULAÇÕES ÁCIDO/BASE

Estamos freqüentemente interessados nas alterações na composição que ocorrem enquanto uma solução de um ácido ou de uma base fraca está sendo titulada. Essas alterações podem ser visualizadas pelo gráfico da concentração *relativa* de equilíbrio α_0 do ácido fraco, bem como da concentração relativa de equilíbrio da base conjugada α_1, em função do pH da solução.

As linhas retas sólidas rotuladas α_0 e α_1 na Figura 14-8 foram calculadas com as Equações 9-35 e 9-36 empregando-se os valores para $[H_3O^+]$ mostrados na coluna 2 da Tabela 14-3. A curva de titulação real é apresentada como a linha curvada na Figura 14-8. Note que no início da titulação, α_0 está próximo de 1 (0,987), significando que 98,7% das espécies que contêm acetato estão presentes na forma de HAc e apenas 1,3% encontra-se como Ac^-. No ponto de equivalência, α_0 diminui para $1{,}1 \times 10^{-4}$ e α_1 se aproxima de 1. Assim, apenas 0,011% das espécies de acetato está na forma de HAc. Observe que na metade da titulação (25,00 mL), α_0 e α_1 são ambos iguais a 0,5.

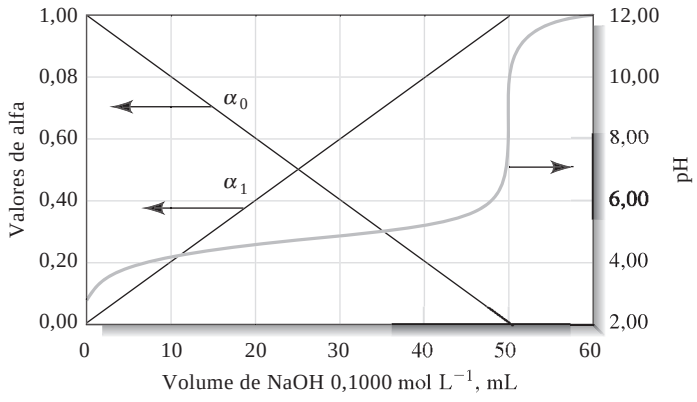


Figura 14-8 Gráficos das quantidades relativas de ácido acético e de íons acetato durante uma titulação. As linhas retas mostram a variação das quantidades relativas de HAc (α_0) e Ac^-(α_1) durante uma titulação de 50,00 mL de ácido acético 0,1000 mol L^{-1}. A linha curvada representa a titulação para o sistema.

DESTAQUE 14-5

Localizando os Pontos Finais de Titulação a Partir de Medidas de pH

Embora os indicadores ainda sejam utilizados nas titulações ácido/base, o eletrodo de vidro para pH e o pHmetro permitem medidas diretas do pH em função do volume do titulante. O eletrodo de vidro para pH é discutido em detalhes no Capítulo 21. A curva de titulação para a titulação de 50,00 mL de um ácido fraco 0,1000 mol L^{-1} ($K_a = 1{,}0 \times 10^{-5}$) com NaOH 0,1000 mol L^{-1} é exposta na Figura 14D-4a. O ponto final pode ser localizado de várias maneiras a partir dos dados de pH *versus* volume.

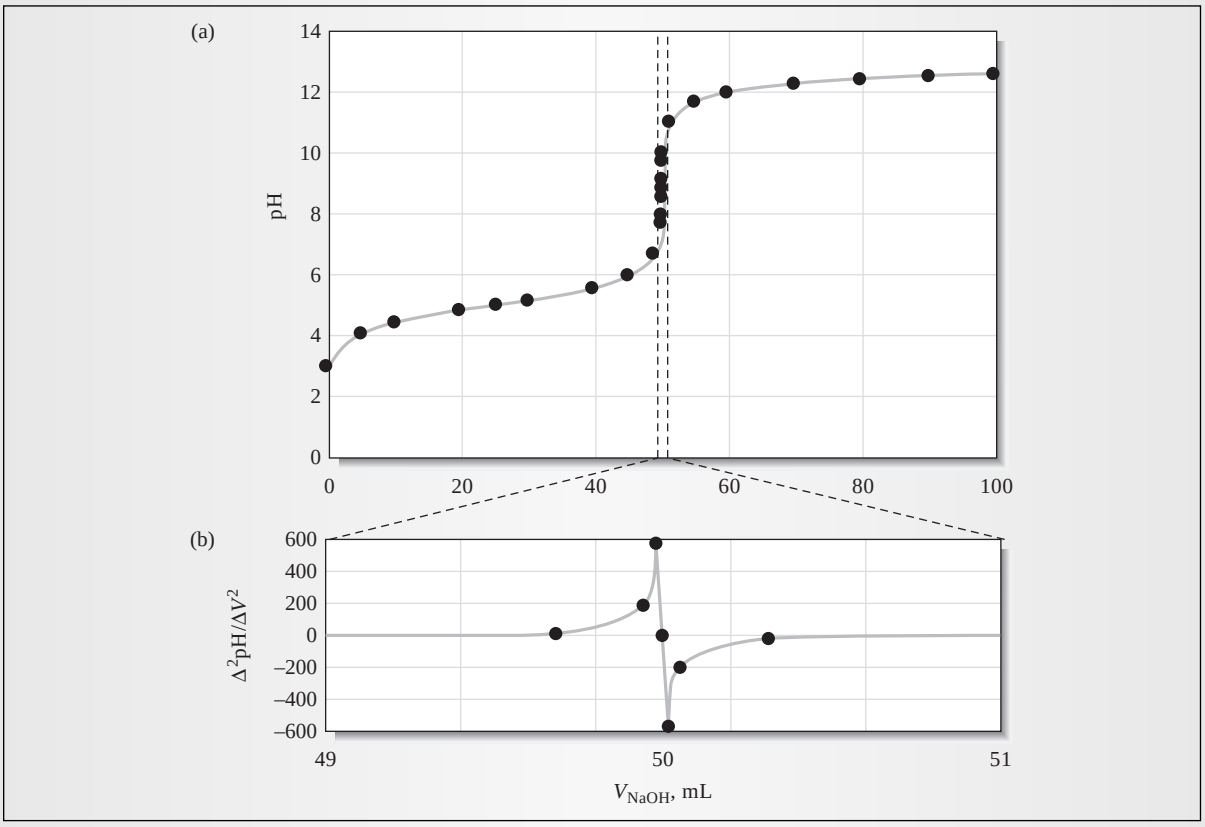


Figura 14D-4 Em (a) a curva de titulação de 50,00 mL de um ácido fraco com NaOH 0,1000 mol L^{-1} é exibida da forma como obtida com o uso de um pHmetro. Em (b) a segunda derivada é mostrada em escala expandida. Note que a segunda derivada cruza o zero no ponto final. Esse fato pode ser utilizado para se localizar com muita precisão o ponto final.

O ponto final pode ser tomado como o **ponto de inflexão** da curva de titulação. Em uma curva de titulação sigmóide, o ponto de inflexão é a parte de variação mais acentuada da curva de titulação, na qual a sua alteração com o volume é máxima. Isso pode ser estimado visualmente a partir do gráfico ou utilizando-se cálculos para encontrar a primeira e a segunda derivadas da curva de titulação. A primeira derivada, $\Delta pH/\Delta V$, nos dá a inclinação da curva de titulação. Ela parte de próximo de zero antes do ponto final até atingir o máximo no ponto final, voltando a quase zero após o ponto final. Podemos diferenciar uma segunda vez para localizar o máximo da primeira derivada, uma vez que a inclinação da primeira derivada vai de positivo a negativo quando passamos pelo máximo. Isso constitui a base para a localização do ponto final pelo cálculo da segunda derivada. A segunda derivada, $\Delta^2 pH/\Delta V^2$, é zero no ponto final, como mostrado na Figura 14D-4b. Observe que a escala foi expandida para facilitar a localização do cruzamento pelo zero da segunda derivada. Os detalhes dos cálculos de derivadas são dados na Seção 21G.

O gráfico de Gran é um método alternativo para a localização do ponto final em uma titulação. Nesse método, produz-se um gráfico linear que pode revelar a constante de dissociação do ácido e o volume de base requerido para alcançar o ponto final. Ao contrário da curva de titulação normal e das curvas derivadas, que encontram o ponto final somente a partir de dados localizados na região do ponto final, o gráfico de Gran utiliza os dados distantes do ponto final. Isso pode diminuir o trabalho de se ter de tomar muitas medidas após a adição de volumes muito pequenos de titulante na região do ponto final.

Antes do ponto de equivalência da titulação de um ácido fraco com uma base forte, a concentração do ácido restante, c_{HA}, é dada por

$$c_{HA} = \frac{\text{nº de mmols de HA inicial}}{\text{volume total de solução}} - \frac{\text{nº de mmols de NAOH adicionado}}{\text{volume total de solução}}$$

ou

$$c_{HA} = \frac{c^0_{HA} V_{HA}}{V_{HA} + V_{NaOH}} - \frac{c_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

em que c^0_{HA} é a concentração analítica inicial de HA. O volume de NaOH no ponto de equivalência, V_{eq}, pode ser encontrado a partir da estequiometria que, para uma reação 1:1, é dado por

$$c^0_{HA} V_{HA} = c_{NaOH} V_{eq}$$

Substituindo-se $c^0_{HA} V_{HA}$ na equação para c_{HA} e rearranjando, temos

$$c_{HA} = \frac{c_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}} (V_{eq} - V_{NaOH})$$

Se K_a não for muito grande, a concentração de equilíbrio do ácido na região de pré-equivalência é aproximadamente igual à concentração analítica (ver Equação 9-27). Isto é,

$$[HA] \approx c_{HA} = \frac{c_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}} (V_{eq} - V_{NaOH})$$

Com uma dissociação moderada do ácido, a concentração de equilíbrio de A^- em qualquer ponto é aproximadamente o número de milimols de base adicionado dividido pelo volume total da solução.

$$[A^-] \approx \frac{c_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

A concentração de H_3O^+ pode ser encontrada pela constante de equilíbrio como

$$[H_3O^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]} = \frac{K_a (V_{eq} - V_{NaOH})}{V_{NaOH}}$$

Multiplicando-se ambos os lados por V_{NaOH}, obtemos,

$$[H_3O^+] V_{NaOH} = K_a V_{eq} - K_a V_{NaOH}$$

(continua)

Um gráfico do lado esquerdo dessa equação *versus* o volume de titulante V_{NaOH} deve produzir uma linha reta com uma inclinação de $-K_a$ e uma intersecção em K_aV_{eq}. Na Figura 14D-5, um gráfico de Gran da titulação de 50,00 mL de ácido fraco ($K_a = 1{,}0 \times 10^{-5}$) 0,1000 mol L^{-1} com o NaOH 0,1000 mol L^{-1} é mostrado juntamente com a equação obtida por quadrados mínimos. Do valor do intercepto 0,0005, calculamos o volume do ponto final de 50,00 mL dividindo-o pelo valor de K_a. Geralmente, pontos nos estágios intermediários da titulação são representados em forma de gráfico e utilizados para se obter os valores da inclinação e do intercepto. O gráfico de Gran pode exibir uma curvatura nos estágios iniciais se o K_a for muito grande, e pode curvar nas proximidades do ponto de equivalência.

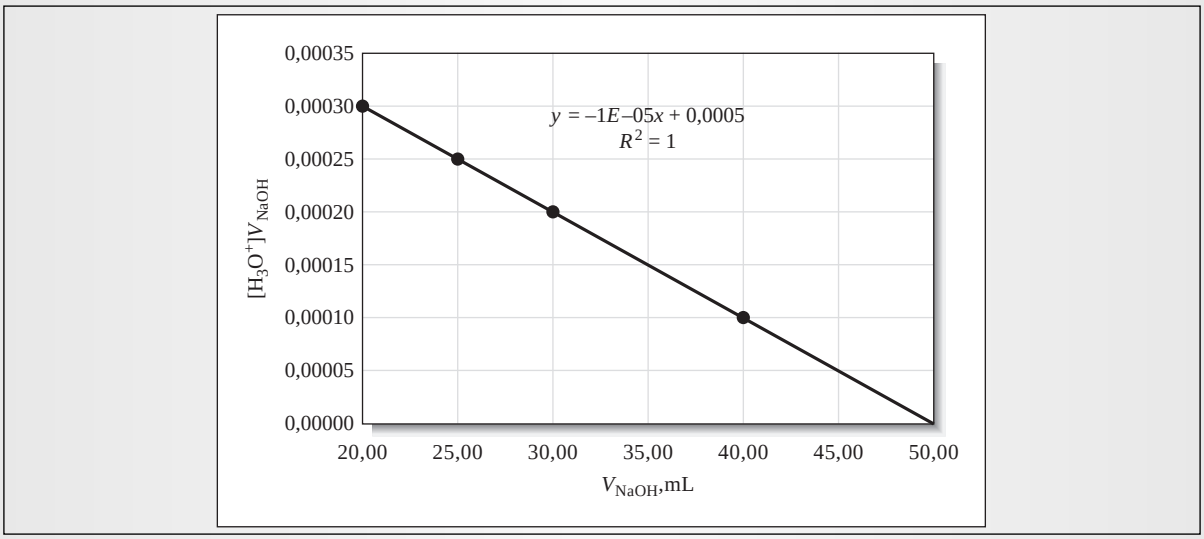


Figura 14D-5 Gráfico de Gran para a titulação de 50,00 mL de ácido fraco 0,1000 mol L^{-1} ($K_a = 1{,}0 \times 10^{-5}$) com NaOH 0,1000 mol L^{-1}. A equação obtida por quadrados mínimos para a reta é dada na figura.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use o *site* de busca *Google* para localizar na Web o documento *The Fall of the Proton: Why Acids React with Bases* por Stephen Lower. Esse documento explica o comportamento ácido/base em termos do conceito de energia livre dos prótons. Como uma titulação ácido/base é descrita sob esse ponto de vista? Em uma titulação de ácido forte com uma base forte, qual é o sorvedouro de energia livre? Em uma mistura complexa de sistemas ácido/base fracos, como o soro sangüíneo, o que acontece com os prótons?

QUESTÕES E PROBLEMAS

Neste capítulo, todos os valores calculados para o pH e o pOH devem ser arredondados para duas casas decimais, salvo instruções em contrário.

***14-1.** Considerar as curvas de titulação de NaOH 0,10 mol L^{-1} e NH_3 0,010 mol L^{-1} com HCl 0,10 mol L^{-1}.
(a) Aponte sucintamente as diferenças entre as curvas para as duas titulações.
(b) Sob que aspecto as duas curvas serão indistinguíveis?

14-2. Que fatores afetam a nitidez do ponto final em uma titulação ácido/base?

***14-3.** Por que os indicadores ácido/base exibem sua alteração de cor em uma faixa de 2 unidades de pH?

14-4. Quais variáveis podem causar o deslocamento da faixa de pH de um indicador?

***14-5.** Por que os reagentes padrão utilizados nas titulações de neutralização são geralmente ácidos ou bases fortes em vez de ácidos ou bases fracas?

14-6. Qual soluto pode fornecer um ponto final mais nítido na titulação com HCl 0,10 mol L^{-1}:
*(a) o NaOCl 0,10 mol L^{-1} ou a hidroxilamina 0,10 mol L^{-1}?
(b) a NH_3 0,10 mol L^{-1} ou o fenolato de sódio 0,10 mol L^{-1}?
*(c) a metilamina 0,10 mol L^{-1} ou a hidroxilamina 0,10 mol L^{-1}?
(d) a hidrazina 0,10 mol L^{-1} ou o NaCN 0,10 mol L^{-1}?

14-7. Qual soluto pode fornecer um ponto final mais nítido na titulação com o NaOH 0,10 mol L^{-1}:
*(a) o ácido nitroso 0,10 mol L^{-1} ou o ácido iódico 0,10 mol L^{-1}?
(b) o cloridrato de anilina 0,10 mol L^{-1} ($C_6H_5NH_3Cl$) ou o ácido benzóico 0,10 mol L^{-1}?
*(c) o ácido hipocloroso 0,10 mol L^{-1} ou o ácido pirúvico 0,10 mol L^{-1}?
(d) o ácido salicílico 0,10 mol L^{-1} ou o ácido acético 0,10 mol L^{-1}?

14-8. Antes de os eletrodos de vidro e o pHmetro tornarem-se tão amplamente utilizados, o pH era freqüentemente determinado pela medida de concentração das formas ácida e básica de um indicador colorimetricamente. Se o azul de bromotimol for introduzido em uma solução e a razão da concentração das formas ácida e básica for igual a 1,43, qual é o pH da solução?

***14-9.** O procedimento descrito no Problema 14-8 foi utilizado para determinar o pH com o alaranjado de metila como indicador. A razão de concentração das formas ácida e básica do indicador era de 1,64. Calcular o pH da solução.

14-10. Os valores para K_w a 0 °C, 50 °C, e 100 °C são $1{,}14 \times 10^{-15}$; $5{,}47 \times 10^{-14}$; e $4{,}9 \times 10^{-13}$, respectivamente. Calcular o pH para uma solução neutra em cada uma dessas temperaturas.

14-11. Usando os dados do Problema 14-10, calcular pK_w a:
*(a) 0 °C.
(b) 50 °C.
(c) 100 °C.

14-12. Utilizando os dados do Problema 14-10, calcular o pH de uma solução de NaOH $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} a:
*(a) 0 °C.
(b) 50 °C.
(c) 100 °C.

***14-13.** Qual é o pH de uma solução aquosa de HCl 14,0% em peso e que tem uma densidade de 1,054 g/mL?

14-14. Calcular o pH de uma solução de NaOH 9,00% (m/m) e cuja densidade é de 1,098 g/mL.

***14-15.** Qual é o pH de uma solução de NaOH $2{,}00 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}? (Sugestão: em uma solução diluída, você deve considerar a contribuição da água na concentração do íon hidróxido).

14-16. Qual é o pH de uma solução de HCl $2{,}00 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}?

14-17. Qual é o pH resultante da solução quando 0,102 g de $Mg(OH)_2$ é misturado com
(a) 75,00 mL de HCl 0,0600 mol L^{-1}?
(b) 15,00 mL de HCl 0,0600 mol L^{-1}?
(c) 30,00 mL de HCl 0,0600 mol L^{-1}?
(d) 30,00 mL de $MgCl_2$ 0,0600 mol L^{-1}?

***14-18.** Calcular o pH resultante da solução quando 20,0 mL de HCl 0,2000 mol L^{-1} é misturado com 25,0 mL de
(a) água destilada.
(b) $AgNO_3$ 0,132 mol L^{-1}.
(c) NaOH 0,132 mol L^{-1}.
(d) NH_3 0,132 mol L^{-1}.
(e) NaOH 0,232 mol L^{-1}.

***14-19.** Calcular a concentração de íon hidrônio e o pH de uma solução de HCl 0,0500 mol L^{-1}

(a) desprezando as correções pela atividade.
(b) usando os coeficientes de atividade.

14-20. Calcular a concentração do íon hidróxido e o pH a 0,0167 mol L^{-1}de uma solução de $Ba(OH)_2$
(a) desprezando as correções pela atividade.
(b) usando os coeficientes de atividade.

***14-21.** Calcular o pH de uma solução de HOCl
(a) $1{,}00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}.
(b) $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.
(c) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

14-22. Calcular o pH de uma solução de NaOCl
(a) $1{,}00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}.
(b) $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.
(c) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

***14-23.** Calcular o pH de uma solução de amônia
(a) $1{,}00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}.
(b) $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.
(c) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

14-24. Calcular o pH de uma solução de NH_4Cl
(a) $1{,}00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}.
(b) $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.
(c) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

***14-25.** Calcular o pH de uma solução na qual a concentração de piperidina é
(a) $1{,}00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}.
(b) $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.
(c) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

14-26. Calcular o pH de uma solução de ácido iódico
(a) $1{,}00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}.
(b) $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.
(c) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

***14-27.** Calcular o pH de uma solução preparada
(a) dissolvendo-se 43,0 g de ácido lático em água e diluindo-se para 500 mL.
(b) diluindo-se 25,0 mL da solução em (a) para 250 mL.
(c) diluindo-se 10,0 mL da solução em (b) para 1,00 L.

14-28. Calcular o pH de uma solução preparada
(a) dissolvendo-se 1,05 g de ácido pícrico $(NO_2)_3C_6H_2OH$ (229,11 g/mol), em 100 mL de água.
(b) diluindo-se 10,0 mL da solução em (a) para 100 mL.
(c) diluindo-se 10,0 mL da solução em (b) para 1 L.

***14-29.** Calcular o pH de uma solução que resulta quando 20,0 mL de ácido fórmico 0,200 mol L^{-1} são
(a) diluídos a 45,0 mL com água destilada.
(b) misturados com 25,0 mL de solução de NaOH 0,160 mol L^{-1}.
(c) misturados com 25,0 mL de solução de NaOH 0,200 mol L^{-1}.
(d) misturados com 25,0 mL de solução de formiato de sódio 0,200 mol L^{-1}.

14-30. Calcular o pH da solução que resulta quando 40,0 mL de NH_3 0,100 mol L^{-1} são
(a) diluídos a 20,0 mL com água destilada.
(b) misturados com 20,0 mL de solução de HCl 0,200 mol L^{-1}.
(c) misturados com 20,0 mL de solução de HCl 0,250 mol L^{-1}.
(d) misturados com 20,0 mL de solução NH_4Cl 0,200 mol L^{-1}.
(e) misturados com 20,0 mL de solução HCl 0,100 mol L^{-1}.

14-31. Uma solução contém NH_4Cl 0,0500 mol L^{-1} e NH_3 0,0300 mol L^{-1}. Calcular a concentração de OH^- e o seu pH
(a) desprezando as correções pela atividade.
(b) considerando os coeficientes de atividade.

***14-32.** Qual é o pH de uma solução que
(a) foi preparada pela dissolução de 9,20 g de ácido lático (90,08 g/mol) e 11,15 g de lactato de sódio (112,06 g/mol) em água destilada e diluindo-se a 1,00 L.
(b) contém ácido acético 0,0550 mol L^{-1} e acetato de sódio 0,0110 mol L^{-1}?
(c) foi preparada pela dissolução de 3,00 g de ácido salicílico $C_6H_4(OH)COOH$ (138,12 g/mol) em 50,0 mL de NaOH 0,1130 mol L^{-1} e diluída 500,0 mL?
(d) contém ácido pícrico 0,0100 mol L^{-1} e picrato de sódio 0,100 mol L^{-1}?

14-33. Qual é o pH de uma solução que
(a) foi preparada pela dissolução de 3,30 g $(NH_4)_2SO_4$ em água, adicionando-se 125,0 mL de NaOH 0,1011 mol L^{-1} e diluindo-se a 500,0 mL?
(b) contém piperidina 0,120 mol L^{-1} e seu cloreto 0,080 mol L^{-1}?
(c) contém etilamina 0,050 mol L^{-1} e seu cloreto 0,167 mol L^{-1}?
(d) foi preparada pela dissolução de 2,32 g de anilina (93,13 g/mol) em 100,0 mL de HCl 0,0200 mol L^{-1} e diluído a 250,0 mL?

14-34. Calcular a variação no pH que ocorre em cada uma das soluções listadas a seguir como resultado de uma diluição de dez vezes com água. Arredonde os valores de pH calculados para três algarismos significativos.

*(a) H_2O.
(b) HCl 0,0500 mol L^{-1}.
*(c) NaOH 0,0500 mol L^{-1}.
(d) CH_3COOH 0,0500 mol L^{-1}.
*(e) CH_3COONa 0,0500 mol L^{-1}.
(f) CH_3COOH 0,0500 mol L^{-1} + CH_3COONa 0,0500 mol L^{-1}.
*(g) CH_3COOH 0,500 mol L^{-1} + CH_3COONa 0,500 mol L^{-1}.

14-35. Calcular a variação no pH que ocorre quando 1,00 mmol de ácido forte é adicionado em 100 mL das soluções listadas no Problema 14-34.

14-36. Calcular a variação no pH que ocorre quando 1,00 mmol de base forte é adicionado em 100 mL das soluções listadas no Problema 14-34. Calcular os valores com três casas decimais.

14-37. Calcular a variação de pH, com três casas decimais, que ocorre quando 0,50 mmol de ácido forte é adicionado a 100 mL de
(a) ácido lático 0,0200 mol L^{-1} + lactato de sódio 0,0800 mol L^{-1}
*(b) ácido lático 0,0800 mol L^{-1} + lactato de sódio 0,0200 mol L^{-1}
(c) ácido lático 0,0500 mol L^{-1} + lactato de sódio 0,0500 mol L^{-1}.

***14-38.** Uma alíquota de 50,00 mL de NaOH 0,1000 mol L^{-1} foi titulada com o HCL 0,1000 mol L^{-1}. Calcular o pH da solução após a adição de 0,00; 10,00; 25,00; 40,00; 45,00; 49,00; 50,00; 51,00; 55,00; e 60,00 mL de ácido e elaborar uma curva de titulação a partir desses dados.

***14-39.** Em uma titulação de 50,00 mL de ácido fórmico 0,05000 mol L^{-1} com KOH 0,1000 mol L^{-1}, o erro de titulação deve ser menor que 0,05 mL. Que indicador pode ser selecionado para se atingir essa meta?

14-40. Em uma titulação de 50,00 mL de etilamina 0,1000 mol L^{-1} com $HClO_4$ 0,1000 mol L^{-1}, o erro de titulação deve ser menor que 0,05 mL. Que indicador pode ser escolhido para se atingir essa meta?

14-41. Calcular o pH após a adição de 0,00; 5,00; 15,00; 25,00; 40,00; 45,00; 49,00; 50,00; 51,00; 55,00; e 60,00 mL de NaOH 0,1000 mol L^{-1} na titulação de 50,00 mL de:
*(a) HNO_2 0,1000 mol L^{-1}.
(b) ácido lático 0,1000 mol L^{-1}.
*(c) cloreto de piridina 0,1000 mol L^{-1}.

14-42. Calcular o pH após a adição de 0,00; 5,00; 15,00; 25,00; 40,00; 45,00; 49,00; 50,00; 51,00; 55,00; e 60,00 mL de HCl 0,1000 mol L^{-1} na titulação de 50,00 mL de:
*(a) amônia 0,1000 mol L^{-1}.
(b) hidrazina 0,1000 mol L^{-1}.
(c) cianeto de sódio 0,1000 mol L^{-1}.

14-43. Calcular o pH após a adição de 0,00; 5,00; 15,00; 25,00; 40,00; 49,00; 50,00; 51,00; 55,00; e 60,00 mL de reagente na titulação de 50,00 mL de:
*(a) cloreto de anilina 0,1000 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}.
(b) ácido cloroacético 0,01000 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}.
*(c) ácido hipocloroso 0,1000 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}.
(d) hidroxilamina 0,1000 mol L^{-1} com HCL 0,1000 mol L^{-1}.
Construa as curvas de titulação com os dados.

14-44. Calcular α_0 e α_1 para
*(a) as espécies do ácido acético em uma solução com um pH igual a 5,320.
(b) as espécies de ácido pícrico em uma solução com um pH igual a 1,250.
*(c) as espécies de ácido hipocloroso em uma solução com um pH igual a 7,000.
(d) as espécies ácidas de hidroxilamina em uma solução com pH igual a 5,120.
*(e) as espécies de piperidina em uma solução com pH igual a 10,080.

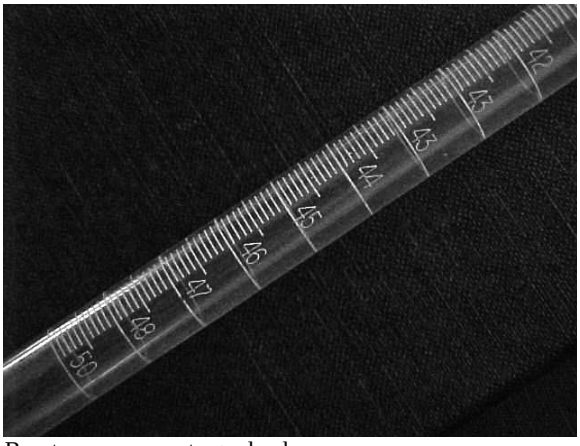
***14-45.** Calcular a concentração de equilíbrio de HCOOH não dissociado em uma solução de ácido fórmico com uma concentração analítica de 0,0850 mol L^{-1} e com um pH de 3,200.

14-46. Calcular a concentração de equilíbrio de metilamônia em uma solução de CH_3NH_2 com uma concentração analítica de 0,120 mol L^{-1} e com um pH de 11,471.

14-47. Complete com os dados que faltam na tabela a seguir.

Ácido	Concentração Molar Analítica, c_T ($c_T = c_{HA} + c_{A^-}$)	pH	[HA]	[A^-]	α_0	α_1
*Lático	0,120	___	___	___	0,640	___
Iódico	0,200	___	___	___	___	0,765
Butanóico	___	5,00	0,644	___	___	___
Hipocloroso	0,280	7,00	___	___	___	___
Nitroso	___	___	___	0,105	0,413	0,587
Cianeto de hidrogênio	___	___	0,145	0,221	___	___
*Sulfâmico	0,250	1,20	___	___	___	___

14-48. **Problema desafiador**. Esta foto mostra uma bureta que apresenta pelo menos dois defeitos na escala que foram originados durante a sua fabricação.



Bureta erroneamente graduada.

Responda às seguintes perguntas a respeito da bureta, sua origem e seu uso.

(a) Sob quais condições a bureta pode ser utilizada?

(b) Pressupondo-se que o usuário não note o defeito na bureta, que tipo de erro poderia ocorrer se o nível do líquido estiver entre a segunda marca de 43 mL e a marca de 48 mL?

(c) Supondo que a leitura inicial na titulação seja 0,00 mL (muito improvavelmente), calcule o erro relativo no volume se a leitura final for 43,00 mL (marca superior). Qual é o erro relativo se a mesma leitura for feita na marca inferior? Realize o mesmo cálculo para uma leitura final realizada na marca de 48,00 mL. O que esses cálculos mostram com relação ao tipo de erro causado pelo defeito na bureta?

(d) Especule sobre a época em que essa bureta foi construída. Como você imagina que as marcas foram feitas na bureta? Seria provável que o mesmo defeito aparecesse nas buretas feitas atualmente? Explique sua resposta.

(e) Presume-se que os instrumentos químicos eletrônicos modernos, como pHmetros, balanças, tituladores e espectrofotômetros, estejam livres de defeitos análogos aos mostrados na foto. Comente sobre a correção dessa suposição.

(f) As buretas nos tituladores automáticos contêm um motor conectado a um pistão tipo parafuso que libera o titulante do mesmo modo que as seringas hipodérmicas liberam os líquidos. A distância deslocada pelo pistão é proporcional ao volume de líquido liberado. Que tipo de defeitos de fabricação pode conduzir a uma inexatidão ou imprecisão no volume de líquido liberado por esses aparelhos?

(g) Que providências você deve tomar para evitar erros de medida ao utilizar instrumentos químicos modernos?

CAPÍTULO 15

Curvas de Titulação para Sistemas Ácido/Base Complexos

Ácidos e bases polifuncionais desempenham um papel importante em muitos sistemas químicos e biológicos. O corpo humano contém um sistema complexo de tampões no interior das células e nos fluidos corporais, como o sangue. O pH do sangue humano está dentro da faixa de 7,35 a 7,45, principalmente devido ao sistema tampão ácido carbônico/bicarbonato.

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$
$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-.$$

Este capítulo descreve os sistemas ácido/base polifuncionais, incluindo as soluções tampão. Os cálculos de pH e curvas de titulação também são descritos.

Neste capítulo, descrevemos os métodos de cálculo das curvas de titulação para sistemas ácido/base complexos. Para o propósito desta discussão, os sistemas complexos são definidos como soluções constituídas de (1) dois ácidos ou duas bases de forças diferentes, (2) um ácido ou uma base que tem dois ou mais grupos funcionais ácidos ou básicos, ou (3) uma substância anfiprótica, que é capaz de agir como um ácido ou como uma base. Equações para mais de um equilíbrio são requeridas para se descrever as características de qualquer um desses sistemas.

15A MISTURAS DE ÁCIDOS FORTES E FRACOS OU BASES FORTES E FRACAS

É possível determinar-se cada um dos componentes de uma mistura contendo um ácido forte e um fraco (ou uma base forte e uma fraca) contanto que as concentrações dos dois sejam da mesma ordem de grandeza e que a constante de dissociação do ácido fraco ou da base seja algo menor que 10^{-4}. Para demonstrar que essa afirmação é verdadeira, vamos mostrar como uma curva de titulação pode ser construída para uma solução que contém concentrações aproximadamente iguais de HCl e HA, em que HA é um ácido fraco com uma constante de dissociação de 10^{-4}.

EXEMPLO 15-1

Calcular o pH de uma mistura de ácido clorídrico 0,1200 mol L^{-1} com o ácido fraco HA 0,0800 mol L^{-1} ($K_a = 1{,}00 \times 10^{-4}$) durante sua titulação com KOH 0,1000 mol L^{-1}. Calcule os resultados para a adição dos seguintes volumes de base: (a) 0,00 mL e (b) 5,00 mL.

(a) Adição de 0,00 mL de KOH

A concentração molar do íon hidrônio nessa mistura é igual à concentração do HCl mais a concentração do íon hidrônio que resulta da dissociação do HA e da H_2O. Na presença dos dois ácidos, porém, podemos ter a certeza de que a concentração do íon hidrônio proveniente da dissociação da água é muito pequena. Devemos, portanto, levar em consideração somente as duas outras fontes dos prótons. Assim, podemos escrever

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [A^-] = 0{,}1200 + [A^-]$$

Observe que $[A^-]$ é igual à concentração dos íons hidrônio da dissociação do HA.

Agora supomos que a presença de ácido forte reprima tanto a dissociação de HA que $[A^-] << 0,1200$ mol L^{-1}; então

$$[H_3O^+] \approx 0{,}1200 \text{ mol } L^{-1}, \text{ e o pH é } 0{,}92$$

Para checar essa suposição, o valor provisório para $[H_3O^+]$ é substituído na expressão da constante de dissociação para HA. Quando esta expressão é rearranjada, obtemos

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}00 \times 10^{-4}}{0{,}1200} = 8{,}33 \times 10^{-4}$$

Essa expressão pode ser rearranjada para

$$[HA] = [A^-]/(8{,}33 \times 10^{-4})$$

Da concentração do ácido fraco, podemos escrever a expressão de balanço de massa

$$c_{HA} = [HA] + [A^-] = 0{,}0800 \text{ mol } L^{-1}$$

Substituindo-se o valor de [HA] da equação anterior, temos

$$[A^-]/(8{,}33 \times 10^{-4}) + [A^-] \approx (1{,}20 \times 10^3)[A^-] = 0{,}0800 \text{ mol } L^{-1}$$
$$[A^-] = 6{,}7 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

Vemos que $[A^-]$ é de fato, como foi pressuposto, muito menor que 0,1200 mol L^{-1}.

(b) Após a Adição de 5,00 mL de Base

$$c_{HCl} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1200 - 5{,}00 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 5{,}00} = 0{,}0833 \text{ mol } L^{-1}$$

e podemos escrever

$$[H_3O^+] = 0{,}0833 + [A^-] \approx 0{,}0833 \text{ mol } L^{-1}$$
$$\text{pH} = 1{,}08$$

Para determinar se nossa suposição é ainda válida, calculamos $[A^-]$ como fizemos na parte (a). Sabemos que a concentração de HA é agora $0{,}0800 \times 25{,}00/30{,}00 = 0{,}0667$, e encontramos

$$[A^-] = 8{,}0 \times 10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}$$

que ainda é muito menor que 0,0833.

O Exemplo 15-1 demonstra que o ácido clorídrico reprime a dissociação do ácido fraco nos estágios iniciais da titulação em tal extensão que podemos presumir que $[A^-] << c_{HCl}$ e $[H_3O^+] = c_{HCl}$. Em outras palavras, a concentração do íon hidrônio é simplesmente a concentração molar do ácido forte.

As aproximações empregadas no Exemplo 15-1 podem ser aplicadas até que a maior parte do ácido clorídrico tenha sido neutralizada pelo titulante. Então, a curva nessa região é *idêntica à curva de titulação para uma solução 0,1200 mol L^{-1} contendo somente um ácido forte.*

Como mostrado no Exemplo 15-2, a presença de HA deve ser considerada à medida que nos aproximamos do primeiro ponto final da titulação.

EXEMPLO 15-2

Calcular o pH da solução resultante quando 29,00 mL de NaOH 0,1000 mol L^{-1} são adicionados a 25,00 mL da solução descrita no Exemplo 15-1.
Então,

$$c_{HCl} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1200 - 29{,}00 \times 0{,}1000}{54{,}00} = 1{,}85 \times 10^{-3}\,\text{mol L}^{-1}$$

$$c_{HA} = \frac{25{,}00 \times 0{,}0800}{54{,}00} = 3{,}70 \times 10^{-2}\,\text{mol L}^{-1}$$

Um resultado provisório baseado (como no exemplo anterior) na suposição de que $[H_3O^+] = 1{,}85 \times 10^{-3}$ produz um valor de $1{,}90 \times 10^{-3}$ para $[A^-]$. Claramente, $[A^-]$ não muito menor do que $[H_3O^+]$, e devemos escrever

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [A^-] = 1{,}85 \times 10^{-3} + [A^-] \qquad (15\text{-}1)$$

Além disso, por considerações de balanço de massa, sabemos que

$$[HA] + [A^-] = c_{HA} = 3{,}70 \times 10^{-2} \qquad (15\text{-}2)$$

Rearranjamos a expressão da constante de dissociação do ácido HA para obtermos

$$[HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{1{,}00 \times 10^{-4}}$$

A substituição dessa expressão na Equação 15-2 produz

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{1.00 \times 10^{-4}} + [A^-] = 3{,}70 \times 10^{-2}$$

$$[A^-] = \frac{3{,}70 \times 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1{,}00 \times 10^{-4}}$$

(continua)

Substituindo $[A^-]$ e c_{HCl} na Equação 15-1 resulta

$$[H_3O^+] = 1{,}85 \times 10^{-3} + \frac{3{,}70 \times 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1{,}00 \times 10^{-4}}$$

$$[H_3O^+]^2 + (1{,}00 \times 10^{-4})\,[H_3O^+] = (1{,}85 \times 10^{-3})\,[H_3O^+] + 1{,}85 \times 10^{-7} + 3{,}7 \times 10^{-6}$$

Reunindo os termos, temos

$$[H_3O^+]^2 - (1{,}75 \times 10^{-3})\,[H_3O^+] - 3{,}885 \times 10^{-6} = 0$$

Resolvendo a equação quadrática, obtemos

$$[H_3O^+] = 3{,}03 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$
$$\text{pH} = 2{,}52$$

Observe que as contribuições do HCl ($1{,}85 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) e do HA ($3{,}03 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) para a concentração do íon hidrônio são comparáveis.

Quando a quantidade de base adicionada é equivalente à quantidade de ácido clorídrico originalmente presente, a solução é idêntica em todos os aspectos àquela preparada pela dissolução de quantidades apropriadas de ácido fraco e de cloreto de sódio em um volume de água adequado. No entanto, o cloreto de sódio não afeta o pH (desprezando-se a influência no aumento da força iônica); assim, o restante da curva de titulação é idêntico àquela de uma solução diluída de HA.

A forma da curva para a mistura de ácido fraco e forte, e conseqüentemente as informações obtidas dela, depende em larga escala da força do ácido fraco. A Figura 15-1 descreve as variações de pH que ocorrem durante a titulação de misturas de ácido clorídrico com vários ácidos fracos. Note que o aumento do pH no primeiro ponto de equivalência é pequeno ou essencialmente não existente quando o ácido fraco tem uma constante de dissociação relativamente grande (curvas *A* e *B*). Para as titulações como essas, apenas o número total de milimols do ácido fraco e forte pode ser determinado precisamente. Por outro lado, quando o ácido fraco possui uma constante de dissociação muito pequena, apenas o teor do ácido forte pode ser determinado. Para os ácidos fracos

► A composição de uma mistura de um ácido forte com um ácido fraco pode ser determinada por meio de titulação com indicadores adequados se o ácido fraco tiver uma constante de dissociação entre 10^{-4} e 10^{-8} e a concentração dos dois ácidos forem da mesma ordem de grandeza.

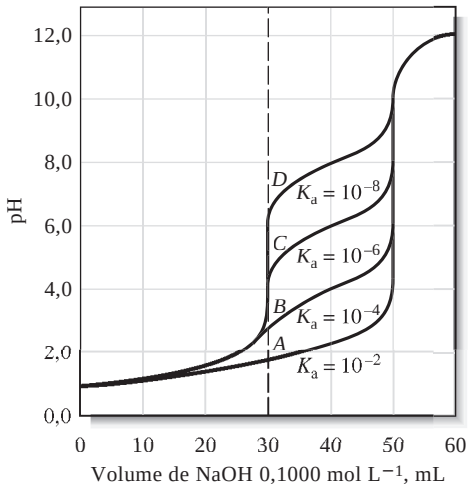


Figura 15-1 Curvas para a titulação de misturas de ácidos fracos/fortes com NaOH 0,1000 mol L^{-1}. Cada titulação é de 25,00 mL de uma solução de HCl 0,1200 mol L^{-1} contendo HA 0,0800 mol L^{-1}.

de força intermediária (K_a algo menor que 10^{-4}, porém maior que 10^{-8}), normalmente se observam dois pontos finais úteis.

A determinação da quantidade de cada componente em uma mistura de bases forte e fraca é também possível, sujeita aos obstáculos já descritos para o sistema ácido forte/ácido fraco. Os cálculos da curva para essa titulação são análogos àqueles para uma mistura de ácidos.

15B ÁCIDOS E BASES POLIFUNCIONAIS

Muitas espécies com dois ou mais grupos funcionais ácidos ou básicos são encontradas em química analítica. Geralmente, os dois grupos diferem na sua força e, como conseqüência, exibem dois ou mais pontos finais na titulação de neutralização.

15B-1 O Sistema Ácido Fosfórico

O ácido fosfórico é um ácido polifuncional típico. Em solução aquosa, sofre as três reações de dissociação seguintes:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}32 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3} + H_3O^+ \qquad K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}5 \times 10^{-13}$$

◄ Ao longo do restante deste capítulo, empregamos K_{a1} e K_{a2} para representar a primeira e a segunda constantes de dissociação do ácido e K_{b1} e K_{b2} para as constantes sucessivas da base.

◄ Geralmente, $K_{a1} > K_{a2}$ difere por um fator de 10^4 a 10^5 em virtude de forças eletrostáticas. Isto é, a primeira dissociação envolve a separação de um hidrônio com uma única carga positiva de um ânion também com uma única carga. Na segunda etapa, o íon hidrônio é separado de um ânion duplamente carregado, um processo que requer consideravelmente mais energia.

Para esse ácido, como para outros ácidos polipróticos $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$.

Quando *adicionamos* dois equilíbrios seqüenciais, *multiplicamos* as duas constantes de equilíbrio para obter a constante de equilíbrio para a reação global resultante. Assim, para os dois primeiros equilíbrios de dissociação para H_3PO_4, escrevemos

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \times 10^{-3} \times 6{,}32 \times 10^{-8} = 4{,}49 \times 10^{-10}$$

◄ Uma segunda razão do porquê de $K_{a1} > K_{a2}$ é estatística. Na primeira etapa, um próton pode ser removido de dois locais; na segunda, apenas um pode ser removido. Assim, a primeira dissociação é duas vezes mais provável de acontecer que a segunda.

Similarmente, para a reação

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

podemos escrever

$$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{H_3PO_4} = 7{,}11 \times 10^{-3} \times 6{,}32 \times 10^{-8} \times 4{,}5 \times 10^{-13} = 2{,}0 \times 10^{-22}$$

15B-2 O Sistema Dióxido de Carbono/Ácido Carbônico

Quando o dióxido de carbono está dissolvido em água, um sistema ácido dibásico é formado pelas seguintes reações:

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad K_{hid} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} = 2{,}8 \times 10^{-3} \tag{15-3}$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1{,}5 \times 10^{-4} \tag{15-4}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}69 \times 10^{-11} \tag{15-5}$$

As primeiras reações descrevem a hidratação do CO_2 aquoso para formar o ácido carbônico. Observe que a grandeza de K_{hid} indica que a concentração de CO_2 (aq) é muito maior que a concentração de H_2CO_3 (isto é, $[H_2CO_3]$ é apenas 0,3% da concentração de $CO_2(aq)$). Assim, um modo mais útil de se discutir a acidez de soluções de dióxido de carbono consiste em combinar as Equações 15-3 e 15-4 para fornecer

$$CO_2(aq) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{al} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} \tag{15-6}$$

$$= 2{,}8 \times 10^{-3} \times 1{,}5 \times 10^{-4}$$

$$= 4{,}2 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 4{,}69 \times 10^{-11} \tag{15-7}$$

EXEMPLO 15-3

Calcular o pH de uma solução de CO_2 0,02500 mol L^{-1}. Das considerações do balanço de massa,

$$c_{CO_2} = 0{,}02500 = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

A pequena grandeza de K_{hid}, K_1 e K_2 (ver Equações 15-3, 15-4 e 15-5) sugere que

$$([H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]) << [CO_2(aq)]$$

e podemos escrever

$$[CO_2(aq)] \approx c_{CO_2} = 0{,}02500 \text{ mol } L^{-1}$$

Das considerações de balanço de cargas,

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Então pressupomos

$$2([CO_3^{2-}] + [OH^-]) << [HCO_3^-]$$

Assim,

$$[H_3O^+] \approx [HCO_3^-]$$

Substituindo-se essas aproximações na Equação 15-6, temos

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0{,}02500} = K_{a1} = 4{,}2 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0{,}02500 \times 4{,}2 \times 10^{-7}} = 1{,}02 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log (1{,}02 \times 10^{-4}) = 3{,}99$$

Os valores calculados para $[H_2CO_3]$, $[CO_3^{2-}]$ e $[OH^-]$ indicam que as suposições são válidas.

O pH de sistemas polifuncionais, como o ácido fosfórico ou carbonato de sódio, pode ser calculado rigorosamente pelo uso da abordagem sistemática de problemas de multiequilíbrios descrita no Capítulo 11. Entretanto, a solução de várias equações simultâneas que estão envolvidas é difícil e consome muito tempo. Felizmente, as suposições que permitem realizar simplificações podem ser empregadas quando as constantes de equilíbrio sucessivas para o ácido (ou base) diferem por um fator de cerca de 10^3 (ou mais). Com uma exceção, essas suposições tornam possível o cálculo dos dados de pH para as curvas de titulação por meio das técnicas que foram discutidas nos capítulos anteriores.

◀ DESAFIO: Escreva um número suficiente de equações para tornar possível o cálculo de todas as espécies em uma solução de concentrações analíticas de Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ conhecidas.

15C SOLUÇÕES TAMPÃO ENVOLVENDO ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Dois sistemas tampão podem ser preparados a partir de um ácido fraco dibásico e seu sal. O primeiro consiste no ácido livre H_2A e na sua base conjugada NaHA, e o segundo faz uso do ácido NaHA e da sua base conjugada Na_2A. O pH do último sistema é maior que o do primeiro porque a constante de dissociação para HA^- é sempre menor que para H_2A.

Equações independentes e em número suficiente são prontamente escritas para permitir uma avaliação rigorosa da concentração do íon hidrônio nesses sistemas. Ordinariamente, entretanto, é possível introduzir-se a simplificação de que apenas um dos equilíbrios é importante na determinação da concentração do íon hidrônio da solução. Assim, para um tampão preparado a partir de H_2A e NaHA, a dissociação de HA^- para produzir A^{2-} é desprezada, e o cálculo é baseado apenas na primeira dissociação. Com essa simplificação, a concentração do íon hidrônio é calculada por meio do método descrito na Seção 9C-1 para uma solução tampão simples. Como mostrado no Exemplo 15-4, é fácil verificar a validade das suposições, calculando-se uma concentração aproximada de A^{2-} e comparando-se esse valor com a concentração de H_2A e HA^-.

EXEMPLO 15-4

Calcular a concentração do íon hidrônio em uma solução tampão de ácido fosfórico 2,00 mol L^{-1} e diidrogênio fosfato de potássio 1,50 mol L^{-1}.

(continua)

O equilíbrio principal nessa solução é a dissociação do H_3PO_4.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad \frac{[H_3O^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_{a1} = 7{,}11 \times 10^{-3}$$

Presumimos que a dissociação de $H_2PO_4^-$ seja desprezível; isto é, $[HPO_4^{2-}]$ e $[PO_4^{3-}] << [H_2PO_4^-]$ e $[H_3PO_4]$. Então,

$$[H_3PO_4] \approx c_{H_3PO_4} = 2{,}00 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2PO_4^-] \approx c_{KH_2PO_4} = 1{,}50 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{7{,}11 \times 10^{-3} \times 2{,}00}{1{,}50} = 9{,}48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Agora usamos a expressão da constante de equilíbrio para K_{a2} para mostrar que $[HPO_4^{2-}]$ pode ser desprezado

$$\frac{[H_3O^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{9{,}48 \times 10^{-3}[HPO_4^{2-}]}{1{,}50} = K_{a2} = 6{,}34 \times 10^{-8}$$

$$[HPO_4^{2-}] = 1{,}00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

e nossas suposições são válidas. Observe que $[PO_4^{3-}]$ é menor até mesmo que $[HPO_4^{2-}]$.

Para um tampão preparado a partir de NaHA e Na_2A, a segunda dissociação, de forma geral, predominará, e o equilíbrio

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

é desconsiderado. A concentração do H_2A é desprezível quando comparada com a de A^- ou A^{2-}. O íon hidrônio pode ser calculado a partir da segunda constante de dissociação, novamente empregando-se as técnicas para uma solução tampão convencional. Para testar a suposição, comparamos uma concentração estimada de H_2A com as concentrações de HA^- e A^{2-}, como no Exemplo 15-5.

EXEMPLO 15-5

Calcular a concentração do íon hidrônio em um tampão de ftalato ácido de potássio (KHFt) 0,0500 mol L^{-1} e ftalato de potássio 0,150 mol L^{-1} (K_2Ft).

$$HFt^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ft^{2-} \qquad \frac{[H_3O^+]\,[Ft^{2-}]}{[HFt^-]} = K_{a2} = 3{,}91 \times 10^{-6}$$

Pressupondo que a concentração de H_2Ft nessa solução seja desprezível,

$$[HFt^-] \approx c_{KHP} \approx 0{,}0500 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Ft^{2-}] \approx c_{K_2P} = 0{,}150 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{3{,}91 \times 10^{-6} \times 0{,}0500}{0{,}150} = 1{,}30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Para checar a primeira suposição, um valor aproximado para $[H_2Ft]$ é calculado pela substituição dos valores numéricos para $[H_3O^+]$ e $[HFt^-]$ na expressão para K_{a1}:

$$\frac{(1{,}30 \times 10^{-6})\,(0{,}0500)}{[H_2Ft]} = K_{a1} = 1{,}12 \times 10^{-3}$$

$$[H_2Ft] = 6 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

Esse resultado justifica a suposição de que $[H_2Ft] << [HFt^-]$ e $[Ft^{2-}]$, isto é, que a reação do HFt^- atuando como uma base pode ser desprezada.

Em todas, menos em algumas poucas ocasiões, a suposição de um equilíbrio principal simples, como nos Exemplos 15-4 e 15-5, fornece uma estimativa satisfatória do pH de misturas tampão derivadas de ácidos polibásicos. Entretanto, erros apreciáveis ocorrem quando a concentração do ácido ou do seu sal é muito baixa ou quando as duas constantes de dissociação são numericamente próximas uma da outra. Então, um cálculo mais trabalhoso e rigoroso faz-se necessário.

15D CÁLCULOS DE pH DE SOLUÇÕES DE NaHA

Até o momento, não consideramos como calcular o pH das soluções de sais que têm as duas propriedades ácida e básica – isto é, os sais que são *anfipróticos.* Esses sais são formados durante a titulação de neutralização de ácidos polifuncionais ácidos e básicos. Por exemplo, quando 1 mol de NaOH for adicionado a uma solução que contém 1 mol de ácido H_2A, é formado 1 mol de NaHA. O pH dessa solução é determinado por dois equilíbrios estabelecidos entre HA^- e a água:

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$$

e

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

Uma dessas reações produz íons hidrônio e a outra, íons hidróxido. Uma solução de NaHA será ácida ou básica dependendo da grandeza relativa das constantes de equilíbrio para esses processos:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]\,[A^{2-}]}{[HA^-]} \tag{15-8}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2A]\,[OH^-]}{[HA^-]} \tag{15-9}$$

em que K_{a1} e K_{a2} são constantes de dissociação do ácido H_2A e K_{b2} é a constante de dissociação *básica* para HA^-. Se K_{b2} for maior que K_{a2}, a solução será alcalina, de outro modo será ácida.

Para derivar uma expressão para a concentração do íon hidrônio de uma solução de HA^-, empregamos a abordagem sistemática descrita na Seção 11A. Escrevemos primeiro a equação de balanço de massa. Isto é,

$$c_{NaHA} = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}] \tag{15-10}$$

A equação de balanço de cargas é:

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

Uma vez que a concentração de íons sódio é igual à concentração molar analítica do sal, a última equação pode ser reescrita como

$$c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \tag{15-11}$$

Agora temos quatro equações algébricas (Equações 15-10 e 15-11 e as duas expressões das constantes de dissociação para H_2A) e necessitamos de uma expressão adicional para resolver as cinco incógnitas. A constante de produto iônico da água serve ao propósito:

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

O cálculo rigoroso da concentração do íon hidrônio com o uso dessas cinco equações é difícil. Entretanto, uma aproximação razoável, aplicável à maior parte das soluções de sais ácidos, pode ser obtida como segue.

Primeiro subtraímos a equação de balanço de massas da equação de balanço de cargas.

$$\begin{aligned} c_{NaHA} + [H_3O^+] &= [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] && \text{balanço de cargas} \\ c_{NaHA} &= [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] && \text{balanço de massa} \\ [H_3O^+] &= [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] && \end{aligned} \tag{15-12}$$

Então rearranjamos a expressão da constante de dissociação do ácido do H_2A para obter

$$[H_2A] = \frac{[H_3O^+]\,[HA^-]}{K_{a1}}$$

e para HA^- para dar

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

Substituindo-se essas expressões e a expressão para K_w na Equação 15-12, temos

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+]\,[HA^-]}{K_{a1}}$$

Multiplicando por $[H_3O^+]$, resulta

$$[H_3O^+]^2 = K_{a2}\,[HA^-] + K_w - \frac{[H_3O^+]^2\,[HA^-]}{K_{a1}}$$

Combinamos as condições para obter

$$[H_3O^+]^2 \left(\frac{[HA^-]}{K_{a1}} + 1\right) = K_{a2}[HA^-] + K_w$$

Finalmente, essa equação é rearranjada para

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[HA^-] + K_w}{1 + [HA^-]/K_{a1}}} \tag{15-13}$$

Sob muitas circunstâncias, podemos realizar a aproximação que

$$[HA^-] \approx c_{NaHA} \tag{15-14}$$

Introduzindo-se essa relação na Equação 15-13, temos

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{NaHA} + K_w}{1 + c_{NaHA}/K_{a1}}} \tag{15-15}$$

A aproximação mostra como a Equação 15-14 requer que $[HA^-]$ seja muito maior que qualquer outra concentração de equilíbrio nas Equações 15-10 e 15-11. Essa suposição não é válida para as soluções muito diluídas de NaHA ou quando K_{a2} ou K_w/K_{a1} é relativamente grande.

Freqüentemente, a razão c_{NaHA}/K_{a1} é muito maior que a unidade no denominador da Equação 15-15, e $K_{a2}c_{NaHA}$ é consideravelmente maior que K_w no numerador. Com essas considerações, a equação pode ser simplificada para

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \tag{15-16}$$

◀ Sempre checar as suposições que são inerentes à Equação 15-16.

Observe que a Equação 15-16 não contém c_{NaHA}, implicando que o pH das soluções desse tipo permanece constante em uma faixa considerável de concentrações do soluto.

EXEMPLO 15-6

Calcular a concentração de íons hidrônio de uma solução de Na_2HPO_4 $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}.

As constantes de dissociação pertinentes são K_{a2} e K_{a3}, as quais contêm $[HPO_4^{2-}]$. Seus valores são $K_{a2} = 6{,}32 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4{,}5 \times 10^{-13}$. Considerando novamente as suposições que levaram à Equação 15-16, descobrimos que $(1{,}0 \times 10^{-3})/(6{,}32 \times 10^{-8})$ é muito maior que 1, assim o denominador pode ser simplificado. Contudo, o produto $K_{a2}cNa_2HPO_4$ não é de forma alguma muito maior que K_w. Então usamos uma versão parcialmente simplificada da Equação 15-15:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{4{,}5 \times 10^{-13} \times 1{,}00 \times 10^{-3} + 1{,}00 \times 10^{-14}}{(1{,}00 \times 10^{-3})/(6{,}32 \times 10^{-8})}} = 8{,}1 \times 10^{-10} \text{ mol } L^{-1}$$

Utilizando a Equação 15-16 obtemos um valor de $1{,}7 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}.

EXEMPLO 15-7

Encontre a concentração do íon hidrônio em uma solução de NaH_2PO_4 0,0100 mol L^{-1}.

As duas constantes de dissociação de importância (aquelas que contêm $[H_2PO_4^-]$) são $K_{a1} = 7{,}11 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 6{,}32 \times 10^{-8}$. Vemos que o denominador da Equação 15-15 não pode ser simplificado, mas podemos reduzir o numerador para $K_{a2}cNaH^2PO^4$. Assim, a Equação 15-15 se torna

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{6{,}32 \times 10^{-8} \times 1{,}00 \times 10^{-2}}{1{,}00 + (1{,}00 \times 10^{-2})/(7{,}11 \times 10^{-3})}} = 1{,}62 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

EXEMPLO 15-8

Calcular a concentração do íon hidrônio de uma solução de $NaHCO_3$ 0,100 mol L^{-1}.
Presumimos que, como anteriormente (página 380), $[H_2CO_3] << [CO_2(aq)]$ e assim o seguinte equilíbrio descreve adequadamente o sistema:

$$CO_2(aq) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} = 4{,}2 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}69 \times 10^{-11}$$

Claramente, c_{NaHA}/K_{a1} no denominador da Equação 15-15 é muito maior que a unidade; além disso, $K_{a2}c_{NaHA}$ tem um valor de $4{,}69 \times 10^{-12}$, que é substancialmente maior que K_w. Assim a Equação 15-16 se aplica, e

$$[H_3O^+] = \sqrt{4{,}2 \times 10^{-7} \times 4{,}69 \times 10^{-11}} = 4{,}4 \times 10^{-9} \text{ mol } L^{-1}$$

15E CURVAS DE TITULAÇÃO PARA ÁCIDOS POLIFUNCIONAIS

Os compostos com dois ou mais grupos funcionais ácidos produzem múltiplos pontos finais em uma titulação contanto que os grupos funcionais difiram suficientemente em suas forças como ácidos. As técnicas computacionais descritas no Capítulo 14 permitem construir curvas de titulação teóricas com razoável precisão para os ácidos polipróticos se a razão K_{a1}/K_{a2} for algo maior que 10^3. Se essa razão for menor, os erros se tornam significativos, particularmente na região do primeiro ponto de equivalência e um tratamento mais rigoroso das relações de equilíbrio é requerido.

A Figura 15-2 mostra a curva de titulação para um ácido diprótico H_2A com uma constante de dissociação $K_{a1} = 1{,}00 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}00 \times 10^{-7}$. Uma vez que a razão K_{a1}/K_{a2} é significativamente maior que 10^3, podemos calcular essa curva (exceto para o primeiro ponto de equivalência) usando as técnicas desenvolvidas no Capítulo 14 para os ácidos monopróticos simples. Assim, para obtermos o pH inicial (ponto *A*), tratamos o sistema como se contivesse um único ácido fraco monoprótico com uma constante de dissociação de $K_{a1} = 1{,}0 \times 10^{-3}$. Na região *B*, temos o equivalente a um tampão simples consistindo em um ácido fraco H_2A e sua base conjugada NaHA. Isto é, pressupomos que a concentração de A^{2-} seja desprezível quando comparada com as de outras espécies que contêm A e empregamos a Equação 9-28 (página 237) para obter $[H_3O^+]$. No primeiro ponto de equivalência (ponto *C*), temos uma solução de um sal ácido e usamos a Equação 15-15 ou uma de suas simplificações para calcular a concentração dos íons hidrônio. Na região *D*, obtemos um segundo tampão que consiste em um ácido fraco HA^- e sua base conjugada Na_2A, e calculamos o pH empregando a segunda constante de dissociação, $K_{a2} = 1{,}00 \times 10^{-7}$. No ponto *E*, a solução contém a base conjugada de um ácido fraco com uma constante de dissociação de $1{,}00 \times 10^{-7}$. Isto é, presumimos que a concentração do hidróxido da solução seja determinada somente pela reação do A^{2-} com a água para formar HA^- e OH^-. Finalmente, na região *F*, calculamos a concentração de hidróxido a partir da molaridade do NaOH e estabelecemos o pH a partir dessa quantidade.

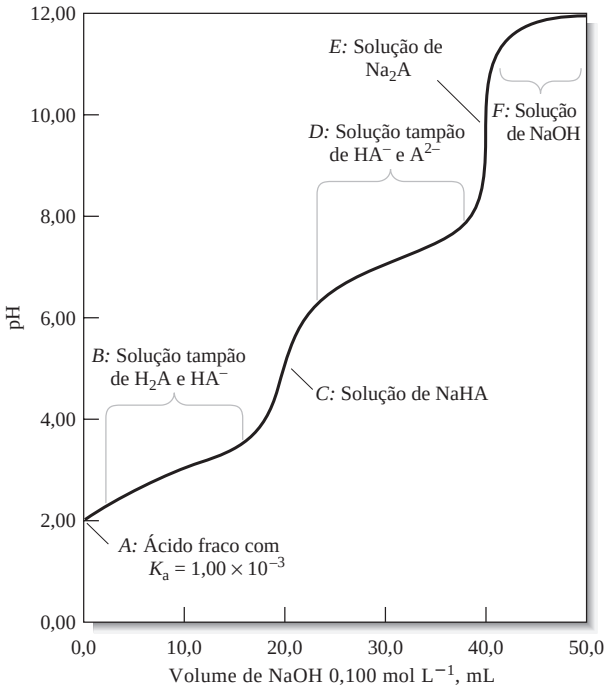


Figura 15-2 Titulação de 20,00 mL de H_2A 0,1000 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}. Para H_2A, $K_{a1} = 1{,}00 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}00 \times 10^{-7}$. O método de cálculo do pH é mostrado para vários pontos e regiões da curva de titulação.

EXEMPLO 15-9

Construir uma curva de titulação de 25,00 mL de ácido maleico, HOOC—CH═CH—COOH, 0,1000 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}.

Simbolizando o ácido por H_2M, podemos escrever os dois equilíbrios de dissociação como

$$H_2M + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HM^- \qquad K_{a1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$$
$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + M^{2-} \qquad K_{a2} = 5{,}9 \times 10^{-7}$$

Em virtude de a razão K_{a1}/K_{a2} ser muito grande, procedemos como já descrito anteriormente.

pH inicial

Somente a primeira dissociação efetua uma contribuição apreciável para a $[H_3O^+]$; assim,

$$[H_3O^+] \approx [HM^-]$$

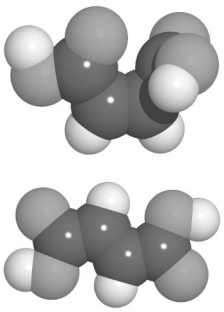
O balanço de massa requer que

$$c_{H_2M} \approx [H_2M] + [HM^-] = 0{,}1000 \text{ mol } L^{-1}$$

ou

$$[H_2M] = 0{,}1000 - [HM^-] = 0{,}1000 - [H_3O^+]$$

(continua)



O modelo molecular do ácido maleico, ou ácido (Z)-butenodióico (acima), e ácido fumárico, ou ácido (E)-butenodióico (abaixo). Esses isômeros geométricos exibem notáveis diferenças em suas propriedades físicas e químicas. Como o isômero *cis* (ácido maleico) tem dois grupos carboxílicos de um mesmo lado da molécula, o composto elimina água para formar o anidrido maleico cíclico, que é uma matéria-prima muito reativa utilizada em plásticos, corantes, fármacos e agroquímicos. O ácido fumárico, que é essencial à respiração animal e vegetal, é usado industrialmente como antioxidante, na síntese de resinas e para fixar cores em tingimento.
É interessante comparar os valores de pK_a para os dois ácidos; para o ácido fumárico, $pK_{a1} = 3{,}05$ e $pK_{a2} = 4{,}49$; para o ácido maleico, $pK_{a1} = 1{,}89$ e $pK_{a2} = 6{,}23$.
Desafio: Explique as diferenças nos valores de pK_a com base nas diferenças das estruturas moleculares.

Substituindo-se essas relações nas expressões de K_{a1}, temos

$$K_{a1} = 1{,}3 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}1000 - [H_3O^+]}$$

O rearranjo produz

$$[H_3O^+]^2 + 1{,}3 \times 10^{-2}\,[H_3O^+] - 1{,}3 \times 10^{-3} = 0$$

Como K_{a1} do ácido maleico é muito grande, precisamos resolver a equação quadrática de forma exata ou por meio de aproximações sucessivas. Quando assim o fazemos, obtemos

$$[H_3O^+] = 3{,}01 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$
$$\text{pH} = 2 - \log 3{,}01 = 1{,}52$$

Primeira Região Tamponada

A adição de 5,00 mL de base resulta na formação de um tampão do ácido fraco H_2M e sua base conjugada HM^-. Dentro da suposição de que a dissociação de HM^- para formar M^{2-} seja desprezível, a solução pode ser tratada como um sistema tampão simples. Assim, aplicando-se as Equações 9-26 e 9-27 (página 237), temos

$$c_{NaHM} \approx [HM^-] = \frac{5{,}00 \times 0{,}1000}{30{,}00} = 1{,}67 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$c_{H_2M} \approx [H_2M] = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000 - 5{,}00 \times 0{,}1000}{30{,}00} = 6{,}67 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

A substituição desses valores na expressão da constante de equilíbrio para K_{a1} produz um valor estimado de $5{,}2 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} para $[H_3O^+]$. É claro, entretanto, que a aproximação $[H_3O^+] << c_{H_2M}$ ou c_{HM^-} não é válida, portanto, as Equações 9-24 e 9-25 devem ser utilizadas, e

$$[HM^-] = 1{,}67 \times 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-]$$
$$[H_2M] = 6{,}67 \times 10^{-2} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

Como a solução é bastante ácida, a aproximação de que $[OH^-]$ é muito pequena é seguramente justificada. A substituição dessas expressões nas relações das constantes de dissociação nos fornece

$$\frac{[H_3O^+](1{,}67 \times 10^{-2} + [H_3O^+])}{6{,}67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]} = 1{,}3 \times 10^{-2} = K_{a1}$$

$$[H_3O^+]^2 + (2{,}97 \times 10^{-2})\,[H_3O^+] - 8{,}67 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 1{,}81 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log (1{,}81 \times 10^{-2}) = 1{,}74$$

Os pontos adicionais na primeira região tamponada podem ser calculados do mesmo modo.

Logo Antes do Primeiro Ponto de Equivalência

Logo antes do primeiro ponto de equivalência, a concentração de H_2M é tão pequena que se torna comparável à concentração de M^{2-} e o segundo equilíbrio precisa também ser considerado. Dentro de aproximadamente 0,1 mL do primeiro ponto de equivalência, temos primariamente uma solução

de HM^- com uma pequena quantidade de H_2M restante e uma pequena quantidade de M^{2-} formado. Por exemplo, com 24,90 mL de NaOH adicionados,

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{24{,}90 \times 0{,}1000}{49{,}90} = 4{,}99 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$c_{H_2M} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000}{49{,}90} - \frac{24{,}90 \times 0{,}1000}{49{,}90} = 2{,}00 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

O balanço de massas nos dá

$$c_{H_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

O balanço de cargas nos dá

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

Uma vez que a solução consiste primariamente no ácido HM^- no primeiro ponto de equivalência, podemos desprezar $[OH^-]$ na equação anterior e substituir $[Na^+]$ por c_{NaHM}. Após o rearranjo, obtemos

$$c_{NaHM} = [HM^-] + 2[M^{2-}] - [H_3O^+]$$

Substituindo-se na expressão de balanço de massas e isolando $[H_3O^+]$, temos

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + [M^{2-}] - [H_2M]$$

Se expressarmos $[M^{2-}]$ e $[H_2M]$ em termos de $[HM^-]$ e $[H_3O^+]$, o resultado será

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}}$$

Multiplicando-se por $[H_3O^+]$, temos, após o rearranjo

$$[H_3O^+]^2\left(1 + \frac{[HM^-]}{K_{a1}}\right) - c_{H_2M}[H_3O^+] - K_{a2}[HM^-] = 0$$

Substituindo-se $[HM^-] \approx 4{,}99 \times 10^{-2}$, $c_{HM^-} = 2{,}00 \times 10^{-4}$ e os valores de K_{a1} e K_{a2}, levamos a

$$4{,}838\,[H_3O^+]^2 - 2{,}00 \times 10^{-4}\,[H_3O^+] - 2{,}94 \times 10^{-8}$$

A solução para essa equação é

$$[H_3O^+] = 1{,}014 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1} \qquad \text{ou} \qquad \text{pH} = 3{,}99$$

O mesmo raciocínio foi aplicado para 24,99 mL de titulante, no qual encontramos

$$[H_3O^+] = 8{,}01 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$
$$\text{pH} = 4{,}10$$

Primeiro Ponto de Equivalência

No primeiro ponto de equivalência,

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000}{50{,}00} = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

(continua)

Nossa simplificação do numerador da Equação 15-15 é facilmente justificada. Por outro lado, o segundo termo no denominador não é $<< 1$. Assim,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{HM^-}}{1 + c_{HM^-}/K_{a1}}} = \sqrt{\frac{5{,}9 \times 10^{-7} \times 5{,}00 \times 10^{-2}}{1 + (5{,}00 \times 10^{-2})/(1{,}3 \times 10^{-2})}}$$
$$= 7{,}80 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$
$$\text{pH} = -\log(7{,}80 \times 10^{-5}) = 4{,}11$$

Logo Após o Primeiro Ponto de Equivalência

Até o segundo ponto de equivalência, podemos obter a concentração analítica de HM^- e M^{2-} da estequiometria da titulação. A 25,01 mL, os valores são calculados como

$$c_{HM^-} = \frac{\text{mmol NaHM formado} - (\text{mmol NaOH adicionado} - \text{mmol NaHM formado})}{\text{volume total de solução}}$$
$$= \frac{25{,}00 \times 0{,}1000 - (25{,}01 - 25{,}00) \times 0{,}100}{50{,}01} = 0{,}04997$$
$$c_{M^{2-}} = \frac{(\text{mmol NaOH adicionado} - \text{mmol NaHM formado})}{\text{volume total de solução}} = 1{,}996 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

Na região referente a poucos décimos de mililitros, além do primeiro ponto de equivalência, a solução é constituída primariamente por HM^- com algum M^{2-} formado como resultado da titulação. Dessa forma, o balanço de massas é

$$c_{Na_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0{,}04997 + 1{,}996 \times 10^{-5}$$
$$= 0{,}049999$$

e o balanço de cargas é

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

Novamente, a solução deve ser ácida e assim podemos desprezar o $[OH^-]$ desconsiderando-o como espécie importante. A concentração de Na^+ se iguala aos milimols de NaOH adicionados divididos pelo volume total, ou

$$[Na^+] = \frac{25{,}01 \times 0{,}1000}{50{,}01} = 0{,}05001\ \text{mol L}^{-1}$$

Subtraindo-se o balanço de massas do balanço de cargas e isolando $[H_3O^+]$, temos

$$[H_3O^+] = [M^{2-}] - [H_2M] - (0{,}05001 - 0{,}049999)$$

Expressando-se as concentrações $[M^{2-}]$ e $[H_2M]$ em termos da espécie predominante HM^- obtemos

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}} - 1{,}9996 \times 10^{-5}$$

Uma vez que $[HM^-] \approx c_{NaHM} = 0{,}04997$, podemos isolar $[H_3O^+]$ como

$$[H_3O^+] = \frac{-1{,}9996 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1{,}9996 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 4{,}8438 \times (-2{,}948 \times 10^{-8})}}{2 \times 4{,}8438}$$
$$= 7{,}40 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$
$$\text{pH} = 4{,}13$$

Segunda Região Tamponada

As adições posteriores de base à solução criam um novo sistema tampão que consiste em HM^- e M^{2-}. Quando uma quantidade de base suficiente for adicionada de forma que a reação de HM^- com água para formar OH^- possa ser desconsiderada (a poucos décimos de mililitro do primeiro ponto de equivalência), o pH da mistura é prontamente obtido a partir de K_{a2}. Quando introduzimos 25,50 mL de NaOH, por exemplo,

$$[M^{2-}] \approx c_{Na_2M} \approx \frac{(25{,}50 - 25{,}00)(0{,}1000)}{50{,}50} = \frac{0{,}050}{50{,}50}\ \text{mol L}^{-1}$$

e a concentração molar de NaHM é

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} \approx \frac{(25{,}00 \times 0{,}1000) - (25{,}50 - 25{,}00)(0{,}1000)}{50{,}50} = \frac{2{,}45}{50{,}50}\ \text{mol L}^{-1}$$

Substituindo esses valores na expressão de K_{a2} nos dá

$$\frac{[H_3O^+](0{,}050/\cancel{50{,}50})}{2{,}45/\cancel{50{,}50}} = 5{,}9 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = 2{,}89 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

A suposição de que $[H_3O^+]$ é pequena em relação a c_{HM^-} e $c_{M^{2-}}$ é válida e o pH é igual a 4,54.

Pouco antes do Segundo Ponto de Equivalência

Em 49,90 mL e 49,99 mL, a razão M^{2-}/HM^- torna-se grande, e a equação para os tampões simples não mais se aplica. A 49,90 mL, $c_{HM^-} = 1{,}335 \times 10^{-4}$ e $c_{M^{2-}} = 0{,}03324$. O equilíbrio dominante agora é

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^- + OH^-$$

Podemos escrever a constante de equilíbrio como

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[OH^-](1{,}335 \times 10^{-4} + [OH^-])}{(0{,}03324 - [OH^-])}$$

$$= \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{5{,}9 \times 10^{-7}} = 1{,}69 \times 10^{-8}$$

É mais fácil efetuar os cálculos para $[OH^-]$ que para $[H_3O^+]$. Isso nos dá

$$[OH^-]^2 + (1{,}335 \times 10^{-4} + K_{b1})[OH^-] - 0{,}03324\,K_{b1} = 0$$

$$[OH^-] = 4{,}10 \times 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5{,}39$$

e

$$\text{pH} = 14 - 5{,}39 = 8{,}61$$

O mesmo raciocínio é usado para 49,99 mL, que leva a $[OH^-] = 1{,}80 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$ e pH = 9,26.

Segundo Ponto de Equivalência

Após a adição de 50,00 mL de solução de hidróxido 0,1000 mol L^{-1}, a solução é 0,0333 mol L^{-1} em Na_2M. A reação da base M^{2-} com a água é o equilíbrio predominante no sistema e o único que precisamos levar em consideração. Assim,

(continua)

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HM^-$$

$$\frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{5{,}9 \times 10^{-7}} = 1{,}69 \times 10^{-8} = K_{b1}$$

$$[OH^-] \approx [HM^-]$$

$$[M^{2-}] = 0{,}0333 - [OH^-] \approx 0{,}0333 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{[OH^-]^2}{0{,}0333} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{5{,}9 \times 10^{-7}}$$

$$[OH^-] = 2{,}38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(2{,}38 \times 10^{-5}) = 4{,}62$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - 4{,}62 = 9{,}38$$

pH Logo Após o Segundo Ponto de Equivalência

Na região logo após o segundo ponto de equivalência (50,01 mL, por exemplo), ainda necessitamos levar em consideração a reação de M^{2-} com a água. A concentração analítica de M^{2-} é o número de milimols de M^{2-} produzido dividido pelo volume total da solução.

$$c_{M^{2-}} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1}{75{,}01} = 0{,}03333 \text{ mol L}^{-1}$$

A $[OH^-]$ agora vem da reação de M^{2-} com a água e do excesso de OH^- adicionado como titulante. O excesso de OH^- é então o número de milimols de NaOH adicionado menos o número requerido para alcançar o segundo ponto de equivalência dividido pelo volume total de solução. Ou,

$$\text{excesso de } OH^- = \frac{(50{,}01 - 50{,}00) \times 0{,}1}{75{,}01} = 1{,}3333 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

É relativamente fácil realizar os cálculos para $[HM^-]$ a partir de K_{b1}.

$$[M^{2-}] = c_{M^{2-}} - [HM^-] = 0{,}0333 - [HM^-]$$

$$[OH^-] = 1{,}3333 \times 10^{-5} + [HM^-]$$

$$K_{b1} = \frac{[HM^-][OH^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[HM^-](1{,}3333 \times 10^{-5} + [HM^-])}{0{,}03333 - [HM^-]}$$

A fórmula quadrática para $[HM^-]$ é

$$[HM^-]^2 + (1{,}33 \times 10^{-5} + K_{b1})[HM^-] - 0{,}03333\, K_{b1} = 0$$

$$[HM^-] = 1{,}807 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 1{,}333 \times 10^{-5} + 1{,}807 \times 10^{-5} = 3{,}14 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 4{,}50 \qquad \text{e} \qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9{,}50$$

O mesmo raciocínio é aplicado para 50,10 mL, e os cálculos nos dão

$$\text{pH} = 10{,}14$$

pH Após o Segundo Ponto de Equivalência

Mais adições de hidróxido de sódio reprimem a dissociação de M^{2-}. O pH é calculado da concentração de NaOH adicionado em excesso ao necessário para a completa neutralização do H_2M.

Assim, quando 51,00 mL de NaOH forem adicionados, temos 1,00 mL de excesso de NaOH 0,1000 mol L^{-1} e

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \times 0{,}1000}{76{,}00} = 1{,}32 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log (1{,}32 \times 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 11{,}12$$

A Figura 15-3 apresenta a curva de titulação do ácido maleico 0,1000 mol L^{-1} construída como mostrado no Exemplo 15-9. Dois pontos finais são aparentes; qualquer um dos quais poderia, em princípio, ser utilizado como uma medida da concentração do ácido. Claramente, o segundo ponto final é o mais satisfatório, já que a variação de pH é mais pronunciada.

A Figura 15-4 mostra as curvas de titulação para três outros ácidos polipróticos. Essas curvas ilustram que um ponto final bem definido, correspondente ao primeiro ponto de equivalência, é observado apenas quando o grau de dissociação dos dois ácidos é suficientemente diferente. A razão entre K_{a1} e K_{a2} do ácido oxálico (curva *B*) é de aproximadamente 1.000. A curva para essa titulação aponta uma inflexão correspondente ao primeiro ponto de equivalência. A grandeza da alteração do pH é muito pequena para permitir uma localização precisa da equivalência com um indicador; entretanto, o segundo ponto final permite a determinação precisa do ácido oxálico.

A curva *A* na Figura 15-4 representa a titulação teórica para o ácido fosfórico triprótico. Nesse caso, a razão K_{a1}/K_{a2} é aproximadamente igual a 10^5, assim como K_{a2}/K_{a3}. Essas razões resultam em dois pontos finais bem definidos, qualquer um deles é satisfatório para as finalidades analíticas. Um indicador de viragem em faixa ácida proverá uma alteração de cor quando 1 mol de base for introduzido para cada mol de ácido. O terceiro hidrogênio do ácido fosfórico é tão pouco dissociado ($K_{a3} = 4{,}5 \times 10^{-13}$) que nenhum ponto final prático pode ser associado com

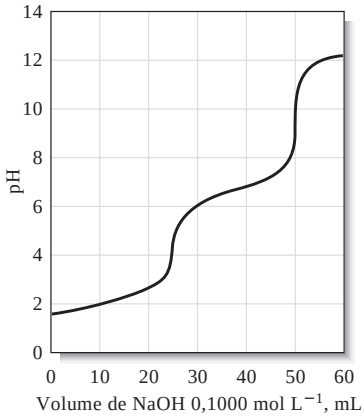


Figura 15-3 Curva de titulação para 25,00 mL de ácido maleico 0,1000 mol L^{-1}, H_2M, com NaOH 0,1000 mol L^{-1}.

◄ Na titulação de um ácido poliprótico ou base, dois pontos finais úteis são obtidos se a razão das constantes de dissociação for maior do que 10^4 e se o ácido ou base mais fraco tiver uma constante de dissociação maior do que 10^{-8}.

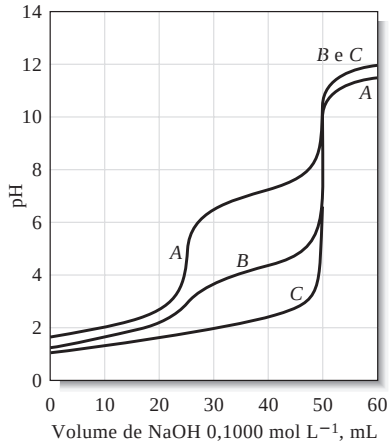


Figura 15-4 Curvas de titulações de ácidos polipróticos. Uma solução de NaOH 0,1000 mol L^{-1} foi empregada para titular 25,00 mL de H_3PO_4 0,1000 mol L^{-1} (curva *A*), ácido oxálico 0,1000 mol L^{-1} (curva *B*) e H_2SO_4 0,1000 mol L^{-1} (curva *C*).

sua neutralização. Entretanto, o efeito tamponante da terceira dissociação é notável e faz que o pH da curva *A* esteja mais abaixo que o das outras curvas na região além do segundo ponto de equivalência.

► DESAFIO: Construa a curva para a titulação de 50,00 mL de H^2SO^4 0,0500 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}.

A curva *C* é aquela de titulação para o ácido sulfúrico, uma substância que tem um próton completamente dissociado e um que se dissocia em extensão relativamente grande ($K_{a2} = 1{,}02 \times 10^{-2}$). Em razão da similaridade na força dos dois ácidos, somente um único ponto final, correspondendo à titulação dos dois prótons, é observado.

Em geral, a titulação de ácidos e bases que apresentam dois grupos reativos produzem pontos finais individuais que são de valor prático apenas quando a razão entre as duas constantes de dissociação é de pelo menos 10^4. Se a razão for muito menor que isso, a variação do pH no primeiro ponto de equivalência vai se mostrar menos satisfatória em uma análise.

DESTAQUE 15-1

A Dissociação do Ácido Sulfúrico

O ácido sulfúrico é incomum sob o aspecto em que um dos prótons se comporta como um ácido forte e o outro como um ácido fraco ($K_{a2} = 1{,}02 \times 10^{-2}$). Como exemplo, consideremos como a concentração do íon hidrônio das soluções de ácido sulfúrico é calculada usando-se uma solução 0,0400 mol L^{-1}.

Primeiro, presumimos que a dissociação de HSO_4^- seja desprezível em virtude do grande excesso de H_3O^+ resultante da completa dissociação do H_2SO_4, então,

$$[H_3O^+] \approx [HSO_4^-] \approx 0{,}0400 \text{ mol } L^{-1}$$

Uma estimativa de $[SO_4^{2-}]$ baseada nessa aproximação e a expressão para K_{a2} revelam que

$$\frac{0{,}0400[SO_4^{2-}]}{0{,}0400} = 1{,}02 \times 10^{-2}$$

Claramente, $[SO_4^{2-}]$ *não* é menor em relação a $[HSO_4^-]$, e uma solução mais rigorosa é requerida.

Das considerações estequiométricas, é necessário que

$$[H_3O^+] = 0{,}0400 + [SO_4^{2-}]$$

O primeiro termo à direita é a concentração de H_3O^+ proveniente da dissociação do H_2SO_4 a HSO_4^-. O segundo termo é a contribuição da dissociação do HSO_4^-. O rearranjo produz

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - 0{,}0400$$

As considerações do balanço de massas requerem que

$$c_{H_2SO_4} = 0{,}0400 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

Combinando-se as duas últimas equações e rearranjando, temos

$$[HSO_4^-] = 0{,}0800 - [H_3O^+]$$

A introdução dessas equações para $[SO_4^{2-}]$ e $[HSO_4^-]$ na expressão de K_{a2} fornece

$$\frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - 0{,}0400)}{0{,}0800 - [H_3O^+]} = 1{,}02 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+]^2 - (0{,}0298)[H_3O^+] - 8{,}16 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 0{,}0471 \text{ mol } L^{-1}$$

15F CURVAS DE TITULAÇÃO PARA AS BASES POLIFUNCIONAIS

A construção da curva de titulação para uma base polifuncional não envolve nenhum novo princípio. Para ilustrar, consideremos a titulação de carbonato de sódio com ácido clorídrico padrão. As constantes de equilíbrio importantes são

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^- \qquad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{4{,}69 \times 10^{-11}} = 2{,}13 \times 10^{-4}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CO_2(aq) \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{4{,}2 \times 10^{-7}} = 2{,}4 \times 10^{-8}$$

A reação do íon carbonato com a água governa o pH inicial da solução, que pode ser calculado pelo método para o segundo ponto de equivalência, mostrado no Exemplo 15-9. Com as primeiras adições de ácido, é estabelecido um sistema tampão carbonato/hidrogênio carbonato. Nessa região, o pH pode ser calculado pela concentração do íon hidróxido estipulado por K_{b1} *ou* pela concentração do íon hidrônio determinada de K_{a2}. Como estamos interessados geralmente no cálculo de $[H_3O^+]$ e do pH, a expressão para K_{a2} é mais fácil de se usar.

O hidrogênio carbonato de sódio é a principal espécie de soluto no primeiro ponto de equivalência e a Equação 15-16 é utilizada para calcular a concentração do íon hidrônio (ver Exemplo 15-8). Com a adição de mais ácido, um novo tampão consistindo em hidrogênio carbonato de sódio e ácido carbônico é formado. O pH desse tampão é prontamente obtido tanto de K_{b2} como de K_{a1}.

► DESAFIO: Mostrar que tanto K_{b2} como K_{a1} podem ser utilizados para calcular o pH de um tampão de Na_2CO_3 0,100 mol L^{-1} e $NaHCO_3$ 0,100 mol L^{-1}.

No segundo ponto de equivalência, a solução consiste em dióxido de carbono e cloreto de sódio. O dióxido de carbono pode ser tratado como um ácido fraco simples com uma constante de dissociação K_{a1}. Após ter sido adicionado um excesso de ácido clorídrico, a dissociação do ácido fraco é reprimida até o ponto em que a concentração molar do íon hidrônio é essencialmente a concentração molar do ácido forte.

A Figura 15-5 mostra que dois pontos finais são observados na titulação de carbonato de sódio, o segundo sendo apreciavelmente mais nítido que o primeiro. É aparente que os componentes individuais em misturas de carbonato de sódio e hidrogênio carbonato de sódio podem ser determinados pelo método de neutralização.

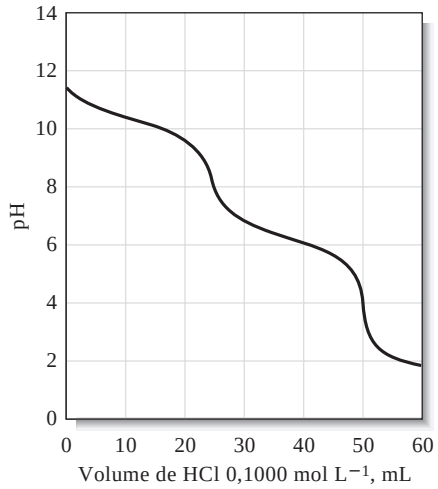


Figura 15-5 Curva de titulação de 25,00 mL de Na_2CO_3 0,1000 mol L^{-1} com HCl 0,1000 mol L^{-1}.

15G CURVAS DE TITULAÇÃO PARA ESPÉCIES ANFIPRÓTICAS

Como notado anteriormente, uma substância anfiprótica, quando dissolvida em um solvente adequado, comporta-se tanto como um ácido fraco quanto como uma base fraca. Se suas características ácidas ou básicas predominam suficientemente, a titulação das espécies com uma base forte ou um ácido forte pode ser realizada. Por exemplo, na solução de diidrogênio fosfato de sódio, os principais equilíbrios são

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^- \qquad K_{a2} = 6{,}32 \times 10^{-8}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3PO_4 \qquad K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{7{,}11 \times 10^{-3}} = 1{,}41 \times 10^{-12}$$

Observe que K_{b3} é muito pequena para permitir a titulação de $H_2PO_4^-$ com um ácido, mas K_{a2} é grande o suficiente para possibilitar uma titulação com sucesso do íon com uma solução padrão de base.

Uma situação diferente prevalece em soluções contendo hidrogênio fosfato dissódico, na qual os equilíbrios análogos são:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 4{,}5 \times 10^{-13}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2PO_4^- \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{6{,}32 \times 10^{-8}} = 1{,}58 \times 10^{-7}$$

A grandeza das constantes indica que o HPO_4^{2-} pode ser titulado com ácido padrão, mas não com base padrão.

DESTAQUE 15-2

Comportamento Ácido/Base de Aminoácidos

Os aminoácidos simples constituem uma classe importante de compostos anfipróticos que contêm grupos funcionais de ácido e bases fracos. Em uma solução aquosa de um aminoácido típico, como a glicina, operam três importantes equilíbrios:

► Os aminoácidos são anfipróticos.

$$NH_2CH_2COOH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COO^- \qquad (15\text{-}17)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^- + H_3O^+ \qquad K_a = 2 \times 10^{-10} \qquad (15\text{-}18)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COOH + OH^- \qquad K_b = 2 \times 10^{-12} \qquad (15\text{-}19)$$

O primeiro equilíbrio constitui um tipo de reação ácido/base interna e é análogo à reação que se observa entre um ácido carboxílico e uma amina:

$$R_1NH_2 + R_2COOH \rightleftharpoons R_1NH_3^+ + R_2COO^- \qquad (15\text{-}20)$$

Uma amina alifática típica possui uma constante de dissociação básica de 10^{-4} a 10^{-5} (ver Apêndice 3), enquanto muitos ácidos carboxílicos têm uma constante de dissociação ácida aproximadamente da mesma grandeza. A conseqüência disso é que as duas Reações 15-18 e 15-19 se processam para a direita, com o produto ou produtos sendo as espécies predominantes na solução.

Um "**zwitterion**" é uma espécie iônica que possui uma carga positiva e uma negativa.

A espécie de aminoácido na Equação 15-17, que apresenta carga positiva e negativa, é chamada "***zwitterion***". Como mostrado pelas Equações 15-18 e 15-19, o "*zwitterion*" da glicina é mais forte como um ácido que como uma base. Assim, uma solução aquosa de glicina é levemente ácida.

O "*zwitterion*" de um aminoácido, contendo uma carga positiva e uma negativa, não tem tendência a migrar em um campo elétrico, ao passo que as espécies puramente catiônicas ou aniônicas são atraídas para os eletrodos de cargas opostas. Nenhuma migração *líquida* de um aminoácido ocorre em um campo elétrico quando o pH do solvente é tal que as concentrações das formas aniônicas e catiônicas são idênticas. O pH no qual nenhuma migração líquida ocorre é denominado **ponto isoelétrico** e é uma importante constante física para a caracterização dos aminoácidos. O ponto isoelétrico é diretamente relacionado com a constante de dissociação das espécies. Assim, para a glicina,

O **ponto isoelétrico** é o pH no qual nenhuma migração líquida de aminoácidos ocorre quando eles são colocados em um campo elétrico.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

No ponto isoelétrico,

$$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$$

Assim, se dividirmos K_a por K_b e substituirmos essa relação, obtemos para o ponto isoelétrico

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}$$

A substituição de $[OH^-]$ por $K_w/[H_3O^+]$ e o rearranjo produzem

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_aK_w}{K_b}}$$

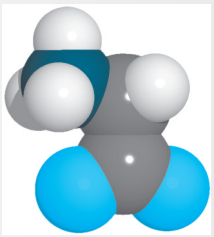
O ponto isoelétrico para a glicina ocorre em pH 6,0, como mostrado a seguir:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(2 \times 10^{-10})(1 \times 10^{-14})}{2 \times 10^{-12}}} = 1 \times 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Para os aminoácidos simples, K_a e K_b geralmente são tão pequenos que sua determinação por meio de neutralização direta é impossível. Contudo, a adição de aldeído fórmico remove o grupo funcional amina e deixa o ácido carboxílico disponível para ser titulado com uma base padrão. Por exemplo, com a glicina,

$$NH_3^+CH_2COO^- + CH_2O \rightarrow CH_2 = NCH_2COOH + H_2O$$

A curva de titulação para o produto é típica de um ácido carboxílico.



A estrutura molecular do "*zwitterion*" glicina, $NH_3^+CH_2COO^-$. A glicina é um dos aminoácidos denominados não essenciais; esse aminoácido não é essencial no sentido de que é sintetizado pelos mamíferos e, portanto, geralmente não é importante na alimentação. Por causa de sua estrutura compacta, a glicina atua como um bloco versátil na síntese protéica e na biossíntese da hemoglobina. Uma fração significante do colágeno – ou proteínas fibrosas constituintes do osso, da cartilagem, do tendão e de outros tecidos conectivos no corpo humano – é formada por glicina. A glicina também é um *neurotransmissor* inibitório e, por isso, tem sido sugerida como possível agente terapêutico para doenças do sistema nervoso central, como a esclerose múltipla e a epilepsia. O efeito calmante da glicina está sendo investigado para assegurar sua utilidade no tratamento da esquizofrenia.

15H A COMPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES DE UM ÁCIDO POLIPRÓTICO EM FUNÇÃO DO pH

Na Seção 14E, mostramos como os valores alfa são úteis na visualização das variações da concentração de diversas espécies que ocorrem em uma titulação de um ácido fraco comum. Os valores alfa também podem ser calculados para os ácidos e as bases polifuncionais. Por exemplo, se considerássemos que c_T fosse a soma das concentrações molares de espécies contendo o maleato na solução ao longo da titulação descrita no Exemplo 15-9, o valor alfa para o ácido livre α_0 seria definido como

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{c_T}$$

em que

$$c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] \tag{15-21}$$

Os valores alfa para HM^- e M^{2-} são dados por equações similares:

$$\alpha_1 = \frac{[HM^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{2-}]}{c_T}$$

Como se observou na Seção 9C-2, a soma dos valores alfa para o sistema deve ser igual a unidade:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Os valores alfa para o sistema ácido maleico são expressos em termos de $[H_3O^+]$, K_{a1} e K_{a2}. Para se obter essas expressões, seguimos o método usado para derivar as Equações 9-35 e 9-36 na Seção 9C-2, e as seguintes equações resultam:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{15-22}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{15-23}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{15-24}$$

► DESAFIO: Derivar as Equações 15-22, 15-23 e 15-24.

Observe que o denominador é o mesmo para cada expressão. Note também que a fração de cada espécie é fixa para qualquer pH e é *independente* da concentração total, c_T.

DESTAQUE 15-3

Uma Expressão Geral para os Valores Alfa

Para o ácido fraco H_nA, o denominador em todas as expressões de valores alfa toma a forma de:

$$[H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{(n-2)} + \cdots + K_{a1}K_{a2}\cdots K_{an}$$

O numerador para α_0 é o primeiro termo no denominador; para α_1, é o segundo termo, e assim por diante. Dessa forma, se considerarmos D como o denominador, $\alpha_0 = [H_3O^+]^n/D$ e $\alpha_1 = K_{a1}[H_3O^+]^{(-1)}/D$.

Os valores alfa para as bases polifuncionais são gerados de um modo análogo, com a equação sendo escrita em termos da constante de dissociação da base e $[OH^-]$.

As três curvas na Figura 15-6 apresentam os valores alfa para cada espécie de maleato em função do pH. As curvas sólidas na Figura 15-7 descrevem o mesmo valor alfa, mas agora representado por gráfico em função do volume de hidróxido de sódio à medida que o ácido é titulado. A curva de titulação é também mostrada por meio da linha tracejada na Figura 15-17. A análise dessas curvas dá uma idéia clara de todas as alterações de concentrações que ocorrem durante a titulação. Por exemplo, a Figura 15-17 revela que antes da adição de qualquer base, α_0 para H_2M é mais ou menos 0,7, e α_1 para HM^- é aproximadamente 0,3. Para todos os propósitos práticos, α_2 é zero. Assim, cerca de 70% do ácido maleico existe como H_2M e 30%, como HM^-. Com a adição da base, o pH aumenta, como o faz a fração de HM^-. No primeiro ponto de equivalência (pH = 4,11), essencialmente todo maleato está presente como HM^- ($\alpha_1 \rightarrow 1$). Após o primeiro ponto de equivalência, HM^- diminui e M^{2-} aumenta. No segundo ponto de equivalência (pH = 9,38) e, mais além, fundamentalmente todo o maleato existe como M^{2-}.

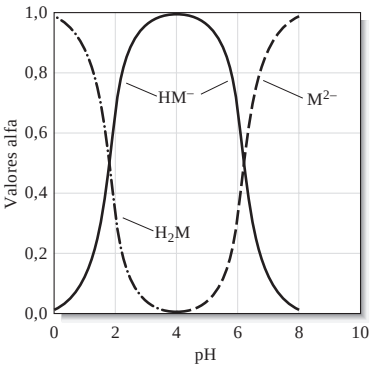


Figura 15-6 Composição de soluções de H_2M em função do pH.

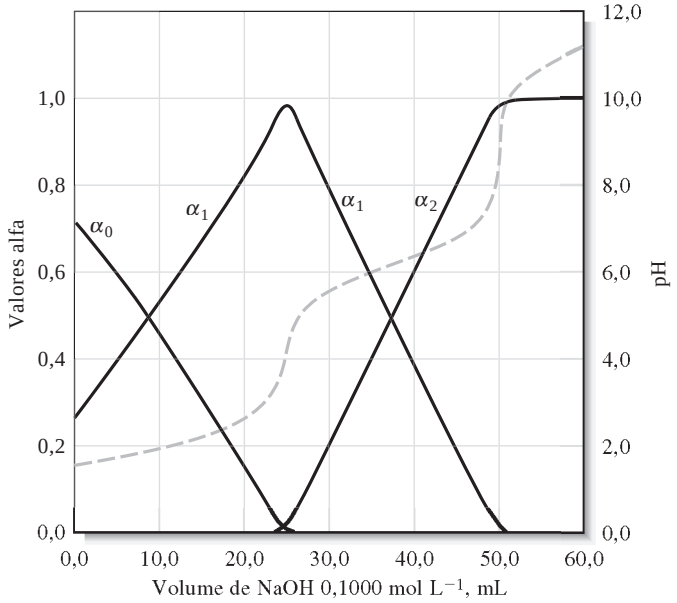


Figura 15-7 Titulação de 25,00 mL de ácido maleico 0,1000 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}. As curvas contínuas correspondem aos valores alfa em função do volume. A curva tracejada é uma representação em forma de pH em função do volume.

DESTAQUE 15-4

Diagramas Logarítimicos de Concentração

Um diagrama logarítmico de concentração é um gráfico do log da concentração *versus* uma variável principal como o pH. Esses diagramas são úteis porque expressam a concentração de todas as espécies em uma solução de ácido poliprótico em função do pH. Isso nos permite observar facilmente as espécies que são importantes a um determinado pH. A escala logarítmica é usada, uma vez que as concentrações podem variar de muitas ordens de grandeza.

Os diagramas logarítmicos de concentração se aplicam apenas a um ácido específico e a uma concentração inicial particular do ácido. Esses diagramas podem ser prontamente obtidos a partir dos diagramas de distribuição discutidos anteriormente. Os detalhes da construção dos diagramas logarítmicos de concentração são dados no Capítulo 8 sobre as *Aplicações do Microsoft® Excel em Química Analítica.*

Os diagramas logarítmicos de concentração podem ser obtidos a partir da concentração do ácido e das constantes de dissociação. Usamos como exemplo o sistema do ácido maleico discutido anteriormente. O diagrama mostrado na Figura 15D-1 é um diagrama logarítmico de concentração para uma concentração de ácido maleico de 0,10 mol L^{-1} (c_T= 0,10 mol L^{-1} de ácido maleico). O diagrama expressa a concentração de todas as formas de ácido maleico H_2M, HM^- e M^{2-}, em função do pH. Geralmente incluímos também as concentrações de H_3O^+ e OH^-. O diagrama está baseado na condição de balanço de massas e nas constantes de dissociação do ácido. As variações nas inclinações nos diagramas para as espécies do ácido maleico ocorrem próximo aos denominados **pontos de sistema**. Esses são definidos pela concentração total do ácido, 0,10 mol L^{-1} no nosso caso e dos valores de pK_a. Para o ácido maleico, o primeiro ponto de sistema ocorre em log $c_T = -1$ e pH = pK_{a1} = $-\log (1{,}30 \times 10^{-2}) = 1{,}89$, enquanto o segundo ponto de sistema está no pH = pK_{a2} = $-\log (5{,}90 \times 10^{-7}) = 6{,}23$ e log $c_T = -1$. Observe que quando pH = pK_{a1}, as concentrações de H_2M e HM^- são iguais, como mostrado pelo cruzamento das linhas que indicam essas concentrações. Note, também, que nesse primeiro ponto de sistema, $[M^{2-}] << [HM^-]$ e $[M^{2-}] << [H_2M]$. Próximo a esse primeiro ponto de sistema, podemos, portanto, desprezar os íons maleato não protonados e expressar o balanço de massas como $c_T \approx [H_2M] + [HM^-]$.

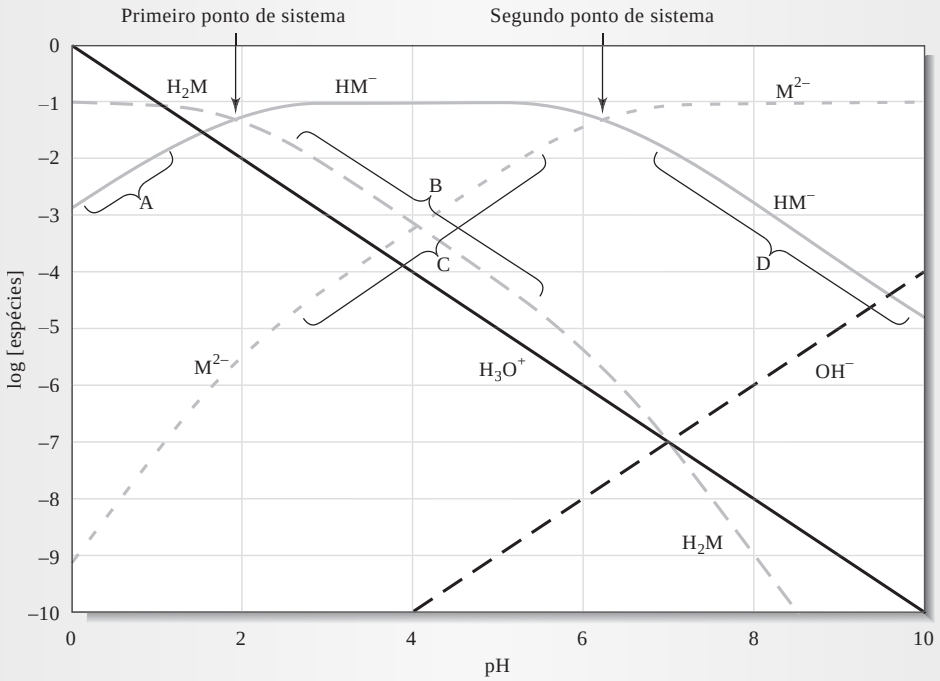


Figura 15D-1 Diagrama logarítmico de concentração para o ácido maleico 0,100 mol L^{-1}.

À esquerda desse primeiro ponto de sistema, $[H_2M] >> [HM^-]$ e assim $c_T \approx [H_2M]$. Isso é indicado no diagrama pela inclinação igual a 0 para a linha H_2M entre os valores de pH = 0 até aproximadamente 1. Nessa região, a concentração de HM^- eleva-se abruptamente com o aumento do pH, uma vez que os prótons são removidos de H_2M à medida que o pH aumenta. Da expressão para K_{a1}, podemos escrever

$$[HM^-] = \frac{[H_2M]K_{a1}}{[H_3O^+]} \approx \frac{c_T K_{a1}}{[H_3O^+]}$$

Tomando o logaritmo dos dois lados dessa equação, obtém-se

$$\log [HM^-] = \log c_T + \log K_{a1} - \log [H_3O^+]$$
$$= \log c_T + \log K_{a1} + \text{pH}$$

Portanto, à esquerda do primeiro ponto de sistema (região A), o gráfico de log $[HM^-]$ *versus* pH é constituído por uma linha reta de inclinação +1.

Usando argumentos semelhantes, concluímos que à direita do primeiro ponto de sistema, $c_T \approx [HM^-]$, e

$$[H_2M] \approx \frac{c_T[H_3O^+]}{K_{a1}}$$

Tomando-se o logaritmo dos dois lados dessa equação revela-se que o gráfico de log $[H_2M]$ *versus* pH (região B) deve ser linear com uma inclinação de −1. Isso se mantém dessa forma até próximo do segundo ponto de sistema, o qual ocorre em pH = pK_{a2} = –log $(5{,}90 \times 10^{-7})$ = 6,23 e log c_T = −1.

No segundo ponto de sistema, as concentrações de HM^- e H^{2-} são iguais. Observe que à esquerda do segundo ponto de sistema, $[HM^-] \approx c_T$ e log $[M^{2-}]$ se elevam com o aumento do pH com uma inclinação de +1 (região C). À direita do segundo ponto de sistema, $[M^{2-}] \approx c_T$ e log $[HM^-]$ diminuem com o aumento do pH com uma inclinação de −1 (região D). A linha do H_3O^+ e a do OH^- são fáceis de se desenhar, pois

$$\log [H_3O^+] = -\text{pH} \quad \text{e} \quad \log [OH^-] = \text{pH} - 14$$

Podemos desenhar o diagrama logarítmico de concentração facilmente, observando as relações há pouco determinadas. Um método mais fácil consiste em modificar o diagrama de distribuição de maneira que produza o diagrama logarítmico de concentração. Note que o gráfico é específico para uma concentração analítica total de 0,10 mol L^{-1} e para o ácido maleico, uma vez que as constantes de dissociação do ácido estão incluídas.

Estimativa das Concentrações a um Determinado Valor de pH

O diagrama do log da concentração pode ser muito útil para se realizar cálculos mais exatos e na determinação de quais espécies são importantes a um dado pH. Por exemplo, se estamos interessados em calcular as concentrações no pH 5,7, podemos usar o diagrama na Figura 15D-1 para nos mostrar quais espécies incluir no cálculo. Em pH 5,7, as concentrações das espécies de maleato são $[H_2M] \approx 10^{-5}$ mol L^{-1}, $[HM^-] \approx$ 0,07 mol L^{-1} e $[M^{2-}] \approx$ 0,02 mol L^{-1}. Então, as únicas espécies de maleato de importância nesse pH são HM^- e M^{2-}. Uma vez que $[OH^-]$ é quatro ordens de grandeza menor que $[H_3O^+]$, podemos realizar um cálculo mais preciso que a estimativa prévia, considerando-se apenas essas três espécies. Se assim o fizermos, acharemos as seguintes concentrações: $[H_2M] \approx 1{,}18 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, $[HM^-] \approx$ 0,077 mol L^{-1} e $[M^{2-}] \approx$ 0,023 mol L^{-1}.

Determinação de Valores de pH

Se não conhecemos o pH, o diagrama logarítmico de concentração pode também ser usado para fornecer um valor de pH aproximado. Por exemplo, encontre o pH de uma solução de ácido maleico 0,1 mol L^{-1}. Já que o diagrama do log da concentração expressa o balanço de massas e as constantes de equilíbrio, necessitamos apenas de uma equação adicional, como o balanço de cargas, para resolver o problema exatamente. A equação do balanço de cargas para esse sistema é

$$[H_3O^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

O pH é encontrado sobrepondo-se, em forma de gráfico, essa equação no diagrama do log da concentração, como descrito mais tarde. Iniciando com um pH de 0, mover da esquerda para a direi-

(continua)

ta ao longo da linha de concentração de H_3O^+ até que ela intercepte uma linha que represente uma das espécies do lado direito da equação de balanço de cargas. Vemos que a linha de H_3O^+ primeiro intercepta a linha do HM^- em um pH aproximadamente igual a 1,5. Nesse ponto $[H_3O^+] = [HM^-]$. Vemos também que a concentração de outras espécies negativamente carregadas, M^{2-} e OH^-, são desprezíveis se comparadas com a concentração de HM^-. Portanto, o pH de uma solução de ácido maleico 0,1 mol L^{-1} é de aproximadamente 1,5. Um cálculo mais preciso, utilizando a equação quadrática, fornece um pH = 1,52.

Podemos fazer uma outra pergunta: Qual é o pH de uma solução 0,100 mol L^{-1} de NaHM? Nesse caso, a equação de balanço de cargas é

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

A concentração de Na^+ é a concentração total das espécies de maleato:

$$[Na^+] = c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

Substituindo-se essa última equação naquela de balanço de cargas, temos

$$[H_3O^+] + [H_2M] = [M^{2-}] + [OH^-]$$

Agora sobrepomos essa equação no diagrama de log da concentração. Se novamente começarmos à esquerda a pH = 0 e movermos ao longo da linha do H_3O^+ ou da linha do H_2M, vemos que para os valores de pH maiores que 2, a concentração de H_2M excede a concentração de H_3O^+ em cerca de uma ordem de grandeza. Portanto, nos movemos ao longo da linha H_2M até que ela cruze a linha M^{2-} ou a linha OH^-. Vemos que ela cruza primeiro a linha M^{2-} em pH $\approx$ 4,1. Assim, $[H_2M] \approx [M^{2-}]$ e as concentrações de $[H_3O^+]$ e de $[OH^-]$ são relativamente pequenas se comparadas com H_2M e M^{2-}. Concluímos que o pH de uma solução de NaHM 0,100 mol L^{-1} é de aproximadamente 4,1. Um cálculo mais exato, utilizando uma equação quadrática, revela que o pH dessa solução é 4,08.

Finalmente, encontre o pH de uma solução de Na_2M 0,100 mol L^{-1}. A equação de balanço de cargas é a mesma anterior:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

Agora, entretanto, a concentração de Na^+ é dada por

$$[Na^+] = 2c_T = 2[H_2M] + 2[HM^-] + 2[M^{2-}]$$

Substituindo-se na equação de balanço de cargas, temos

$$[H_3O^+] + 2[H_2M] + [HM^-] = [OH^-]$$

Nesse caso, é mais fácil achar a concentração de OH^-. Novamente, nos movemos na linha do OH^-, agora da direita para a esquerda, até que ela cruze a linha HM^- em um pH aproximado de 9,7. Uma vez que $[H_3O^+]$ e $[H_2M]$ são pequenos e podem ser desprezados nessa interseção, $[HM^-] \approx [OH^-]$, concluímos que 9,7 é o pH aproximado de uma solução de Na_2M 0,100 mol L^{-1}. Um cálculo mais exato, usando a equação quadrática, fornece um valor de pH igual a 9,61.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para se conectar a *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*, localize a seção referente ao *Chapter 15*, e clique no *link Virtual Titrator*. Clique no *frame* indicado para invocar o aplicador Java *Virtual Titrator* e abra duas janelas: o menu *Panel* e a janela principal *Virtual Titrator*. Para iniciar, clique em *Acids* na barra de menu da janela principal, e selecione o ácido diprótico *i*-ftálico. Examine a curva de titulação resultante. Então clique em *Graphs/Alfa Plot versus PH* e observe o resultado. Clique em *Graphs/Alfa Plot versus ML de base*. Repetir o processo para vários ácidos monopróticos e polipróticos e observar os resultados.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***15-1.** Por que é impossível titular todos os três prótons do ácido fosfórico em solução aquosa?

15-2. Indicar se uma solução aquosa dos seguintes compostos é ácida, neutra ou básica. Explique sua resposta:
*(a) NH_4OAc
(b) KNO_2
*(c) KNO_3
(d) KHC_2O_4
*(e) $K_2C_2O_4$
(f) K_2HAsO_4
*(g) KH_2AsO_4
(h) K_3AsO_4

15-3. Sugerir um indicador que possa ser utilizado para determinar o ponto final para a titulação do primeiro próton no H_3PO_4.

***15-4.** Propor um indicador que possa ser utilizado para determinar o ponto final para a titulação dos primeiros dois prótons no H_3PO_4.

15-5. Fornecer um indicador que possa ser usado na determinação das quantidades de H_3PO_4 e NaH_2PO_4 em uma solução aquosa.

15-6. Proporcionar um indicador adequado para as titulações baseadas nas seguintes reações; usar 0,05 mol L^{-1} se for necessária a concentração no ponto de equivalência.
*(a) $H_3AsO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2AsO_4 + H_2O$
(b) $H_2P + 2NaOH \rightarrow Na_2P + 2H_2O$ (H_2P = ácido *o*-ftálico)
*(c) $H_2T + 2NaOH \rightarrow Na_2T + 2H_2O$ (H_2T = ácido tartárico)
(d) $NH_2C_2H_4NH_2 + HCl \rightarrow NH_2C_2H_4NH_3Cl$
*(e) $NH_2C_2H_4NH_2 + 2HCl \rightarrow ClNH_3C_2H_4NH_3Cl$
(f) $H_2SO_3 + NaOH \rightarrow NaHSO_3 + H_2O$
*(g) $H_2SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O$

15-7. Calcular o pH de uma solução 0,0400 mol L^{-1} de
*(a) H_3AsO_3.
(b) $C_6H_4(COOH)_2$.
*(c) H_3PO_3.
(d) H_2SO_3.
*(e) H_2S.
(f) $H_2NC_2H_4NH_2$.

15-8. Calcular o pH de uma solução 0,0400 mol L^{-1} de
*(a) NaH_2AsO_4.
(b) $NaHC_2O_4$.
*(c) NaH_2PO_3.
(d) $NaHSO_3$.
*(e) NaHS.
(f) $H_2NC_2H_4NH_3^+Cl^-$.

15-9. Calcular o pH de uma solução 0,0400 mol L^{-1} de
*(a) Na_3AsO_4.
(b) $Na_2C_2O_4$.
*(c) Na_2HPO_3.
(d) Na_2SO_3.
*(e) Na_2S.
(f) $C_2H_4(NH_3^+Cl^-)_2$.

***15-10.** Calcular o pH de uma solução que é preparada para conter as seguintes concentrações analíticas
(a) 0,0500 mol L^{-1} em H_3PO_4 e 0,0200 mol L^{-1} em NaH_2PO_4.
(b) 0,0300 mol L^{-1}em NaH_2AsO_4 e 0,0500 mol L^{-1} em Na_2HAsO_4.
(c) 0,0600 mol L^{-1} em Na_2CO_3 e 0,0300 mol L^{-1} em $NaHCO_3$.
(d) 0,0400 mol L^{-1} em H_3PO_4 e 0,0200 mol L^{-1} em Na_2HPO_4.
(e) 0,0500 mol L^{-1} em $NaHSO_4$ e 0,0400 mol L^{-1} em Na_2SO_4.

15-11. Calcular o pH de uma solução que é preparada para conter as seguintes concentrações analíticas:
(a) 0,240 mol L^{-1} em H_3PO_4 e 0,480 mol L^{-1} em NaH_2PO_4.
(b) 0,0670 mol L^{-1} em Na_2SO_3 e 0,0315 mol L^{-1} em $NaHSO_3$.
(c) 0,640 mol L^{-1} em $HOC_2H_4NH_2$ e 0,750 mol L^{-1} em $HOC_2H_4NH_3Cl$.
(d) 0,0240 mol L^{-1} em $H_2C_2O_4$ (ácido oxálico) e 0,0360 mol L^{-1} em $Na_2C_2O_4$.
(e) 0,0100 mol L^{-1} em $Na_2C_2O_4$ e 0,0400 mol L^{-1} em $NaHC_2O_4$.

***15-12.** Calcular o pH de uma solução que é
(a) 0,0100 mol L^{-1} em HCl e 0,0200 mol L^{-1} em ácido pícrico.
(b) 0,0100 mol L^{-1} em HCl e 0,0200 mol L^{-1} em ácido benzóico.
(c) 0,0100 mol L^{-1} em NaOH e 0,100 mol L^{-1} em Na_2CO_3.
(d) 0,0100 mol L^{-1} em NaOH e 0,0100 mol L^{-1} em NH_3.

15-13. Calcular o pH de uma solução que é
(a) 0,0100 mol L^{-1} em $HClO_4$ e 0,0300 mol L^{-1} em ácido monocloracético.
(b) 0,0100 mol L^{-1} em HCl e 0,0150 mol L^{-1} em H_2SO_4.

(c) 0,0100 mol L^{-1} em NaOH e 0,0300 mol L^{-1} em Na_2S.
(d) 0,0100 mol L^{-1} em NaOH e 0,0300 mol L^{-1} em acetato de sódio.

***15-14.** Identificar o par ácido/base conjugado principal e calcular a razão entre eles em uma solução que é tamponada em pH 6,00 e que contém
(a) H_2SO_3.
(b) ácido cítrico.
(c) ácido malônico.
(d) ácido tartárico.

15-15. Identificar o par ácido/base conjugado principal e calcular a razão entre eles em uma solução que é tamponada em pH 9,00 e que contém
(a) H_2S.
(b) Dicloreto de etilenodiamina.
(c) H_3AsO_4.
(d) H_2CO_3.

***15-16.** Quantos gramas de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ precisam ser adicionados a 400 mL de H_3PO_4 0,200 mol L^{-1} para se preparar um tampão a pH 7,30?

15-17. Quantos gramas de ftalato dipotássico precisam ser adicionados a 750 mL de ácido ftálico 0,0500 mol L^{-1} para se preparar um tampão a pH 5,75?

***15-18.** Qual é o pH de um tampão formado pela mistura de 50,0 mL de NaH_2PO4 0,200 mol L^{-1} com
(a) 50,0 mL de HCl 0,120 mol L^{-1}?
(b) 50,0 ml de NaOH 0,120 mol L^{-1}?

15-19. Qual é o pH de um tampão formado pela mistura de 100 mL de ftalato ácido de potássio 0,150 mol L^{-1} com
(a) 100 mL de NaOH 0,0800 mol L^{-1}?
(b) 100 mL de HCl 0,0800 mol L^{-1}?

***15-20.** Como você prepararia 1,00 L de um tampão com um pH 9,60 a partir de Na_2CO_3 0,300 mol L^{-1} e HCl 0,200 mol L^{-1}?

15-21. Como você prepararia 1,00 L de um tampão com um pH 7,00 a partir de H_3PO_4 0,200 mol L^{-1}e NaOH 0,160 mol L^{-1}?

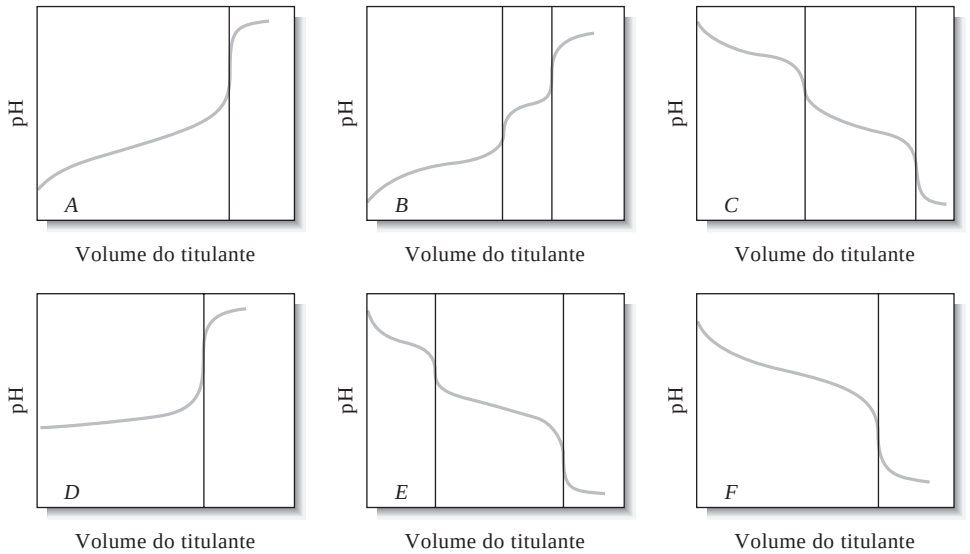
***15-22.** Como você prepararia 1,00 L de um tampão com um pH 6,00 a partir de Na_3AsO_4 0,500 mol L^{-1} e HCl 0,400 mol L^{-1}?

15-23. Identificar pela letra a curva (ver figura abaixo) que você esperaria na titulação de uma solução que contém
(a) maleato dissódico, Na_2M, com ácido padrão.
(b) ácido pirúvico, HP, com base padrão.
(c) carbonato de sódio, Na_2CO_3, com ácido padrão.

15-24. Descrever a composição de uma solução que produziria uma curva de titulação que se assemelharia à (ver figura abaixo):
(a) curva *B.*
(b) curva *A.*
(c) curva *E.*

***15-25.** Explique resumidamente por que a curva *B não pode* descrever a titulação de uma mistura de H_3PO_4 e de NaH_2PO_4.

15-26. Construir uma curva para a titulação de 50,00 mL de uma solução 0,1000 mol L^{-1}



Curvas de Titulação para o Problema 15-23.

de um composto A com uma solução 0,2000 mol L^{-1} de um composto B na seguinte lista. Para cada titulação, calcular o pH após a adição de 0,00; 12,50; 20,00; 24,00; 25,00; 26,00; 37,50; 45,00; 49,00; 50,00; 51,00 e 60,00 mL do composto B:

	A	B
(a)	H_2SO_3	NaOH
(b)	etilenodiamina	HCl
(c)	H_2SO_4	NaOH

***15-27.** Gerar uma curva para a titulação de 50,00 mL de uma solução na qual a concentração de NaOH é 0,1000 mol L^{-1} e que para a hidrazina é 0,0800 mol L^{-1}. Calcular o pH após a adição de 0,00; 10,00; 20,00; 24,00; 25,00; 26,00; 35,00; 44,00; 45,00; 46,00; 50,00 mL de $HClO_4$ 0,2000 mol L^{-1}.

15-28. Gerar uma curva para a titulação de 50,00 mL de uma solução na qual a concentração de $HClO_4$ é 0,1000 mol L^{-1} e a do ácido fórmico é 0,0800 mol L^{-1}. Calcular o pH após a adição de 0,00; 10,00; 20,00; 24,00; 25,00; 26,00; 35,00; 44,00; 45,00; 46,00; 50,00 mL de KOH 0,2000 mol L^{-1}.

15-29. Formular as constantes de equilíbrio para os seguintes equilíbrios, fornecendo os valores numéricos para as constantes:

*(a) $H_2AsO_4^- + H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H_3AsO_4 + HAsO_4^{2-}$

(b) $HAsO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_2AsO_4^-$

***15-30.** Calcular o valor numérico das constantes de equilíbrio para a reação:

$$NH_4^+ + OAc^- \rightleftharpoons NH_3 + HOAc$$

15-31. Para os valores de pH de 2,0, 6,0 e 10,0, calcular os valores alfa para cada espécie em uma solução aquosa de

*(a) ácido ftálico.

(b) ácido fosfórico.

*(c) ácido cítrico.

(d) ácido arsênico.

*(e) ácido fosforoso.

(f) ácido oxálico.

15-32. Derivar equações que definam α_0, α_1, α_2, e α_3 para o ácido H_3AsO_4.

15-33. **Problema desafiador**. O ácido malônico

HOOC—CH_2—COOH, (H_2Ml)

é um ácido diprótico que sofre as seguintes reações de dissociações ácidas:

$$H_2Ml \rightleftharpoons HMl^- + H^+ \quad pK_{a1} = 2{,}86$$
$$HMl^- \rightleftharpoons Ml^{2-} + H^+ \quad pK_{a2} = 5{,}70$$

(a) Construa um diagrama logarítmico de concentração para uma concentração total do ácido malônico de 0,050 mol L^{-1}

(b) A partir do diagrama logarítmico de concentração, determinar as concentrações de todas as espécies nos valores de pH de 2,00; 3,60; 4,80; e 6,10.

(c) Determinar o pH de uma solução de malonato de sódio, Na_2Ml, 0,050 mol L^{-1}.

(d) Encontre o pH de uma solução de malonato ácido de sódio, NaHMl, 0,050 mol L^{-1}. Encontre o pH de uma solução de malonato ácido de sódio, NaHMl, 0,050 mol L^{-1}.

(e) Discutir como você poderia modificar o diagrama logarítmico de concentração de modo que ele mostre o pH em termos de atividade do íon hidrogênio a_{H^+}, em vez de concentração de íon hidrogênio (pH = –log a_{H^+} em vez de pH = –log c_{H^+}). Seja específico em sua discussão e mostre quais poderão ser as dificuldades.

CAPÍTULO 16

Aplicações das Titulações de Neutralização

Os ácidos e as bases são muito importantes no meio ambiente, em nosso organismo e em muitos outros sistemas. No meio ambiente, a chuva ácida que cai na supererfície das águas de lagos e rios pode fazer estas se tornarem ácidas. No leste dos Estados Unidos, o número de lagos ácidos aumentou entre 1930 e 1970 como resultado da chuva ácida. Muitos lagos do meio-oeste, porém, não apresentam problemas com a acidificação, ainda que a região do meio-oeste industrial seja, presumivelmente, uma fonte importante de ácidos encontrados na chuva ácida. Nessa região, as rochas superficiais são principalmente de origem calcária (carbonato de cálcio), as quais reagem com o CO_2 e o H_2O para formar bicarbonato. O bicarbonato por sua vez neutraliza os ácidos para manter um pH relativamente constante. Esse efeito é caracterizado pela **capacidade de neutralização de acidez** dos lagos, que é geralmente muito grande em áreas ricas em calcário. Ao contrário, muitos lagos do leste e rios são rodeados de granito, que é uma rocha muito menos reativa. Esses corpos d'água apresentam uma pequena capacidade de neutralização e assim são mais suscetíveis à acidificação. Para combater esse problema, pedras calcárias são freqüentemente importadas de estados ricos em calcário pelo leste dos Estados Unidos e depositadas em lagos e rios. A capacidade de neutralização de acidez é freqüentemente determinada pela titulação com uma solução padrão de um ácido.

As titulações de neutralização são largamente utilizadas para se determinar a concentração de analitos constituídos de ácidos ou bases ou que podem ser convertidos nessas espécies por meio de tratamento adequado.[1] A água é o solvente usual para as titulações de neutralização porque está facilmente disponível, é barata e atóxica. Seu coeficiente de expansão a baixas temperaturas é uma vantagem adicional. Entretanto, alguns analitos não são tituláveis em meio aquoso, pois sua solubilidade é muito baixa ou suas forças como ácidos ou como bases não são suficientemente grandes para fornecer pontos finais satisfatórios. Essas substâncias podem freqüentemente ser tituladas em outro solvente diferente da água.[2] Restringiremos nossas discussões a sistemas aquosos.

► Solventes não aquosos, como o álcool metílico e etílico, o ácido acético glacial e a metil isopropil cetona, com freqüência tornam possíveis as titulações de ácidos ou bases que se mostram muito fracos para serem titulados em soluções aquosas.

[1] Para uma revisão sobre as aplicações de titulações de neutralização, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 3.2, p. 3.28. Nova York: McGraw-Hill, 1995; D. Rosenthal e P. Zuman, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed.; I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte 1, v. 2, Capítulo 48. Nova York: Wiley, 1979.

[2] Para uma revisão de titulometria ácido/base não aquosa, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 3.3, p. 3.48. Nova York: McGraw-Hill, 1995; *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed.; I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte 1, v. 2, Capítulo 19A-19E. Nova York: Wiley, 1979.

16A REAGENTES PARA TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

No Capítulo 14, notamos que os ácidos e as bases fortes causam as alterações mais pronunciadas no pH nos pontos de equivalência. Por essa razão, as soluções padrão para as titulações de neutralização são sempre preparadas com esses reagentes.

16A-1 Preparação de Soluções Padrão de Ácidos

O ácido clorídrico é largamente utilizado para a titulação de bases. As soluções diluídas desse reagente são estáveis indefinidamente e não causam reações indesejáveis de precipitação com a maioria dos cátions. É relatado que as soluções 0,1 mol L^{-1} de HCl podem ser fervidas por aproximadamente uma hora sem a perda do ácido, desde que a água perdida por evaporação seja periodicamente recolocada; as soluções 0,5 mol L^{-1} podem ser fervidas por pelo menos dez minutos sem perdas significativas.

◄ As soluções de HCl, $HClO_4$ e H_2SO_4 são estáveis indefinidamente. Não é necessária uma repadronização a menos que ocorra uma evaporação.

As soluções de ácidos perclórico e sulfúrico são também estáveis e são úteis para as titulações em que o íon cloreto interfere em decorrência da formação de precipitados. As soluções padrão de ácido nítrico são raramente utilizadas em virtude de suas propriedades oxidantes.

As soluções padrão ácidas são geralmente preparadas pela diluição de um volume aproximado do reagente concentrado e subseqüentemente padronizadas contra uma base padrão primário. Menos freqüentemente, a composição do ácido concentrado é estabelecida por meio de uma medida cuidadosa da densidade; uma quantidade pesada é então diluída a um volume conhecido. (As tabelas que relacionam a densidade dos reagentes com a sua composição são encontradas na maioria dos manuais técnicos (*handbooks*) de química e engenharia química.) Uma solução-estoque, de concentração exatamente conhecida de ácido clorídrico, também pode ser preparada pela diluição de uma quantidade de reagente concentrado com um volume igual de água e destilando-se depois essa solução. Sob condições controladas, o quarto final do destilado, que é conhecido como HCl de *ponto de ebulição constante*, tem uma composição fixa e definida, seu teor de ácido é dependente somente da pressão atmosférica. Para a pressão P entre 670 e 780 torr, a massa do ar do destilado que contém exatamente um mol de H_3O^+ é[3]

$$\frac{\text{Massa de HCl de ponto de ebulição constante em g}}{\text{mol de } H_3O^+} = 164{,}673 + 0{,}02039\,P \qquad (16\text{-}1)$$

As soluções padrão são preparadas pela diluição de massas desse ácido a volumes exatamente conhecidos.

16A-2 Padronização de Ácidos

Carbonato de Sódio

Os ácidos são freqüentemente padronizados contra quantidades pesadas de carbonato de sódio. O carbonato de sódio de grau padrão primário está disponível comercialmente ou pode ser preparado por meio de aquecimento do hidrogênio carbonato de sódio purificado entre 270 °C e 300 °C por 1 hora:

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

◄ O carbonato de sódio ocorre naturalmente em grandes depósitos de *soda*, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, e como *trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Esses minerais encontram largo uso tanto na indústria de vidros como em muitas outras. O carbonato de sódio de grau padrão primário é manufaturado pela purificação extensiva destes minerais.

Como mostrado na Figura 15-5, dois pontos finais são obtidos na titulação do carbonato de sódio. O primeiro corresponde à conversão do carbonato para hidrogênio carbonato, que ocorre aproximadamente em a pH 8,3; o segundo, envolvendo a formação de dióxido de carbono, é observado ao redor do pH 3,8.

[3] *Official Methods of Analysis of the AOAC*, 15. ed., p. 692. Washington, D.C.: Associação Oficial de Químicos Analíticos, 1990.

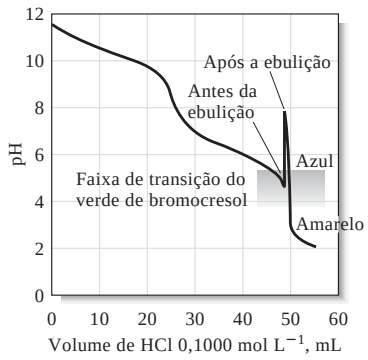


Figura 16-1 Titulação de 25,00 mL de Na_2CO_3 0,1000 mol L^{-1} com HCl 0,1000 mol L^{-1}. Após a adição de cerca de 49 mL de HCl, a solução é aquecida, causando um aumento do pH, como mostrado. A variação do pH, quando mais HCl é adicionado, é muito maior.

Sempre se utiliza o segundo ponto final para a padronização porque a alteração no pH é maior que a que ocorre no primeiro. Um ponto final mais nítido pode ser obtido por uma breve ebulição da solução de forma que elimine os produtos da reação, ácido carbônico e dióxido de carbono. A amostra é titulada até o aparecimento da cor ácida do indicador (como o verde de bromocresol ou o alaranjado de metila). No ponto final, a solução contém uma grande quantidade de dióxido de carbono dissolvida e pequenas quantidades de ácido carbônico e hidrogênio carbonato não reativo. A ebulição destrói efetivamente esse tampão pela eliminação do ácido carbônico:

$$H_2CO_3(aq) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

A solução então se torna alcalina novamente em razão do íon hidrogênio carbonato residual. A titulação é finalizada após o resfriamento da solução. Entretanto, agora, ocorre um substancial decréscimo no pH durante as adições finais do ácido, causando assim uma alteração mais abrupta de cor (Figura 16-1).

Como alternativa, o ácido pode ser introduzido em pequeno excesso para converter o carbonato de sódio a ácido carbônico. A solução é fervida como antes para remover o dióxido de carbono e resfriada; o excesso do ácido é então retrotitulado com uma solução diluída de base. Pode ser utilizado qualquer indicador disponível para a titulação de ácidos e de bases fortes. A proporção entre o volume do ácido e o da base deve, é claro, ser estabelecida por uma titulação independente.

Outros Padrões Primários para Ácidos

► Uma alta massa por próton consumido é desejável para um padrão primário porque uma massa maior de reagente pode ser utilizada, diminuindo assim o erro relativo de pesagem.

O *tris*-(hidroximetil) aminometano, $(HOCH_2)_3CNH_2$, também conhecido como TRIS ou THAM, está disponível, com pureza de padrão primário, a partir de fontes comerciais. Essa substância apresenta a vantagem de possuir uma massa substancialmente maior por mol de prótons consumidos (121,1) que o carbonato de sódio (53,0) (ver Exemplo 16-1). A reação do TRIS com o ácido é

$$(HOCH_2)_3CNH_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons (HOCH_2)_3CNH_3^+ + H_2O$$

► O *bórax*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, é um mineral extraído no deserto e é largamente utilizado em preparados de limpeza. Uma forma altamente purificada de bórax é empregada como um padrão primário para bases.

O tetraborato de sódio deca-hidratado e o óxido de mercúrio(II) também têm sido recomendados como padrão primário. A reação de um ácido com o tetraborato é

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

EXEMPLO 16-1

Usar uma planilha de cálculo para comparar as massas de (a) TRIS (121 g/mol), (b) Na_2CO_3 (106 g/mol) e (c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (381 g/mol) que devem ser pesadas para padronizar uma solução de aproximadamente 0,020 mol L^{-1} de HCl para os seguintes volumes de HCl: 20,00 mL, 30,00 mL, 40,00 mL e 50,00 mL. Se o desvio padrão associado à pesagem da base padrão primária for de 0,1 mg, utilizar a planilha para calcular o desvio padrão porcentual relativo que essa incerteza introduziria em cada uma das concentrações molares calculadas.

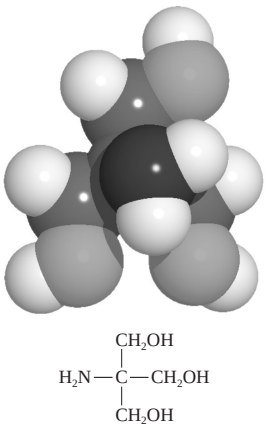
A planilha é mostrada na Figura 16-2. Inserimos a molaridade do HCl na célula B2 e os pesos moleculares dos três padrões primários nas células B3, B4 e B5. Os textos identificadores apropriados são colocados nas colunas A e C. Os volumes de HCl para os quais os cálculos são desejados são inseridos

nas células de A8 a A11. Faremos aqui um exemplo de um cálculo para o volume de 20,00 mL e mostraremos a entrada da planilha. Em cada caso, o número de milimols de HCl é calculado a partir de

$$\text{mmol HCl} = \cancel{\text{mL HCl}} \times 0{,}020 \frac{\text{mmol HCl}}{\cancel{\text{mL HCl}}}$$

(a) Para TRIS,

$$\text{massa TRIS} = \cancel{\text{mmol HCl}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol TRIS}}}{\cancel{\text{mmol HCl}}} \times \frac{121\ \text{g TRIS}/\cancel{\text{mol TRIS}}}{1.000\ \cancel{\text{mmol TRIS}}/\cancel{\text{mol TRIS}}}$$



Modelo molecular e estrutura do TRIS.

Para o volume de 20,00 mL de HCl, a entrada apropriada na célula B8 é =$B$2*A8*$B$3/1.000, como mostrado na seção de documentação da Figura 16-2. O resultado retornado é 0,048 g. A fórmula na célula B8 é então copiada para as células de B9 a B11 para completar a coluna. A incerteza relativa na molaridade em virtude da pesagem deveria ser igual à incerteza relativa no processo de pesagem. Para 0,048 g de TRIS, o desvio padrão relativo porcentual (DPR%) é igual a (0,0001 g/0,048 g) × 100%, então a inserção na célula C8 é aquela mostrada na Figura 16-2. Essa fórmula da célula C8 é então copiada para C9:C11.

(b) Para Na_2CO_3,

$$\text{massa } Na_2CO_3 = \cancel{\text{mmol HCl}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol } Na_2CO_3}}{2\ \cancel{\text{mmol HCl}}} \times \frac{106\ \text{g } Na_2CO_3/\cancel{\text{mol } Na_2CO_3}}{1.000\ \cancel{\text{mmol } Na_2CO_3}/\cancel{\text{mol } Na_2CO_3}}$$

Esse resultado é inserido na célula D8 como mostrado na Figura 16-2 e é copiado para D9:D11. O desvio padrão relativo na célula E8 é calculado como (0,0001/D8) × 100. A fórmula em E8 é copiada para E9:E11.

(continua)

	A	B	C	D	E	F	G
1	**Planilha de cálculo para a comparação das massas requeridas para várias bases na padronização de HCl 0,20 mol L^{-1}**						
2	HCl, mol L^{-1}	0,020					
3	PM TRIS	121	g/mol	**Nota:** Todas as pesagens têm um desvio padrão de 0,1 mg (0,0001 g)			
4	PM Na_2CO_3	106	g/mol				
5	PM $Na_2B_4O_7 \bullet 10H_2O$	381	g/mol				
6							
7	**mL HCl**	**g TRIS**	**DPR TRIS**	**g Na_2CO_3**	**DPR Na_2CO_3**	**g $Na_2B_4O_7 \bullet 10H_2O$**	**RSD $Na_2B_4O_7 \bullet 10H_2O$**
8	20,00	0,048	0,21	0,021	0,47	0,08	0,13
9	30,00	0,073	0,14	0,032	0,31	0,11	0,09
10	40,00	0,097	0,10	0,042	0,24	0,15	0,07
11	50,00	0,121	0,08	0,053	0,19	0,19	0,05
12							
13	**Documentação**						
14	Célula B8=$B$2*A8*1*$B$3/1000						
15	Célula C8=(0,0001/B8)*100						
16	Célula D8=$B$2*A8*1/2*$B$4/1000						
17	Célula E8=(0,0001/D8)*100						
18	Célula F8=$B$2*A8*1/2*$B$5/1000						
19	Célula G8=(0,0001/F8)*100						

Figura 16-2 Planilha de cálculo para a comparação das massas e erros relativos associados com o uso de diferentes padrões primários para padronização de soluções HCl.

(c) Similarmente, para $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$,

$$\text{massa de bórax} = \cancel{\text{mmol HCl}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol bórax}}}{2\ \cancel{\text{mmol HCl}}} \times \frac{381\ \text{g bórax}/\cancel{\text{mol bórax}}}{1.000\ \cancel{\text{mmol bórax}}/\cancel{\text{mol bórax}}}$$

Observe na Figura 16-2 que o desvio padrão relativo para o TRIS é de 0,10% ou menos se o volume de HCl tomado for maior que 40,00 mL. Para o Na_2CO_3, mais de 50,00 mL de HCl seriam requeridos para esse mesmo nível de incerteza. Para o bórax, qualquer volume maior que aproximadamente 26,00 mL seria suficiente.

16A-3 Preparação de Soluções Padrão de Bases

O hidróxido de sódio é a base mais utilizada no preparo de soluções padrão, embora os hidróxidos de potássio e de bário sejam também empregados. Uma padronização dessas soluções é requerida após a sua preparação, porque nenhum desses hidróxidos pode ser obtido com a pureza de um padrão primário.

O Efeito do Dióxido de Carbono nas Soluções Padrão de Base

Na solução, assim como no estado sólido, os hidróxidos de sódio, de potássio e de bário reagem rapidamente com o dióxido de carbono atmosférico para produzir o carbonato correspondente:

$$CO_2(g) + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

► A absorção do dióxido de carbono pela solução padrão de hidróxido de sódio ou potássio leva a um erro sistemático negativo em uma análise na qual um indicador com faixa de transição básica é utilizado; não ocorre nenhum erro sistemático quando se utiliza um indicador de faixa ácida.

Embora a produção de cada íon carbonato consuma dois íons hidróxidos, a absorção do dióxido de carbono pela solução da base não altera, necessariamente, sua capacidade de combinação com íons hidrônio. Assim, no ponto final de uma titulação, que requer um indicador de faixa ácida (como o verde de bromocresol), cada íon carbonato produzido a partir do hidróxido de sódio ou potássio terá reagido com dois íons hidrônio do ácido (ver Figura 16-1):

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2H_2O$$

Não ocorre nenhum erro, nesse caso, porque a quantidade de íons hidrônio consumida por essa reação é idêntica à quantidade de hidróxido perdida durante a formação do íon carbonato.

Infelizmente, a maioria das aplicações de bases padrão requer um indicador com faixa de transição básica (fenolftaleína, por exemplo). Nesse caso, cada íon carbonato reage somente com um íon hidrônio quando a mudança da cor do indicador é observada:

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

A concentração efetiva da base é assim diminuída pela absorção do dióxido de carbono, resultando em um erro sistemático (chamado **erro de carbonato**).

EXEMPLO 16-2

Uma solução de NaOH livre de carbonato teve sua concentração determinada imediatamente após a sua preparação como igual a 0,05118 mol L^{-1}. Exatamente 1,000 L dessa solução foi exposto ao ar por

algum tempo e absorveu 0,1962 g de CO_2. Calcular o erro de carbonato relativo que surgiria na determinação de ácido acético com a solução contaminada se for utilizada a fenolftaleína como indicador.

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$c_{Na_2CO_3} = 0{,}1962 \text{ g } \cancel{CO_2} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol } CO_2}}{44{,}01 \text{ g } \cancel{CO_2}} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{\cancel{\text{mol } CO_2}} \times \frac{1}{1{,}000 \text{ L sol}}$$

$$= 4{,}458 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração efetiva do NaOH, c_{NaOH}, para o ácido acético é então

$$c_{NaOH} = 0{,}05118 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L}} - \frac{4{,}458 \times 10^{-3} \text{ } \cancel{\text{mol } Na_2CO_3}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol HCl}}}{\cancel{\text{mol } Na_2CO_3}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{\cancel{\text{mol HCl}}}$$

$$= 0{,}04672 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{erro relativo} = \frac{0{,}04672 - 0{,}05118}{0{,}05118} \times 100\ \% = -8{,}7\%$$

Os reagentes sólidos utilizados para se preparar as soluções padrões de bases estão sempre contaminados com quantidades significativas de íon carbonato. A presença desse contaminante não causa um erro de carbonato contanto que seja usado o mesmo indicador na padronização e na análise, porém conduz a pontos finais menos nítidos. Por conseguinte, normalmente os íons carbonatos são removidos antes da padronização da solução de uma base.

◄ O íon carbonato é indesejável nas soluções padrão de base porque diminui a nitidez do ponto final.

O melhor método de preparação de soluções de hidróxido de sódio livre de carbonato tira proveito da solubilidade muito baixa do carbonato de sódio em soluções concentradas de base. Uma solução aquosa de aproximadamente 50% de hidróxido de sódio é preparada (ou comprada de fontes comerciais). Deixa-se sedimentar o carbonato de sódio sólido para produzir um líquido claro que é decantado e diluído a uma concentração desejada. (Alternativamente, o sólido é removido por filtração a vácuo.)

◄ **ATENÇÃO**: As soluções concentradas de NaOH (e KOH) são extremamente corrosivas para a pele. No preparo de soluções padrão de NaOH, **deve-se usar durante todo o tempo** uma proteção facial, luvas de borracha e vestimentas adequadas (aventais).

A água utilizada para preparar soluções de base livre de carbonato também deve ser livre de dióxido de carbono. A água destilada, que está às vezes supersaturada com o dióxido de carbono, deve ser fervida brevemente para eliminar o gás. A água é então resfriada à temperatura ambiente antes da adição da base, porque as soluções alcalinas quentes absorvem rapidamente o dióxido de carbono. A água desionizada geralmente não contém quantidades significantes de dióxido de carbono.

◄ A água que está em equilíbrio com constituintes atmosféricos contém somente cerca de $1{,}5 \times 10^{-5}$ mols CO_2/L, uma quantidade que tem um efeito desprezível na força da maioria das bases padrão. Como alternativa da fervura para a remoção do CO_2 de soluções supersaturadas, o excesso de gás pode ser removido borbulhando-se ar na água por várias horas. Esse processo é chamado purga (*sparging*) e produz uma solução que apresenta a concentração de equilíbrio do CO_2.

Um frasco de polietileno, tampado firmemente, em geral fornece a curto prazo uma proteção adequada contra a absorção de dióxido de carbono atmosférico. Antes de tampar, o frasco é comprimido para minimizar o espaço de ar no interior. Cuidados também devem ser tomados para se manter o frasco fechado, exceto durante os curtos períodos quando os conteúdos estão sendo transferidos para uma bureta. As soluções de hidróxido de sódio farão, com o tempo, que os frascos de polietileno se tornem quebradiços.

A **purga** (*sparging*) é o processo de remoção de um gás de uma solução realizado borbulhando-se um gás inerte pela solução.

► As soluções de base são preferencialmente estocadas em frascos de polietileno em vez de vidro por causa da reação entre as bases e o vidro. Essas soluções não devem ser estocadas em frascos com tampa de vidro; após certo período, torna-se impossível a remoção da tampa.

A concentração de uma solução de hidróxido de sódio diminuirá lentamente (0,1% a 0,3% por semana) se a base for estocada em garrafas de vidro. A perda da força é causada pela reação da base com o vidro para formar silicatos de sódio. Por essa razão, as soluções padrão de base não devem ser estocadas por extensos períodos (mais longos que uma ou duas semanas) em frascos de vidro. Além disso, as bases não devem ser guardadas em frascos com tampas de vidro porque a reação entre a base e o vidro pode "colar" rapidamente a tampa no frasco. Finalmente, para evitar o mesmo tipo de problema, as buretas com torneiras de vidro devem ser prontamente esvaziadas e enxaguadas vigorosamente com água após o uso com soluções padrão de bases. As buretas equipadas com torneiras de Teflon não apresentam esse problema.

16A-4 Padronização de Bases

Muitos padrões primários excelentes estão disponíveis para a padronização de bases. A maioria é constituída por ácidos orgânicos fracos que requerem o uso de um indicador com uma faixa de transição básica.

Ftalato Ácido de Potássio

► Soluções padrão de bases fortes não devem ser preparadas diretamente por meio de pesagem e devem ser sempre padronizadas contra um padrão primário com propriedades ácidas.

O ftalato ácido de potássio, $KHC_8H_4O_4$, é um padrão primário ideal. Trata-se de um sólido não higroscópico cristalino com alta massa molar (204,2 g/mol). O sal de grau analítico comercial pode ser usado sem purificação adicional, para a maioria dos propósitos. Para trabalhos mais exatos, dispõe-se do ftalato ácido de potássio de pureza certificada pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology – NIST).

Outros Padrões Primários para Bases

O ácido benzóico é obtido com pureza de padrão primário e pode ser utilizado para a padronização de bases. Em virtude de sua limitada solubilidade em água, esse reagente é geralmente dissolvido em etanol antes da diluição com a água e da titulação. Deve-se obter simultaneamente um branco na padronização, pois o álcool comercial é levemente ácido algumas vezes.

► O $KH(IO_3)_2$, ao contrário de todos os outros padrões primários para bases, tem a vantagem de ser um ácido forte, fazendo que a escolha do indicador seja menos crítica.

O hidrogênio iodato de potássio, $KH(IO_3)_2$, é um excelente padrão primário com uma alta massa molar por mol de prótons. Também é um ácido forte que pode ser titulado utilizando-se virtualmente qualquer indicador com uma faixa de transição entre pH de 4 e 10.

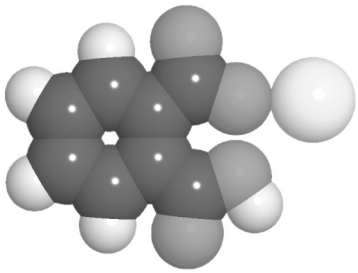
16B APLICAÇÕES TÍPICAS DAS TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

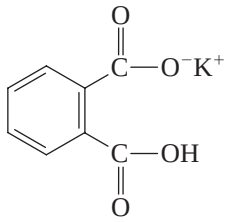
As titulações de neutralização são utilizadas para determinar inumeráveis espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas que possuem propriedades ácidas ou básicas inerentes. Igualmente importante, entretanto, são as muitas aplicações que envolvem a conversão de um analito em um ácido ou em uma base por meio de tratamento químico adequado, seguido pela titulação com um padrão de ácido ou base forte.

Há dois tipos principais de pontos finais de uso difundido nas titulações de neutralização. O primeiro é um ponto final visual baseado em indicadores como aqueles apresentados na Seção 14A. O segundo é o ponto final *potenciométrico,* no qual o potencial de um sistema de eletrodo de vidro/calomelano é determinado com um dispositivo de medida de voltagem. O potencial medido é diretamente proporcional ao pH. Os pontos finais potenciométricos são descritos na Seção 21G.

16B-1 Análise Elementar

Vários elementos importantes que ocorrem em sistemas orgânicos e biológicos são convenientemente determinados por métodos que envolvem uma titulação ácido/base como etapa final. Geralmente, os elementos suscetíveis a esse tipo de análise são não-metálicos e incluem o carbono, o nitrogênio, o cloro, o bromo e o flúor, bem como alguns outros menos comuns. Os pré-tratamentos convertem o elemento em um ácido ou uma base inorgânicos que são então titulados. Alguns poucos exemplos são mostrados a seguir.





Modelo molecular e estrutura do hidrogênio ftalato de potássio.

Nitrogênio

O nitrogênio ocorre em uma grande variedade de substâncias de interesse na área de pesquisa, na indústria e na agricultura. Os exemplos incluem os aminoácidos, proteínas, drogas sintéticas, fertilizantes, explosivos, solos, suprimento de água potável e corantes. Assim, os métodos analíticos para a determinação de nitrogênio, particularmente em substratos orgânicos, são de importância singular.

O método mais comum para a determinação de nitrogênio orgânico é o *método de Kjeldahl*, que é baseado em uma titulação de neutralização. O procedimento é direto, não requer equipamentos especiais, e é facilmente adaptado para a rotina de análises de um grande número de amostras. Esse (ou uma de suas modificações) é o método padrão de determinação de proteínas contidas em grãos, carnes e outros materiais biológicos. Uma vez que a maioria das proteínas contém aproximadamente a mesma porcentagem de nitrogênio, a multiplicação desta porcentagem por um fator adequado (6,25 para carnes, 6,38 para laticínios e 5,70 para cereais) fornece a porcentagem de proteína na amostra.

◄ As titulações de neutralização ainda estão entre os métodos analíticos mais largamente utilizados.

◄ Kjeldahl é pronunciado Kieldal. Centenas de milhares de determinações de nitrogênio Kjeldahl são realizadas a cada ano, para fornecer uma medida do teor de proteínas de carnes, grãos e rações animais.

DESTAQUE 16-1

Determinação de Proteína Total em Soro Sangüíneo

A determinação de proteína total no soro é uma medida clínica importante utilizada no diagnóstico da disfunção hepática. Embora o método Kjeldahl seja capaz de alta precisão e exatidão, ele é muito lento e trabalhoso para ser utilizado rotineiramente na determinação de proteína total no soro. O procedimento Kjeldahl, entretanto, tem sido historicamente o método de referência em relação ao qual os outros métodos são comparados. Os métodos comumente empregados incluem *o método do Biureto* e o *método de Lowry*.

No método do Biureto, um reagente contendo íons cúprico é utilizado para promover a formação de um complexo de cor violeta entre os íons Cu^{2+} e as ligações peptídicas. O aumento na absorção da radiação visível é usado para medir as proteínas no soro. Esse método é facilmente automatizado. No procedimento de Lowry, a amostra de soro é pré-tratada com uma solução alcalina de cobre seguida por um reagente fenólico. Uma cor é desenvolvida em decorrência da redução dos ácidos fosfotúngstico e fosfomolíbdico para um heteropoliácido azul. Ambos os métodos, do Biureto e de Lowry, usam a espectrofotometria (ver Capítulo 26) para as medidas quantitativas.

DESTAQUE 16-2

Outros Métodos de Determinação de Nitrogênio Orgânico

Vários outros métodos são usados para determinar o teor de nitrogênio de materiais orgânicos. No *método Dumas*, a amostra é misturada com um óxido de cobre(II), pulverizada e queimada em um tubo de combustão para produzir dióxido de carbono, água, nitrogênio e pequenas quantidades de óxidos de nitrogênio. Um fluxo de dióxido de carbono arrasta esses produtos por um cartucho contendo cobre aquecido, que reduz qualquer óxido de nitrogênio a nitrogênio elementar. A mistura então é passada por uma bureta de gás preenchida com o hidróxido de potássio concentrado. O único componente não absorvido pela base é o nitrogênio e seu volume é medido diretamente.

O mais novo método para determinação de nitrogênio orgânico envolve a combustão da amostra a 1.100 °C por alguns minutos, para converter o nitrogênio em óxido nítrico, NO. O ozônio é então introduzido na mistura gasosa, oxidando o óxido nítrico para dióxido de nitrogênio. Essa reação emite radiação visível (*quimiluminescência*) e mede-se a sua intensidade, que é proporcional ao teor de nitrogênio da amostra. A quimiluminescência será discutida posteriormente no Capítulo 27. Um instrumento para realizar esse procedimento está disponível comercialmente.

No método Kjeldahl, a amostra é decomposta em meio de ácido sulfúrico concentrado a quente para converter o nitrogênio das ligações em íons amônio. A solução resultante é então resfriada, diluída e alcalinizada. A amônia liberada é destilada, coletada em uma solução ácida, e determinada por titulação de neutralização.

► —NO_2
grupo nitro

—N═N—
grupo azo

—N^+═N—
|
O^-
grupo azoxi

O passo crítico do método de Kjeldahl é a decomposição com ácido sulfúrico que oxida o carbono e o hidrogênio da amostra para dióxido de carbono e água. O destino do nitrogênio, entretanto, depende do seu estado de combinação na amostra original. Os nitrogênios nas aminas e amidas são convertidos quantitativamente em íons amônia. Ao contrário, os grupos nitro, azo, azoxi provavelmente produzem o elemento ou seus vários óxidos, que são todos perdidos no meio ácido aquecido. Essa perda pode ser evitada pelo pré-tratamento da amostra com um agente redutor que leve à formação de produtos cujo nitrogênio se comporta como o nitrogênio das aminas e amidas. Em um desses esquemas pré-redutores, o ácido salicílico e o tiossulfato de sódio são adicionados à solução de ácido sulfúrico concentrado que contém a amostra. Após um breve período, a digestão é realizada do modo usual.

Certos compostos aromáticos heterocíclicos, como a piridina e seus derivados, são particularmente resistentes a uma completa decomposição pelo ácido sulfúrico. Esses compostos produzem resultados baixos como conseqüência (Figura 5-3) a menos que se tomem precauções especiais.

A decomposição é o aspecto que freqüentemente consome mais tempo na determinação de Kjeldahl. Algumas amostras podem requerer períodos de aquecimento de mais de uma hora. Numerosas modificações do procedimento original foram propostas com o objetivo de reduzir o tempo de digestão. Na modificação mais utilizada, um sal neutro, como o sulfato de potássio, é adicionado para aumentar o ponto de ebulição da solução de ácido sulfúrico e assim a temperatura na qual a decomposição ocorre. Em outra modificação, uma solução de peróxido de hidrogênio é adicionada à mistura após a digestão ter decomposto a maior parte da matriz orgânica.

Muitas substâncias catalisam a decomposição de compostos orgânicos pelo ácido sulfúrico. O mercúrio, o cobre e o selênio, combinados ou no estado elementar, são efetivos. O mercúrio(II), se presente, pode ser precipitado com o sulfeto de hidrogênio antes da destilação para prevenir a retenção da amônia na forma de um complexo amino de mercúrio(II).

EXEMPLO 16-3

Uma amostra de 0,7121 g de farinha de trigo foi analisada pelo método Kjeldahl. A amônia formada pela adição de uma base concentrada após a digestão com H_2SO_4 foi destilada em 25,00 mL de HCl 0,04977 mol L^{-1}. O excesso de HCl foi retrotitulado com 3,97 mL de NaOH 0,04012 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de proteína na farinha.

$$\text{quantidade de HCl} = 25{,}00\ \cancel{\text{mL HCl}} \times 0{,}04977\ \frac{\text{mmol HCl}}{\cancel{\text{mL HCl}}} = 1{,}2443\ \text{mmol}$$

$$\text{quantidade de NaOH} = 3{,}97\ \cancel{\text{mL NaOH}} \times 0{,}04012\ \frac{\text{mmol NaOH}}{\cancel{\text{mL NaOH}}} = 0{,}1593\ \text{mmol}$$

$$\text{quantidade de N} = 1{,}0850\ \text{mmol}$$

$$\%\ \text{N} = \frac{1{,}0850\ \cancel{\text{mmol N}} \times \dfrac{0{,}014007\ \text{g N}}{\cancel{\text{mmol N}}}}{\text{amostra de } 0{,}7121\ \text{g}} \times 100\ \% = 2{,}1341$$

$$\%\ \text{de proteína} = 2{,}1341\ \cancel{\%\ \text{N}} \times \frac{5{,}70\ \%\ \text{de proteína}}{\cancel{\%\ \text{N}}} = 12{,}16$$

Enxofre

O enxofre em materiais orgânicos e biológicos é determinado convenientemente pela queima da amostra em um fluxo de oxigênio. O dióxido de enxofre (bem como o trióxido de enxofre) formado durante a oxidação é coletado por destilação em uma solução diluída de peróxido de hidrogênio:

$$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

O ácido sulfúrico é então titulado com uma base padrão.

◄ O dióxido de enxofre na atmosfera é com freqüência determinado passando-se a amostra através de uma solução de peróxido de hidrogênio e então titulando-se o ácido sulfúrico que é produzido.

Outros Elementos

A Tabela 16-1 lista outros elementos que podem ser determinados pelos métodos de neutralização.

TABELA 16-1

Análise Elementar Baseada em Titulações de Neutralização

Elemento	Convertido em	Produtos de Adsorção ou Precipitação	Titulação
N	NH_3	$NH_3(g) + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	Excesso HCl com NaOH
S	SO_2	$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$	NaOH
C	CO_2	$CO_2(g) + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(CO)_3(s) + H_2O$	Excesso $Ba(OH)_2$ com HCl
Cl(Br)	HCl	$HCl(g) + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$	NaOH
F	SiF_4	$SiF_4(g) + H_2O \rightarrow H_2SiF_6$	NaOH
P	H_3PO_4	$12H_2MoO_4 + 3NH_4^+ + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 12H_2O + 3H^+$	
		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$	Excesso NaOH com HCl

16B-2 Determinação de Substâncias Inorgânicas

Numerosas espécies inorgânicas podem ser determinadas por titulação com ácidos ou bases fortes. A seguir são mostrados alguns exemplos.

Sais de Amônio

Os sais de amônio são convenientemente determinados pela conversão à amônia com uma base forte seguida por destilação. A amônia é coletada e titulada como no método de Kjeldahl.

Nitratos e Nitritos

O método anteriormente descrito para os sais de amônio pode ser estendido para a determinação de nitrato ou nitrito inorgânicos. Esses íons são primeiramente reduzidos a íon amônio pela liga de Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn). Os grânulos da liga são introduzidos em uma solução fortemente alcalina da amostra contida em um frasco Kjeldahl. A amônia é destilada depois do término da reação. A liga de Arnd (60% Cu, 40% Mg) também tem sido usada como agente redutor.

Carbonato e Misturas de Carbonatos

A determinação qualitativa e quantitativa dos constituintes em uma solução que contém carbonato de sódio, hidrogênio carbonato de sódio e hidróxido de sódio, isoladamente ou misturados, fornece exemplos interessantes de como as titulações de neutralização podem ser empregadas para a análise de misturas. Não mais que dois desses três constituintes podem existir em quantidade apreciável em qualquer solução porque uma reação elimina o terceiro.

Assim, a mistura de hidróxido de sódio e hidrogênio carbonato de sódio resulta na formação de carbonato de sódio até que um ou outro (ou ambos) reagente original seja consumido. Se o hidróxido de sódio for consumido, a solução conterá carbonato de sódio e hidrogênio carbonato de sódio; se o hidrogênio carbonato de sódio for consumido, o carbonato de sódio e o hidróxido de sódio vão permanecer; se quantidades equimolares de hidrogênio carbonato de sódio e hidróxido de sódio forem misturadas, a espécie principal de soluto será o carbonato de sódio

A análise dessas misturas requer duas titulações. Uma contendo um indicador com uma faixa de transição alcalina, como a fenolftaleína, e a outra com uma faixa de transição ácida, como o verde de bromocresol. A composição da solução pode ser deduzida do volume relativo de ácido necessário para titular volumes iguais de amostra (Tabela 16-2 e Figura 16-3). Uma vez que a composição da solução tenha sido estabelecida, os dados de volume podem ser utilizados para determinar a concentração de cada componente na amostra.

TABELA 16-2

Relações de Volumes na Análise de Misturas Contendo Íons Hidróxido, Carbonato e Hidrogênio Carbonato

Constituintes na Amostra	Relação Entre V_{fen} e V_{vbc} na Titulação de um Volume Igual de Amostra*
NaOH	$V_{fen} = V_{vbc}$
Na_2CO_3	$V_{fen} = \frac{1}{2}V_{vbc}$
$NaHCO_3$	$V_{fen} = 0$; $V_{vbc} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_{fen} > \frac{1}{2}V_{vbc}$
Na_2CO_3, $NaHCO_3$	$V_{fen} < \frac{1}{2}V_{vbc}$

*V_{fen} = volume de ácido necessário para o ponto final com a fenolftaleína; V_{vbc} = volume de ácido necessário para o ponto final com o verde de bromocresol.

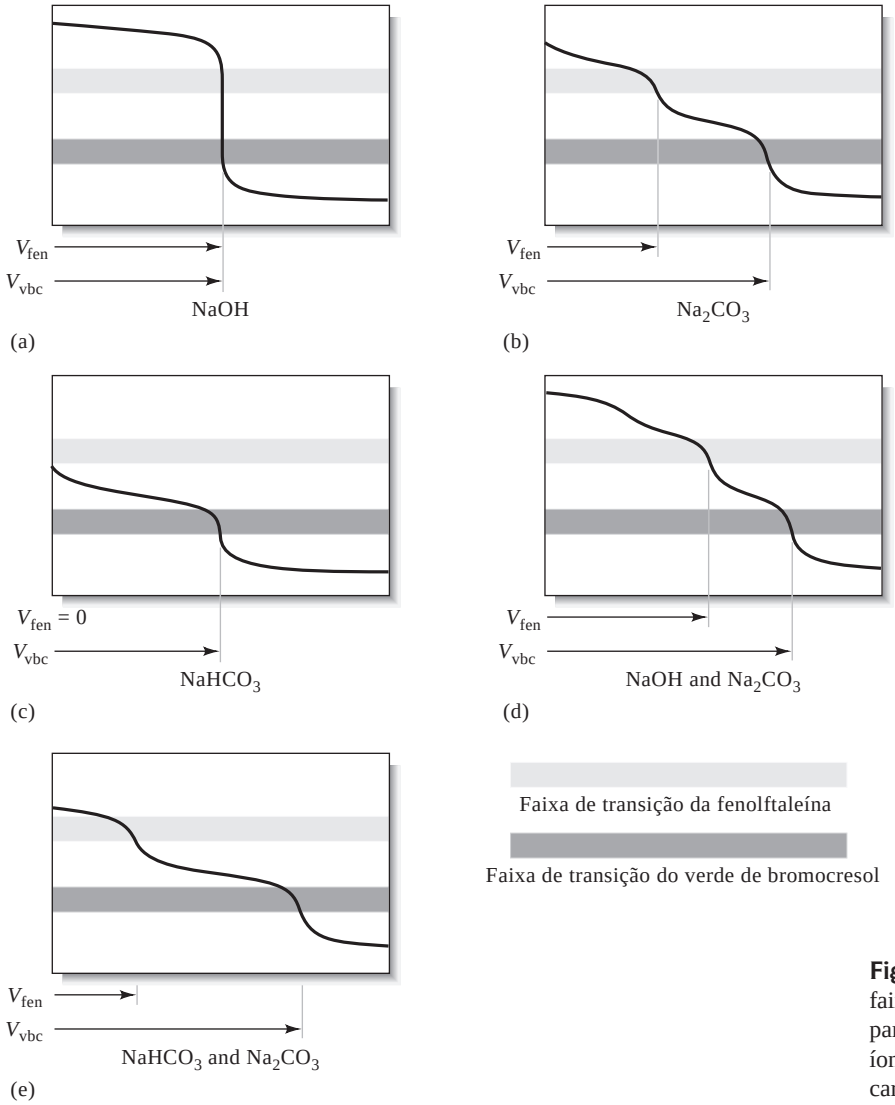


Figura 16-3 Curvas de titulação e faixas de transição dos indicadores para a análise de misturas contendo íons hidróxido, carbonato e hidrogênio carbonato.

EXEMPL0 16-4

► Misturas compatíveis contendo duas das seguintes espécies podem ser analisadas de maneira similar: HCl, H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 e NaOH.

► Como você poderia analisar uma mistura de HCl e H_3PO_4? Uma mistura de Na_3PO_4 e Na_2HPO_4? Veja a Figura 15-4, curva *A*.

Uma solução contém $NaHCO_3$, Na_2CO_3 e NaOH, isoladamente ou em uma combinação permitida. A titulação de uma alíquota de 50,00 mL requer, empregando-se a fenolftaleína como indicador de ponto final, 22,1 mL de HCl 0,100 mol L^{-1}. Uma segunda alíquota de 50,0 mL necessita de 48,4 mL de HCl quando titulada com indicador verde de bromocresol. Deduzir a composição e calcular as concentrações molares dos solutos na solução original.

Se a solução contivesse apenas NaOH, o volume requerido de ácido seria o mesmo, independente do indicador utilizado (ver Figura 16-3a). Similarmente, podemos descartar a presença de somente Na_2CO_3, porque a titulação desse composto com verde de bromocresol consumiria justamente duas vezes o volume de ácido necessário para alcançar o ponto final com a fenolftaleína (ver Figura 16-3b). De fato, porém, a segunda

(continua)

titulação requereu 48,4 mL. Uma vez que menos da metade desse volume está envolvida na primeira titulação, a solução deve conter um pouco de $NaHCO_3$ juntamente com Na_2CO_3 (ver Figura 16-3e). Podemos agora calcular a concentração dos dois constituintes.

Quando o ponto final com a fenolftaleína for alcançado, o CO_3^{2-} originalmente presente será convertido em HCO_3^-. Assim,

$$\text{nº mmol } Na_2CO_3 = 22{,}1 \cancel{\text{mL}} \times 0{,}100 \text{ mmol/}\cancel{\text{mL}} = 2{,}21$$

A titulação entre o ponto final da fenolftaleína até o de verde de bromocresol (48,4 − 22,1 = 26,3 mL) envolve o hidrogênio carbonato originalmente presente e aquele formado pela titulação do carbonato. Dessa forma,

$$\text{nº mmol } NaHCO_3 + \text{nº mmol } Na_2CO_3 = 26{,}3 \times 0{,}100 = 2{,}63$$

Conseqüentemente,

$$\text{nº mmol } NaHCO_3 = 2{,}63 - 2{,}21 = 0{,}42$$

As concentrações molares são prontamente calculadas desses dados:

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{2{,}21 \text{ mmol}}{50{,}0 \text{ mL}} = 0{,}0442 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{NaHCO_3} = \frac{0{,}42 \text{ mmol}}{50{,}0 \text{ mL}} = 0{,}084 \text{ mol L}^{-1}$$

O método descrito no Exemplo 16-4 não é inteiramente satisfatório, porque a alteração de pH correspondente ao ponto de equivalência do hidrogênio carbonato não é suficiente para causar uma variação de cor nítida com um indicador químico (Figura 15-5). Como conseqüência, erros relativos de 1% ou maiores podem ser esperados.

A exatidão dos métodos analíticos para as soluções contendo uma mistura de íons carbonato e hidrogênio carbonato ou íons carbonato e hidróxido pode ser melhorada, tirando-se partido da solubilidade limitada do carbonato de bário em soluções neutras e básicas. Por exemplo, no **método Winkler** para a análise de misturas carbonato/hidróxido, ambos os componentes são titulados com um padrão ácido, empregando-se um indicador de transição ácida para o ponto final, como o verde de bromocresol. (O ponto final é estabelecido após a solução ter sido aquecida para remover o dióxido de carbono.) Um excesso não medido de cloreto de bário neutro é então adicionado a uma segunda alíquota da solução da amostra para precipitar o íon carbonato, após o que o íon hidróxido é titulado empregando-se fenolftaleína como indicador. A presença de carbonato de bário pouco solúvel não interfere contanto que a concentração de íon bário seja superior a 0,1 mol L^{-1}.

Os íons carbonato e hidrogênio carbonato podem ser exatamente determinados em misturas, titulando-se ambos os íons na primeira titulação com um padrão ácido e um indicador de transição ácida (com aquecimento para eliminar o dióxido de carbono). O hidrogênio carbonato na segunda alíquota é convertido em carbonato pela adição de um excesso conhecido de base padrão. Após a introdução de um grande excesso de cloreto de bário, o excesso de base é titulado com um padrão ácido e fenolftaleína como indicador.

A presença de carbonato de bário sólido não impede a detecção do ponto final em qualquer um desses dois métodos.

16B-3 Determinação de Grupos Orgânicos Funcionais

As titulações de neutralização fornecem métodos convenientes para a determinação direta e indireta de vários grupos funcionais orgânicos. A seguir breves descrições de métodos para os grupos mais comuns são apresentadas.

Grupos Ácidos Carboxílico e Sulfônico

Os grupos ácidos carboxílico e sulfônico são as duas estruturas mais comuns que conferem acidez aos compostos orgânicos. A maioria dos ácidos carboxílicos tem uma constante de dissociação que varia entre 10^{-4} e 10^{-6} e, assim, esses compostos são prontamente titulados. Requer-se o uso de um indicador que tenha sua transição de cor em uma faixa básica, como, por exemplo, a fenolftaleína.

Muitos ácidos carboxílicos não são suficientemente solúveis em água para permitir sua titulação direta nesse meio. Quando esse problema existir, o ácido pode ser dissolvido em etanol e titulado com base aquosa. Alternativamente, o ácido pode ser dissolvido em um excesso de padrão básico e retrotitulado a seguir com um padrão ácido.

Os ácidos sulfônicos são geralmente ácidos fortes e se dissolvem facilmente em água. Portanto, suas titulações com uma base são muito fáceis.

As titulações de neutralização são freqüentemente empregadas para determinar o peso equivalente de ácidos orgânicos puros (Destaque 16-3). Os pesos equivalentes auxiliam a identificação qualitativa de ácidos orgânicos.

Grupos Amina

As aminas alifáticas geralmente têm uma constante de dissociação básica da ordem de 10^{-5} e podem assim ser tituladas diretamente com uma solução de ácido forte. Ao contrário, as aminas aromáticas, como a anilina e seus derivados são normalmente muito fracos para serem titulados em meio aquoso ($K_b \approx 10^{-10}$). O mesmo é verdadeiro para as aminas cíclicas com caráter aromático, como a piridina e seus derivados. Muitas aminas cíclicas saturadas, tal como a piperidina, tendem a se assemelhar a aminas alifáticas em seu comportamento ácido/base e assim podem ser tituladas em meio aquoso.

O **peso equivalente** de um ácido ou de uma base é a massa do ácido ou da base em gramas que reage com ou que contém um mol de prótons. Assim, o peso equivalente de KOH (56,11 g/mol) é a sua massa molar; para o $Ba(OH)_2$ é a massa molar dividida por 2 $\left(\frac{1}{2} \times 171{,}3 \text{ g/mol}\right)$.

Muitas aminas que são muito fracas para serem tituladas como bases em água são tituladas em solventes não aquosos, como o ácido acético anidro, que realçam a sua basicidade.

DESTAQUE 16-3

Pesos Equivalentes de Ácidos e Bases

O peso equivalente de uma espécie participante em uma reação de neutralização é aquele que reage com ou fornece um mol de prótons em uma *reação em particular*. Por exemplo, o peso equivalente do H_2SO_4 é a metade da sua fórmula grama. O equivalente grama do Na_2CO_3 é geralmente a metade de sua fórmula grama porque na maioria das aplicações sua reação é

$$Na_2CO_3 + 2H_3O^+ \rightarrow 3H_2O + CO_2 + 2Na^+$$

Quando titulado com alguns indicadores, entretanto, consome apenas um único próton:

$$Na_2CO_3 + H_3O^+ \rightarrow NaHCO_3 + Na^+$$

Aqui, o peso equivalente e a fórmula grama do Na_2CO_3 são idênticos. Essas observações demonstram que o peso equivalente de um composto não pode ser definido sem que se tenha em mente uma reação em particular (ver Apêndice 7).

Grupos Éster

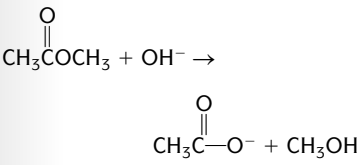
Os ésteres comumente são determinados por **saponificação** com uma quantidade medida de padrão básico:

$$R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + HOR_2$$

O excesso de base é então titulado com padrão ácido.

As velocidades de saponificação de diferentes ésteres variam grandemente. Alguns requerem várias horas de aquecimento com uma base para completar o processo. Uns poucos reagem rapidamente o suficiente para permitir uma titulação direta com a base. Tipicamente, o éster é colocado em refluxo com um padrão de KOH 0,5 mol L^{-1} por uma a duas horas. Após esfriar, o excesso de base é determinado com padrão ácido.

A **saponificação** é o processo no qual um éster é hidrolisado em solução alcalina para formar um álcool e uma base conjugada. Por exemplo,



Grupos Hidroxila

O grupo hidroxila em compostos orgânicos pode ser determinado pela esterificação com vários ácidos carboxílicos anidros ou cloretos; dois dos reagentes mais comuns são o anidrido acético e o anidrido ftálico. Com o anidrido acético, a reação é

$$(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

A acetilação é geralmente realizada pela mistura da amostra com um volume cuidadosamente medido de anidrido acético em piridina. Após aquecimento, adiciona-se água para hidrolisar o anidrido que não reagiu:

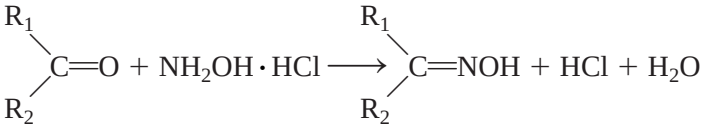
$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

O ácido acético é então titulado com uma solução padrão alcoólica de hidróxido de sódio ou potássio. Um branco é realizado junto com a análise, para determinar a quantidade original de anidrido.

As aminas, se presentes, são convertidas quantitativamente em amidas pelo anidrido acético; é possível uma correção para essa fonte de interferência, feita pela titulação direta de outra alíquota da amostra com um padrão ácido.

Grupos Carbonila

Muitos aldeídos e cetonas podem ser determinados com uma solução de cloridrato de hidroxilamina. A reação, que produz uma oxima, é



em que R_2 pode ser um átomo de hidrogênio. O ácido clorídrico liberado é titulado com uma base. Aqui, novamente, as condições necessárias para uma reação quantitativa variam. Tipicamente, 30 minutos são suficientes para os aldeídos. Muitas cetonas requerem refluxo com os reagentes por uma hora ou mais.

16B-4 A Determinação de Sais

O teor total de sais de uma solução pode ser exata e facilmente determinado por uma titulação ácido/base. O sal é convertido em uma quantidade equivalente de um ácido ou de uma base pela passagem através de uma coluna recheada com uma resina trocadora de íons. (Essa aplicação é considerada mais detalhadamente na Seção 33D.)

As soluções padrão de um ácido ou de uma base também podem ser preparadas com resinas trocadoras de íons. Nesse caso, a solução que contém uma massa conhecida de um composto puro, como o cloreto de sódio, por exemplo, é passada através de uma coluna contendo a resina e diluída a um volume conhecido. O sal libera uma quantidade equivalente do ácido ou da base da resina, permitindo o cálculo da concentração molar do reagente de forma direta.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para conectar a *www.thomsonlearning.com.br*. Acesse o a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 16* e clique no *link* do sumário executivo Lake Champlain Basin Agricultural Watersheds Project. O relatório resume um projeto para melhorar a qualidade da água no lago Champlain em Vermont e em Nova York. Com base na sua leitura do relatório, o que parece ser a causa geral primária da eutrofização do lago Champlain? Que tipos de indústrias são as fontes de poluição? Que medidas têm sido tomadas para reduzir a poluição? Descreva brevemente um planejamento experimental para determinar se essas medidas têm sido efetivas. A determinação do nitrogênio total Kjeldahl (NTK) foi uma das quantidades medidas nesse estudo; numere outras três medidas. Explique como o NTK fornece uma medida de poluição no lago. Com base nas medidas de NTK e em outros dados do relatório, pode-se afirmar que as medidas de redução de poluição têm sido efetivas? Quais as recomendações finais do relatório?

QUESTÕES E PROBLEMAS

***16-1.** Os pontos de ebulição do HCl e do CO_2 são aproximadamente os mesmos (−85 °C e −78 °C). Explique por que o CO_2 pode ser removido de uma solução aquosa por uma breve ebulição, ao passo que, essencialmente, nada se perde de HCl, mesmo após fervura por uma hora ou mais.

16-2. Por que o HNO_3 raramente é utilizado para preparar uma solução padrão ácida?

***16-3.** Descreva como o Na_2CO_3 de grau padrão primário pode ser preparado a partir de $NaHCO_3$ padrão primário.

16-4. Por que é prática comum, na padronização de um ácido com Na_2CO_3 com um ácido, aquecer a solução até a ebulição nas proximidades do ponto de equivalência?

***16-5.** Forneça duas razões pelas quais o $KH(IO_3)_2$ teria preferência sobre o ácido benzóico como padrão primário para uma solução de NaOH 0,010 mol L^{-1}.

16-6. Descreva brevemente a circunstância na qual a concentração molar da solução de hidróxido de sódio não será aparentemente afetada pela absorção do dióxido de carbono.

16-7. Que tipos de compostos orgânicos que contêm nitrogênio tendem a produzir baixos resultados com os métodos Kjeldahl, a menos que precauções especiais sejam tomadas?

***16-8.** Como você prepararia 2,00 L de:
(a) KOH 0,15 mol L^{-1} a partir do sólido?
(b) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 0,015 mol L^{-1} a partir do sólido?
(c) HCl 0,200 mol L^{-1} a partir de um reagente cuja densidade é 1,0579 g/mL e que contém 11,50% de HCl (m/m)?

16-9. Como você prepararia 500,0 mL de:
(a) H_2SO_4 0,250 mol L^{-1} a partir de um reagente de densidade 1,1539 g/mL e que contém 21,8% de H_2SO_4 (m/m)?
(b) NaOH 0,30 mol L^{-1} do sólido?
(c) Na_2CO_3 0,08000 mol L^{-1} a partir do sólido puro?

***16-10.** A padronização de uma solução de hidróxido de sódio contra ftalato ácido de potássio (FAP) produziu os seguintes resultados:

massa FAP, g	0,7987	0,8365	0,8104	0,8039
volume NaOH, mL	38,29	39,96	38,51	38,29

Calcular
(a) a concentração molar média da base.
(b) o desvio padrão e o coeficiente de variação para os dados.
(c) a faixa dos dados.

16-11. A concentração molar de uma solução de ácido perclórico foi estabelecida por titulação contra carbonato de sódio padrão primário (produto: CO_2); foram obtidos os seguintes dados:

massa Na_2CO_3, g	0,2068	0,1997	0,2245	0,2137
Volume de $HClO_4$, mL	36,31	35,11	39,00	37,54

(a) Calcular a concentração molar média do ácido.
(b) Calcular o desvio padrão dos dados e o coeficiente de variação para os dados.
(c) Existe uma justificativa estatística para desconsiderar o resultado anômalo?

***16-12.** Se 1,000 L de NaOH 0,1500 mol L^{-1} não for protegido do ar após a padronização e absorver 11,2 mmol de CO_2, qual será sua nova molaridade após sua padronização contra uma solução de HCl padrão primário ao se utilizar:
(a) fenolftaleína?
(b) verde de bromocresol?

16-13. Uma solução de NaOH apresentava uma molaridade igual a 0,1019 mol L^{-1} imediatamente após a padronização. Uma alíquota de exatamente 500,0 mL do reagente ficou exposta ao ar por vários dias e absorveu 0,652 g de CO_2. Calcular o erro de carbonato relativo na determinação de ácido acético com essa solução, se as titulações forem realizadas com fenolftaleína.

***16-14.** Calcular a concentração molar de uma solução diluída de HCl se
(a) uma alíquota de 50,00 mL produziu 0,6010 g de AgCl.
(b) a titulação de 25,00 mL de $Ba(OH)_2$ 0,04010 mol L^{-1} requereu 19,92 mL do ácido.
(c) a titulação de 0,2694 g de Na_2CO_3 padrão primário necessitou de 38,77 mL do ácido (produtos: CO_2 e H_2O).

16-15. Calcular a molaridade de uma solução de $Ba(OH)_2$ diluído se;
(a) 50,00 mL produzir 0,1684 g de $BaSO_4$.
(b) a titulação de 0,4815 g de ftalato ácido de potássio (FAP) padrão primário requerer 29,41 mL da base.
(c) a adição de 50,00 mL da base a 0,3614 g de ácido benzóico requerer 4,13 mL na retrotitulação com HCl 0,05317 mol L^{-1}.

16-16. Sugerir uma faixa de massa de amostras para o padrão primário indicado se se deseja utilizar entre 35 e 45 mL do titulante:
*(a) $HClO_4$ 0,150 mol L^{-1} titulado contra Na_2CO_3 (produto CO_2).
(b) HCl 0,075 mol L^{-1} titulado contra $Na_2C_2O_4$.

$$Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2CO_3 + CO$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

*(c) NaOH 0,20 mol L^{-1} titulado contra ácido benzóico.
(d) $Ba(OH)_2$ 0,030 mol L^{-1} titulado contra $KH(IO_3)_2$.
*(e) $HClO_4$ 0,040 mol L^{-1} titulado contra TRIS.
(f) H_2SO_4 0,080 mol L^{-1} titulado contra $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Reação:

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

***16-17.** Calcular o desvio padrão relativo na molaridade computada de um HCl 0,0200 mol L^{-1}, se o ácido foi padronizado contra as massas derivadas no Exemplo 16-1 para: (a) TRIS, (b) Na_2CO_3; e (c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Suponha que o desvio padrão absoluto na medida de massa seja 0,0001 g e que essa medida limita a precisão da molaridade computada.

16-18. (a) Comparar as massas de ftalato ácido de potássio (204,22 g/mol); iodato ácido de potássio (389,91 g/mol) e ácido benzóico (122,12 g/mol) necessárias para padronizar 30,00 mL de uma solução de NaOH 0,0400 mol L^{-1}.
(b) Qual seria o desvio padrão relativo na molaridade da base, se o desvio padrão na medida da massa em (a) for 0,002 g e essa incerteza limitar a precisão do cálculo?

***16-19.** Uma amostra de 50,00 mL de um vinho de mesa branco requer 21,48 mL de uma solução de NaOH 0,03776 mol L^{-1} para alcançar o ponto final com fenolftaleína. Expressar a acidez do vinho em termos de gramas de ácido tartárico ($H_2C_4H_4O_6$, 150,09 g/mol) por 100 mL (pressuponha que ambos os prótons ácidos do composto sejam titulados).

16-20. Uma alíquota de 25,00 mL de vinagre foi diluída para 250,00 mL em um balão volumétrico. A titulação de várias alíquotas de 50,00 mL da solução diluída requereu a média de 34,88 mL de solução

de NaOH 0,09600 mol L^{-1}. Expressar a acidez do vinagre em termos de porcentagem (m/v) de ácido acético.

***16-21.** A titulação de uma amostra de 0,7439 g de $Na_2B_4O_7$ impuro requer 31,64 mL de uma solução de HCl 0,1081 mol L^{-1} (ver a reação no Problema 16-16f). Expressar o resultado dessa análise em termos de porcentagem de
(a) $Na_2B_4O_7$.
(b) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
(c) B_2O_3.
(d) B.

16-22. Uma amostra de 0,6334 g de óxido de mercúrio(II) impuro foi dissolvida em um excesso não medido de iodeto de potássio. Reação:

$$HgO(s) + 4I^- + H_2O \rightarrow HgI_4^{2-} + 2OH^-$$

Calcular a porcentagem de HgO na amostra se a titulação do hidróxido liberado requereu 42,59 mL de HCl 0,1178 mol L^{-1}.

***16-23.** O teor de formaldeído da preparação de um pesticida foi determinado pela pesagem de 0,3124 g de uma amostra líquida em um frasco contendo 50,0 mL de NaOH 0,0996 mol L^{-1} e 50,00 mL de H_2O_2 a 3%. Por aquecimento, ocorreu a seguinte reação:

$$OH^- + HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOO^- + 2H_2O$$

Após esfriar, o excesso de base foi titulado com 23,3 mL de H_2SO_4 0,05250 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de HCHO (30,026 g/mol) na amostra.

16-24. O ácido benzóico extraído de 106,3 g de molho de tomate requer uma titulação com 14,76 mL de solução de NaOH 0,0514 mol L^{-1}. Expresse os resultados dessa análise em termos de porcentagem de benzoato de sódio (144,10 g/mol).

***16-25.** O ingrediente ativo na *Antabuse*, uma droga usada no tratamento de alcoolismo crônico, é o dissulfeto de tetraetiltiuram

$$(C_2H_5)_2NC(=S)SC(=S)N(C_2H_5)_2$$

(296,54 g/mol). O enxofre em 0,4329 g de amostra em uma preparação de *Antabuse* foi oxidado a SO_2, o qual foi absorvido em H_2O_2 para gerar H_2SO_4. O ácido foi titulado com 22,13 mL de base 0,03736 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem do ingrediente ativo na preparação.

16-26. Uma amostra de 25,00 mL de uma solução de limpeza doméstica foi diluída a 250,0 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 50,00 mL dessa solução requer 40,38 mL de HCl 0,2506 mol L^{-1} para alcançar o ponto final, usando o verde de bromocresol como indicador. Calcular a porcentagem massa/volume de NH_3 na amostra (suponha que toda a alcalinidade resulte da amônia.)

***16-27.** Uma massa de 0,1401 g de uma amostra de carbonato purificado foi dissolvida em 50,00 mL de HCl 0,1140 mol L^{-1} e aquecida para eliminar o CO_2. Uma retrotitulação do excesso de HCl requer 24,21 mL de NaOH 0,09802 mol L^{-1}. Identifique o carbonato.

16-28. Uma solução diluída de um ácido fraco desconhecido necessita uma titulação com 28,62 mL de NaOH 0,1084 mol L^{-1} para alcançar o ponto final com o indicador fenolftaleína. A solução titulada foi evaporada até a secura. Calcular o peso equivalente (ver nota de margem, na página 419) do ácido, se for encontrado uma massa para o sal de sódio de 0,2110 g.

***16-29.** Uma amostra de 3,00 L de ar de um ambiente urbano foi borbulhada em uma solução contendo 50,0 mL de $Ba(OH)_2$ 0,0116 mol L^{-1} que precipitou o CO_2 na amostra como $BaCO_3$. O excesso de base foi retrotitulado até o ponto final da fenolftaleína com 23,6 mL de HCl 0,0108 mol L^{-1}. Qual é a concentração do CO_2 no ar em partes por milhão (isto é, mL $CO_2/10^6$ mL de ar); usar 1,98 g/L para a densidade de CO_2.

16-30. Foi borbulhado ar a uma velocidade de 30,0 L/min por uma solução que contém 75 mL de uma solução a 1% de H_2O_2 ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$). Após dez minutos o H_2SO_4 foi titulado com 11,1 mL de NaOH 0,00204 mol L^{-1}. Calcular a concentração de SO_2 em ppm (isto é, mL $SO_2/10^6$ mL de ar), se a densidade do SO_2 for de 0,00285 g/mL.

***16-31.** A digestão de 0,1417 g da amostra de um composto que contém fósforo em uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 resulta na formação de CO_2, H_2O e H_3PO_4. A adição de molibdato de amônio produziu um sólido cuja composição é $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (1876,3 g/mol). Este precipitado foi filtrado, lavado, e dissolvido em 50,00 mL de NaOH 0,2000 mol L^{-1}:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$$

Após, a solução foi aquecida para remover o NH_3, o excesso de NaOH foi titulado com 14,17 mL de HCl 0,1741 mol L^{-1} usando fenolftaleína como indicador. Calcular a porcentagem de fósforo na amostra.

***16-32.** Uma massa de 0,8160 g de uma amostra de um composto que contém dimetilftalato, $C_6H_4(COOCH_3)_2$, (194,19 g/mol) e espécies não-reativas é colocada em refluxo com 50,00 mL de NaOH 0,1031 mol L^{-1} para hidrolisar os grupos éster (esse processo é chamado *saponificação*).

$$C_6H_4(COOH_3)_2 + 2OH^- \rightarrow C_6H_4(COO)^{2-} + H_2O$$

Após completar a reação, o excesso de NaOH foi retrotitulado com 32,25 mL de HCl 0,1251 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de dimetilftalato na amostra.

***16-33.** A *neohetramina*, $C_{16}H_{21}ON_4$ (285,37 g/mol), é um anti-histamínico comum. Uma amostra de 0,1532 g contendo esse composto foi analisada pelo método Kjeldahl. A amônia produzida foi coletada em H_3BO_3; o $H_2BO_3^-$ resultante foi titulado com 36,65 mL de HCl 0,01522 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de *neohetramina* na amostra.

16-34. O *Index Merck* indica que 10 mg de guanidina, CH_5N_3, pode ser administrada para cada quilograma de peso corporal no tratamento da miastenia grave. O nitrogênio em uma amostra de quatro tabletes, que pesou um total de 7,50 g, foi convertido em amônia pela digestão Kjeldahl, seguida por destilação em 100,0 mL de HCl 0,1750 mol L^{-1}. A análise foi completada titulando-se o excesso de ácido com 11,37 mL de NaOH 0,1080 mol L^{-1}. Quantos desses tabletes representam uma dose apropriada para pacientes que pesam (a) 45 kg, (b) 68 kg (c) 124 kg?

***16-35.** Uma amostra de atum enlatado, com massa igual a 0,992 g, foi analisada pelo método Kjeldahl; foi requerido um volume igual a 22,66 mL de HCl 0,1224 mol L^{-1} para titular a amônia liberada. Calcular a porcentagem de nitrogênio na amostra.

16-36. Calcular a massa em gramas de proteínas em uma lata de atum com 6,50 oz (1 oz = 28,35 g), do Problema 16-35.

***16-37.** O conteúdo de N de 0,5843 g de uma amostra da preparação de um fertilizante foi analisada pelo método Kjeldahl, sendo o NH_3 liberado coletado em 50,00 mL de HCl 0,1062 mol L^{-1}. O excesso de ácido foi retrotitulado e requereu 11,89 mL de NaOH 0,0925 mol L^{-1}. Expressar o resultado dessa análise em termos de porcentagem de

*(a) N. *(c) $(NH_4)_2SO_4$.
(b) uréia, H_2NCONH_2. (d) $(NH_4)_3PO_4$.

16-38 Uma amostra com 0,9092 g de farinha de trigo foi analisada pelo método Kjeldahl. A amônia formada foi destilada e coletada em 50,00 mL de HCl 0,05063 mol L^{-1} e a retrotitulação requereu 7,46 mL de NaOH 0,04917 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de proteína na farinha.

***16-39.** Uma amostra com 1,219 g contendo $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 e substâncias não-reativas foi diluída a 200 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 50,00 mL foi alcalinizada com uma base forte, e a NH_3 liberada foi destilada e coletada em 30,00 mL de HCl 0,08421 mol L^{-1}. O excesso de HCl requereu 10,17 mL de NaOH 0,08802 mol L^{-1}. Uma alíquota de 25,00 mL da amostra foi alcalinizada após a adição de liga de Devarda, e o NO_3^- foi reduzido a NH_3. O NH_3 do NH_4^+ e do NO_3^- foi então destilado e coletado em 30,00 mL do ácido padrão e retrotitulado com 14,16 mL da base. Calcular as porcentagens de $(NH_4)_2SO_4$ e NH_4NO_3 na amostra.

***16-40.** Uma amostra com 1,217 g de KOH comercial contaminado por K_2CO_3 foi dissolvida em água e a solução resultante foi diluída a 500,00 mL. Uma alíquota de 50,00 mL dessa solução foi tratada com 40,00 mL de HCl 0,05304 mol L^{-1} e aquecida para remover o CO_2. O excesso de ácido foi consumido por 4,74 mL de NaOH 0,04983 mol L^{-1} (indicador fenolftaleína). Um excesso de $BaCl_2$ neutro foi adicionado em outra alíquota de 50,00 mL para precipitar o carbonato como $BaCO_3$. A solução foi então titulada com 28,56 mL de ácido até o ponto final, com o indicador fenolftaleína. Calcular a porcentagem de KOH, K_2CO_3 e H_2O na amostra, presumindo que sejam estes os únicos compostos presentes.

16-41. Uma amostra com 0,5000 g contendo $NaHCO_3$, Na_2CO_3 e H_2O foi dissolvida e diluída a 250,00 mL. Uma alíquota de 25,00 mL foi então aquecida com 50,00 mL de HCl 0,01255 mol L^{-1}. Após o resfriamento, o excesso de ácido na solução requereu 2,34 mL de NaOH 0,01063 mol L^{-1} quando titulado com o indicador fenolftaleína. Uma segunda alíquota de 25,00 mL foi então tratada com um excesso de

$BaCl_2$ e 25,00 mL da base, resultando na precipitação de todo carbonato, e foram requeridos 7,63 mL de HCl para titular o excesso de base. Calcular a composição da mistura.

***16-42.** Calcular o volume de HCl 0,06122 mol L^{-1} necessário para titular:

(a) 10,00; 15,00; 25,00 e 40,00 mL de Na_3PO_4 0,05555 mol L^{-1} com timolftaleína como indicador de ponto final.

(b) 10,00; 15,00; 20,00 e 25,00 mL de Na_3PO_4 0,05555 mol L^{-1} com verde de bromocresol como indicador de ponto final.

(c) 20,00; 25,00; 30,00 e 40,00 mL de uma solução que é 0,02102 mol L^{-1} em Na_3PO_4 e 0,01655 mol L^{-1} em Na_2HPO_4 com verde de bromocresol como indicador de ponto final.

(d) 15,00; 20,00; 35,00 e 40,00 mL de uma solução que é 0,02102 mol L^{-1} em Na_3PO_4 e 0,01655 mol L^{-1} em Na_2OH com timolftaleína como indicador de ponto final.

16-43. Calcular o volume de NaOH 0,07731 mol L^{-1} necessário para titular:

(a) 25,00 mL de uma solução que é 0,03000 mol L^{-1} em HCl e 0,01000 mol L^{-1} em H_3PO_4 com verde de bromocresol como indicador de ponto final.

(b) a solução em (a) com timolftaleína como indicador de ponto final.

(c) 10,00; 20,00; 30,00 e 40,00 mL de NaH_2PO_4 0,06407 mol L^{-1} com timolftaleína como indicador de ponto final.

(d) 20,00; 25,00; e 30,00 mL de solução que é 0,02000 mol L^{-1} em H_3PO_4 e 0,03000 mol L^{-1} em NaH_2PO_4 com timolftaleína como indicador de ponto final.

***16-44.** Uma série de soluções contendo NaOH, Na_2CO_3 e $NaHCO_3$, isoladamente ou em combinação compatível, foi titulada com HCl 0,1202 mol L^{-1}. Na tabela a seguir estão os volumes de ácido necessários para titular uma alíquota de 25,00 mL de cada solução com os indicadores: (1) fenolftaleína e (2) verde de bromocresol. Use essa informação para deduzir a composição das soluções. Além disso, calcular a concentração de cada soluto em miligramas por mililitro de solução.

	(1)	(2)
(a)	22,42	22,44
(b)	15,67	42,13
(c)	29,64	36,42
(d)	16,12	32,23
(e)	0,00	33,333

16-45. Uma série de soluções contendo NaOH, Na_3AsO_4 e Na_2HAsO_4, isoladamente ou em combinação compatível, foi titulada com HCl 0,08601 mol L^{-1}. Na tabela a seguir estão os volumes de ácido necessários para titular uma alíquota de 25,00 mL de cada solução com os indicadores: (1) fenolftaleína e (2) verde de bromocresol. Usar essa informação para deduzir a composição das soluções. Além disso, calcular a concentração de cada soluto em miligramas por mililitro de solução.

	(1)	(2)
(a)	0,00	18,15
(b)	21,00	28,15
(c)	19,80	39,61
(d)	18,04	18,03
(e)	16,00	37,37

***16-46.** Definir o peso equivalente de (a) um ácido e (b) uma base.

16-47. Calcular o peso equivalente do ácido oxálico desidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 126,1 g/mol) quando é titulado com (a) indicador verde de bromocresol e (b) indicador fenolftaleína.

***16-48.** Uma amostra de 10,00 mL de vinagre (ácido acético, CH_3COOH) foi pipetada para um frasco, ao qual foram adicionadas duas gotas de fenolftaleína, e o ácido foi titulado com NaOH 0,1008 mol L^{-1}.

(a) Se 45,62 mL da base foram requeridos para a titulação, qual é a concentração molar do ácido acético na amostra?

(b) Se a densidade da solução de ácido acético pipetado é de 1,004 g/mL, qual é a porcentagem de ácido acético na amostra?

16-49. Problema Desafiador

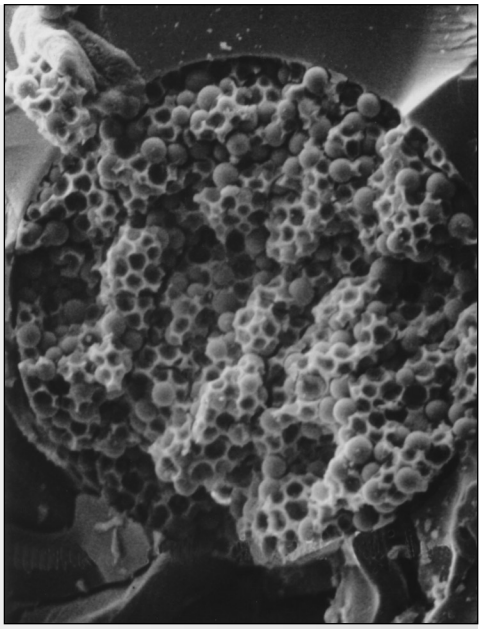
(a) Por que os indicadores somente são utilizados na forma de soluções diluídas?

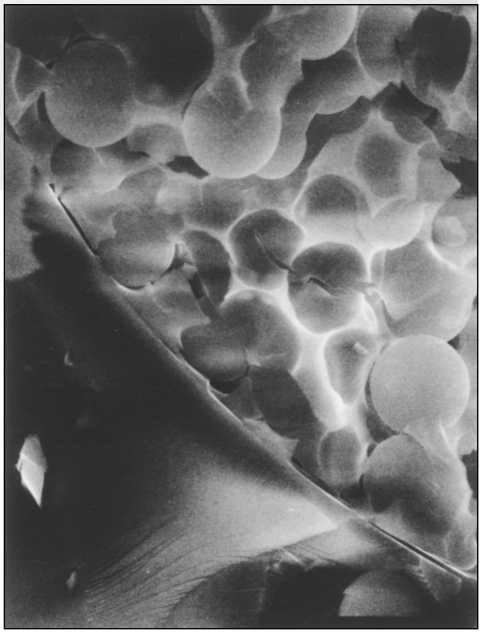
(b) Suponha que 0,1% de vermelho de metila (massa molar de 269 g/mol) foi utilizado como indicador em uma titulação para determinar a capacidade de neutralização de um lago em Ohio. Cinco gotas (0,25 mL) de solução vermelho de metila são adicionadas a 100 mL de amostra de água, que requereu 4,74 mL de HCl 0,01072 mol L^{-1} para levar o indicador até o meio de sua faixa de transição. Presumindo que não haja erro de indicador, qual é a capacidade de neutralização do lago expressa como miligrama de bicarbonato de cálcio por litro de amostra?

(c) Se o indicador estava inicialmente em sua forma ácida, qual é o erro do indicador expresso como porcentagem da capacidade de neutralização de ácido?
(d) Qual é o valor correto para a determinação da capacidade de neutralização de ácido?
(e) Liste quatro outras espécies diferentes de carbonato ou bicarbonato que podem contribuir para a capacidade de neutralização de ácido.
(f) É normalmente pressuposto que outras espécies além do carbonato ou bicarbonato não contribuam apreciavelmente para a capacidade de neutralização de ácido. Sugira as circunstâncias sob as quais essa afirmação pode não ser válida.
(g) A matéria particulada pode trazer uma contribuição significativa para a capacidade de neutralização de ácido. Explique como você trataria esse problema.
(h) Explique como você determinaria separadamente a contribuição para a capacidade de neutralização de ácido vinda do material particulado e a contribuição vinda das espécies solúveis.

CAPÍTULO 17

Reações e Titulações de Complexação





As reações de formação de complexos são importantes em muitas áreas da ciência e no nosso dia-a-dia, como em fotografia em preto-e-branco. À direita são mostradas as fotomicrografias de uma coluna cromatográfica capilar com uma ampliação de 1.300 × (acima) e 4.900 × (abaixo). Um filme preto-e-branco consiste em uma emulsão de AgBr finamente pulverizado que recobre uma fita de um polímero. A exposição à luz do microscópio de varredura de elétrons causa a redução de alguns íons Ag^+ para átomos de Ag e a correspondente oxidação de íons Br^- para átomos de bromo. Esses átomos continuam na rede cristalina do AgBr como defeitos invisíveis ou como a assim denominada imagem latente. No processo de revelação reduzem-se muitos mais íons Ag^+ a átomos de Ag nos grânulos de AgBr que contêm átomos de prata da imagem latente original. Isso produz uma imagem visível negativa, na qual as regiões escuras de átomos de Ag representam as áreas onde o filme foi exposto à luz. A etapa de fixação remove o AgBr não exposto à luz pela formação de um complexo altamente estável de tiossulfato de prata $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. A prata metálica negra permanece no negativo.

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + Br^-(aq)$$

Após o negativo ter sido fixado, uma imagem positiva é produzida projetando-se luz através do negativo sobre um papel fotográfico. (©American Chemical Society. Cortesia de R. N. Zare, Universidade de Stanford, Departamento de Química)

As reações de complexação são largamente utilizadas na química analítica. Um dos primeiros usos dessas reações se deu na titulação de cátions, o tópico principal deste capítulo. Além disso, muitos complexos são coloridos ou absorvem radiação ultravioleta; a formação desses complexos constitui com freqüência a base para determinações espectrofotométricas (ver Capítulo 26). Alguns complexos são pouco solúveis e podem ser empregados em análise gravimétrica (ver Capítulo 12) ou em titulações de precipitação (ver Capítulo 13). Os complexos são também largamente utilizados

para extrair os cátions de um solvente para um outro e para dissolver precipitados insolúveis. Os reagentes formadores de complexos mais úteis são os compostos orgânicos que contêm vários grupos doadores de elétrons que formam múltiplas ligações covalentes com íons metálicos. Os agentes complexantes inorgânicos são utilizados também para controlar a solubilidade e para formar espécies coloridas ou precipitados.

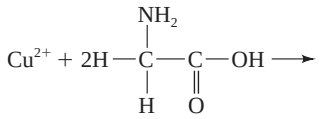
17A A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

A maioria dos íons metálicos reage com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos. As espécies doadoras, ou **ligantes**, devem ter pelo menos um par de elétrons desemparelhados disponível para a formação da ligação. A água, a amônia e os íons haleto são ligantes inorgânicos comuns. De fato, a maioria dos íons metálicos em solução aquosa existe, na verdade, como um aquocomplexo. O cobre(II) em solução aquosa, por exemplo, é imediatamente complexado por moléculas de água para formar espécies como $Cu(H_2O)_4^{2+}$. Freqüentemente simplificamos complexos nas equações químicas escrevendo o íon metálico como se fosse o Cu^{+2} não complexado. Lembre-se de que, entretanto, esses íons são na verdade aquocomplexos em soluções aquosas.

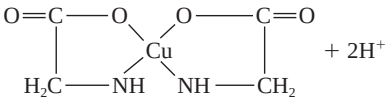
Um **ligante** é um íon ou uma molécula que forma uma ligação covalente com um cátion ou átomo metálico neutro por meio da doação de um par de elétrons, que é então compartilhado por ambos.

O número de ligações covalentes que o cátion tende a formar com os doadores de elétrons é seu número de coordenação. Os valores típicos para os números de coordenação são 2, 4 e 6. As espécies formadas como resultado da coordenação podem ser eletricamente positivas, neutras ou negativas. Por exemplo, o cobre(II), cujo número de coordenação é 4, forma um complexo amínico catiônico, $Cu(NH_3)_4^{2+}$; um complexo neutro com a glicina, $Cu(NH_2CH_2COO)_2$; e um complexo aniônico com o íon cloreto, $CuCl_4^{2-}$.

► O termo **quelato** é derivado de uma palavra grega que significa *garra*. A reação de complexação cobre/glicina é mostrada a seguir.



Glicina



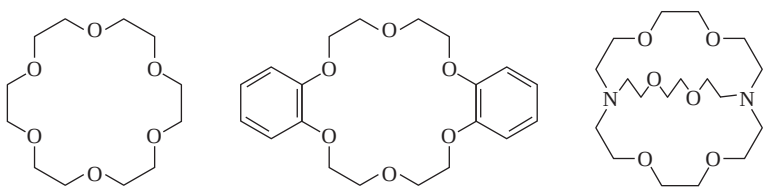
Complexo Cu/glicina

Os métodos titulométricos baseados na formação de complexos, algumas vezes denominados **métodos complexométricos**, têm sido utilizados há mais de um século. O crescimento verdadeiramente notável na sua aplicação analítica, baseado em uma classe particular de compostos de coordenação chamados **quelatos**, iniciou-se nos anos 1940. Um quelato é produzido quando um íon metálico coordena-se com dois ou mais grupos doadores de um único ligante para formar um anel heterocíclico de cinco ou seis membros. O complexo de cobre com a glicina mencionado no parágrafo anterior é um exemplo. Nesse caso, o cobre se liga com o oxigênio do grupo carboxila e o nitrogênio do grupo amina (ver Nota de Margem).

Dentado (do latim) significa ter projeções semelhantes a dentes.

Um ligante que possui um único grupo doador de elétrons, como a amônia, é chamado **unidentado** (dente único), enquanto aquele, como a glicina, que possui dois grupos disponíveis para ligações covalentes, é dito **bidentado**. Agentes quelantes tridentados, tetradentados, pentadentados e hexadentados são também conhecidos.

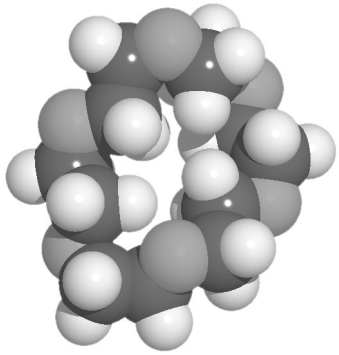
► A seletividade de um ligante em relação a um íon metálico sobre outros se refere à estabilidade dos complexos formados. Quanto maior for a constante de formação do complexo metal-ligante, melhor a seletividade do ligante para o metal quando comparada aos complexos semelhantes formados com outros metais.



18-coroa-6 dibenzo-18-coroa-6 criptando 2,2,2

Éteres de coroa e criptandos

Outro tipo importante de complexos é formado entre íons metálicos e compostos orgânicos cíclicos, conhecidos como **macrociclos**. Essas moléculas contêm nove ou mais átomos no anel e incluem pelo menos três heteroátomos, geralmente oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Os éteres de coroa como 18-coroa-6 e dibenzo-18-coroa-6 são exemplos de macrociclos orgânicos. Alguns compostos macrociclos formam cavidades tridimensionais que podem acomodar apropriadamente apenas íons metálicos com um determinado tamanho. Os exemplos são os ligantes conhecidos como **criptandos**. A seletividade ocorre principalmente em razão do tamanho e a forma do anel ou da cavidade em relação ao tamanho do metal, muito embora a natureza dos heteroátomos e suas densidades eletrônicas, a compatibilidade do átomo doador com o metal e vários outros fatores também desempenhem um papel importante.



Modelo molecular do 18-coroa-6. Esse éter coroa pode formar complexos fortes com íons de metais alcalinos. As constantes de formação dos complexos de Na^+, K^+ e Rb^+ estão na faixa de 10^5 a 10^6.

17A-1 Equilíbrio de Complexação

As reações de complexação envolvem um íon metálico M reagindo com um ligante L para formar o complexo ML, como mostrado na Equação 17-1:

$$M + L \rightleftharpoons ML \tag{17-1}$$

em que as cargas dos íons foram omitidas para torná-la mais geral. As reações de complexação ocorrem em etapas; a reação na Equação 17-1 é freqüentemente seguida por outras reações:

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \tag{17-2}$$

$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \tag{17-3}$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \tag{17-4}$$

Os ligantes unidentados são adicionados invariavelmente em uma série de etapas, como mostrado. Com os ligantes multidentados, o número de coordenação máximo do cátion pode ser satisfeito com apenas um ligante ou pela adição de poucos ligantes. Por exemplo, o Cu(II), com um número de coordenação máximo igual a 4, pode formar complexos com a amônia que têm as fórmulas $Cu(NH_3)^{2+}$, $Cu(NH_3)_2^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$ e $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Com a glicina (gli), um ligante multidentado, os únicos complexos formados são $Cu(gli)^{2+}$ e $Cu(gli)_2^{2+}$.

As constantes de equilíbrio para as reações de formação de complexos são geralmente escritas como constante de formação, como discutido no Capítulo 9. Assim, cada uma das Reações 17-1 a 17-4 é associada a uma constante de formação progressiva, K_1 a K_4. Por exemplo, $K_1 = [ML]/[M][L]$, $K_2 = [ML_2]/[ML][L]$ e assim por diante. Podemos escrever também o equilíbrio como a soma das etapas individuais. Estas têm as constantes de formação globais designadas pelo símbolo β_n. Assim,

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1 \tag{17-5}$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1K_2 \tag{17-6}$$

$$M + 3L \rightleftharpoons ML_3 \qquad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1K_2K_3 \tag{17-7}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1K_2\cdots K_n \tag{17-8}$$

Exceto para a primeira etapa, as constantes de formação globais são os produtos das constantes de formação progressivas para as etapas individuais que levam à formação do complexo.

Para uma dada espécie como ML, podemos calcular um valor alfa, o qual é a fração da concentração total do metal que existe naquela forma. Assim, α_M é a fração do total de metal presente no equilíbrio na forma de metal livre; α_{ML}, a fração presente como ML, e assim por diante. Como derivado no Destaque 17-1, os valores α podem ser fornecidos por

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \tag{17-9}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \tag{17-10}$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \tag{17-11}$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \tag{17-12}$$

Observe que essas expressões são análogas às expressões para α que escrevemos para os ácidos e bases polifuncionais, exceto que aqui as reações são escritas em termos dos equilíbrios de formação, enquanto aquelas para os ácidos e bases são escritas em termos de equilíbrios de dissociação. Também, a variável principal é a concentração de ligante [L] em vez da concentração do íon hidrônio. Os denominadores são os mesmos para cada valor α. Os gráficos dos valores α *versus* p[L] são conhecidos como **diagramas de distribuição**.

DESTAQUE 17-1

Cálculo de Valores Alfa para Complexos de Metais

Os valores alfa para complexos metal-ligante podem ser derivados do mesmo modo que derivamos os valores para os ácidos polifuncionais na Seção 15H. Os valores alfa são definidos como

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} \qquad \alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{c_M}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} \qquad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

A concentração total do metal c_M pode ser escrita como

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]$$

Da constante de formação global (ver Equações 17-5 a 17-8), as concentrações desses complexos podem ser expressas em termos da concentração de metal livre [M], para fornecer

$$\begin{aligned} c_M &= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n \\ &= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n\} \end{aligned}$$

Agora α_M pode ser encontrado por

$$\begin{aligned} \alpha_M = \frac{[M]}{c_M} &= \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n} \\ &= \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \end{aligned}$$

Note que a última forma corresponde à Equação 17-9. Podemos encontrar α_{ML} a partir de

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}$$
$$= \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

Essa última forma é idêntica à Equação 17-10. Os outros valores alfa nas Equações 17-11 e 17-12 podem ser encontrados de maneira semelhante.

17A-2 A Formação de Espécies Insolúveis

Nos casos discutidos na seção anterior, os complexos formados são solúveis. A adição de ligantes ao íon metálico, entretanto, pode resultar na formação de espécies insolúveis, como o familiar precipitado de dimetilglioximato de níquel. Em muitos casos, um complexo não carregado intermediário no esquema de formação por etapas pode vir a ser pouco solúvel, ao passo que a adição de mais moléculas ligantes pode resultar em espécies solúveis. Por exemplo, adicionando Cl^- ao Ag^+ tem-se cmo resultado o precipitado insolúvel de AgCl. A adição de grande excesso de Cl^- produz as espécies solúveis $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ e $AgCl_4^{3-}$.

Em contraste com os equilíbrios de complexação, os quais são mais freqüentemente tratados como reações de formação, os equilíbrios de solubilidade são considerados como reações de dissociação, da forma discutida no Capítulo 9. Em geral, para um sal pouco solúvel M_xA_y em uma solução saturada, podemos escrever

$$M_xA_y(s) \rightleftharpoons xM^{y+}(aq) + yA^{x-}(aq) \qquad K_{sp} = [M^{y+}]^x[A^{x-}]^y \tag{17-13}$$

em que K_{ps} é o produto de solubilidade. Conseqüentemente, para o BiI_3, o produto de solubilidade é escrito como $K_{ps} = [Bi^{3+}][I^-]^3$.

17A-3 Ligantes Que Podem Ser Protonados

O equilíbrio de complexação pode se tornar complicado por reações laterais ou paralelas que envolvam o metal ou o ligante. Essas reações laterais podem tornar possível que se exerça um controle adicional sobre os complexos que se formam. Os metais podem formar complexos com outros ligantes em vez daquele de interesse. Os ligantes também podem sofrer reações laterais. Uma das reações laterais mais comuns é a de um ligante, que pode ser protonado, isto é, o ligante é um ácido fraco.

Complexação com Ligantes Que Podem Ser Protonados

Considere a formação de complexos solúveis entre o metal M e o ligante L. Pressuponha que L seja a base conjugada de um ácido poliprótico e que forma HL, H_2L,...H_nL, nas quais novamente as cargas foram omitidas para generalizar o tratamento. A adição de ácido à solução contendo M e L reduz a concentração de L livre disponível para complexar com M e, assim, diminui a eficácia de L como agente complexante (princípio de Le Châtelier). Por exemplo, os íons férricos (Fe^{3+}) formam complexos com o oxalato ($C_2O_4^{2-}$, abreviado por Ox^{2-}) com as fórmulas $(FeOx)^+$, $(FeOx_2)^-$ e $(FeOx_3)^{3-}$. O oxalato pode receber prótons para formar HOx^- e H_2Ox. Em uma solução básica, na qual a maior parte do oxalato está presente como Ox^{2-} antes da complexação com o Fe^{3+}, os complexos férricos/oxalato são muito estáveis. A adição de ácido, entretanto, protona os íons oxalato, o que volta a causar a dissociação dos complexos férricos.

Para ácidos dipróticos como o ácido oxálico, a fração do total das espécies que contêm oxalato em qualquer forma (Ox^{2-}, HOx^- e H_2Ox) é dada por um valor alfa (recorde-se da Seção 15H). Uma vez que

$$c_T = [H_2Ox] + [HOx^-] + [Ox^{2-}] \tag{17-14}$$

podemos escrever os valores alfa α_2, α_1, e α_0 como

$$\alpha_0 = \frac{[H_2Ox]}{c_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17-15}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HOx^-]}{c_T} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17-16}$$

$$\alpha_2 = \frac{[Ox^{2-}]}{c_T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17-17}$$

Uma vez que estamos interessados nas concentrações de oxalato livre, levaremos em consideração o valor α mais alto, nesse caso o α_2. Da Equação 17-17, podemos escrever

$$[Ox^{2-}] = c_T\alpha_2 \tag{17-18}$$

Observe que, conforme a solução se torna mais ácida, os dois primeiros termos no denominador da Equação 17-17 passam a ser dominantes e α_2 e a concentração de oxalato livre decrescem. Quando a solução é muito básica, α_2 torna-se muito próximo da unidade e $[Ox^{2-}] \approx c_T$, indicando que aproximadamente todo o oxalato está na forma Ox^{2-} em solução alcalina.

Constantes de Formação Condicional

Para levar em consideração o efeito do pH na concentração do ligante livre em uma reação de complexação, é útil introduzir-se uma **constante condicional** ou **de formação efetiva**. Estas são constantes de equilíbrio dependentes do pH e que se aplicam a um único valor de pH. Para a reação do Fe^{3+}com oxalato, por exemplo, podemos escrever a constante de formação K_1 para o primeiro complexo como

$$K_1 = \frac{[FeOx^+]}{[Fe^{3+}][Ox^{2-}]} = \frac{[FeOx^+]}{[Fe^{3+}]\alpha_2 c_T} \tag{17-19}$$

A um valor em particular de pH, α_2 é constante, e podemos combinar K_1 e α_2 para produzir uma nova constante condicional, K_1':

$$K_1' = \alpha_2 K_1 = \frac{[FeOx^+]}{[Fe^{3+}]c_T} \tag{17-20}$$

O uso da constante condicional simplifica bastante os cálculos porque c_T é freqüentemente conhecida ou facilmente calculada, enquanto a concentração de ligantes livres não é tão facilmente determinada. As constantes de formação globais (valores de β), para os complexos superiores $(FeOx_2)^-$ e $(FeOx_3)^{3-}$, também podem ser escritos como constantes condicionais.

17B TITULAÇÕES COM AGENTES COMPLEXANTES INORGÂNICOS

As reações de formação de complexos apresentam diversas utilidades em química analítica, mas sua aplicação clássica está nas **titulações complexométricas**. Nessas titulações um íon metálico reage com um ligante adequado para formar um complexo, e o ponto de equivalência é determinado por um indicador ou por um método instrumental apropriado. A formação de complexos inorgânicos solúveis não é muito utilizada em titulações, como será discutido mais tarde, porém a formação de precipitados, particularmente com o nitrato de prata como titulante, é a base para muitas determinações importantes (ver Seção 13F).

O progresso de uma titulação complexométrica é geralmente ilustrado por uma curva de titulação, que é normalmente um gráfico de $pM = -\log [M]$ em função do volume de titulante adicionado. Mais freqüentemente, nas titulações complexométricas, o ligante é o titulante e o íon metálico é o analito, embora ocasionalmente o inverso seja verdadeiro. Muitas titulações de precipitação, como discutido na Seção 13F, utilizam o íon metálico como titulante. Os ligantes inorgânicos mais simples são unidentados, os quais podem formar complexos de baixa estabilidade e gerar pontos finais de titulação difíceis de serem observados. Como titulantes, os ligantes multidentados, particularmente aqueles que têm quatro ou seis grupos doadores, apresentam duas vantagens sobre seus correlatos unidentados; primeiro, normalmente reagem mais completamente com cátions e assim produzem pontos finais mais nítidos; segundo, geralmente reagem com os íons metálicos em uma única etapa, enquanto a formação de complexos com os ligantes unidentados normalmente envolve duas ou mais espécies intermediárias (recorde-se das Equações 17-1 a 17-4).

A vantagem de uma reação de etapa única é ilustrada pelas curvas de titulação mostradas na Figura 17-1. Cada uma das titulações envolve uma reação que tem uma constante de equilíbrio global de 10^{20}. A curva *A* é derivada para uma reação na qual o íon metálico M, que possui um número de coordenação igual a 4, reage com um ligante tetradentado D para formar o complexo MD. (Por conveniência omitimos novamente as cargas nos dois reagentes.) A curva *B* é para a reação de M com um ligante bidentado hipotético B para produzir MB_2 em duas etapas. A constante de formação da primeira etapa é 10^{12} e para a segunda, 10^8. A curva *C* envolve um ligante monodentado A que forma MA_4 em quatro etapas com as constantes de formação sucessivas de 10^8, 10^6, 10^4 e 10^2. Essas curvas demonstram que um ponto final muito mais nítido é obtido com a reação que ocorre em uma única etapa. Por essa razão, os ligantes multidentados são normalmente preferidos em titulações complexométricas.

◄ Os ligantes tetradentados ou hexadentados são titulantes mais satisfatórios que os ligantes com menor número de grupos doadores, pois suas reações com os cátions são mais completas e tendem a formar complexos do tipo 1:1.

A titulação complexométrica mais amplamente utilizada que emprega um ligante monodentado é a titulação de cianeto com nitrato de prata, um método introduzido por Liebig nos anos 1850. Esse método envolve a formação do $Ag(CN)_2^-$ solúvel, como discutido no Destaque 17-2. Outros agentes complexantes inorgânicos comuns e suas aplicações são listados na Tabela 17-1.

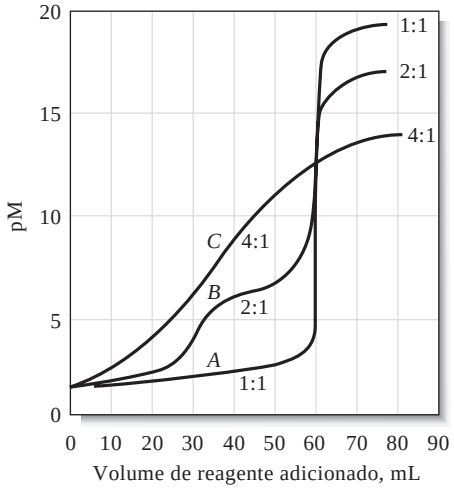


Figura 17-1 Curvas de titulações para titulações complexométricas. A titulação de 60,0 mL de uma solução que contém 0,020 mol L^{-1} do metal M com (A) uma solução 0,020 mol L^{-1} de ligante tetradentado D para formar MD como produto; (B) uma solução 0,040 mol L^{-1} de ligante bidentado B para formar MB_2; e (C) uma solução 0,080 mol L^{-1} de um ligante unidentado A para formar MA_4. A constante de formação global para cada produto é 10^{20}.

TABELA 17-1

Titulações Típicas de Formação de Complexos Inorgânicos

Titulantes	Analito	Observações
$Hg(NO_3)_2$	Br^-, Cl^-, SCN^-, CN^-, tiouréia	Os produtos são complexos de Hg(II) neutros; diversos indicadores são utilizados
$AgNO_3$	CN^-	O produto é $Ag(CN)_2^-$; indicador I^-; titula-se até a primeira turbidez causada pelo AgI
$NiSO_4$	CN^-	O produto é $Ni(CN)_4^{2-}$; indicador I^-; titula-se até a primeira turbidez causada pelo AgI
KCN	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}	O produto é $Cu(CN)_4^{2-}$, $Hg(CN)_2$ e $Ni(CN)_4^{2-}$; diversos indicadores são utilizados

DESTAQUE 17-2

Determinação de Cianeto de Hidrogênio em Efluentes de Fábricas de Acrilonitrila

A acrilonitrila, $CH_2=CH-C\equiv N$, é uma substância química muito importante na produção de poliacrilonitrila. Esse termoplástico é esticado em fios finos e empregado em tecidos sintéticos como o Orlon, o Acrilan e o Creslan. O ácido cianídrico constitui uma impureza nos efluentes das fábricas que contêm acrilonitrila aquosa. O cianeto é normalmente determinado pela titulação como $AgNO_3$. A reação de titulação é

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^-$$

Para determinar o ponto final da titulação, a amostra aquosa é misturada a uma solução básica de iodeto de potássio antes da titulação. Antes do ponto de equivalência, o cianeto está em excesso e todos os íons Ag^+ são complexados. Imediatamente após a reação de todo cianeto, o primeiro excesso de Ag^+ causa uma turbidez permanente na solução em virtude da precipitação do AgI, de acordo com

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI(s)$$

17C AGENTES COMPLEXANTES ORGÂNICOS

Muitos agentes orgânicos diferentes têm-se tornado importantes na química analítica por causa de sua sensibilidade inerente e seletividade potencial ao reagir com íons metálicos. Esses reagentes são particularmente úteis na precipitação de metais, ao se ligarem aos metais para prevenir interferências, na extração de metais de um solvente para outro e na formação de complexos que absorvem luz em determinações espectrofotométricas. Os reagentes orgânicos mais úteis formam complexos tipo quelato com íons metálicos.

Muitos reagentes orgânicos são utilizados para converter íons metálicos em formas que podem ser rapidamente extraídas da água para uma fase orgânica imiscível. As extrações são largamente empregadas para separar metais de interesse dos potenciais íons interferentes e para alcançar um efeito de pré-concentração por meio de extração para uma fase de menor volume. As extrações são aplicáveis para quantidades muito menores de metais que as precipitações e elas evitam problemas associados com a co-precipitação. As separações por extração são consideradas na Seção 30C.

Diversos agentes complexantes orgânicos dentre os mais utilizados para realizar extrações estão listados na Tabela 17-2. Alguns desses reagentes normalmente formam, com os íons metálicos, espécies insolúveis em solução aquosa. Nas aplicações das extrações, entretanto, a solubilidade do quelato metálico na fase orgânica impede que o complexo precipite na fase aquosa. Em muitos casos, o pH da fase aquosa é usado para exercer algum controle sobre o processo de extração, uma vez que a maioria das reações é dependente do pH, como mostrado na Equação 17-21.

$$n\text{HX}(org) + \text{M}^{n+}(aq) \rightleftharpoons \text{MX}_n(org) + n\text{H}^+(aq) \qquad (17\text{-}21)$$

TABELA 17-2

Reagentes Orgânicos para a Extração de Metais

Reagentes	Íons Metálicos Extraídos	Solventes
8-hidroxiquinolina	Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, e muitos outros	Água → Clorofórmio ($CHCl_3$)
Difeniltiocarbazona (ditizona)	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, e muitos outros	Água → $CHCl_3$, ou CCl_4
Acetilacetona	Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, U(VI), e muitos outros	Água → $CHCl_3$, CCl_4, ou C_6H_6
Ditiocarbamato de pirrolidina e amônio	Metais de transição	Água → Metilisobutilcetona
Tenoiltrifluoracetona	Ca^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Pr^{3+}, e outras terras raras	Água → Benzeno
Dibenzo-18-coroa-6	Metais alcalinos e alguns alcalinos terrosos	Água → Benzeno

Outra aplicação importante dos agentes complexantes orgânicos está na formação de complexos estáveis com um metal, os quais previnem sua interferência em uma determinação. Esses agentes são chamados **agentes mascarantes** e são discutidos na Seção 17D-8. Agentes complexantes orgânicos são também largamente utilizados em determinações espectrofotométricas de íons metálicos (ver Capítulo 26). Nessas determinações, o complexo metal-ligante é colorido ou absorve radiação ultravioleta. Os agentes complexantes orgânicos também são comumente empregados nas determinações eletroquímicas e na espectrometria de fluorescência molecular.

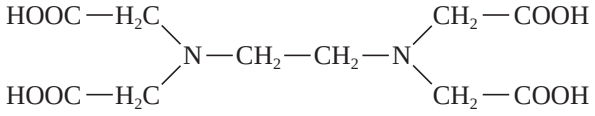
17D TITULAÇÕES COM ÁCIDOS AMINOCARBOXÍLICOS

As aminas terciárias que também contêm grupos ácidos carboxílicos formam quelatos notavelmente estáveis com muitos íons metálicos.[1] Gerold Schwarzenbach foi quem primeiro reconheceu seus potenciais como reagentes analíticos em 1945. Desde esse trabalho pioneiro, os investigadores por todo o mundo descreveram aplicações desses compostos em determinações volumétricas para a maioria dos metais da tabela periódica.

17D-1 O Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)

O ácido etilenodiaminotetracético – também chamado ácido (etilenodinitrilo) tetracético –, comumente abreviado para EDTA (do inglês *Ethilene Diamine Tetraacetic Acid*), é o titulante complexométrico mais largamente utilizado. O EDTA apresenta a seguinte fórmula estrutural:

◄ O EDTA, um ligante hexadentado, está entre os reagentes mais importantes e mais largamente utilizados em titulometria.



A molécula de EDTA tem seis sítios potenciais para a ligação de íons metálicos: quatro grupos carboxílicos e dois grupos amino, cada um dos últimos com um par de elétrons desemparelhados. Assim, o EDTA é um ligante hexadentado.

[1] Ver, por exemplo, R. Pribil, *Applied Complexometry*. Nova York: Pergamon, 1982; A. Ringbom e E. Wanninen, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 2, Capítulo 11. Nova York: Wiley, 1979.

Propriedades Ácidas do EDTA

As constantes de dissociação para os grupos ácidos do EDTA são $K_1 = 1{,}02 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2{,}14 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6{,}92 \times 10^{-7}$ e $K_4 = 5{,}50 \times 10^{-11}$. O interessante é que as duas primeiras constantes são quase da mesma ordem de grandeza, o que sugere que os dois prótons envolvidos dissociam-se a partir de extremidades opostas da molécula que é bastante longa. Como conseqüência da separação física entre elas, a carga negativa criada pela primeira dissociação não afeta muito a remoção do segundo próton. Entretanto, o mesmo não pode ser dito da dissociação dos outros dois prótons, os quais estão muito mais próximos dos íons carboxilato, negativamente carregados, provenientes das dissociações anteriores.

As várias espécies de EDTA são freqüentemente abreviadas por H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-}, e Y^{4-}. A Figura 17-2 ilustra como as quantidades relativas destas cinco espécies variam em função do pH. Observe que a espécie H_2Y^{2-} predomina em meio moderadamente ácido (pH 3 a 6).

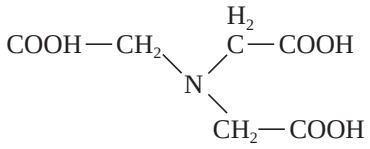
Reagentes para Titulações com EDTA

► As soluções padrão de EDTA são geralmente preparadas pela dissolução de quantidades pesadas de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ e diluídas em balão volumétrico até a marca.

O ácido livre H_4Y e a forma diidratada do sal de sódio, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, estão comercialmente disponíveis com a qualidade de reagentes analíticos. O primeiro pode servir como padrão após secagem por duas horas entre 130 °C a 145 °C. Ele é então dissolvido em uma quantidade mínima de base que é necessária para sua completa dissolução.

Sob condições atmosféricas normais, o sal diidratado, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, contém 0,3% de umidade em excesso em relação à quantidade estequiométrica. Esse excesso é suficientemente reprodutível para permitir o uso da massa corrigida do sal na preparação direta de uma solução padrão. Se necessário, o sal puro diidratado pode ser preparado pela secagem a 80 °C por vários dias em uma atmosfera com umidade relativa de 50%.

► O ácido nitrilotriacético (NTA) é o segundo ácido aminocarboxílico mais comum utilizado em titulações. Ele é um agente quelante tetradentado e tem a estrutura



Fórmula estrutural do NTA.

Inúmeros compostos que são quimicamente relacionados com o EDTA também têm sido investigados, mas parecem não oferecer vantagens significativas. Assim, aqui, limitamos nossa discussão às propriedades e aplicações do EDTA.

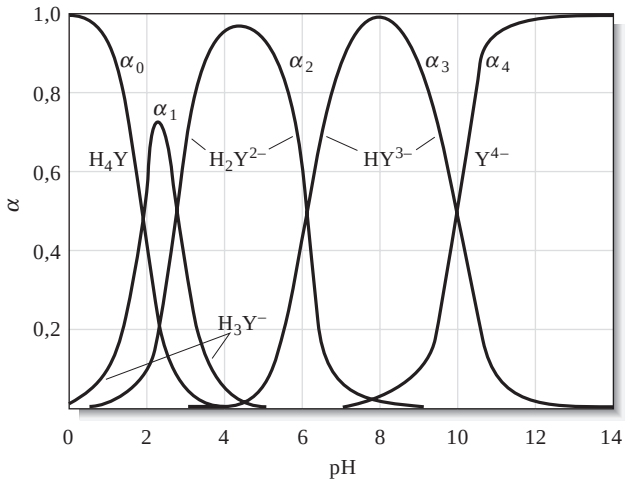
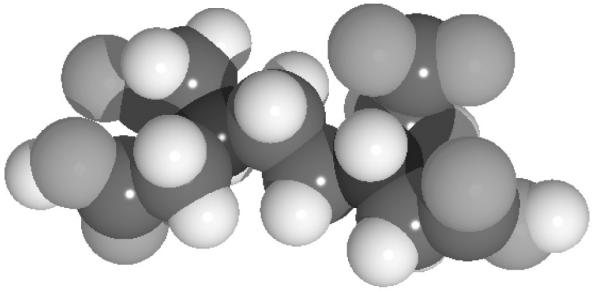


Figura 17-2 Composição das soluções de EDTA em função do pH. Note que a forma totalmente protonada H_4Y predomina somente em pH muito ácido (pH < 3). Ao longo da faixa de pH, de 3 a 10, as espécies H_2Y^{2-} e HY^{3-} são predominantes. A forma Y^{4-} completamente desprotonada é um componente significante somente em soluções muito básicas (pH > 10).

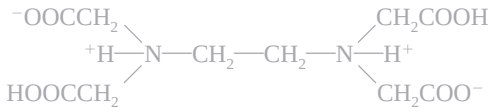
DESTAQUE 17-3

Espécies Presentes em Uma Solução de EDTA

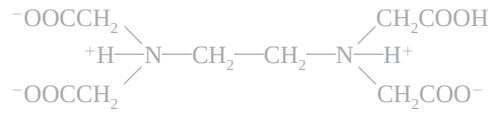
Quando dissolvido em água, o EDTA se comporta como um aminoácido, como a glicina (ver Destaques 14-4 e 15-2). Nesse caso, entretanto, forma-se um "*zwitterion*" duplo, que tem sua estrutura mostrada na Figura 17D-1a. Note que a carga líquida sobre essa espécie é igual a zero e que ela contém quatro prótons dissociáveis, dois associados com os dois grupos carboxílicos e os outros dois associados com os dois grupos amino. Para simplificar, geralmente formulamos o "*zwitterion*" duplo como H_4Y, em que Y^{4-} é a forma completamente desprotonada da Figura 17D-1e. A primeira e a segunda etapas no processo de dissociação envolvem sucessivas perdas de prótons dos dois grupos ácidos carboxílicos; a terceira e a quarta etapas envolvem a dissociação dos grupos amínicos protonados. As fórmulas estruturais do H_3Y^-, H_2Y^{2-} e HY^{3-} são mostradas na Figura 17D-1b, c e d.



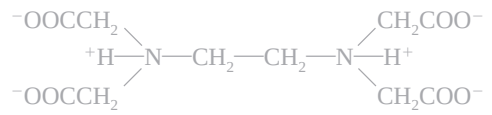
Modelo molecular do *zwitterion* H_4Y.



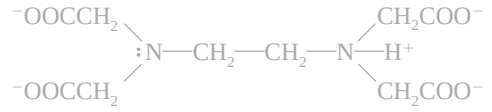
(a) H_4Y



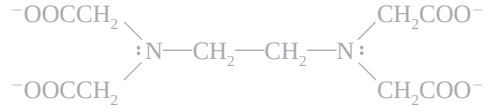
(b) H_3Y^-



(c) H_2Y^{2-}



(d) HY^{3-}



(e) Y^{4-}

Figura 17D-1 Estrutura do H_4Y e seus produtos de dissociação. Observe que as espécies totalmente protonadas existem como um "*zwitterion*" *duplo* com os nitrogênios das aminas e dois grupos ácidos carboxílicos protonados. Os primeiros dois prótons dissociam-se dos grupos carboxílicos, enquanto os dois últimos provêm dos grupos amínicos.

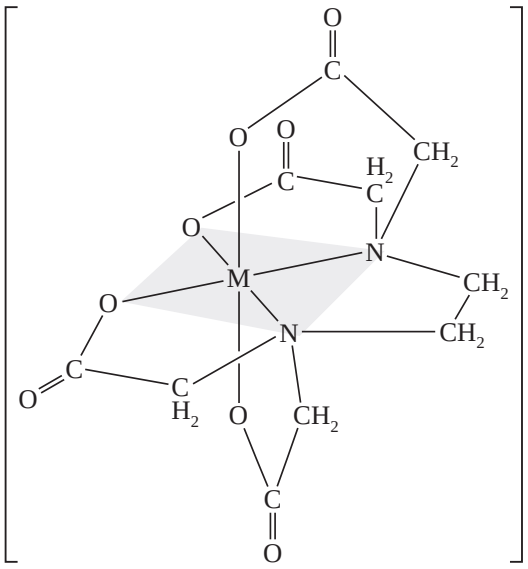


Figura 17-3 Estrutura de um complexo metal/EDTA. Note que o EDTA se comporta como um ligante hexadentado em que seis átomos doadores estão envolvidos nas ligações com o cátion metálico bivalente.

17D-2 Complexos do EDTA com Íons Metálicos

► Em geral, podemos escrever a reação do ânion EDTA com um íon metálico M^{n+} como $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$

As soluções de EDTA são particularmente úteis como titulantes porque o reagente *combina com íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do cátion.* Por exemplo, os complexos de prata e alumínio são formados pelas reações:

$$Ag^+ + Y^{4-} \rightleftharpoons AgY^{3-}$$
$$Al^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons AlY^-$$

O EDTA é um reagente notável não somente porque forma quelatos com todos os cátions, exceto os dos metais alcalinos, mas também porque a maioria desses quelatos é suficientemente estável para ser empregada em titulações. Essa alta estabilidade indubitavelmente resulta dos vários sítios complexantes da molécula que dão origem a uma estrutura semelhante a uma gaiola, pela qual o cátion é efetivamente envolvido e isolado das moléculas do solvente. Uma das estruturas comuns para complexos metal/EDTA é mostrada na Figura 17-3. A habilidade do EDTA em complexar metais é responsável por seu uso difundido como um conservante alimentício e de amostras biológicas, como discutido no Destaque 17-4.

A Tabela 17-3 lista as constantes de formação K_{MY} para os complexos de EDTA mais comuns. Observe que as constantes se referem ao equilíbrio que envolve as espécies completamente não protonadas Y^{4-} com o íon metálico:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \tag{17-22}$$

17D-3 Cálculos de Equilíbrio Envolvendo o EDTA

Uma curva de titulação para a reação de um cátion M^{n+} com o EDTA consiste em um gráfico de pM *versus* o volume de reagente. Os valores de pM são facilmente calculados no estágio inicial de uma titulação pressupondo-se que a concentração de equilíbrio de M^{n+} seja igual à sua concentração analítica que, por sua vez, é prontamente derivada de dados estequiométricos.

DESTAQUE 17-4

O EDTA Como Conservante

As quantidades-traço de íons metálicos podem catalisar efetivamente a oxidação pelo ar de muitos componentes presentes em comidas e amostras biológicas (por exemplo, as proteínas no sangue). Para prevenir essas reações de oxidação, é importante desativar ou mesmo remover as quantidades-traço desses íons metálicos. Nos alimentos processados, as quantidades-traço dos íons metálicos surgem como resultado do contato com vários recipientes metálicos (tachos e tonéis) durante os estágios de processamento. O EDTA é um excelente conservante de alimentos e um ingrediente comum de produtos alimentícios comerciais como maionese, molho de saladas e óleos. Quando é adicionado aos alimentos, o EDTA se liga tão firmemente à maioria dos íons metálicos que estes são incapazes de catalisar a reação de oxidação pelo ar. O EDTA e outros agentes quelantes semelhantes são freqüentemente chamados **agentes seqüestrantes** em virtude de sua habilidade em remover ou desativar íons metálicos. Além do EDTA, alguns outros agentes seqüestrantes comuns são os sais de ácido cítrico e ácido fosfórico. Esses agentes podem proteger da oxidação pelo ar as cadeias insaturadas dos triglicerídeos e outros componentes. Essas reações de oxidação são responsáveis por tornar óleos e gorduras rançosos. Os agentes seqüestrantes também são adicionados para prevenir a oxidação de compostos facilmente oxidáveis, como o ácido ascórbico.

Em amostras biológicas, é importante adicionar EDTA como conservante se a amostra for estocada por um longo período. Assim como nos alimentos, o EDTA complexa firmemente os íons metálicos e evita que eles catalisem as reações de oxidação pelo ar que podem levar à decomposição de proteínas e de outros constituintes. Durante o julgamento de O. J. Simpson, a utilização do EDTA como conservante tornou-se um ponto importante. A acusação argumentou que se a prova do sangue encontrado na cerca atrás da casa de Nicole Brown Simpson tivesse sido plantada, o EDTA deveria estar presente, porém, se o sangue fosse do criminoso, nenhum conservante seria encontrado. As evidências analíticas obtidas pelo uso de um sistema instrumental sofisticado (cromatografia líquida combinada com a espectrometria de massas tandem) acusou a presença de traços de EDTA, mas a quantidade era muito pequena e sujeita a diferentes interpretações.

TABELA 17-3

Constantes de Formação dos Complexos de EDTA

Cátion	K_{MY}*	log K_{MY}	Cátion	K_{MY}	log K_{MY}
Ag^+	$2{,}1 \times 10^7$	7,32	Cu^{2+}	$6{,}3 \times 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4{,}9 \times 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3{,}2 \times 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5{,}0 \times 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2{,}9 \times 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4{,}3 \times 10^8$	8,63	Hg^{2+}	$6{,}3 \times 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5{,}8 \times 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1{,}1 \times 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6{,}2 \times 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1{,}3 \times 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2{,}1 \times 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1{,}3 \times 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2{,}0 \times 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7{,}9 \times 10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4{,}2 \times 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1{,}6 \times 10^{23}$	23,2

*As constantes são válidas a 20 °C e em força iônica de 0,1.
Dados de G. Schwarzenbach, *Titulações Complexométricas,* p. 8. Londres: Chapman e Hall, 1957.

O cálculo de $[M^{n+}]$, além do ponto de equivalência, requer o uso da Equação 17-22. Os cálculos nessa região são problemáticos e consomem muito tempo se o pH for desconhecido e variável porque ambos $[MY^{(n-4)+}]$ e $[M^{n+}]$ são dependentes do pH. Felizmente, as titulações com EDTA são sempre realizadas em soluções tamponadas a um pH conhecido para evitar interferências por outros cátions ou assegurar um

comportamento satisfatório do indicador. O cálculo de $[M^{n+}]$ em uma solução tamponada contendo EDTA é um procedimento relativamente fácil contanto que o pH seja conhecido. Nesses cálculos, utilizam-se os valores alfa para H_4Y. Lembre-se da Seção 15H, na qual α_4 para H_4Y pode ser definido como

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \tag{17-23}$$

em que c_T a concentração molar total de EDTA *não complexado*

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Constantes de Formação Condicional

Para se obter a constante de formação condicional para o equilíbrio mostrado na Equação 17-22, substituímos $\alpha_4 C_T$ da Equação 17-23 para $[Y^{4-}]$ na expressão da constante de formação (ver Equação 17-22):

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 c_T} \tag{17-24}$$

Combinando-se as duas constantes α_4 e K_{MY} produz-se a constante de formação condicional K'_{MY}

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \tag{17-25}$$

► As constantes de formação condicionais são dependentes do pH.

em que K'_{MY} é a constante *somente para o pH no qual* α_4 *é aplicável.*

As constantes condicionais são diretamente calculadas e fornecem uma forma simples pela qual as concentrações de equilíbrio do íon metálico e do complexo podem ser calculadas no ponto de equivalência e onde houver excesso de reagente. Note que a substituição de $[Y^{4-}]$ por c_T na expressão da constante de equilíbrio simplifica muito os cálculos porque c_T é facilmente determinado da estequiometria da reação, enquanto $[Y^{4-}]$ não o é.

Cálculo de Valores de α_4 para Soluções de EDTA

Uma expressão para calcular α_4 em uma determinada concentração de íon hidrogênio é derivada pelo método fornecido na Seção 15-H (ver Destaque 15-3). Assim, α_4 para o EDTA é dado por

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} \tag{17-26}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{D} \tag{17-27}$$

► Os valores alfa para as outras espécies de EDTA são calculados de maneira similar e são

$\alpha_0 = [H^+]^4/D$
$\alpha_1 = K_1[H^+]^3/D$
$\alpha_2 = K_1K_2[H^+]^2/D$
$\alpha_3 = K_1K_2K_3[H^+]/D$

Somente α_4 é necessário para se construir as curvas de titulação.

em que K_1, K_2, K_3 e K_4 são as quatro constantes de dissociação para o H_4Y e D é o denominador da Equação 17-26.

A Figura 17-4 mostra uma planilha do Excel que permite calcular α_4 para o EDTA a valores de pH selecionados de acordo com as Equações 17-26 e 17-27. Observe que, a partir dos resultados, somente cerca de 4×10^{-12} por cento de EDTA existe como Y^{4-} em pH 2,00. O Exemplo 17-1 ilustra como o Y^{4-} é calculado para uma solução de pH conhecido.

	A	B	C	D	E
1	**Planilha Eletrônica para calcular α_4 para o EDTA**				
2		**Valores de *K***	**pH**	**Valores de *D***	**α_4**
3	K_1	1,02E-02	1,0	1,10E-04	7,52E-18
4	K_2	2,14E-03	2,0	2,24E-08	3,71E-14
5	K_3	6,92E-07	3,0	3,30E-11	2,51E-11
6	K_4	5,50E-11	4,0	2,30E-13	3,61E-09
7			5,0	2,34E-15	3,54E-07
8			6,0	3,69E-17	2,25E-05
9			7,0	1,73E-18	4,80E-04
10			8,0	1,54E-19	5,39E-03
11			9,0	1,60E-20	5,21E-02
12			10,0	2,34E-21	0,35
13			11,0	9,82E-22	0,85
14			12,0	8,46E-22	0,98
15			13,0	8,32E-22	1,00
16			14,0	8,31E-22	1,00
17					
18					
19	**Documentação**				
20	Célula D3=(10^-C3)^4+B$3*(10^-C3)^3+B$3*B$4*(10^-C3)^2+B$3*B$4*B$5*(10^-C3)+B$3*B$4*B$5*B$6				
21	Célula E3=B$3*B$4*B$5*B$6/D3				

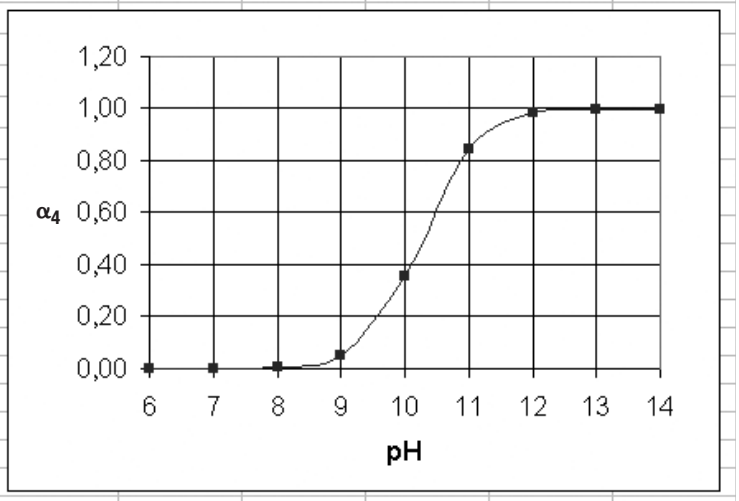


Figura 17-4 Planilha para calcular valores de α_4 para o EDTA a valores selecionados de pH. Note que as constantes de dissociação do EDTA são inseridas na coluna B (identificadores na coluna A). Depois, os valores de pH para os quais os cálculos são feitos são registrados na coluna C. A fórmula para se calcular o denominador *D* nas Equações 17-26 e 17-27 é colocada na célula D3 e copiada de D4 até D16. A coluna E final contém a equação para o cálculo dos valores α_4 como fornecido pela Equação 17-27. O gráfico mostra uma curva de α_4 *versus* pH.

EXEMPLO 17-1

Calcular a concentração molar de Y^{4-} em uma solução 0,0200 mol L^{-1} de EDTA tamponada em pH 10,00.

Em pH 10,00 α_4 é 0,35 (ver Figura 17-4). Assim,

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 c_T = 0{,}35 \times 0{,}0200 = 7{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$

Cálculo da Concentração do Cátion em Soluções de EDTA

Em uma titulação com EDTA, estamos interessados em encontrar a concentração do cátion em função da quantidade de titulante (EDTA) adicionado. Antes do ponto de equivalência, o cátion está em excesso. Nas regiões e máximas após o ponto de equivalência, porém, as constantes de formação condicional do complexo devem ser utilizadas para calcular a concentração do cátion. O Exemplo 17-2 demonstra como a concentração do cátion pode ser calculada na solução de um complexo de EDTA. O Exemplo 17-3 ilustra esse cálculo quando um excesso de EDTA está presente.

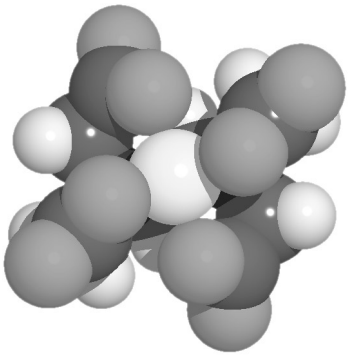
EXEMPLO 17-2

Calcule a concentração de equilíbrio de Ni^{2+} em solução com uma concentração analítica de NiY^{2-} igual a 0,0150 mol L^{-1} em pH (a) 3,0 e (b) 8,0.

Da Tabela 17-3,

$$Ni^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons NiY^{2-} \qquad K_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = 4{,}2 \times 10^{18}$$

(continua)



Modelo molecular de NiY^{2-}. Este complexo é típico de complexos fortes que o EDTA forma com íons metálicos. A constante de formação do complexo de Ni^{2+} é $4{,}2 \times 10^{18}$.

A concentração de equilíbrio de NiY^{2-} é igual à concentração analítica do complexo menos a concentração perdida na dissociação. Essa última é idêntica à concentração de equilíbrio de Ni^{2+}. Assim,

$$[NiY^{2-}] = 0{,}0150 - [Ni^{2+}]$$

Se presumirmos que $[Ni^{2+}] << 0{,}0150$, uma suposição provavelmente válida à luz da alta constante de formação do complexo, podemos simplificar essa equação para

$$[NiY^{2-}] \approx 0{,}0150$$

Uma vez que o complexo é a única fonte de ambos, Ni^{2+} e das espécies que contêm EDTA,

$$[Ni^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = c_T$$

Substituindo-se essa igualdade na Equação 17-25, temos

$$K'_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]c_T} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{NiY}$$

(a) A planilha eletrônica na Figura 17-4 indica que α_4 é $2{,}5 \times 10^{-11}$ em pH 3,0. Se substituirmos esse valor e a concentração de NiY^{2-} na equação para K'_{MY}, teremos

$$\frac{0{,}0150}{[Ni^{2+}]^2} = 2{,}5 \times 10^{-11} \times 4{,}2 \times 10^{18} = 1{,}05 \times 10^{8}$$

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{1{,}43 \times 10^{-10}} = 1{,}2 \times 10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}$$

(b) A pH 8,0, a constante condicional é muito maior. Assim,

$$K'_{NiY} = 5{,}4 \times 10^{-3} \times 4{,}2 \times 10^{18} = 2{,}27 \times 10^{16}$$

► Note que em pH 3,0 e 8,0, nossa suposição que $[Ni^{2+}] << 0{,}0150$ mol L^{-1} é válida.

e após a substituição na equação para K'_{NiY}, obtemos

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{0{,}0150(2{,}27 \times 10^{16})} = 8{,}1 \times 10^{-10}\,\text{mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 17-3

Calcular a concentração de Ni^{2+} em uma solução que foi preparada pela mistura de 50,0 mL de Ni^{2+} 0,0300 mol L^{-1} com 50,00 mL de EDTA 0,0500 mol L^{-1}. A mistura foi tamponada a pH 3,0.

Nesse caso, a solução apresenta um excesso de EDTA, e a concentração analítica do complexo é determinada pela quantidade de Ni^{2+} originalmente presente. Assim,

$$c_{NiY^{2+}} = 50{,}00\ \text{mL} \times \frac{0{,}0300\ \text{mol L}^{-1}}{100\ \text{mL}} = 0{,}0150\ \text{mol L}^{-1}$$

$$c_{EDTA} = \frac{(50{,}0 \times 0{,}0500)\ \text{mmol} - (50{,}0 \times 0{,}0300)\ \text{mmol}}{100\ \text{mL}} = 0{,}0100\ \text{mol L}^{-1}$$

Novamente, vamos pressupor que $[Ni^{2+}] << [NiY^{2-}]$, de forma que

$$[NiY^{2-}] = 0{,}0150 - [Ni^{2+}] \approx 0{,}0150 \text{ mol L}^{-1}$$

Nesse ponto, a concentração total de EDTA não complexado é dada pela sua concentração molar

$$c_T = 0{,}0100 \text{ mol L}^{-1}$$

Se substituirmos este valor na Equação 17-25, teremos

$$K'_{NiY} = \frac{0{,}0150}{[Ni^{2+}]0{,}0100} = \alpha_4 K_{NiY}$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{0{,}0150}{0{,}0100 \times 1{,}05 \times 10^{8}} = 1{,}4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

◄ O valor para K'_{NiY} foi encontrado no Exemplo 17-2, sendo igual a $1{,}05 \times 10^8$ em pH 3,00.

Note novamente que a nossa suposição de que $[Ni^{2+}] << [NiY^{2-}]$ é válida.

17-4 Curvas de Titulação com EDTA

Os princípios ilustrados nos Exemplos 17-2 e 17-3 podem ser utilizados para se derivar a curva de titulação de um íon metálico com EDTA em uma solução com pH fixo. O Exemplo 17-4 demonstra como a curva de titulação é construída com o auxílio de uma planilha eletrônica.

	A	B	C	D	E
1	**Titulação de 50,00 mL de uma solução de Ca^{2+} 0,00500 mol L^{-1} com EDTA 0,0100 mol L^{-1} em pH 10,00**				
2	K'_{CaY}	1,75E+10		Inicial $c_{Ca^{2+}}$	0,0050
3	Vol. Ca^{2+}, mL	50,00		c_{EDTA}	0,0100
4	**Vol. EDTA, mL**	**$[Ca^{2+}]$**	**$[CaY^{2-}]$**	**c_T**	**pCa**
5	0,00	0,0050			2,30
6	5,00	3,64E-03			2,44
7	10,00	2,50E-03			2,60
8	15,00	1,54E-03			2,81
9	20,00	7,14E-04			3,15
10	24,00	1,35E-04			3,87
11	25,00	4,36E-07	0,003333		6,36
12	26,00	1,43E-09	0,003289	0,000132	8,85
13	30,00	2,86E-10	0,003125	0,000625	9,54
14	35,00	1,43E-10	0,002941	0,001176	9,85
15	40,00	9,52E-11	0,002778	0,001667	10,02
16	45,00	7,14E-11	0,002632	0,002105	10,15
17	50,00	5,71E-11	0,002500	0,002500	10,24
18	55,00	4,76E-11	0,002381	0,002857	10,32
19	60,00	4,08E-11	0,002273	0,003182	10,39
20	**Documentação**				
21	Célula B6=($B$3*$E$2-A6*$E$3)/($B$3+A6)				
22	Célula B11=SQRT((($B$3*$E$2)/($B$3+A11))/$B$2)				
23	Célula B12=C12/(D12*$B$2)				
24	Célula C11=($B$3*$E$2)/($B$3+A11)				
25	Célula D12=(A12*$E$3-$B$3*$E$2)/($B$3+A12)				
26	Célula E5=-LOG10(B5)				

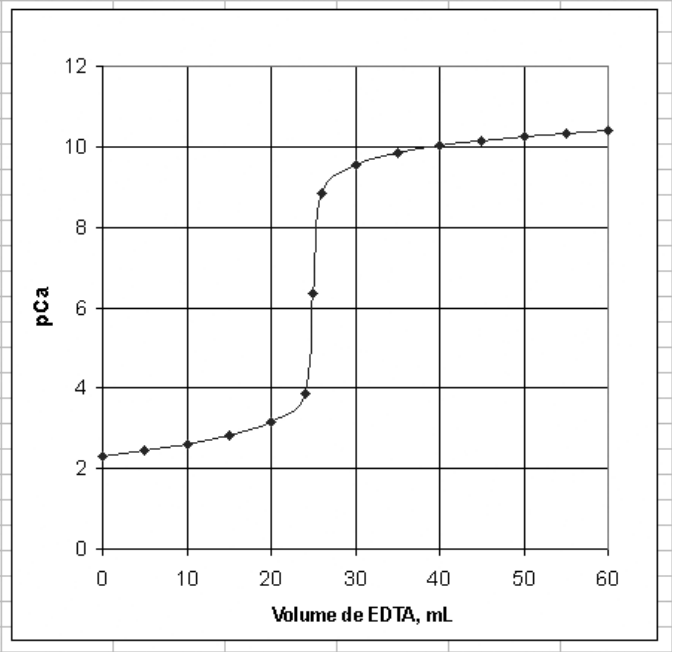


Figura 17-5 Planilha eletrônica para a titulação de 50,00 mL de Ca^{2+} 0,00500 mol L^{-1} com EDTA 0,0100 mol L^{-1} em uma solução tamponada a pH 10,0.

EXEMPLO 17-4

Use uma planilha eletrônica para construir a curva de titulação de pCa *versus* volume de EDTA para 50,0 mL de Ca^{2+} 0,00500 mol L^{-1} titulado com EDTA 0,0100 mol L^{-1} em uma solução tamponada a pH constante igual a 10,0.

Inicialização

A planilha é mostrada na Figura 17-5. O volume inicial de Ca^{2+} é inserido na célula B3 e a concentração inicial de Ca^{2+} é registrada na célula E2. A concentração de EDTA é inserida na célula E3. Os volumes para os quais devem ser calculados os pCa são lançados nas células A5 até A19.

Cálculo da Constante Condicional

A constante de formação condicional para o complexo cálcio/EDTA em pH 10 é obtida da constante de formação do complexo (ver Tabela 17-3) e dos valores de α_4 para o EDTA em pH 10 (ver Figura 17-4). Assim, substituindo-se na Equação 17-25, temos

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[CaY^{2+}]c_T} = \alpha_4 K_{CaY}$$
$$= 0{,}35 \times 5{,}0 \times 10^{10} = 1{,}75 \times 10^{10}$$

esse valor é inserido na célula B2.

Valores de pCa Antes do Ponto de Equivalência

A concentração $[Ca^{2+}]$ inicial a 0,00 mL de titulante é justamente o valor na célula E2. Conseqüentemente, = **E2** é inserido na célula B5. O pCa inicial é calculado a partir da $[Ca^{2+}]$ inicial tomando-se o seu logaritmo negativo, como mostra a documentação para a célula E5 (célula A26). Essa fórmula é copiada para as células E6 até E19. Para as outras inserções antes do ponto de equivalência, a concentração de equilíbrio de Ca^{2+} é igual ao excesso não titulado do cátion mais qualquer quantidade vinda da dissociação do complexo, o último é numericamente igual a c_T. Geralmente, c_T é pequeno em relação à concentração analítica do íon cálcio não complexado. Assim, por exemplo, após a adição de 5,00 mL,

$$[Ca^{2+}] = \frac{50{,}0 \text{ mL} \times 0{,}00500 \text{ mol } L^{-1} - 5{,}00 \text{ mL} \times 0{,}0100 \text{ mol } L^{-1}}{(50 + 5{,}00) \text{ mL}} + c_T$$
$$\approx \frac{50{,}0 \text{ mL} \times 0{,}00500 \text{ mol } L^{-1} - 5{,}00 \text{ mL} \times 0{,}0100 \text{ mol } L^{-1}}{55{,}00 \text{ mL}}$$

Então inserimos na célula B6 a fórmula mostrada na seção de documentação da planilha eletrônica (célula A21). O leitor deve verificar que a fórmula da planilha é equivalente à expressão para $[Ca^{2+}]$ dada. O volume de titulante (A6) é o único valor que se altera nessa região de pré-equivalência. Conseqüentemente, outros valores de pré-equivalência de pCa são calculados copiando-se a fórmula da célula B6 nas células B7 a B10.

pCa no Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência (25,00 mL de EDTA), seguimos o método mostrado no Exemplo 17-2 e primeiro calculamos a concentração analítica de CaY^{2-}:

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50{,}0 \times 0{,}00500) \text{ mmol}}{(50{,}0 + 25{,}0) \text{ mL}}$$

A única fonte de íons Ca^{2+} é a dissociação do complexo. Logo, a concentração de Ca^{2+} deve ser igual à soma da concentração do EDTA não complexado, c_T. Assim,

$$[Ca^{2+}] = c_T \qquad \text{e} \qquad [CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2-}}$$

A fórmula para $[CaY^{2-}]$ é então inserida na célula C11, como mostrado na documentação na célula A24. O leitor deve novamente ser capaz de verificar essa fórmula. Para obter $[Ca^{2+}]$, substituímos na expressão para K'_{CaY},

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_T} \approx \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{c_{CaY^{2-}}}{K'_{CaY}}}$$

Então inserimos a fórmula correspondente a essa expressão na célula B11, como mostrado na célula A22.

pCa Após o Ponto de Equivalência

Após o ponto de equivalência, a concentração analítica do CaY^{2-} e do EDTA é obtida diretamente dos dados estequiométricos. Uma vez que existe agora um excesso de EDTA, o cálculo é semelhante ao realizado no Exemplo 17-3. Assim, após a adição de 26,0 mL de EDTA, podemos escrever

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50{,}0 \times 0{,}00500)\ \text{mmol}}{(50{,}0 + 26{,}0)\ \text{mL}}$$

$$c_{EDTA} = \frac{(26{,}0 \times 0{,}0100)\ \text{mL} - (50{,}0 \times 0{,}00500)\ \text{mL}}{76{,}0\ \text{mL}}$$

Aproximando,

$$[CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2}} = \frac{(50{,}0 \times 0{,}00500)\ \text{mmol}}{(50{,}0 + 26{,}0)\ \text{mL}}$$

Uma vez que essa expressão é a mesma que inserimos previamente na célula C11, copiamos essa equação na célula C12. Notamos também que $[CaY^{2-}]$ será dada por essa mesma expressão (com o volume variado) ao longo do restante da titulação. Conseqüentemente, a fórmula na célula C12 é copiada nas células C13 até C19. Também aproximamos

$$c_T = c_{EDTA} + [Ca^{2+}] \approx c_{EDTA} = \frac{(26{,}0 \times 0{,}0100)\ \text{mL} - (50{,}0 \times 0{,}00500)\ \text{mL}}{76{,}0\ \text{mL}}$$

Inserimos essa fórmula na célula D12 como mostrado na documentação (célula A25) e copiamos nas células D13 até D16.

Para calcular $[Ca^{2+}]$, substituímos na expressão da constante de formação condicional e obtemos

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \times c_T} \approx \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}] \times c_{EDTA}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{c_{CaY^{2-}}}{c_{EDTA} \times K'_{CaY}}$$

Conseqüentemente, a $[Ca^{2+}]$ na célula B12 é calculada a partir dos valores nas células C12 e D12, como pode ser visto na célula A23. Copiamos essa fórmula na célula B13 até B19 e fazemos o gráfico da curva de titulação mostrada na Figura 17-5.

A curva *A* na Figura 17-6 é um gráfico dos dados para a titulação do Exemplo 17-4. A curva *B* é aquela de titulação para uma solução de íons magnésio sob condições idênticas. A constante de formação do complexo de magnésio com EDTA é menor que aquela para o complexo de cálcio, o que resulta em menor variação na função p na região do ponto de equivalência.

A Figura 17-7 fornece as curvas de titulação para os íons cálcio em soluções tamponadas a vários valores de pH. Lembre-se de que α_4 e conseqüentemente K'_{CaY}, tornam-se menor à medida que o pH diminui. A constante de equilíbrio menos favorável leva à menor variação do pCa na região do ponto de equivalência. Pode ser visto na Figura 17-7 que um ponto final adequado na titulação de cálcio requer um pH de

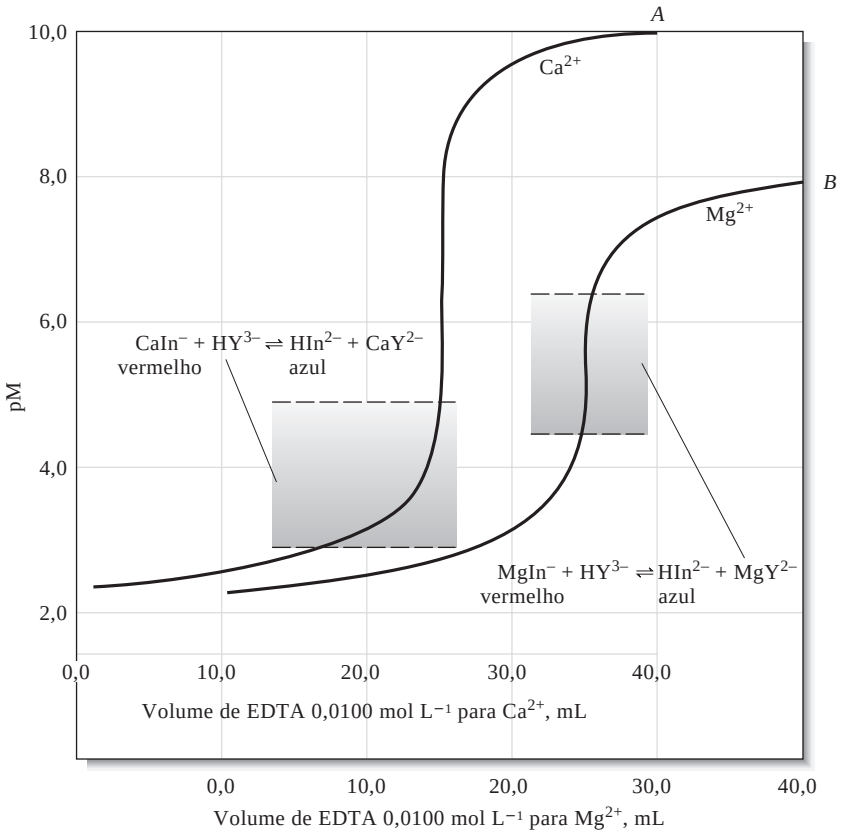


Figura 17-6 Curvas de titulação de 50,0 mL de Ca^{2+} e Mg^{2+} 0,00500 mol L^{-1} ($K'_{CaY} = 1{,}75 \times 10^{10}$ e $K'_{MgY} = 1{,}72 \times 10^{8}$) com EDTA em pH 10,0. Note que em virtude da alta constante de formação, a reação do íon cálcio com EDTA é mais completa e uma grande variação ocorre na região do ponto de equivalência. As áreas sombreadas mostram as faixas de transição para o indicador Negro de Eriocromo T.

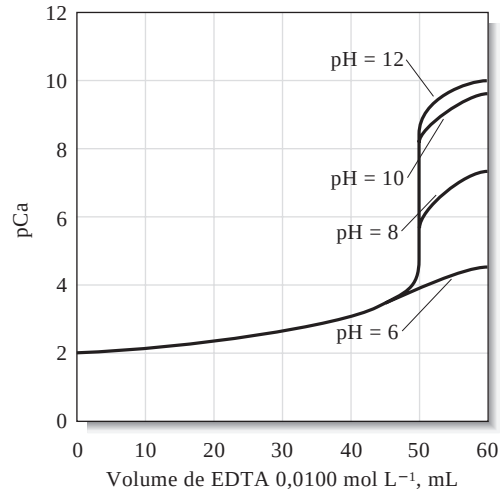


Figura 17-7 Influência do pH na titulação de Ca^{2+} 0,0100 mol L^{-1} com EDTA 0,0100 mol L^{-1}. Observe que o ponto final se torna menos nítido quando o pH diminui porque a reação de formação do complexo é menos completa sob essas circunstâncias.

aproximadamente 8 ou maior. Como mostra a Figura 17-8, entretanto, os cátions com maiores constantes de formação fornecem bons pontos finais mesmo em meio ácido. A Figura 17-9 mostra o pH mínimo permitido para se obter um ponto final satisfatório na titulação de diversos íons metálicos, na ausência de competição com outros agentes complexantes. Note que um ambiente moderadamente ácido é satisfatório para muitos cátions de metais pesados bivalentes e que um meio fortemente ácido pode ser tolerado na titulação de íons como o ferro(III) e o índio(III).

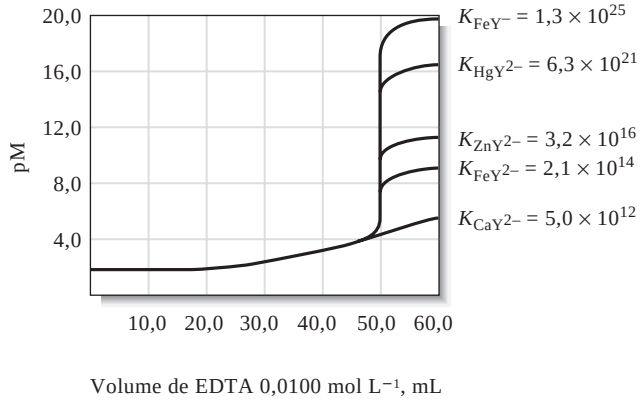


Figura 17-8 Curvas de titulação para 50,0 mL de soluções 0,0100 mol L^{-1} de diversos cátions em pH 6,0.

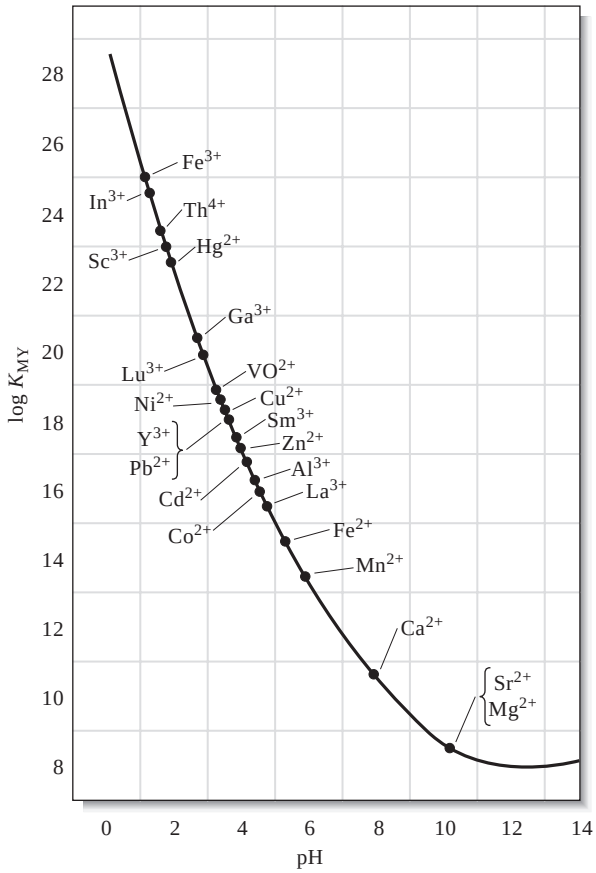


Figura 17-9 pH mínimo necessário para a titulação de vários cátions com EDTA. (de C. N. Reilley e R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, 1958, v. 30, 947. Copyright 1958 da American Chemical Society. Reprodução com a permissão da American Chemical Society.)

17D-5 O Efeito de Outros Agentes Complexantes nas Curvas de Titulação com EDTA

Muitos cátions formam precipitados de óxidos hidratados quando o pH é elevado a níveis requeridos para sua titulação satisfatória com EDTA. Quando esse problema acontece, é necessário um agente complexante auxiliar para manter o cátion em solução. Por exemplo, o zinco(II) é geralmente titulado em um meio que tem concentrações bastante altas de amônia e cloreto de amônio. Essas espécies tamponam a solução em um pH que assegura a completa reação entre o cátion e o titulante; além disso, a amônia forma complexos amínicos com o zinco(II) que previnem a formação de hidróxido de zinco pouco solúvel, particularmente nos estágios iniciais da titulação. Uma descrição um pouco mais realista da reação é então

▶ Freqüentemente, agentes complexantes auxiliares devem ser usados nas titulações com EDTA para prevenir precipitações do analito como óxido hidratado. Esses reagentes levam os pontos finais a se tornar menos nítidos.

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + HY^{3-} \rightarrow ZnY^{2-} + 3NH_3 + NH_4^+$$

A solução também possui outras espécies como $Zn(NH_3)_3^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$ e $Zn(NH_3)^{2+}$. Os cálculos de pZn em uma solução que contém amônia devem levar essas espécies em consideração, como mostra a Figura 17-5. Qualitativamente, a complexação de um cátion por um agente complexante auxiliar leva a maiores valores de pM na região de pré-equivalência, em comparação com uma solução sem esse reagente.

A Figura 17-10 mostra duas curvas teóricas para a titulação de zinco(II) com EDTA em pH 9,00. A concentração de equilíbrio da amônia é de 0,100 mol L^{-1} para uma titulação e 0,0100 mol L^{-1} para a outra. Observe que a presença da amônia diminui a variação de pZn próximo ao ponto de equivalência. Por essa razão, a concentração do agente complexante auxiliar deve sempre ser igual à mínima requerida para prevenir a precipitação do analito. Observe que o agente complexante auxiliar não afeta o pZn após o ponto de equivalência. Também tenha em mente que o α_4, e por conseguinte o pH, desempenham um papel relevante na definição dessa parte da curva de titulação (ver Figura 17-7).

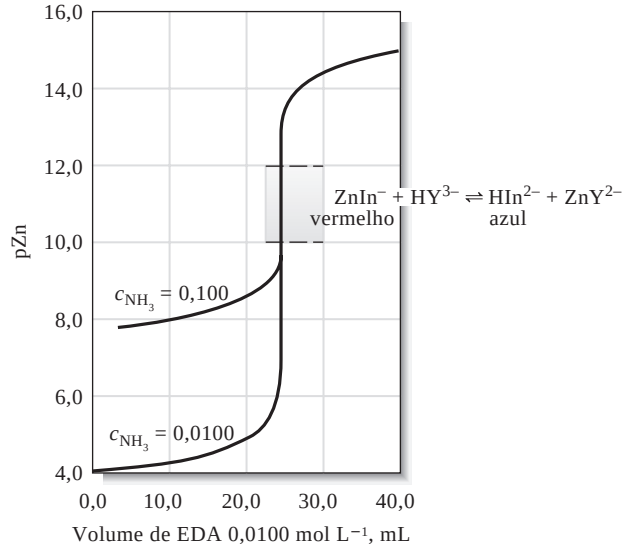


Figura 17-10 Influência da concentração de amônia no ponto final de titulações de 50,00 mL de Zn^{2+} 0,0050 mol L^{-1}. As soluções foram tamponadas em pH 9,00. A região sombreada mostra a faixa de transição do Negro de Eriocromo T. Note que a amônia diminui a variação de pZn na região de ponto de equivalência.

DESTAQUE 17-5

Curvas de Titulação com EDTA na Presença de Um Agente Complexante

Uma descrição quantitativa dos efeitos de um reagente complexante auxiliar pode ser derivada por um procedimento semelhante ao utilizado para determinar a influência do pH em curvas de titulações com EDTA. Nesse caso, a quantidade α_M é definida como sua análoga α_4.

[2] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 3.95. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{c_M} \tag{17-28}$$

em que c_M é a soma das concentrações das espécies que contêm o íon metálico *excluindo* aquela combinada com o EDTA. Para soluções contendo zinco(II) e amônia, então

$$c_M = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] \tag{17-29}$$

O valor de α_M pode ser expresso facilmente em termos da concentração de amônia e da constante de formação dos vários complexos amínicos, como descrito para uma reação geral metal-ligante no Destaque 17-1. O resultado é uma equação análoga à Equação 17-9:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4} \tag{17-30}$$

Finalmente, uma constante condicional para o equilíbrio entre EDTA e zinco(II) em um tampão amônia/cloreto de amônio é obtida pela substituição da Equação 17-28 na Equação 17-25 e rearranjando-se

$$K''_{ZnY} = \alpha_4\alpha_M K_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_M c_T} \tag{17-31}$$

em que K''_{ZnY} é uma constante condicional que é válida a um único pH, bem como para uma única concentração de amônia.

Para mostrar como as Equações 17-28 a 17-31 podem ser utilizadas para se obter uma curva de titulação, calcular o pZn de soluções preparadas pela adição de 20,0; 25,0; e 30,0 mL de EDTA 0,0100 mol L^{-1} a 50,0 mL de Zn^{2+} 0,00500 mol L^{-1}. Pressupor que as soluções de Zn^{2+} e EDTA estão em NH_3 0,100 mol L^{-1} e NH_4Cl 0,175 mol L^{-1} para fornecer um pH constante igual a 9,0.

No Apêndice 4, descobrimos que os logaritmos das constantes de formação progressivas para os quatro complexos de zinco com a amônia são 2,21; 2,29; 2,36 e 2,03. Assim,

$$\beta_1 = \text{antilog } 2{,}21 = 1{,}62 \times 10^2$$
$$\beta_2 = \text{antilog } (2{,}21 + 2{,}29) = 3{,}16 \times 10^4$$
$$\beta_3 = \text{antilog } (2{,}21 + 2{,}29 + 2{,}36) = 7{,}24 \times 10^6$$
$$\beta_4 = \text{antilog } (2{,}21 + 2{,}29 + 2{,}36 + 2{,}03) = 7{,}76 \times 10^8$$

Cálculo de uma Constante Condicional

O valor para α_M pode ser obtido da Equação 17-30 presumindo-se que as concentrações molar e analítica da amônia sejam essencialmente as mesmas; assim, para $[NH_3] = 0{,}100$,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 16 + 316 + 7{,}24 \times 10^3 + 7{,}76 \times 10^4} = 1{,}17 \times 10^{-5}$$

O valor para K_{ZnY} é encontrado na Tabela 17-3 e α_4 para pH 9,0 é dado na Figura 17-4. Substituindo-se na Equação 17-31, encontramos

$$K''_{ZnY} = 5{,}21 \times 10^{-2} \times 1{,}17 \times 10^{-5} \times 3{,}2 \times 10^{16} = 1{,}9 \times 10^{10}$$

(continua)

Cálculo de pZn Após a Adição de 20,0 mL de EDTA

Nesse ponto, apenas uma parte do zinco foi complexada pelo EDTA. O restante está presente como Zn^{2+} e como seus quatro complexos amínicos. Por definição, a soma das concentrações dessas cinco espécies é c_M. Portanto,

$$c_M = \frac{50{,}00 \times 0{,}00500 - 20{,}0 \times 0{,}0100}{70{,}0} = 7{,}14 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Com a substituição desse valor na Equação 17-28, temos

$$[Zn^{2+}] = c_M\alpha_M = (7{,}14 \times 10^{-4})(1{,}17 \times 10^{-5}) = 8{,}35 \times 10^{-9}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pZn} = 8{,}08$$

Cálculo de pZn Após a Adição de 25,0 mL de EDTA

No ponto de equivalência, a concentração analítica para ZnY^{2-} é

$$c_{ZnY^{2-}} = \frac{50{,}0 \times 0{,}00500}{20{,}0 + 25{,}0} = 3{,}33 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

A soma das concentrações das várias espécies de zinco não combinadas com EDTA é igual à soma das concentrações das espécies de EDTA não complexadas:

$$c_M = c_T$$

e

$$[ZnY^{2-}] = 3{,}33 \times 10^{-3} - c_M \approx 3{,}33 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Substituindo-se na Equação 17-31, temos

$$K''_{ZnY} = \frac{3{,}33 \times 10^{-3}}{c_M^2} = 1{,}9\ \times 10^{10}$$

$$c_M = 4{,}19 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Com a Equação 17-28, obtemos

$$[Zn^{2+}] = c_M\alpha_M = (4{,}18 \times 10^{-7})(1{,}17 \times 10^{-5}) = 4{,}90 \times 10^{-12}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pZn} = 11{,}31$$

Cálculo de pZn Após a Adição de 30,0 mL de EDTA

A solução agora contém excesso de EDTA; assim,

$$c_{EDTA} = c_T = \frac{30{,}0 \times 0{,}0100 - 50{,}0 \times 0{,}00500}{80{,}0} = 6{,}25 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

e desde que, essencialmente, todo Zn^{2+} original está agora complexado,

$$c_{ZnY^{2-}} = [ZnY^{2-}] = \frac{50{,}0 \times 0{,}00500}{80{,}0} = 3{,}12 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Com o rearranjo da Equação 17-31, temos

$$c_M = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_T K''_{ZnY}} = \frac{3{,}12 \times 10^{-3}}{(6{,}25 \times 10^{-4})(1{,}9 \times 10^{10})} = 2{,}63 \times 10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

e, da Equação 17-28,

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = (2{,}63 \times 10^{-10})(1{,}17 \times 10^{-5}) = 3{,}07 \times 10^{-15}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$pZn = 14{,}51$$

17D-6 Indicadores para Titulações com EDTA

Perto de 200 compostos orgânicos têm sido investigados como indicadores para íons metálicos nas titulações com EDTA. Os indicadores mais comuns são descritos por Dean.[2] Em geral, esses indicadores são corantes orgânicos que formam quelatos coloridos com os íons metálico em uma faixa de pM característica de um cátion em particular e do corante. Os complexos são com freqüência intensamente coloridos e sua presença pode ser detectada visualmente em concentrações entre 10^{-6} e 10^{-7} mol L^{-1}.

O Negro de Eriocromo T é um indicador típico de íons metálicos que é utilizado na titulação de diversos cátions comuns. A sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 17-11. Seu comportamento como ácido fraco é descrito pelas equações

$$H_2O + \underset{\text{vermelho}}{H_2In^-} \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} + H_3O^+ \qquad K_1 = 5 \times 10^{-7}$$

$$H_2O + \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{laranja}}{In^{3-}} + H_3O^+ \qquad K_2 = 2{,}8 \times 10^{-12}$$

Observe que os ácidos e suas bases conjugadas têm cores diferentes. Assim, o Negro de Eriocromo T se comporta como um indicador ácido/base tanto quanto como um indicador de íons metálicos.

Os complexos metálicos do Negro de Eriocromo T são em geral vermelhos, assim como o H_2In^-. Dessa forma, na detecção dos íons metálicos, é necessário ajustar o pH para 7 ou acima para que a forma azul da espécie, HIn^{2-}, predomine na ausência de um íon metálico. Até o ponto de equivalência na titulação, o indicador complexa o excesso do íon metálico e desse modo a solução é vermelha. Com o primeiro leve excesso de EDTA, a solução torna-se azul como conseqüência da reação

$$\underset{\text{vermelho}}{MIn^-} + HY^{3-} \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} + MY^{2-}$$

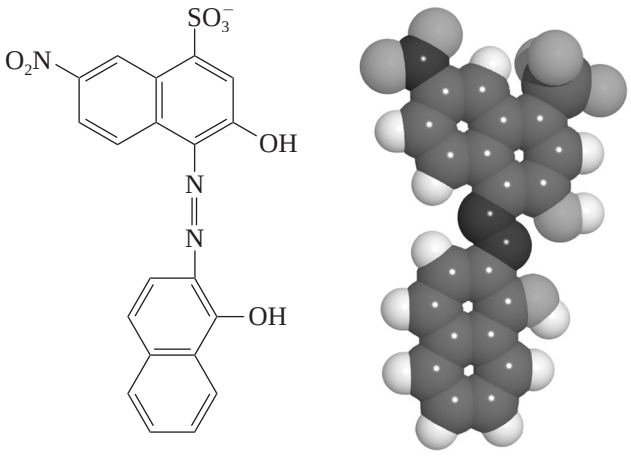


Figura 17-11 Estrutura e modelo molecular do Negro de Eriocromo T. O composto contém um grupo sulfônico ácido que se dissocia completamente em água e dois grupos fenólicos que se dissociam apenas parcialmente.

O Negro de Eriocromo T forma complexos vermelhos com mais de uma dúzia de íons metálicos, mas a constante de formação de somente alguns íons é apropriada para a detecção de um ponto final. Como mostrado no Exemplo 17-5, a aplicabilidade de um dado indicador para uma titulação com EDTA pode ser determinada a partir da alteração de pM na região do ponto de equivalência, assegurando-se que a constante de formação do complexo indicador/metal seja conhecida.[3]

EXEMPLO 17-5

Determinar a faixa de transição para o Negro de Eriocromo T na titulação de Mg^{2+} e Ca^{2+} em pH 10,0, dado que (a) a segunda constante de dissociação do ácido para o indicador é

$$HIn^{2-} + H_2O \rightleftharpoons In^{3-} + H_3O^+ \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+][In^{3-}]}{[HIn^{2-}]} = 2{,}8 \times 10^{-12}$$

(b) a constante de formação para $MgIn^-$ é

$$Mg^{2+} + In^{3-} \rightleftharpoons MgIn^- \qquad K_f = \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]} = 1{,}0 \times 10^7$$

e (c) a constante análoga para Ca^{2+} é $2{,}5 \times 10^5$.

Presumimos, como fizemos anteriormente (ver Seção 14A-1), que a mudança de cor detectável requeira um excesso de dez vezes de uma ou outra espécie colorida; isto é, a mudança de cor é observada quando a proporção $[MgIn^-]/[HIn^{2-}]$ alterar de 10 para 0,10. A multiplicação de K_2 do indicador por K_f para $MgIn^-$ resulta em uma expressão que contém esta proporção:

$$\frac{[MgIn^-][H_3O^+]}{[HIn^{2-}][Mg^{2+}]} = 2{,}8 \times 10^{-12} \times 1{,}0 \times 10^7 = 2{,}8 \times 10^{-5}$$

a qual se rearranja para

$$[Mg^{2+}] = \frac{[MgIn^-]}{[HIn^{2-}]} \times \frac{[H_3O^+]}{2{,}8 \times 10^{-5}}$$

A substituição de $1{,}0 \times 10^{-10}$ para $[H_3O^+]$ e 10 e 0,1 para as proporções fornece a faixa de $[Mg^{2+}]$ sobre a qual ocorre a alteração de cor:

$$[Mg^{2+}] = 3{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1} \qquad \text{para} \qquad 3{,}6 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$pMg = 5{,}4 \pm 1{,}0$$

Procedendo-se do mesmo modo, descobrimos que a faixa para pCa é igual a $3{,}8 \pm 1{,}0$.

As faixas de transição para o magnésio e o cálcio são indicadas nas curvas de titulação na Figura 17-6. Como pode ser visto, o indicador é ideal para a titulação do magnésio, mas totalmente insatisfatório para o cálcio. Observe que a constante de formação para o $CaIn^-$ é apenas cerca de $^1/_{40}$ daquela para o $MgIn^-$. Como conseqüência, ocorre uma conversão significativa de $CaIn^-$ para HIn^{2-} bem antes do ponto de equivalência. Um cálculo similar mostra que o Negro de Eriocromo T é também adequado para a titulação do zinco com EDTA (ver Figura 17-10).

[3] C. N. Reilley e R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, 1959, v. 31, p. 887.

Uma limitação do Negro de Eriocromo T é que suas soluções se decompõem lentamente quando armazenadas. Acredita-se que a solução de calmagita (Figura 17-12), um indicador que para todos os propósitos práticos apresenta comportamento idêntico ao do Negro de Eriocromo T, não sofra dessa desvantagem. Muitos outros indicadores metálicos têm sido desenvolvidos para titulações com o EDTA.[4] Ao contrário do Negro de Eriocromo T, alguns desses indicadores podem ser usados em titulações em meios fortemente ácidos.

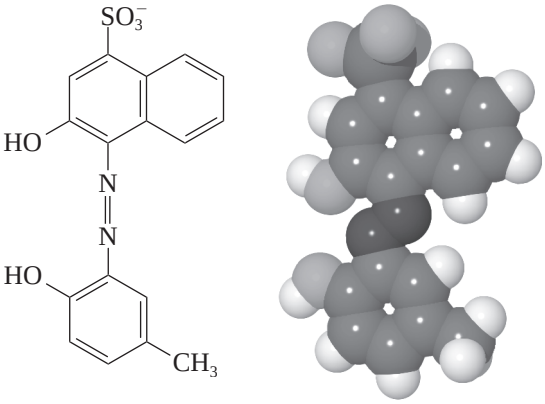


Figura 17-12 Fórmula estrutural e modelo molecular da calmagita. Note a semelhança com o Negro de Eriocromo T (ver Figura 17-11).

17D-7 Métodos Titulométricos Empregando-se EDTA

Diversos tipos diferentes de métodos titulométricos podem ser utilizados com o EDTA, como descrito a seguir.

Titulação Direta

◄ Os procedimentos de titulação direta com um indicador de íon metálico que responde ao analito são os mais fáceis e de uso mais conveniente. Os métodos que usam a adição de um íon metálico são também largamente empregados.

Muitos dos metais da tabela periódica podem ser determinados pela titulação com uma solução padrão de EDTA. Alguns métodos são baseados em indicadores que respondem ao próprio analito, enquanto outros são baseados na adição de um íon metálico.

Métodos Baseados em Indicadores para o Analito Dean[5] lista perto de 40 íons metálicos que podem ser determinados pela titulação direta com EDTA utilizando-se indicadores de íons metálicos. Os indicadores que respondem ao metal diretamente não podem ser empregados em todos os casos, ou porque não se dispõe de um indicador com uma faixa de transição apropriada ou porque a reação entre o íon metálico e o EDTA é tão lenta que torna a titulação impraticável.

Métodos Baseados em Indicadores para um Íon Metálico Adicionado Quando não se dispõe de um bom indicador direto para o analito, pode ser adicionada uma pequena quantidade de um íon metálico para o qual se dispõe de bom indicador. O íon metálico deve formar um complexo que é menos estável que o complexo do analito. Por exemplo, indicadores para o íon cálcio são geralmente menos satisfatórios que aqueles que descrevemos para o íon magnésio. Conseqüentemente, uma pequena quantidade de cloreto de magnésio é, com freqüência, adicionada a uma solução de EDTA que será utilizada para a titulação de cálcio. Nesse caso, o Negro de Eriocromo T pode ser usado na titulação. No estágio inicial, os íons magnésio são deslocados do seu complexo com EDTA pelos íons cálcio e ficam livres para se combinar com o Negro

[4] Ver, por exemplo, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 3.94-3.96. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

[5] Idem, p. 3.104-3.109.

de Eriocromo T, atribuindo assim uma coloração vermelha à solução. Entretanto, quando todos os íons cálcio tiverem sido complexados, os íons magnésio liberados novamente se combinam com o EDTA até que o ponto final seja observado. Este procedimento requer a padronização da solução de EDTA contra um padrão primário de carbonato de cálcio.

Métodos Potenciométricos As medidas de potencial podem ser utilizadas para a detecção do ponto final em titulações de íons metálicos com EDTA para os quais se dispõe de eletrodos seletivos a íons. Os eletrodos desse tipo são descritos na Seção 21D-1. Além disso, o eletrodo de mercúrio pode ser sensível aos íons do EDTA e utilizado em titulações com esse reagente.

Métodos Espectrofotométricos As medidas de absorção no UV/visível podem também ser utilizadas para determinar o ponto final das titulações (ver Seção 26A-4). Nesses casos, um instrumento responde à alteração de cor na titulação, em vez de se empregar a determinação visual do ponto final.

*Métodos de Retrotitulação**

A retrotitulação é útil para a determinação de cátions que formam complexos estáveis com o EDTA e para os quais não se dispõe de um indicador satisfatório. O método é também útil para cátions como o Cr(III) e o Co(III) que reagem apenas lentamente com EDTA. Um excesso medido de solução padrão de EDTA é adicionado à solução do analito. Após a reação se completar, o excesso de EDTA é retrotitulado com uma solução padrão de íons magnésio ou zinco, usando-se Negro de Eriocromo T ou a calmagita como indicador de ponto final.[6] Para esse procedimento ser bem-sucedido, é necessário que os íons magnésio ou zinco formem um complexo com EDTA menos estável do que o complexo correspondente com o analito.

► Procedimentos de retrotitulação são utilizados quando não se dispõe de um indicador adequado quando a reação entre o analito e o EDTA é lenta, ou quando o analito forma precipitados no pH requerido para sua titulação.

A retrotitulação é também útil para analisar amostras que contêm ânions, os quais, de outra forma, formariam precipitados pouco solúveis com o analito sob as condições analíticas. Nesse caso, o excesso de EDTA previne a formação de precipitados.

Métodos de Deslocamento

Nas titulações por deslocamento, um excesso não medido de uma solução contendo o complexo de EDTA com íons magnésio ou zinco é introduzido em uma solução do analito. Se o analito formar um complexo mais estável que aquele de magnésio ou zinco, ocorre o seguinte deslocamento:

► As titulações de deslocamento são utilizadas quando não se tem disponível um indicador para um analito.

$$MgY^{2-} + M^{2+} \rightarrow MY^{2-} + Mg^{2+}$$

em que M^{+2} representa o cátion do analito. O magnésio liberado ou, em alguns casos, o zinco, é então titulado com uma solução padrão de EDTA.

17D-8 O Escopo das Titulações com EDTA

As titulações complexométricas com EDTA têm sido aplicadas na determinação de virtualmente todos os cátions metálicos, com exceção dos íons dos metais alcalinos. Considerando-se que o EDTA complexa a maioria dos cátions, o reagente parece, à primeira vista, ser totalmente isento de seletividade. Entretanto, na verdade, um razoável controle sobre as interferências pode ser realizado regulando-se o pH. Por exemplo,

* NRT: As retrotitulações também são conhecidas como *titulações de retorno*.

6 Para uma discussão sobre o procedimento de retrotitulação, ver C. Macca e M. Fiorana, *J. Chem. Educ*., 1986, v. 63, p. 121.

os cátions trivalentes podem geralmente ser titulados sem interferência de espécies bivalentes mantendo-se o pH da solução próximo de 1 (ver Figura 17-8). Nesse pH, os quelatos bivalentes menos estáveis não se formam em extensão significativa, mas os íons trivalentes são quantitativamente complexados.

Similarmente, os íons como os de cádmio e zinco, que formam quelatos mais estáveis com EDTA que o magnésio, podem ser determinados na presença desse último íon tamponando-se a mistura a pH 7 antes da titulação. O Negro de Eriocromo T serve como indicador para o ponto final do cádmio e do zinco sem interferência do íon magnésio porque o quelato do indicador com o magnésio não é formado nesse pH.

Finalmente, a interferência de um determinado cátion pode, às vezes, ser eliminada pela adição de um agente mascarante adequado, um ligante auxiliar, que preferencialmente forma complexos altamente estáveis com o íon potencialmente interferente.[7] Assim, o íon cianeto é freqüentemente empregado como um agente mascarante para permitir a titulação de íons magnésio e cálcio na presença de íons como os de cádmio, cobalto, cobre, níquel, zinco e paládio. Todos esses íons formam complexos estáveis com o cianeto impedindo sua reação com o EDTA. O Destaque 17-6 ilustra como os reagentes mascarantes e demascarantes são utilizados para melhorar a seletividade das reações com o EDTA.

Um **agente mascarante** é aquele complexante que reage seletivamente com um componente da solução para impedir que esse último interfira na determinação.

DESTAQUE 17-6

Como os Agentes Mascarantes e Demascarantes Podem Ser Utilizados para Aumentar a Seletividade das Titulações com EDTA

Chumbo, magnésio e zinco podem ser determinados em uma única amostra por meio de duas titulações com EDTA padrão e uma titulação com Mg^{2+} padrão. A amostra é primeiro tratada com um excesso de NaCN, que mascara o Zn^{2+} e previne sua reação com EDTA:

$$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$$

O Pb^{2+} e o Mg^{2+} são então titulados com EDTA padrão. Após o ponto de equivalência ter sido alcançado, uma solução do agente complexante BAL (2-3 dimercapto-1-propanol, $CH_2SHCHSHCH_2OH$), que escreveremos como $R(SH)_2$, é adicionada à solução. Esse ligante bidentado reage seletivamente para formar um complexo com Pb^{2+} que é muito mais estável que PbY^{2-}:

$$PbY^{2-} + 2R(SH)_2 \rightarrow Pb(RS)_2 + 2H^+ + Y^{4-}$$

O Y^{4-} liberado é então titulado com uma solução de Mg^{2+}. Finalmente o zinco é demascarado pela adição de formaldeído:

$$Zn(CN)_4^{2-} + 4HCHO + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$$

O Zn^{2+} liberado é então titulado com a solução de EDTA padrão.

Suponha que a titulação inicial de Mg^{2+} e Pb^{2+} requereu 42,22 mL de EDTA 0,02064 mol L^{-1}. A titulação do Y^{4-} liberado pelo BAL consumiu 19,35 mL de uma solução de Mg^{2+} 0,007657 mol L^{-1}. Após a adição de formaldeído, o Zn^{2+} liberado foi titulado com 28,63 mL da mesma solução de EDTA. Calcular a porcentagem dos três elementos se foi utilizada uma massa de 0,4085 g de amostra.

(continua)

[7] Para informações adicionais, ver D. D. Perrin, *Masking and Demasking of Chemical Reactions*, Nova York: Wiley-Interscience, 1970; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 3.92-3.111. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

A titulação inicial revela o número de milimols de Pb^{2+} e Mg^{2+} presentes, isto é,

$$\text{mmol } (Pb^2 + Mg^{2+}) = 42{,}22 \times 0{,}02064 = 0{,}87142$$

A segunda titulação fornece o número de milimols do Pb^{2+}. Assim,

$$\text{mmol } Pb^{2+} = 19{,}35 \times 0{,}007657 = 0{,}14816$$

$$\text{mmol } Mg^{2+} = 0{,}87142 - 0{,}14816 = 0{,}72326$$

Finalmente, da terceira titulação, obtemos

$$\text{mmol } Zn^{2+} = 28{,}63 \times 0{,}02064 = 0{,}59092$$

Para obter as porcentagens, escrevemos

$$\frac{0{,}014816 \text{ mmol Pb} \times 0{,}2075 \text{ g Pb/mmol Pb}}{0{,}4085 \text{ g amostra}} \times 100\% = 7{,}515\% \text{ Pb}$$

$$\frac{0{,}72326 \text{ mmol Mg} \times 0{,}024305 \text{ g Mg/mmol Mg}}{0{,}4085 \text{ g amostra}} \times 100\% = 4{,}303\% \text{ Mg}$$

$$\frac{0{,}59095 \text{ mmol Zn} \times 0{,}06539 \text{ g Zn/mmol Zn}}{0{,}4085 \text{ g amostra}} \times 100\% = 9{,}459\% \text{ Zn}$$

17D-9 Determinação da Dureza da Água

A água dura contém cálcio, magnésio e íons de metais pesados que formam precipitados com sabões (mas não com detergentes).

Historicamente, a "dureza" de uma água foi definida em termos da capacidade dos cátions na água em deslocar os íons sódio ou potássio em sabões e formar produtos poucos solúveis que produzem uma espécie de resíduo que adere às pias e banheiras. A maioria dos cátions com cargas múltiplas compartilha dessa propriedade indesejável. Em águas naturais, entretanto, a concentração de íons cálcio e magnésio geralmente excede muito a de qualquer outro íon metálico. Conseqüentemente, a dureza é expressa atualmente em termos da concentração de carbonato de cálcio que é equivalente à concentração total de todos os cátions multivalentes presentes na amostra.

A determinação da dureza é um teste analítico útil que fornece uma medida da qualidade da água para uso doméstico e industrial. O teste é importante para a indústria porque a água dura, ao ser aquecida, precipita carbonato de cálcio, que obstrui as caldeiras e tubulações.

A água dura é geralmente determinada por meio de uma titulação com EDTA após a amostra ter sido tamponada a pH 10. O magnésio, que forma o complexo menos estável com EDTA, dentre todos os cá-tions multivalentes comuns nas amostras típicas de água, não é titulado até que tenha sido adicionado reagente suficiente para complexar todos os outros cátions na amostra. Portanto, um indicador para o íon magnésio, como a calmagita ou Negro de Eriocromo T, pode servir como indicador nas titulações de água dura. Freqüentemente, uma pequena quantidade de quelato magnésio-EDTA é incorporada no tampão ou no titulante para assegurar a presença de íons magnésio suficiente para uma ação satisfatória do indicador.

DESTAQUE 17-7

Kits de Testes para Dureza da Água

Os *kits* de testes para a determinação da dureza da água doméstica estão disponíveis em lojas de venda de amolecedores de água potável e materiais de encanamento. Eles geralmente consistem em um frasco calibrado para conter um volume conhecido de água, um pacote contendo uma quantidade apropriada de uma mistura tampão sólida, uma solução indicadora e uma garrafa de solução padrão de EDTA, equipada com um conta-gotas. Deve-se contar as gotas de reagente padrão necessárias para causar uma alteração na cor. A concentração da solução de EDTA, normalmente, é tal que uma gota corresponde a um "*grain*" (cerca de 0,065 g) de carbonato de cálcio por litro de água. Os amolecedores domésticos de água, que usam o processo de troca iônica para remover a dureza, são discutidos no Destaque 30-2.

EXERCÍCIOS NA WEB

Vá para o endereço *www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works* e localize a seção *Chapter 17*, na qual você encontrará os *links* para vários *sites* educacionais que prestarão ajuda adicional sobre equilíbrio de complexação e titulações complexométricas. Muitos *sites* da Web descrevem experimentos que podem ser feitos no laboratório baseados em métodos de complexação. Localize o resumo do artigo do *Journal of Chemical Education* que trata da determinação de zinco com EDTA. Encontre o indicador e o tampão utilizado na titulação. Há também um *link* para informações adicionais sobre química aplicada a sistemas aquáticos. Compare alguns equilíbrios de complexação descritos nesses documentos com aqueles discutidos neste capítulo.

QUESTÕES E PROBLEMAS

17-1. Defina.
- *(a) quelato.
- (b) agente quelante tetradentado.
- *(c) ligante.
- (d) número de coordenação.
- *(e) constante de formação condicional.
- (f) NTA.
- *(g) água dura.
- (h) titulação de deslocamento com EDTA.

17-2. Descreva três métodos gerais para a realização de titulações com EDTA. Quais as vantagens de cada um?

***17-3.** Por que os ligantes multidentados são preferidos a ligantes unidentados em titulações complexométricas?

17-4. Escreva as equações químicas e as expressões das constantes de equilíbrio para a formação progressiva de
- *(a) $Ni(CN)_4^{2-}$.
- (b) $Cd(SCN)_3^-$.

***17-5.** Escreva as fórmulas químicas para os seguintes íons complexos:
- (a) hexaminzinco(II).
- (b) dicloroargentato.
- (c) dissulfatocuprato(II).
- (d) trioxalatoferrato(III).
- (e) hexacianoferrato(II).

17-6. Explique como as constantes progressivas e globais estão relacionadas.

17-7. Escreva as equações em termos de constantes de dissociação de ácidos e $[H^+]$ para os valores mais altos de alfa para cada um dos seguintes ácidos fracos ligantes:
(a) acetato (α_1).
(b) tartarato (α_2).
(c) fosfato (α_3).

17-8. Escreva as constantes de formação para os complexos 1:1 de Fe(III) com cada um dos ligantes no problema 17-7. Expresse essas constantes em termos do valor α e a constante de formação em termos de concentração, como na Equação 17-20.

***17-9.** Escreva a constante de formação global para $Fe(Ox)_3^{3-}$ em termos de α_2 para o ácido oxálico e o valor de β para o complexo. Também expresse a constante condicional em termos de concentrações como na Equação 17-20.

17-10. Proponha um método complexométrico para a determinação dos componentes individuais em uma solução contendo In^{3+}, Zn^{2+} e Mg^{2+}.

***17-11.** Dada uma reação de formação de complexo global de $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ com uma constante de formação global de β_n, mostre que a seguinte relação é válida:

$$\log \beta_n = pM + npL - pML_n$$

17-12. Por que uma pequena quantidade de MgY^{2-} freqüentemente é adicionada a uma amostra de água a ser titulada para a determinação da sua dureza?

***17-13.** Uma solução de EDTA foi preparada pela dissolução de 3,156 g de $Na_2H_2Y_2 \cdot H_2O$ purificado e seco em água suficiente para 1,000 L. Calcule a concentração molar, sabendo que o soluto contém 0,3% de excesso de umidade (ver página 436).

17-14. Uma solução foi preparada pela dissolução de cerca de 3,0 g de $Na_2H_2Y \cdot H_2O$ em aproximadamente 1 L de água e padronizada contra alíquotas de 50,00 mL de Mg^{2+} 0,004517 mol L^{-1}. Foi requerido um volume médio de 32,22 mL nas titulações. Calcule a concentração molar do EDTA.

17-15. Calcular o volume de EDTA 0,0500 mol L^{-1} necessário para titular:
*(a) 27,16 mL de $Mg(NO_3)_2$ 0,0741 mol L^{-1}.
(b) o Ca em 0,1973 g de CaO_3.
*(c) o Ca em 0,5140 g de uma espécie mineral que é 81,4% em brushita $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (172,9 g/mol).
(d) o Mg em uma amostra de 0,2222 g do mineral hidromagnesita, $3MgCO_3Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (365,3 g/mol).
*(e) o Ca e o Mg em 0,1414 g de uma amostra que é 92,5% dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (184,4 g/mol).

17-16. Uma solução contém 1,694 mg de $CoSO_4$ (155,0 g/mol) por mililitro. Calcule:
(a) o volume de EDTA 0,08640 mol L^{-1} necessário para titular uma alíquota de 25,00 mL dessa solução.
(b) o volume de Zn^{2+} 0,009450 mol L^{-1} necessário para titular o excesso de reagente após a adição de 50,00 mL de EDTA 0,008640 mol L^{-1} a uma alíquota de 25,00 mL dessa solução.
(c) o volume de EDTA 0,008640 mol L^{-1} necessário para titular Zn^{2+} deslocado por Co^{2+} após a adição de um excesso não medido de ZnY^{2-} a uma alíquota de 25,00 mL da solução de $CoSO_4$. A reação é

$$Co^{2+} + ZnY^{2-} \rightarrow CoY^{2-} + Zn^{2+}$$

***17-17.** O Zn em 0,7162 g de talco para os pés foi titulado com 21,27 mL de EDTA 0,01645 mol L^{-1}. Calcule a porcentagem de Zn^{2+} presente nessa amostra.

17-18. O Cr em uma superfície cromada que mede 3,00 × 4,00 cm foi dissolvido em HCl. O pH foi adequadamente ajustado e, em seguida, foram adicionados 15,00 mL de EDTA 0,01768 mol L^{-1}. O reagente em excesso requereu um volume de 4,30 mL na retrotitulação com Cu^{2+} 0,008120 mol L^{-1}. Calcule a massa média de Cr em cada centímetro quadrado da superfície.

***17-19.** O Tl em uma amostra de 9,76 g de raticida foi oxidado a um estado trivalente e tratado com excesso não medido de solução Mg/EDTA. A reação é

$$Tl^{3+} + MgY^{2-} \rightarrow TlY^{-} + Mg^{2+}$$

A titulação do Mg^{2+} liberado requereu 13,34 mL de EDTA 0,03560 mol L^{-1}. Calcular a porcentagem de Tl_2SO_4 (504,8 g/mol) na amostra.

17-20. Uma solução de EDTA foi preparada pela dissolução de aproximadamente 4 g de sal dissódico em aproximadamente 1 L de água. Uma média de 42,35 mL dessa solução foi requerida para titular uma alíquota de 50,00 mL de padrão contendo 0,7682 g de $MgCO_3$ por litro. A titulação de uma amostra de 25,00 mL de água

mineral a pH 10 requereu 18,81 mL da solução de EDTA. Uma alíquota de 50,00 mL da água mineral foi fortemente alcalinizada para precipitar o magnésio como $Mg(OH)_2$. A titulação, com um indicador específico para cálcio, requereu 31,54 mL da solução de EDTA. Calcular

(a) a concentração molar da solução de EDTA.
(b) a concentração de $CaCO_3$ na água mineral (ppm).
(c) a concentração de $MgCO_3$ na água mineral (ppm).

***17-21.** Uma alíquota de 50,00 mL de uma solução contendo ferro(II) e ferro(III) requereu 13,73 mL de EDTA 0,01200 mol L^{-1} quando titulada em pH 2,0 e 29,62 mL quando titulada em pH 6,0. Expresse a concentração da solução em termos de partes por milhão da cada soluto.

17-22. Uma amostra de urina coletada por 24 horas foi diluída a 2,000 L. Após a solução ter sido tamponada a pH 10, uma alíquota de 10,00 mL foi titulada com 27,32 mL de EDTA 0,003960 mol L^{-1}. O cálcio em uma segunda alíquota de 10,00 mL foi isolado como $CaC_2O_4(s)$, redissolvido em ácido e titulado com 12,21 mL da solução de EDTA. Presumindo que as quantidades normais se situam entre 15 e 300 mg de magnésio e 50 e 400 mg de cálcio por dia, essa amostra cai dentro dessa faixa?

***17-23.** Uma amostra de massa de 1,509 g de uma liga Pb/Cd foi dissolvida em ácido e diluída a exatamente 250,0 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 50,00 mL da solução diluída foi levada a pH 10,0 com um tampão NH_4^+/NH_3; a subseqüente titulação envolveu os dois cátions e requereu 28,89 mL de EDTA 0,06950 mol L^{-1}. Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi levada a pH 10,0 com um tampão HCN/NaCN, o qual também serviu para mascarar o Cd^{2+}; foram necessários 11,56 mL de solução de EDTA para titular o Pb^{2+}. Calcule as porcentagens de Pb e Cd na amostra.

17-24. Uma amostra de 0,6004 g de Ni/Cu de uma tubulação de um condensador foi dissolvida em ácido e diluída a 100,0 mL em um balão volumétrico. A titulação dos cátions em uma alíquota de 25,0 mL dessa solução requereu 45,81 mL de EDTA 0,05285 mol L^{-1}. O ácido mercaptoacético e NH_3 foram então adicionados; a produção do complexo de Cu com esse ácido resultou na liberação de quantidade equivalente de EDTA, o qual requereu uma titulação com 22,85 mL de Mg^{2+} 0,07238 mol L^{-1}. Calcule a porcentagem de Cu e Ni na liga.

***17-25.** A calamina, que é utilizada para aliviar as irritações na pele, é uma mistura de óxidos de zinco e de ferro. Uma amostra de massa igual a 1,022 g de calamina seca foi dissolvida em ácido e diluída a 250,0 mL. Adicionou-se fluoreto de potássio a uma alíquota de 10,00 mL da solução diluída para mascarar o ferro; após o ajuste adequado do pH, o Zn^{2+} consumiu 38,71 mL de EDTA 0,01294 mol L^{-1}. Uma segunda alíquota 50,00 ml foi adequadamente tamponada e titulada com 2,40 mL de solução de ZnY^{2-} 0,002727 mol L^{-1}:

$$Fe^{3+} + ZnY^{2-} \rightarrow FeY^{-} + Zn^{2+}$$

Calcule as porcentagens de ZnO e Fe_2O_3 na amostra.

17-26. Uma amostra com 3,650 g contendo bromato e brometo foi dissolvida em água o suficiente até completar 250,0 mL. Após acidificação, foi adicionado nitrato de prata em uma alíquota de 25,00 mL para precipitar AgBr, que foi filtrado, lavado e então redissolvido em solução amoniacal de tetracianoniquelato(II) de potássio:

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2AgBr(s) \rightarrow 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+} + 2Br^{-}$$

O íon níquel liberado requereu 26,73 mL de EDTA 0,02089 mol L^{-1}. O bromato em uma alíquota de 10,00 mL foi reduzido a brometo com arsênio(III) antes da adição de nitrato de prata. O mesmo procedimento foi seguido e o níquel liberado foi titulado como 21,94 mL da solução de EDTA. Calcular a porcentagem de NaBr e $NaBrO_3$ na amostra.

***17-27.** O íon potássio em 250,0 mL de uma amostra de água mineral foi precipitado com tetrafenilborato de sódio:

$$K^{+} + B(C_6H_5)_4^{-} \rightarrow KB(C_6H_5)(s)$$

O precipitado foi filtrado, lavado e redissolvido em um solvente orgânico. Um excesso de quelato EDTA/mercúrio(II) foi adicionado:

$$4HgY^{2-} + B(C_6H_4)_4^{-} + 4H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^{+} + 4HY^{3-} + OH^{-}$$

O EDTA liberado foi titulado com 29,64 mL de Mg^{2+} 0,05581 mol L^{-1}. Calcule a

concentração do íon potássio em partes por milhão.

17-28. O cromel é uma liga composta de níquel, ferro e cromo. Uma amostra com 0,6472 g foi dissolvida e diluída até completar 250,0 mL. Quando uma alíquota de 50,00 mL de EDTA 0,05182 mol L^{-1} foi misturada com um volume igual da solução diluída, todos os três íons foram complexados e uma retrotitulação requereu 5,11 mL de cobre(II) 0,06241 mol L^{-1}. O cromo, em uma segunda alíquota de 50,0 mL, foi mascarado com a adição de hexametilenotetramina; a titulação de Fe e Ni requereu 36,28 mL de EDTA 0,05182 mol L^{-1}. O ferro e o cromo foram mascarados com pirofosfato em uma terceira alíquota de 50,0 mL e o níquel foi titulado como 25,91 mL da solução de EDTA. Calcular a porcentagem de níquel, cromo e ferro na liga.

***17-29.** Uma amostra com 0,3284 g de latão (contendo chumbo, zinco, cobre e estanho) foi dissolvida em ácido nítrico. O $SnO_2 \cdot 4H_2O$ pouco solúvel foi removido por filtração, lavado e as águas de filtragem e lavagem foram combinadas e diluídas a 500,0 mL. Uma alíquota de 10,0 mL foi adequadamente tamponada e a titulação do chumbo, níquel e cobre dessa alíquota requereu 37,56 mL de EDTA 0,002500 mol L^{-1}. O cobre de uma alíquota de 25,00 mL foi mascarado com tiossulfato; o chumbo e o zinco foram então titulados com 27,67 mL da solução de EDTA. O íon cianeto foi utilizado para mascarar o cobre e o zinco em uma alíquota de 100 mL e foram necessários 10,80 mL da solução de EDTA para titular o íon chumbo. Determine a composição da amostra de latão; avalie a porcentagem do estanho por diferença.

17-30. Calcular as constantes condicionais para a formação do complexo de Fe^{2+} com EDTA em pH (a) 6,0; (b) 8,0; (c) 10,0.

***17-31.** Calcular as constantes condicionais para a formação do complexo de Ba^{2+} com EDTA em pH (a) 7,0; (b) 9,0; (c) 11,0.

17-32. Construir a curva de titulação para 50,00 mL de Sr^{2+} 0,01000 mol L^{-1} com EDTA 0,02000 mol L^{-1} em uma solução tamponada em pH 11,0. Calcular os valores de pSr após a adição de 0,00; 10,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; e 30,00 mL de titulante.

17-33. Construir a curva de titulação para 50,00 mL de Fe^{2+} 0,0150 mol L^{-1} com EDTA 0,0300 mol L^{-1} em uma solução tamponada em pH 7,0. Calcular os valores de pFe após a adição de 0,00; 10,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; e 30,00 mL de titulante.

17-34. A titulação de Ca^{2+} e Mg^{2+} em uma amostra de 50,00 mL de água dura requereu 23,65 mL de EDTA 0,01205 mol L^{-1}. Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi fortemente alcalinizada com NaOH para precipitar o Mg^{2+} na forma de $Mg(OH)_2(s)$. O líquido sobrenadante foi titulado com 14,53 mL da solução de EDTA. Calcular:

(a) a dureza total da amostra de água expressa em ppm de $CaCO_3$.

*(b) a concentração, em ppm, de $CaCO_3$ na amostra.

(c) a concentração, em ppm, de $MgCO_3$ na amostra.

17-35. **Problema Desafiador**. O sulfeto de zinco, ZnS, é pouco solúvel na maioria das situações. Com a amônia o Zn^{2+} forma quatro complexos, $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ e $Zn(NH_3)_4^{2+}$. A amônia, é claro, é uma base e o S^{2-} é o ânion do ácido diprótico fraco H_2S. Determine a solubilidade molar do sulfeto de zinco em:

(a) água a pH 7,0.

(b) uma solução contendo NH_3 0,100 mol L^{-1}.

(c) Um tampão pH 9,00 de amônia/íon amônio com uma concentração total de NH_3/NH_4^+ de 0,100 mol L^{-1}.

(d) na mesma solução da parte (c), exceto que esta contém também EDTA 0,100 mol L^{-1}.

(e) Use um programa de busca na Internet e localize a *Materials Safety Data Sheet* (MSDS) (Lista de Segurança dos Materiais) para o ZnS. Determine quais são os perigos para a saúde apresentados pelo ZnS.

(f) Verifique se existe um pigmento fosforescente contendo ZnS. O que ativa o pigmento de forma que esse possa "brilhar no escuro"?

(g) Verifique qual é o uso que se faz do ZnS na fabricação de componentes ópticos. Por que o ZnS é útil para estes componentes?

PARTE IV

Métodos Eletroquímicos

Capítulo 18
Introdução à Eletroquímica

Capítulo 19
Aplicações dos Potenciais Padrão de Eletrodo

Capítulo 20
Aplicações das Titulações de Oxidação-Redução

Capítulo 21
Potenciometria

Capítulo 22
Eletrólise Quantitativa: Eletrogravimetria e Coulometria

Capítulo 23
Voltametria

Uma conversa com *Allen J. Bard*

Allen J. Bard é um nova-iorquino que se tornou texano através de Boston. Obteve seu bacharelado no City College de Nova York, completou seu doutorado em Harvard e é professor na Universidade do Texas, em Austin, desde 1958. No Texas, conserva a cadeira denominada Norman Hackerman/Welch Regents e é fundador e diretor do Laboratório de Eletroquímica. O laboratório desenvolve métodos eletroanalíticos e instrumentos e os aplica em estudos de problemas de química eletroinorgânica, fotoeletroquímica e química eletroanalítica. Bard e seu laboratório detêm mais de 20 patentes. Juntamente com seu ex-aluno de pós-graduação Larry R. Faulkner, é autor do importante livro-texto "Métodos Eletroquímicos"*. Em 2002, Bard juntou a Medalha Priestly, o maior prêmio da American Chemical Society, a inúmeros outros prêmios nacionais e internacionais em química que possui. Recentemente, deixou o cargo de editor do* Journal of the American Chemical Society*, uma posição que manteve por 20 anos.*

P: Como você se interessou pela química?

R: No colégio, estudei na Escola de Ciências do Bronx. Eu gostava de química e era bom nesse assunto. Eu também gostava de estudar os organismos e poderia ter estudado biologia, mas não via futuro naquilo. Eu enxergava a biologia como classificatória e coletora, o que mostra como eu era inexperiente! De fato, isso ocorreu antes de a biologia molecular entrar em cena.

P: Onde você desenvolveu seu trabalho de pós-graduação?

R: Escolhi Harvard porque era uma boa escola e eu queria deixar Nova York. Comecei trabalhando com química inorgânica. Eu fazia pesquisa com Geoff Wilkinson, um professor-assistente que trabalhava com ferrocenos e compostos correlatos. Ele ainda não havia sido efetivado durante meu primeiro semestre em Harvard e então tive de encontrar outra coisa para fazer. Mais tarde, ele recebeu o Prêmio Nobel pelo seu trabalho com compostos sanduíches (organometálicos). Eu gostava de instrumentação e também de eletrônica, assim minha próxima escolha foi a química analítica. James J. Lingane era muito conhecido nessa área e então decidi ir trabalhar com ele.

P: Em sua experiência, você tem visto alguma mudança na forma de fazer ciência?

R: Quando eu estava na pós-graduação, a ciência não era apoiada por fundos especiais tão intensamente. Meu orientador no Ph.D. em Harvard nunca teve financiamento do governo federal. Havia pouco financiamento do governo federal à ciência antes da Segunda Guerra Mundial e durante a guerra o financiamento do governo federal era específico. A grande mudança veio em 1957, quando o Sputnik foi lançado e nos vimos em uma corrida científica e tecnológica com a Rússia. De repente, os cientistas passaram a ser altamente financiados! A grande ciência realmente teve início naquela época. No início da minha carreira, comprei alguns reagentes com dinheiro do meu próprio bolso, mas logo aprendi as regras do jogo e então consegui um financiamento – da Fundação Nacional de Ciências e da Fundação Welch, que começou a financiar pesquisa no Texas nos anos 1950. A obtenção de financiamentos cada vez maiores tornou-se mais e mais importante à medida que os anos se passavam. E pode realmente melhorar o escopo da ciência que alguém desenvolve, mas um cientista precisa dedicar mais tempo escrevendo e lendo projetos e relatórios do que antes. Isso é uma tremenda perda de tempo e pode afetar a criatividade da pessoa.

P: Você também tem visto alguma mudança nas relações da academia com a indústria?

R: A natureza das interações entre a academia e a indústria e pequenas companhias tem mudado bastante ao longo dos anos. Quando terminei a pós-graduação, as consultorias para as indústrias não eram comuns. Se você fosse consultor de uma indústria e dissesse estar fazendo isso para expandir seu conhecimento, o dinheiro iria geralmente para o departamento e não para o seu bolso. Não se ouvia falar na idéia de que o professor poderia ser um empreendedor e ter sua própria empresa. As universidades também não estavam famintas por patentes como elas estão atualmente. Por exemplo, inicialmente, a Fundação Welch disse que uma descoberta deveria ser dedicada à humanidade e não ser patenteada. Logo perceberam, entretanto, que se você não patenteasse alguma coisa, ninguém ia fazer nada com aquilo! É bom ter interações com a indústria para ampliar seu conhecimento, para expandir sua visão da ciência e para conhecer mais pessoas. Também pode ter efeitos ruins, contudo – por exemplo, encorajando mais a pesquisa aplicada. Se você se envolve seriamente em esforços empreendedores, isso toma o tempo de que você dispõe para se dedicar a outras funções universitárias, tais como interagir com os alunos.

P: Que avanços você tem feito no campo da microscopia eletroquímica de varredura?

R: Nos últimos dez anos, temos desenvolvido a técnica de microscopia eletroquímica de varredura (MEQV), que usa eletro-

dos muito pequenos. Para algumas aplicações, quanto menor, melhor. Os maiores têm 10 micrômetros e vão até a faixa de 50 nanômetros. Podemos levar esses eletrodos muito próximo de uma superfície que contenha um sistema de interesse, como uma célula ou um pedaço de material, que está sofrendo alguma transformação química, e com uma resolução muito elevada examinar a química da superfície. Podemos aplicar a técnica a sistemas biológicos para entender como as coisas são transportadas através de membranas – isto é, observar o fluxo de material através de membranas – e enxergar as enzimas e entender como elas estão distribuídas do lado externo de uma célula. Agora estamos tentando combinar a técnica com a microscopia óptica de uma forma chamada microscopia óptica de varredura de campo próximo (MOVCP), que não é limitada pelo comprimento de onda da luz. Nessa técnica, você leva a ponta de uma fibra de vidro ou quartzo a um ponto muito pequeno, muito menor que o comprimento de onda da luz, então gera um laser nessa ponta. A resolução é determinada pelo tamanho da ponta. Estamos tentando combinar essa técnica com a microscopia eletroquímica de varredura, colocando um eletrodo em torno dessa ponta. Então podemos fazer medidas ópticas e elétricas simultâneas nos sistemas em estudo.

O objetivo [das técnicas de sensores de varredura] é fazer análises não de uma amostra em seu todo, mas de pequenas partes ou áreas em células ou superfícies, um chip *semicondutor ou qualquer outra coisa.*

Uma das forças motrizes de todas as técnicas de varredura com sensores consiste em examinar as coisas sob elevadas resoluções espacial e temporal. O objetivo é fazer análises não de uma amostra como um todo, mas de pequenos pedaços ou áreas de células ou superfícies, um *chip* semicondutor ou qualquer outra coisa.

P: Que trabalho você vem desenvolvendo em quimiluminescência eletrogerada?

R: Outra área de que gostamos muito e com a qual estamos envolvidos desde 1960 – e que tem realmente desabrochado – é a quimiluminescência eletrogerada (QLE). A QLE é a geração de luz em decorrência das reações eletroquímicas. Pegamos um eletrodo e escolhemos dois reagentes que sofrem uma reação de transferência de elétrons no eletrodo. A reação selecionada é tão energética que não forma produtos no estado fundamental, mas, em vez disso, em um estado excitado que gera luz. É um pouco parecido como fluorescência, porém, em vez de empregar um fóton para gerar um estado excitado emissor, você faz isso usando uma reação de transferência de elétrons. Você pode medir a luz com uma sensibilidade muito alta. Como a luz está saindo do sistema, mas não há luz indo para dentro dele, não há problemas com o espalhamento ou com as impurezas. A técnica é seletiva para moléculas capazes de produzir QLE e é muito sensível. Ela tem sido utilizada por empresas que têm desenvolvido marcadores baseados em QLE, que formam moléculas para uso em imunoensaios ou como um sensor de DNA. Agora, estamos tentando encontrar novos marcadores e novas aplicações analíticas. Nosso sonho é olhar em uma única molécula em uma superfície por essa técnica, mas ainda não estamos próximos disso.

P: Como você prefere trabalhar?

R: Há todo tipo de cientistas, que gostam de fazer suas tentativas de maneiras diferentes. Existem os cientistas como eu, que gostam de se dedicar a uma área por algum tempo, para testar coisas novas e buscar as fronteiras. Eu costumo sair de uma área à medida que ela se torna popular. Agora há uma enorme tendência de se estar em áreas da moda. O Congresso e as instituições financeiras entram nesses "bondes" – agora é o caso da nanociência – e eles investem grande soma em dinheiro nessas áreas, assim os jovens cientistas tendem a gravitar em torno delas. Eu prefiro estar em minha própria fronteira.

P: Como você se sente recebendo prêmios e honrarias por seu trabalho?

R: A maioria dos prêmios que tenho recebido reconhece uma parte do trabalho. Eu me sinto orgulhoso de ser o premiado com a medalha Priestly de 2002. Acho que na vida você tanto pode ser subestimado como superestimado. Quando jovem, eu era completamente subestimado; agora, tenho a certeza de que sou completamente superestimado.

P: O que você mais gosta no trabalho com os alunos de pós-graduação?

R: Eu gosto de assistir ao desenvolvimento dos alunos. O maior prazer no trabalho com os alunos de pós-graduação é que você pode vê-los se desenvolvendo desde o ponto onde eles não sabem muito sobre as coisas que estão fazendo – que não têm qualquer idéia sobre o significado da ciência – até três ou quatro anos, quando se tornam maduros, cientistas de valor que você odeia ver deixando o laboratório. Ministrando disciplinas você também enxerga isso, embora não seja possível perceber o mesmo nível de desenvolvimento. É fascinante assistir aos alunos quando de repente eles entendem uma idéia ou um conceito.

P: Você tem algum conselho para os jovens que almejam uma carreira científica na academia?

R: O grande aspecto acerca de uma carreira em ciências é que provavelmente você não vá ganhar muito dinheiro, mas normalmente interage com muita gente boa. Você está fazendo coisas interessantes e, se está na academia, a vida é sua. Você é o mestre do seu destino! Para mim essas coisas valem muito a pena. Esta para mim é a melhor parte da ciência. ■

CAPÍTULO 18

Introdução à Eletroquímica

© Jeffrey L. Rotman/Corbis

Desde os primórdios das ciências experimentais, os pesquisadores como Galvani, Volta e Cavendish perceberam que a eletricidade interage de maneira interessante e importante com os tecidos animais. As cargas elétricas provocam a contração muscular, por exemplo. Talvez mais surpreendente seja que alguns animais, como o *torpedo, produzem* cargas por meios fisiológicos. Mais de 50 bilhões de terminais nervosos localizados nas "asas" achatadas do torpedo em seus lados esquerdo e direito produzem acetilcolina rapidamente na parte inferior das membranas existentes nessas asas. A acetilcolina faz que íons sódio passem pelas membranas, o que produz uma rápida separação de cargas e uma diferença de potencial correspondente, ou voltagem, ao longo da membrana.[1] A diferença de potencial então produz uma corrente elétrica de vários ampères na água marinha ao redor, que pode ser empregada para afastar ou matar predadores, repelir inimigos, ou para navegar. Os dispositivos naturais que separam cargas e criam diferenças de potencial elétrico são relativamente raros, mas os humanos aprenderam a separar cargas mecânica, metalúrgica e quimicamente para criar as células, as baterias e outros dispositivos úteis de armazenamento de cargas.

Agora dedicaremos nossa atenção a vários métodos analíticos que se baseiam em reações de oxidação-redução. Esses métodos, que são descritos nos capítulos 18 a 23, incluem a titulometria de oxidação-redução, a potenciometria, a coulometria, a eletrogravimetria e a voltametria. Os fundamentos eletroquímicas necessários para a compreensão dos princípios desses procedimentos são apresentados neste capítulo.

18A A CARACTERIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

As reações de **oxidação-redução** algumas vezes são chamadas reações **redox**.

Em uma **reação de oxidação-redução**, os elétrons são transferidos de um reagente para outro. Um exemplo é a oxidação de íons ferro(II) por íons cério(IV). A reação é descrita pela equação

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad (18\text{-}1)$$

Um **agente redutor** é um doador de elétrons. Um **agente oxidante** é um receptor de elétrons.

Nessa reação, um elétron é transferido do Fe^{2+} para o Ce^{4+} para formar íons Ce^{3+} e Fe^{3+}. Uma substância que tem uma grande afinidade por elétrons, como o Ce^{4+}, é chamada **agente oxidante** ou **oxidante**. Um **agente redutor**, ou **redutor**, é uma espécie, tal como o Fe^{2+}, que doa facilmente um elétron para outra espécie. Para descrever o comportamento representado pela Equação 18-1, dizemos que o Fe^{2+} é oxidado pelo Ce^{4+}; de forma similar, Ce^{4+} é reduzido por Fe^{2+}.

[1] Y. Dunant e M. Israel, *Sci. Am.* 1985, v. 252, p. 58.

Podemos dividir qualquer reação de oxidação-redução em duas semi-equações que mostram qual espécie ganha elétrons e qual os perde. Por exemplo, a Equação 18-1 é a soma de duas semi-reações

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad \text{(redução de } Ce^{4+}\text{)}$$
$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad \text{(oxidação de } Fe^{2+}\text{)}$$

◄ É importante entender que, enquanto podemos escrever facilmente uma equação para uma semi-reação na qual os elétrons são consumidos ou produzidos, não podemos observar uma semi-reação isoladamente, porque é sempre necessário existir uma segunda semi-reação que serve como uma fonte de elétrons ou como receptora de elétrons – isto é, uma semi-reação individual é um conceito teórico.

As regras para o balanceamento de semi-reações (ver Destaque 18-1) são as mesmas que aquelas para outros tipos de reações; isto é, o número de átomos de cada elemento, assim como a carga líquida de cada lado da equação, precisa ser o mesmo. Portanto, para a oxidação do Fe^{2+} por MnO_4^-, as semi-reações são

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e^-$$

DESTAQUE 18-1

Balanceamento de Equações Redox

Saber como balancear as reações de oxidação-redução é essencial para a compreensão de todos os conceitos tratados neste capítulo. Embora você provavelmente se lembre dessa técnica da disciplina de química geral, aqui apresentamos uma revisão rápida para lembrá-lo de como o processo funciona. Para praticar, complete e balanceie a seguinte equação após adicionar H^+, OH^- ou H_2O, conforme necessário.

$$MnO_4^- + NO_2^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + NO_3^-$$

Primeiro, escrevemos e balanceamos as duas semi-reações envolvidas. Para o MnO_4^-, escrevemos

$$MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

Levando em consideração os quatro átomos de oxigênio presentes no lado esquerdo da equação, adicionamos $4H_2O$ do lado direito da equação, o que significa que temos de adicionar $8H^+$ do lado esquerdo:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Para balancear as cargas, precisamos adicionar cinco elétrons do lado esquerdo da equação. Assim,

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Para a outra semi-reação,

$$NO_2^- \rightleftharpoons NO_3^-$$

adicionamos uma H_2O do lado esquerdo da equação para suprir o oxigênio necessário e $2H^+$ do lado direito para balancear o hidrogênio:

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+$$

Então adicionamos dois elétrons no lado direito para balancear as cargas.

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$$

(continua)

Antes de combinar as duas equações, precisamos multiplicar a primeira por 2 e a segunda por 5, assim o número de elétrons perdido será igual ao número de elétrons ganho. Então combinamos as duas semi-reações para obter

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10\,e^- + 5NO_2^- + 5H_2O \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

que então é rearranjada para a equação balanceada

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

Na primeira semi-reação, a carga líquida do lado esquerdo é (–1 –5 + 8) = + 2, que é a mesma carga do lado direito da reação. Observe também que multiplicamos a segunda semi-reação por 5 para que o número de elétrons perdido pelo Fe^{2+} seja igual ao número de elétrons ganho pelo MnO_4^-. Então, podemos escrever a equação iônica líquida balanceada para a reação global somando as duas semi-reações.

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

18A-1 Comparação das Reações Redox com as Reações Ácido-Base

► Lembre-se de que segundo o conceito de Brønsted-Lowry, uma reação ácido-base é descrita pela equação

$$\text{ácido}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{ácido}_2$$

As reações de oxidação-redução podem ser vistas de uma maneira análoga ao conceito de Brønsted-Lowry para as reações ácido-base (ver Seção 9A-2). Ambas envolvem a transferência de uma ou mais partículas de um doador para um receptor – as partículas são elétrons nas reações de oxidação-redução e prótons na neutralização. Quando um ácido doa um próton, ele se torna a base conjugada que é capaz de aceitar um próton. Por analogia, quando um agente redutor doa um elétron, ele se torna um agente oxidante que então pode aceitar um elétron. Esse produto poderia ser chamado oxidante conjugado, mas essa terminologia raramente é utilizada. Com essa idéia em mente, podemos escrever uma equação geral para uma reação redox na forma

$$A_{red} + B_{ox} \rightleftharpoons A_{ox} + B_{red} \qquad (18\text{-}2)$$

Aqui, B_{ox}, a forma oxidada da espécie B, recebe elétrons de A_{red} para formar o novo redutor, B_{red}. Ao mesmo tempo, o redutor A_{red}, tendo liberado os elétrons, torna-se um agente oxidante, A_{ox}. Se soubermos a partir de evidências químicas que o equilíbrio na Equação 18-2 tende para a direita, podemos afirmar que B_{ox} é um receptor de elétrons mais eficiente (oxidante mais forte) que A_{ox}. Portanto, A_{red} é um doador de elétrons mais efetivo (melhor redutor) que B_{red}.

EXEMPLO 18-1

As seguintes reações são espontâneas e, portanto, procedem para a direita, como escrito

$$2H^+ + Cd(s) \rightleftharpoons H_2 + Cd^{2+}$$
$$2Ag^+ + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+$$
$$Cd^{2+} + Zn(s) \rightleftharpoons Cd(s) + Zn^{2+}$$

O que podemos deduzir com relação às forças de H^+, Ag^+, Cd^{2+} e Zn^{2+}, como receptores de elétrons (ou agentes oxidantes)?

A segunda reação evidencia que o Ag^+ é um receptor de elétrons mais efetivo que H^+; a primeira reação demonstra que o H^+ é mais efetivo que Cd^{2+}. Finalmente, a terceira equação mostra que o Cd^{2+} é mais eficiente que o Zn^{2+}. Logo, a ordem de força de oxidação é $Ag^+ > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

18A-2 Reações de Oxidação-Redução em Células Eletroquímicas

Muitas reações de oxidação-redução podem ser realizadas de duas formas que são fisicamente muito diferentes. Em uma delas, a reação é desenvolvida colocando-se o oxidante e o redutor em contato direto, em um recipiente adequado. Na segunda forma, a reação é realizada em uma célula eletroquímica na qual os reagentes não estão em contato direto uns com os outros. Um exemplo espetacular do contato direto consiste no famoso experimento chamado "árvore de prata", no qual um pedaço de cobre é imerso em uma solução contendo nitrato de prata (Figura 18-1). Os íons prata migram para o metal e são reduzidos:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

Ao mesmo tempo, uma quantidade equivalente de cobre é oxidada:

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

Multiplicando a semi-reação da prata por dois e somando-se as reações, obtemos a equação iônica líquida para o processo global.

$$2Ag^+ + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+} \qquad (18\text{-}3)$$

C. D. Winters

Figura 18-1 Fotografia de uma "silver tree."

◄ Para uma ilustração interessante dessa reação, mergulhe um pedaço de cobre em uma solução contendo nitrato de prata. O resultado é a deposição de prata sobre o cobre na forma de uma "árvore de prata". Ver Figura 18-1 e encarte colorido 9.

Um aspecto singular das reações redox é que a transferência de elétrons – e, portanto, uma reação líquida idêntica – pode muitas vezes ser conduzida em uma **célula eletroquímica**, na qual o agente oxidante e o agente redutor estão fisicamente separados um do outro. A Figura 18-2a exibe um arranjo desse tipo. Observe que uma **ponte salina** isola os reagentes, mas mantém o contato elétrico entre as duas metades da célula. Quando um voltímetro de resistência interna elevada é conectado, como mostrado, ou quando os eletrodos não estão conectados externamente, diz-se que a célula está em **circuito aberto** e desenvolve todo o seu potencial. Quando o circuito está aberto, não há ocorrência de reação líquida na célula, embora ainda mostremos que esta tem **potencial** para realizar trabalho. O voltímetro mede a diferença de potencial, ou **voltagem**, entre os dois eletrodos a qualquer instante. Essa voltagem é uma medida da tendência da reação da célula de prosseguir em direção ao equilíbrio.

◄ As pontes salinas são amplamente utilizadas em eletroquímica para prevenir a mistura dos constituintes das duas soluções eletrolíticas que formam células eletroquímicas. Normalmente, as duas extremidades da ponte contêm discos de vidro sinterizado ou outros materiais porosos para prevenir a sifonação de líquido de um compartimento da célula para o outro.

Na Figura 18-2b, a célula está conectada de forma que os elétrons podem passar através de um circuito externo de baixa resistência. Agora, a energia potencial da célula é convertida em energia elétrica para acender uma lâmpada, acionar um motor ou realizar qualquer outro trabalho elétrico. Na célula mostrada na Figura 18-2b, o cobre metálico é oxidado no eletrodo do lado esquerdo, os íons prata são reduzidos no mesmo eletrodo e os elétrons fluem através do circuito externo para o eletrodo de prata. À medida que a reação prossegue, o potencial da célula que inicialmente era de 0,412 V, quando o circuito estava aberto, diminui continuamente e se aproxima de zero quando a reação global se aproxima do equilíbrio. Quando a célula está em equilíbrio, ambas as semi-reações ocorrem com a mesma velocidade e a voltagem da célula é zero. Uma célula com voltagem zero não realiza trabalho, como qualquer bateria descarregada em um *flash* ou em um microcomputador portátil pode comprovar.

◄ Quando as soluções de $CuSO_4$ e $AgNO_3$ têm concentração 0,200 mol L^{-1}, a célula desenvolve um potencial de 0,412 V, como pode ser visto na Figura 18-2a.

Quando se atinge a voltagem zero na célula, como mostrado na Figura 18-2b, as concentrações dos íons Cu(II) e Ag(I) terão valores que satisfazem a expressão da constante de equilíbrio presente na Equação 18-4. Nesse ponto, não ocorrerá mais fluxo líquido de elétrons. *É importante*

◄ A expressão da constante de equilíbrio para a reação mostrada na Equação 18-3 é

$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]} = 4.1 \times 10^{15} \qquad (18\text{-}4)$$

Essa expressão se aplica se a reação ocorre diretamente entre os reagentes ou em uma célula eletroquímica.

observar que a reação global e a posição de equilíbrio são totalmente independentes da forma na qual a reação se desenvolve, seja por uma reação direta que tem lugar em uma solução, seja por uma reação indireta conduzida em uma célula eletroquímica.

18B CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

► No equilíbrio, as duas semi-reações da célula continuam ocorrendo, porém suas velocidades são iguais.

Podemos estudar os equilíbrios de oxidação-redução convencionalmente medindo os potenciais de células eletroquímicas nas quais as duas semi-reações que compõem o equilíbrio sejam seus participantes. Por essa razão, precisamos considerar certas características das células eletroquímicas.

Uma célula eletroquímica consiste em dois condutores chamados **eletrodos**, cada um deles imerso em uma solução eletrolítica. Na maioria das células que serão de interesse para nós, as soluções nas quais os eletrodos estão imersos são diferentes e precisam ser mantidas separadas para evitar a reação direta entre os reagentes. O modo mais comum de evitar a mistura é pela inserção de uma ponte salina, como aquela mostrada na Figura 18-2, entre as soluções. Então a condução de eletricidade de uma solução eletrolítica para a outra ocorre pela migração de íons potássio presentes na ponte para uma direção e íons cloreto para a outra. Portanto, o contato direto entre o cobre metálico e os íons prata é evitado.

Em algumas células os eletrodos compartilham um mesmo eletrólito; essas células são denominadas **células sem junção líquida**. Para um exemplo desse tipo de célula, ver Figura 19-2 e Exemplo 19-7.

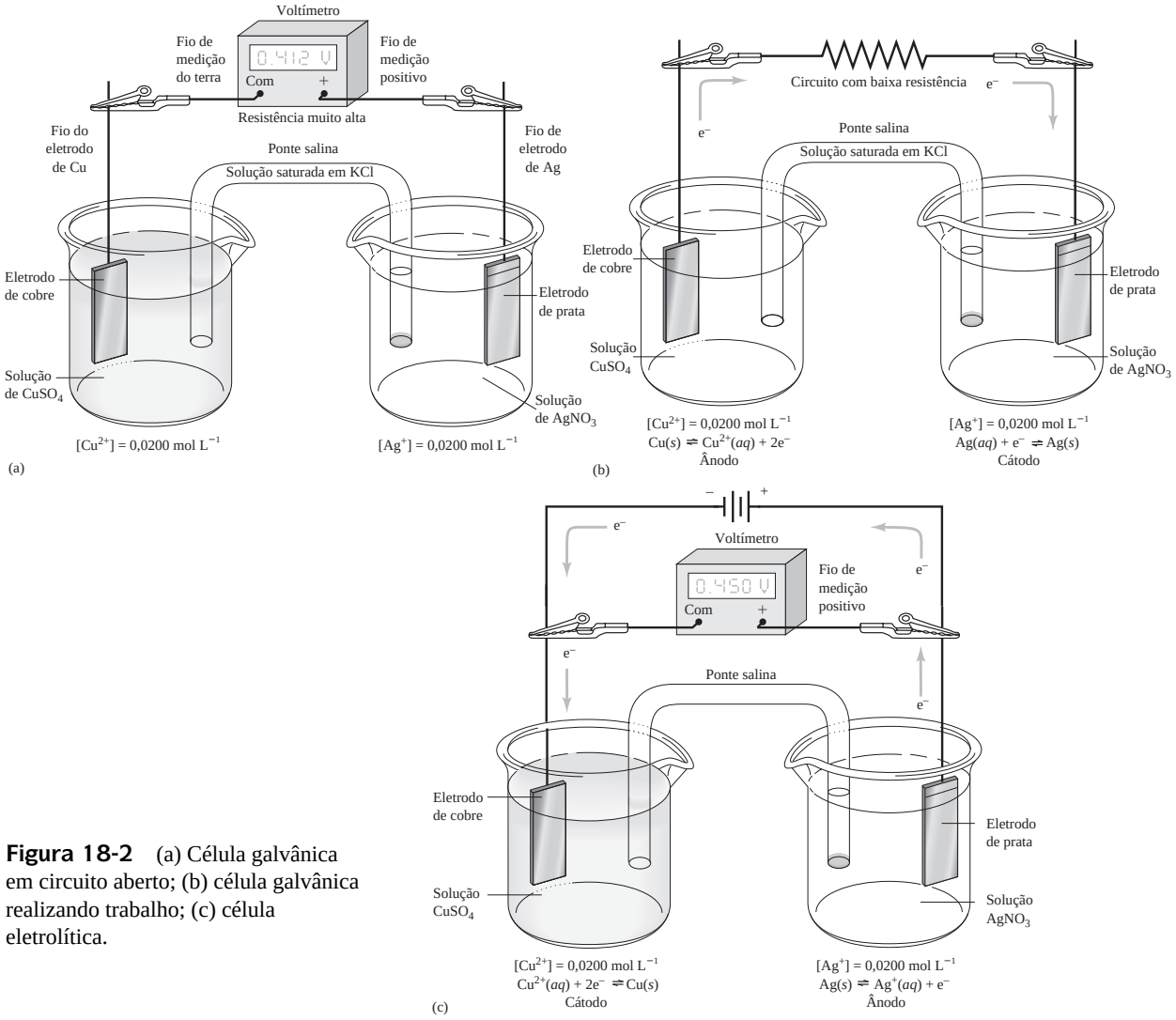


Figura 18-2 (a) Célula galvânica em circuito aberto; (b) célula galvânica realizando trabalho; (c) célula eletrolítica.

18B-1 Cátodos e Ânodos

Em uma célula eletroquímica, o **cátodo** é o eletrodo no qual ocorre a redução. O **ânodo** é o eletrodo no qual ocorre a oxidação.

Um **cátodo** é um eletrodo no qual ocorre a redução. Um **ânodo** é um eletrodo em que ocorre a oxidação.

Os exemplos de reações catódicas típicas incluem

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$$

Podemos forçar uma determinada reação a ocorrer por meio da aplicação de um potencial adequado a um eletrodo construído com um material inerte, por exemplo, a platina. Observe que a redução do NO_3^- mostrada na terceira reação revela que os ânions podem migrar para o cátodo e ser reduzidos.

◀ A reação $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ ocorre no cátodo quando uma solução aquosa não contém espécies facilmente reduzíveis.

Reações anódicas típicas abrangem

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

$$2\,Cl^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2e^-$$

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

A primeira reação requer um ânodo de cobre, mas as outras duas podem ser conduzidas na superfície de um eletrodo inerte de platina.

◀ A semi-reação envolvendo Fe^{2+}/Fe^{3+} pode parecer pouco usual dado que um cátion, ao contrário de um ânion, migra para o ânodo e libera um elétron. A oxidação de um cátion na superfície de um ânodo ou a redução de um ânion na superfície de um cátodo é um processo relativamente comum.

18B-2 Tipos de Células Eletroquímicas

As células eletroquímicas podem ser galvânicas ou eletrolíticas. Elas também podem ser classificadas como reversíveis ou irreversíveis.

As **células galvânicas** ou **voltaicas** armazenam energia elétrica. As **baterias** são geralmente feitas de várias dessas células conectadas em série para produzir voltagens mais elevadas que aquelas produzidas por uma única célula. Nessas células, as reações que ocorrem nos eletrodos tendem a prosseguir espontaneamente e produzem um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo através de um condutor externo. A célula mostrada na Figura 18-2a é uma célula galvânica que desenvolve um potencial de 0,412 V quando não há demanda de corrente. O eletrodo de prata é positivo em relação ao eletrodo de cobre, nessa célula. O eletrodo de cobre, que é negativo em relação ao eletrodo de prata, é uma fonte potencial de elétrons para o circuito externo quando a célula está descarregada. A célula apresentada na Figura 18-2b é a mesma célula galvânica, mas agora sob descarga, de maneira que os elétrons se movem através do circuito externo do eletrodo de cobre para o eletrodo de prata. Enquanto está sendo descarregada, o eletrodo de prata é o *cátodo*, uma vez que aqui acontece a redução de Ag^+. O eletrodo de cobre é o *ânodo*, dado que a oxidação do Cu(*s*) ocorre nesse eletrodo. As células galvânicas operam espontaneamente e a reação líquida que ocorre durante a descarga é chamada **reação espontânea da célula**. Para a célula exposta na Figura 18-2b, a sua reação espontânea é dada pela Equação 18-3 – isto é, $2Ag^+ + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+}$.

◀ A reação $2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ ocorre em um ânodo quando uma solução aquosa não contém outra espécie facilmente oxidável.

Uma **célula eletrolítica**, em contraste com uma célula voltaica, requer uma fonte externa de energia elétrica para sua operação. Nesse caso, a célula considerada pode ser operada eletroliticamente conectando-se o pólo positivo de uma fonte externa de voltagem, que tenha um potencial superior a 0,412 V, ao eletrodo de prata e o pólo negativo da fonte ao eletrodo de cobre, como mostrado na Figura 18-2c. Uma vez que o pólo negativo da fonte

◀ Para ambas as células, galvânicas e eletrolíticas, lembre-se de que (1) a redução sempre ocorre no cátodo e (2) a oxidação sempre acontece no ânodo. Entretanto, o cátodo de célula galvânica se torna o ânodo quando a célula é operada eletroliticamente.

externa de voltagem é rico em elétrons, estes vão fluir desse pólo para o eletrodo de cobre, no qual a redução de Cu^{2+} para Cu(*s*) ocorre. A corrente é sustentada pela oxidação de Ag(*s*) para Ag^+ que ocorre no eletrodo localizado do lado direito, produzindo elétrons que fluem para o pólo positivo da fonte de voltagem. Note que, na célula eletrolítica, a direção da corrente é inversa àquela da célula galvânica mostrada na Figura 18-2b e que as reações nos eletrodos também são invertidas. O eletrodo de prata é forçado a se tornar o *ânodo*, ao passo que o eletrodo de cobre é forçado a se tornar o *cátodo*. A reação líquida que ocorre quando uma voltagem maior que aquela da célula galvânica é aplicada é oposta à reação espontânea da célula galvânica. Isto é,

$$2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^+ + Cu(s)$$

A célula da Figura 18-2 é um exemplo de uma célula reversível, na qual a direção da reação eletroquímica é invertida quando se altera a direção do fluxo de elétrons. Em uma célula irreversível, a mudança da direção da corrente provoca a ocorrência de uma semi-reação totalmente diferente em um ou ambos os eletrodos. A bateria de chumbo ácido presente nos automóveis é um exemplo comum de uma série de células reversíveis. Quando uma bateria está sendo carregada pelo gerador ou por um carregador externo, sua célula é eletrolítica. Quando ela é empregada para fazer funcionar os faróis, o rádio ou a ignição, sua célula é galvânica.

Em uma **célula reversível**, a inversão da corrente reverte a reação da célula. Em uma **célula irreversível**, a inversão da corrente provoca a ocorrência de uma semi-reação diferente em um ou ambos os eletrodos.

DESTAQUE 18-2

A Célula Gravitacional de Daniel

► Uma célula de Daniel moderna é ilustrada no encarte colorido.

A célula gravitacional de Daniel foi uma das primeiras células galvânicas a encontrar ampla aplicação prática. Foi utilizada na metade do século XIX para fornecer energia para os sistemas de comunicação telegráficos. Como mostrado na Figura 18D-1, o cátodo era uma peça de cobre mergulhada em uma solução saturada em sulfato de cobre. Uma solução muito menos densa de sulfato de zinco diluído era colocada no topo da solução de sulfato de cobre e um eletrodo massivo de zinco ficava posicionado nessa solução. A reação do eletrodo era

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

Essa célula desenvolve uma voltagem inicial de 1,18 V, que gradualmente diminui à medida que a célula se descarrega.

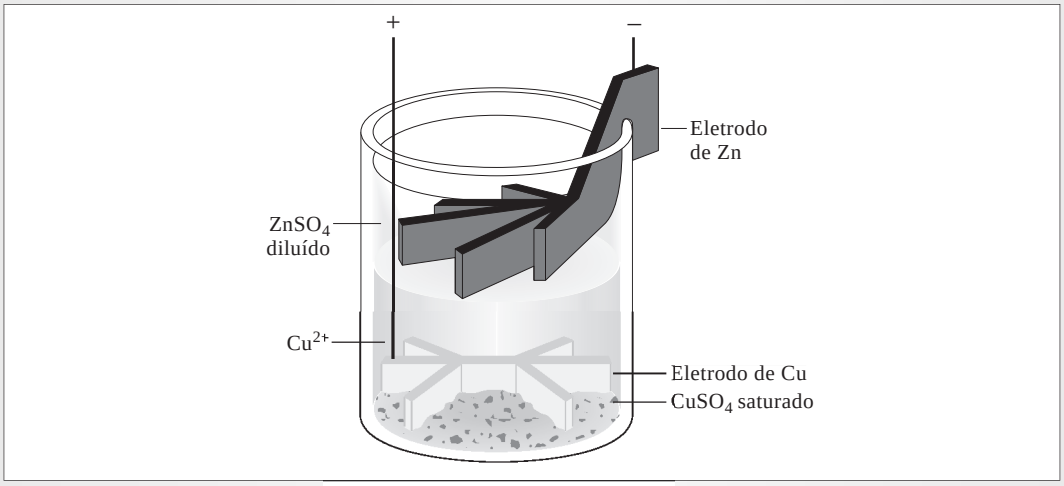


Figura 18D-1 Uma célula gravitacional de Daniel.

18B-3 Representação Esquemática das Células

Freqüentemente os químicos utilizam uma notação simplificada para descrever as células eletroquímicas. A célula exposta na Figura 18-2a, por exemplo, é descrita por

$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{Cu^{2+}}(0{,}0200\ \mathrm{mol\ L^{-1}})\,\|\,\mathrm{Ag^{+}}(0{,}0200\ \mathrm{mol\ L^{-1}})\,|\,\mathrm{Ag} \qquad (18\text{-}5)$$

Por convenção, uma linha vertical simples indica um limite entre fases, ou interface, na qual o potencial se desenvolve. Por exemplo, a primeira linha vertical mostrada no esquema indica que o potencial se desenvolve no limite de fase entre o eletrodo de cobre e a solução de sulfato de cobre. A linha vertical dupla representa dois limites, um em cada extremidade da ponte salina. Um **potencial de junção líquida** se desenvolve em cada uma dessas interfaces. O potencial de junção resulta de diferenças nas velocidades nas quais os íons presentes nos compartimentos das células e na ponte salina migram através das interfaces. Um potencial de junção líquida pode alcançar valores tão elevados quanto alguns centésimos de volt, mas eles podem ser pequenos e desprezíveis se o eletrólito da ponte salina tiver um ânion e um cátion que migrem aproximadamente na mesma velocidade. Uma solução saturada em cloreto de potássio, KCl, é o eletrólito mais amplamente utilizado, podendo reduzir o potencial de junção a alguns milivolts ou menos. Para nossos propósitos, vamos negligenciar a contribuição dos potenciais de junção líquida para o potencial total da célula. Também existem vários exemplos de células que não têm junção líquida e, portanto, não requerem uma ponte salina.

Uma forma alternativa de representar a célula mostrada na Figura 18-1a é

$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{CuSO_4}(0{,}0200\ \mathrm{mol\ L^{-1}})\,\|\,\mathrm{AgNO_3}(0{,}0200\ \mathrm{mol\ L^{-1}})\,|\,\mathrm{Ag}$$

Aqui, os compostos empregados para preparar a célula são indicados, ao invés dos participantes ativos das semi-reações da célula.

18B-4 Correntes em Células Eletroquímicas

A Figura 18-2 mostra o movimento de vários transportadores de cargas presentes em uma célula galvânica durante sua descarga. Os eletrodos estão conectados por meio de um fio de forma que a reação espontânea da célula ocorra. A carga é transportada através de uma célula eletroquímica como esta pelos seguintes mecanismos:

1. Elétrons transportam a carga tanto nos eletrodos quanto nos condutores externos. Observe que, por convenção, a corrente, que normalmente é indicada pelo símbolo *I*, tem um fluxo oposto ao da direção dos elétrons.

2. Os ânions e os cátions são os transportadores de cargas na célula. No eletrodo da esquerda, o cobre é oxidado a íons cobre, liberando dois elétrons para o eletrodo. Como mostrado na Figura 18-2, os íons cobre formados movem-se para longe do eletrodo de cobre, para o corpo da solução, enquanto os ânions como os íons sulfato e hidrogenossulfato migram em direção ao ânodo de cobre. Na ponte salina, os íons cloreto migram para o compartimento do cobre e os íons potássio se movem na direção oposta. No compartimento da direita, os íons prata se movem em direção ao eletrodo de prata, no qual são reduzidos a prata metálica e os íons nitrato se movem para longe do eletrodo, na direção do corpo da solução.

◀ Em uma célula, a eletricidade é transportada pelo movimento dos íons. Ambos, cátions e ânions, contribuem.

3. A condução iônica da solução é acoplada à condução eletrônica nos eletrodos pela reação de redução no cátodo e pela reação de oxidação no ânodo.

O limite de fase entre um eletrodo e sua solução é chamado **interface**.

18C POTENCIAIS DE ELETRODO

A diferença de potencial que se desenvolve entre os eletrodos da célula da Figura 18-4a é uma medida da tendência da reação

$$2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu(s)$$

em prosseguir a partir de um estado de não-equilíbrio para a condição de equilíbrio. O potencial da célula E_{cel} está relacionado à energia livre da reação ΔG por

$$\Delta G = -nFE_{cel} \tag{18-6}$$

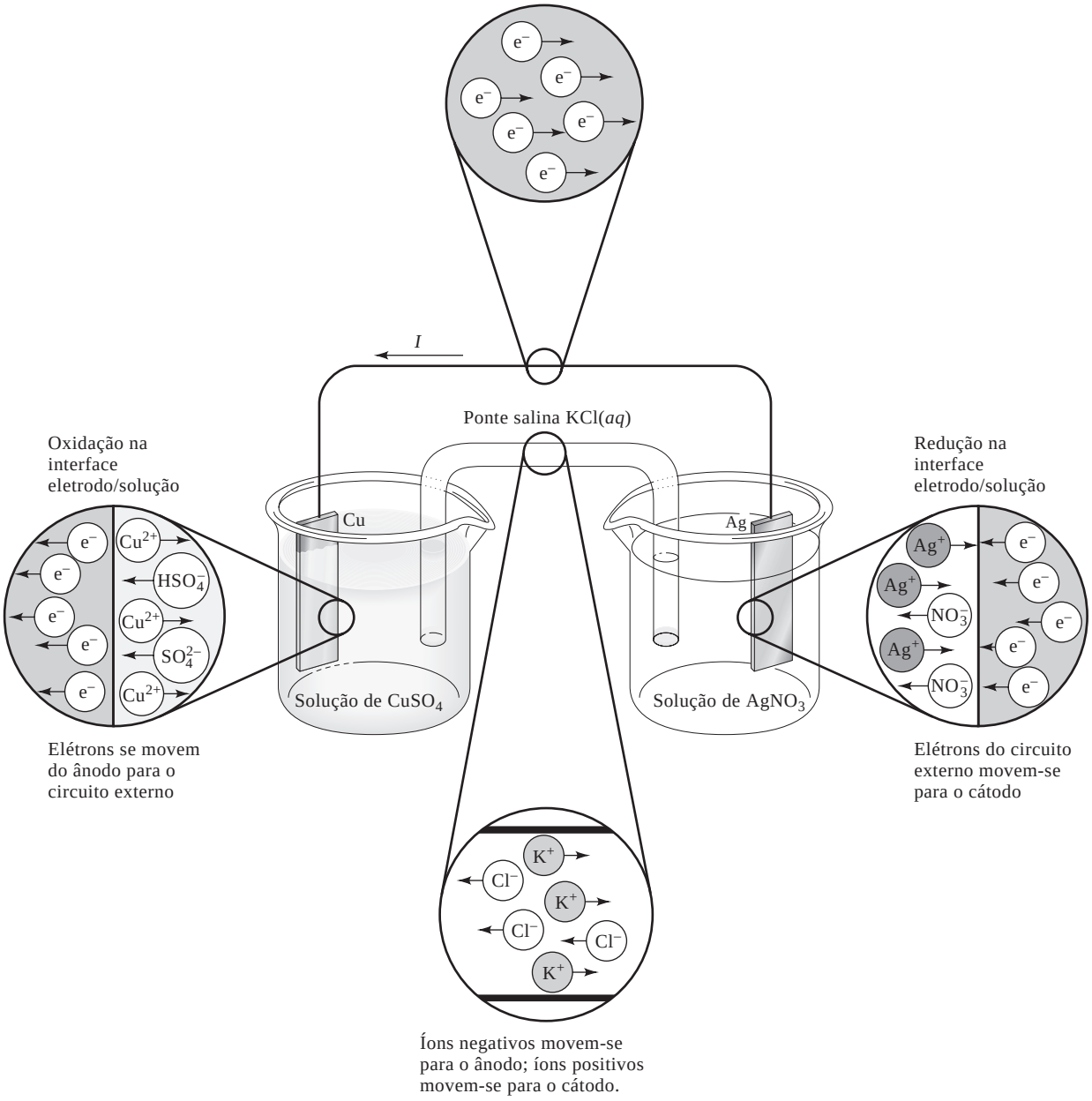


Figura 18-3 Movimento de carga em uma célula galvânica.

Se os reagentes e produtos estão em seus **estados padrão**, o potencial da célula resultante é chamado **potencial padrão da célula**. Essa última grandeza está relacionada à variação da energia livre padrão para a reação e, portanto, com a constante de equilíbrio por

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{cel} = -RT \ln K_{eq} \tag{18-7}$$

em que R é a constante dos gases e T, a temperatura absoluta.

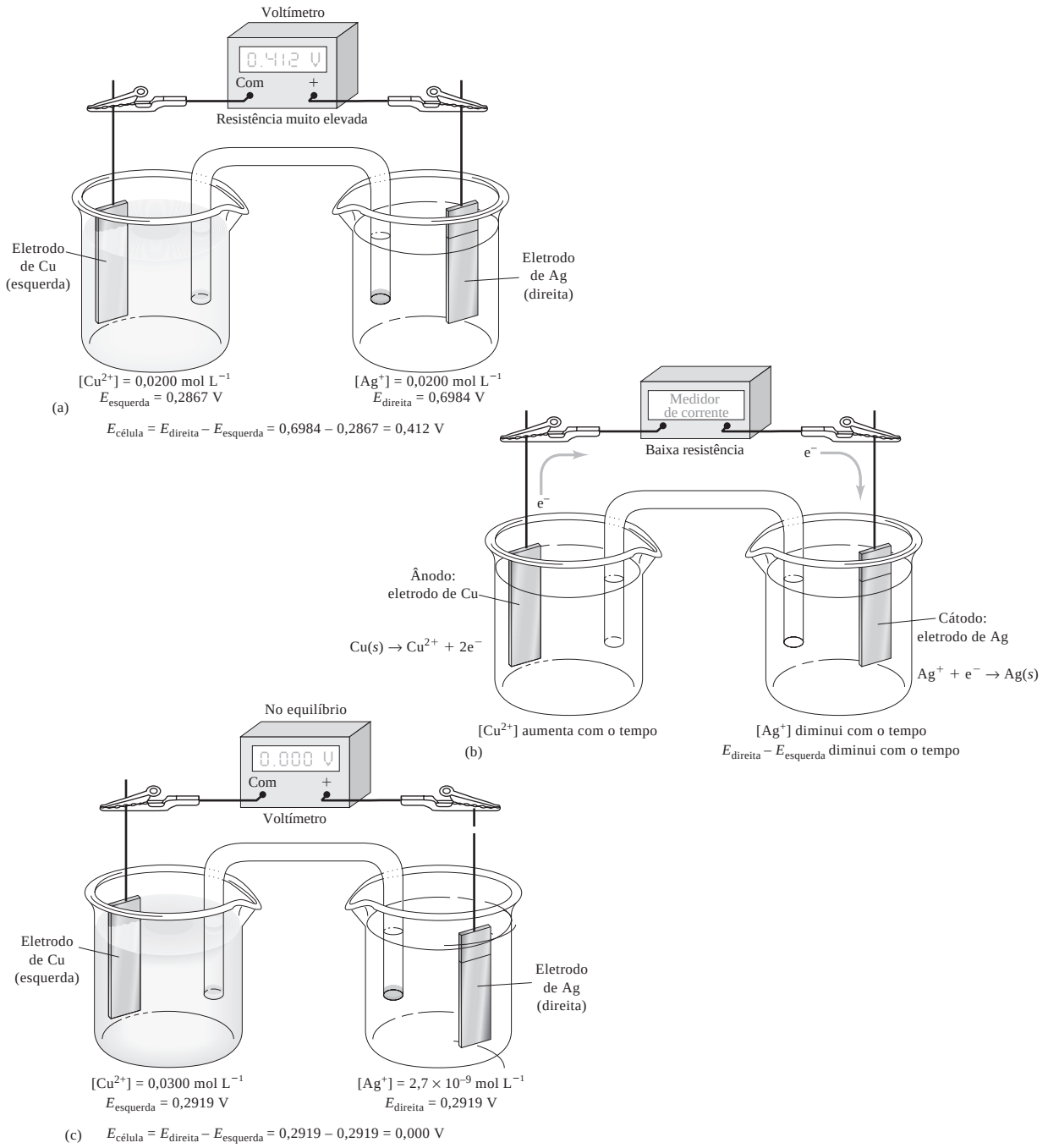


Figura 18-4 Variação no potencial da célula após a passagem de corrente até o alcance do equilíbrio. Em (a) o voltímetro de alta resistência inibe qualquer fluxo significativo de elétrons e o potencial da célula de circuito totalmente aberto é medido. Para as concentrações apresentadas, o potencial é +0,412 V. Em (b) o voltímetro é substituído por um medidor de corrente de baixa resistência e a célula descarrega com o tempo até que finalmente o equilíbrio é atingido. Em (c), após o equilíbrio ser atingido, o potencial é novamente medido com um voltímetro e é igual a 0,000 V. Agora as concentrações na célula são aquelas de equilíbrio, como mostrado.

O **estado padrão** de uma substância é uma condição de referência que nos permite obter os valores relativos de grandezas termodinâmicas, como energia livre, atividade, entalpia e entropia. A todas as substâncias é atribuída a atividade unitária em seu estado padrão. Para os gases, o estado padrão tem as propriedades de um gás ideal, mas sob uma atmosfera de pressão. Diz-se, portanto, que se trata de um estado *hipotético*. Para os líquidos puros e solventes, os estados padrão são os *verdadeiros* e correspondem às substâncias puras sob temperatura e pressão definidas. Para os solutos presentes em soluções diluídas, o estado padrão é um estado hipotético que tem as propriedades de uma solução infinitamente diluída, mas com concentração unitária (molaridade, molalidade ou fração molar). O estado padrão de um sólido é um estado verdadeiro e representa o sólido puro em sua forma cristalina mais estável.

18C-1 Convenção de Sinais para Potenciais de Célula

Quando consideramos uma reação química normal, falamos de reações que ocorrem a partir dos reagentes, à esquerda da seta, no sentido dos produtos, do lado direito. Pela convenção de sinais da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), quando consideramos uma célula eletroquímica e seu potencial resultante, também consideramos que a reação ocorre em uma certa direção. A convenção para as células é chamada ***plus right rule*** **(regra do positivo à direita)**; isso implica que sempre medimos o potencial da célula conectando o pólo positivo do voltímetro ao eletrodo da direita no esquema da célula (eletrodo de Ag na Figura 18-4) e o pólo negativo, ou terra, do voltímetro ao eletrodo localizado do lado esquerdo da representação da célula (eletrodo de Cu na Figura 18-4). Se sempre seguirmos essa convenção, o valor do $E_{\text{célula}}$ será uma medida da tendência de a reação da célula ocorrer espontaneamente na direção escrita da esquerda para a direita.

$$\text{Cu}\,|\,\text{Cu}^{2+}(0{,}0200\ \text{mol L}^{-1})\,\|\,\text{Ag}^{+}(0{,}0200\ \text{mol L}^{-1})\,|\,\text{Ag}$$

Isto é, a direção do processo global tem Cu metálico, sendo oxidado a Cu^{2+} no compartimento da esquerda, e Ag^+ sendo reduzido a Ag metálico no compartimento do lado direito. Em outras palavras, a reação que está sendo considerada é $Cu(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s)$.

► Os pólos de um voltímetro têm um código de cores. O pólo positivo é vermelho e o pólo negativo, ou terra, preto.

Implicações da Convenção da IUPAC

Existem várias implicações da convenção de sinais que não são óbvias. Primeiro, se o valor medido de $E_{\text{célula}}$ for positivo, o eletrodo do lado direito será positivo em relação ao eletrodo da esquerda e a variação da energia livre da reação na direção que está sendo considerada deve ocorrer espontaneamente se a célula estiver em curto-circuito ou conectada a algum dispositivo capaz de realizar trabalho (por exemplo, acender uma lâmpada, ligar um rádio, dar partida a um carro). Por outro lado, se o $E_{\text{célula}}$ for negativo, o eletrodo da direita será negativo em relação ao eletrodo da esquerda, a variação da energia livre é positiva e a reação na direção que está sendo considerada (oxidação à esquerda, redução à direita) *não* é a reação espontânea da célula. Para a nossa célula da Figura 18-4, $E_{\text{célula}} = +0{,}412$ V, e a oxidação de Cu e redução de Ag ocorrem espontaneamente quando a célula está conectada a um dispositivo.

A convenção da IUPAC está consistente com os sinais que os eletrodos realmente desenvolvem em uma célula galvânica. Isto é, na célula Cu/Ag mostrada na Figura 18-4, o eletrodo de Cu torna-se rico em elétrons (negativo) em virtude da tendência do Cu de ser oxidado a Cu^{2+}, enquanto o eletrodo de Ag torna-se deficiente em elétrons (positivo) por causa da tendência do Ag^+ de ser reduzido a Ag. À medida que a célula galvânica descarrega espontaneamente, o eletrodo de prata é o cátodo, ao passo que o eletrodo de cobre é o ânodo.

Note que para a mesma célula escrita na direção oposta

$$\text{Ag}\,|\,\text{AgNO}_3\ (0{,}0200\ \text{mol L}^{-1})\,\|\,\text{CuSO}_4\ (0{,}0200\ \text{mol L}^{-1})\,|\,\text{Cu}$$

o potencial medido da célula seria $E_{\text{célula}} = -0{,}412$ V e a reação considerada é $2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^+ + Cu(s)$. Essa reação *não* é a reação espontânea da célula dado que $E_{\text{célula}}$ é negativo e ΔG, portanto, positivo. Para a célula não importa qual eletrodo está escrito na representação esquemática do lado direito e qual está escrito do lado esquerdo. A reação espontânea da célula sempre é $Cu(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s)$. Por

convenção, apenas medimos a célula de uma maneira padrão e consideramos a reação da célula em uma direção padrão. Finalmente, precisamos enfatizar que a despeito da forma pela qual escrevemos a representação esquemática ou de como montamos a célula no laboratório, se conectarmos um fio ou um circuito com baixa resistência à célula, *a reação espontânea da célula ocorrerá*. A única maneira de se realizar a reação inversa é conectando-se uma fonte externa de voltagem e forçando-se a ocorrência da reação eletrolítica $2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu(s)$.

Potenciais de Meia-célula

O potencial de uma célula como aquela mostrada na Figura 18-4a é a diferença entre dois potenciais de meia-célula ou de um eletrodo, um associado com a semi-reação do eletrodo da direita (E_{direita}), o outro associado com a semi-reação do eletrodo da esquerda (E_{esquerda}). De acordo com a convenção de sinais da IUPAC, enquanto o potencial de junção líquida for desprezível ou não haja junção líquida, podemos escrever o potencial da célula $E_{\text{célula}}$ como

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} \tag{18-8}$$

Embora não possamos determinar os potenciais absolutos para eletrodos como estes (ver Figura 18-3), podemos determinar facilmente os potenciais relativos de eletrodo. Por exemplo, se substituirmos o eletrodo de cobre na célula da Figura 18-2 por um eletrodo de cádmio imerso em uma solução de sulfato de cádmio, o voltímetro lerá cerca de 0,7 V a mais que a célula original. Dado que o eletrodo da direita permanece inalterado, concluímos que o potencial de meia-célula para o cádmio é cerca de 0,7 V menor que o do cobre (isto é, o cádmio é um redutor mais forte que o cobre). A substituição por outros eletrodos, mantendo um dos eletrodos inalterados, permite-nos construir uma tabela de potenciais de eletrodo relativos, como discutido na Seção 18-C3.

Descarga de uma Célula Galvânica

A célula galvânica da Figura 18-4a não está em um estado de equilíbrio porque a elevada resistência do voltímetro previne que a célula se descarregue de forma significativa. Assim, quando medimos o potencial da célula, não há ocorrência de reação, e o que medimos é a tendência de a reação ocorrer se permitirmos que isso aconteça. Para a célula de Cu/Ag, com as reações mostradas, o potencial medido sob condições de circuito aberto é +0,412 V, como observado anteriormente. Se agora permitirmos que a célula descarregue, substituindo o voltímetro por um medidor de corrente de baixa resistência, como ilustrado na Figura 18-4b, a reação espontânea da célula ocorrerá. A corrente, inicialmente elevada, diminui exponencialmente com o tempo (Figura 18-5). Como exposto na Figura 18-4c, quando o equilíbrio é alcançado, não há corrente líquida na célula e o seu potencial é 0,000 V. A concentração de íons cobre no equilíbrio então é 0,0300 mol L^{-1}, enquanto a concentração de íons prata diminui para $2{,}7 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}.

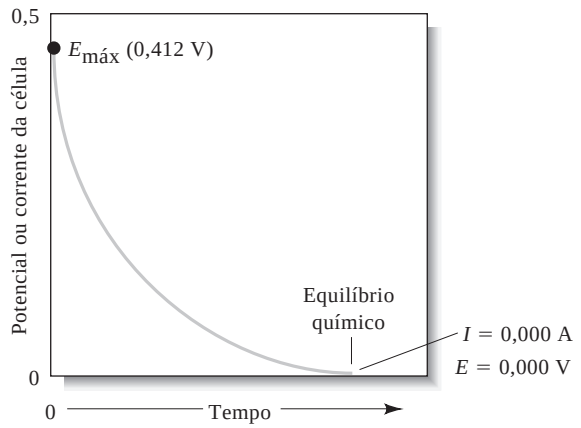


Figura 18-5 Potencial da célula na célula galvânica da Figura 18-4b em função do tempo. A corrente da célula, que está diretamente relacionada ao potencial da célula, também diminui com o tempo com o mesmo comportamento.

DESTAQUE 18-3

Por Que Não Podemos Medir os Potenciais Absolutos de Eletrodo

Embora não seja difícil medir os potenciais *relativos* de meias-células, é impossível determinar os potenciais absolutos de meias-células porque todos os dispositivos de medida de voltagem medem apenas as *diferenças* de potencial. Para medir o potencial de um eletrodo, um dos contatos de um voltímetro é conectado ao eletrodo em questão. Então o outro contato do medidor precisa se conectar com a solução do compartimento do eletrodo por meio de outro condutor. Esse segundo contato, entretanto, envolve inevitavelmente uma interface sólido-solução que age como uma segunda meia-célula quando o potencial é medido. Dessa forma, um potencial absoluto de meia-célula não é obtido. O que obteríamos seria a diferença entre o potencial da célula de interesse e um potencial de célula constituída pelo segundo contato e a solução.

Nossa inabilidade em medir os potenciais absolutos de meias-células não representa qualquer obstáculo efetivo porque os potenciais relativos das meias-células são efetivamente úteis, desde que todos sejam medidos contra a mesma meia-célula de referência. Os potenciais relativos podem ser combinados para gerar os potenciais de célula. Também podemos empregá-los para calcular as constantes de equilíbrio e para gerar curvas de titulação.

18C-2 O Eletrodo Padrão de Hidrogênio como Referência

O eletrodo padrão de hidrogênio é chamado, algumas vezes, de **eletrodo normal de hidrogênio (ENH)**.

Para que os dados de potencial relativo de eletrodo sejam amplamente aplicáveis e úteis, precisamos ter uma meia-célula de referência contra a qual todas as outras possam ser comparadas. Esse eletrodo precisa ser de fácil construção, reversível e ter um comportamento altamente reprodutível. O **eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)** encontra essas especificações e tem sido empregado em todo o mundo por muitos anos como o eletrodo de referência universal. É um **eletrodo gasoso** típico.

► EPH é a abreviatura para eletrodo padrão de hidrogênio.

A Figura 18-6 mostra como um eletrodo de hidrogênio é construído. O metal condutor é um pedaço de platina que tenha sido recoberto, ou **platinizado**, com platina finamente dividida (negro de platina) para aumentar sua área superficial específica. Esse eletrodo é imerso em uma solução aquosa ácida contendo íons hidrogênio com atividade constante e conhecida. A solução é mantida saturada em hidrogênio borbulhando-se o gás sobre a superfície do eletrodo a uma pressão constante. A platina não toma parte da reação eletroquímica e serve apenas como local onde os elétrons são transferidos. A semi-reação responsável pelo potencial que se desenvolve nesse eletrodo é

► Negro de platina é uma camada de platina finamente dividida que é formada na superfície de um eletrodo de platina liso pela deposição eletrolítica do metal a partir de uma solução de ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6. O negro de platina gera uma grande área superficial específica de platina na qual a reação H^+/H_2 pode ocorrer. O negro de platina catalisa a reação mostrada na Equação 18-9. Lembre-se de que os catalisadores não alteram a posição do equilíbrio, mas simplesmente reduzem o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio.

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad (18\text{-}9)$$

► A reação apresentada na Equação 18-9 envolve dois equilíbrios:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(aq)$$
$$H_2(aq) \rightleftharpoons H_2(g)$$

O fluxo contínuo de gás a uma pressão constante fornece uma concentração constante de hidrogênio para a solução.

O eletrodo de hidrogênio exibido na Figura 18-6 pode ser representado esquematicamente como

$$\text{Pt, } H_2(p = 1{,}00 \text{ atm}) \,|\, ([H^+] = x \text{ mol } L^{-1}) \,\|$$

Aqui, o hidrogênio é especificado como tendo uma pressão parcial de uma atmosfera e a concentração de íons hidrogênio em solução é x mol L^{-1}. O eletrodo de hidrogênio é reversível.

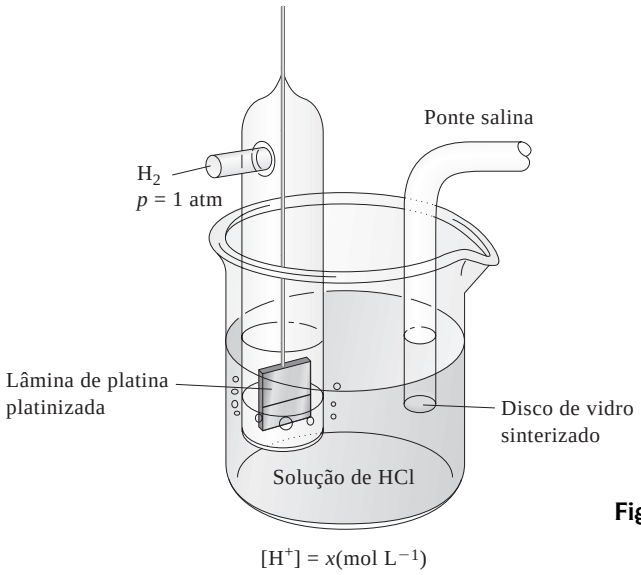


Figura 18-6 O eletrodo gasoso de hidrogênio.

O potencial de um eletrodo de hidrogênio depende da temperatura e das atividades do íon hidrogênio e do hidrogênio molecular na solução. O último, na verdade, é proporcional à pressão do gás que é usado para manter a solução saturada em hidrogênio. Para o EPH, a atividade dos íons hidrogênio é especificada como igual à unidade e a pressão parcial do gás é estabelecida como uma atmosfera. *Por convenção, o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio é definido como tendo um valor de 0,000 V sob todas as temperaturas.* Como conseqüência dessa definição, qualquer potencial desenvolvido em uma célula galvânica consistindo em um eletrodo padrão de hidrogênio e algum outro eletrodo é atribuído inteiramente ao outro eletrodo.

◀ A $p_{H_2} = 1{,}00$ e $a_{H^+} = 1{,}00$, o potencial do eletrodo de hidrogênio é definido como tendo um valor de exatamente 0,000 V a todas as temperaturas.

Vários outros eletrodos de referência, que são mais convenientes para as medidas de rotina, têm sido desenvolvidos. Alguns desses são descritos na Seção 21B.

18C-3 Potencial de Eletrodo e Potencial Padrão de Eletrodo

Um **potencial de eletrodo** é definido como o potencial de uma célula na qual o eletrodo em questão é aquele do lado direito e o eletrodo padrão de hidrogênio é o da esquerda. Assim, se quisermos obter o potencial de um eletrodo de prata em contato com uma solução de Ag^+, construímos uma célula como a mostrada na Figura 18-7. Nessa célula, a meia-célula da direita consiste em uma lâmina de prata pura em contato com uma solução contendo íons prata; o eletrodo do lado esquerdo é o eletrodo padrão de hidrogênio. O potencial da célula é definido como na Equação 18-8. Como o eletrodo do lado esquerdo é o eletrodo padrão de hidrogênio, que tem um potencial definido como 0,000 V, podemos escrever

◀ Um potencial de eletrodo é aquele de uma célula que tenha um eletrodo padrão de hidrogênio como o eletrodo da esquerda (referência).

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{EPH}} = E_{\text{Ag}} - 0{,}000 = E_{\text{Ag}}$$

em que E_{Ag} é o potencial do eletrodo de prata. A despeito de seu nome, um potencial de eletrodo é de fato o potencial de uma célula eletroquímica envolvendo um eletrodo de referência cuidadosamente definido. Freqüentemente, o potencial de um eletrodo, como, por exemplo, o eletrodo apresentado na Figura 18-7, é referido como E_{Ag} *versus* EPH para enfatizar que é o potencial de uma célula completa medida contra o eletrodo padrão de hidrogênio como referência.

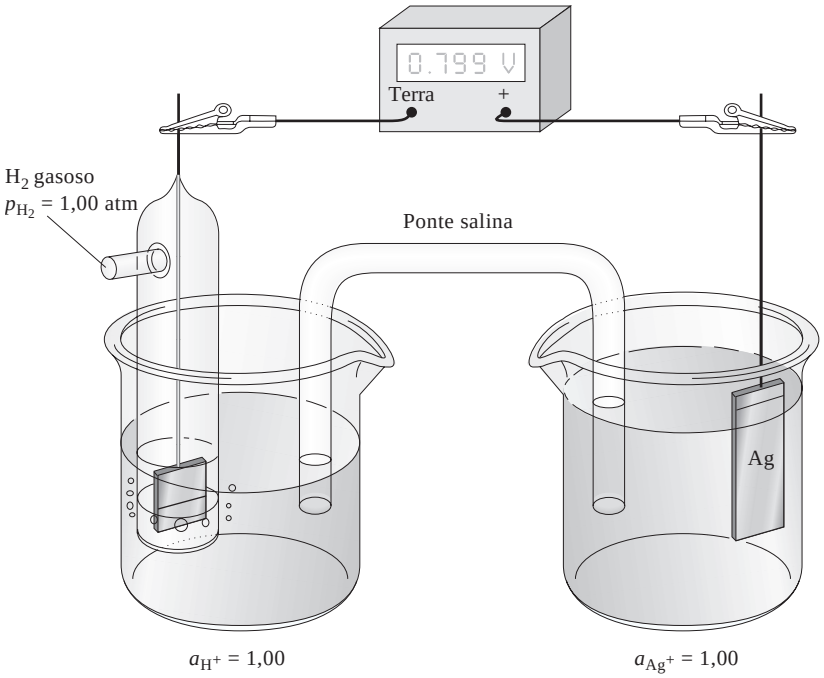


Figura 18-7 Medida do potencial de eletrodo para um eletrodo de Ag. Se a atividade dos íons prata localizados no compartimento do lado direito é 1,00, o potencial da célula é o potencial padrão do eletrodo da semi-reação Ag^+/Ag.

O **potencial padrão de eletrodo, E^0**, de uma semi-reação é definido como seu potencial de eletrodo quando as atividades dos reagentes e produtos são todas iguais a unidade. Para a célula da Figura 18-7, o valor de E^0 para a semi-reação

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

pode ser obtido medindo-se $E_{célula}$ com a atividade de Ag^+ igual a 1,00. Nesse caso, a célula mostrada na Figura 18-7 pode ser representada esquematicamente como

$$Pt, H_2(p = 1{,}00\ atm) \,|\, H^+(a_{H^+} = 1{,}00) \,\|\, Ag^+(a_{Ag^+} = 1{,}00) \,|\, Ag$$

ou alternativamente como

$$EPH \,\|\, Ag^+(a_{Ag^+} = 1{,}00) \,|\, Ag$$

Essa célula galvânica desenvolve um potencial de +0,799 V com o eletrodo de prata à direita; isto é, a reação espontânea da célula é a oxidação no compartimento do lado esquerdo e redução no compartimento da direita:

$$2Ag^+ + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+$$

Como o eletrodo de prata está à direita, o potencial medido é, por definição, o potencial padrão de eletrodo para a semi-reação da prata, ou do **par da prata**. Observe que o eletrodo de prata é positivo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Portanto, ao potencial padrão de eletrodo é dado um sinal positivo, então escrevemos

> Algumas vezes uma meia-célula é chamada **par**.

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0{,}799\ V$$

A Figura 18-8 ilustra uma célula empregada para medir o potencial padrão de eletrodo para a semi-reação

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$$

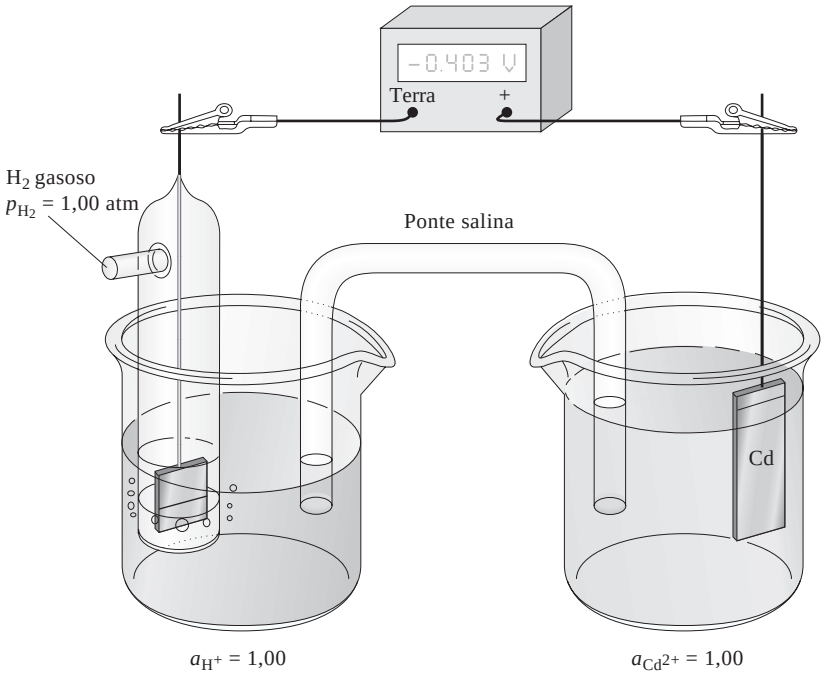


Figura 18-8 Medida do potencial padrão de eletrodo para $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$.

Em contraste com o eletrodo de prata, o eletrodo de cádmio é negativo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Conseqüentemente, ao potencial padrão de eletrodo do par Cd/Cd^{2+} é *por convenção* atribuído um sinal negativo e $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403$ V. Como o potencial da célula é negativo, a reação espontânea da célula não é aquela da reação escrita (isto é, a oxidação à esquerda e a redução à direita). Ao contrário, a reação espontânea é a da direção oposta.

$$Cd(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + H_2(g)$$

Um eletrodo de zinco imerso em uma solução que tem a atividade dos íons zinco igual a unidade desenvolve um potencial de $-0{,}763$ V quando é o eletrodo da direita, formando par com o eletrodo padrão de hidrogênio, à esquerda. Portanto, podemos escrever $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$ V.

Os potenciais padrão de eletrodo para as quatro meias-células descritas anteriormente podem ser organizados na seguinte ordem:

Semi-reação	Potencial Padrão de Eletrodo, V
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0,799
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	− 0,403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	− 0,763

As grandezas dos potenciais desses eletrodos indicam a força relativa das quatro espécies iônicas como receptores de elétrons (agentes oxidantes); isto é, na ordem decrescente, $Ag^+ > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

18C-4 Implicações Adicionais da Convenção de Sinais da IUPAC

A convenção de sinais descrita na seção anterior foi adotada no encontro da IUPAC realizado em Estocolmo em 1953 e agora é aceita internacionalmente. Antes desse acordo, os químicos nem sempre empregavam a mesma convenção e isso foi causa de controvérsia e confusão no desenvolvimento e na utilização rotineira da eletroquímica.

Qualquer convenção de sinais precisa ser baseada na expressão dos processos de meias-células de uma única maneira – isto é, como oxidação ou como redução. De acordo com a convenção da IUPAC, o termo

▶ Um potencial de eletrodo é, por definição, um potencial de redução. Um potencial de oxidação é o mesmo para a semi-reação escrita na direção oposta. O sinal de um potencial de oxidação é, portanto, oposto àquele de um potencial de redução, mas a sua grandeza é a mesma.

▶ A convenção de sinais da IUPAC baseia-se no sinal verdadeiro da meia-célula de interesse quando é parte de uma célula contendo o eletrodo padrão de hidrogênio como a outra meia-célula.

"potencial de eletrodo" (ou mais exatamente "potencial relativo de eletrodo") *está reservado exclusivamente para descrever semi-reações escritas como reduções*. Não há objeção ao uso do termo "potencial de oxidação" para indicar um processo escrito no sentido oposto, mas não é apropriado se referir a esse potencial como um potencial de eletrodo.

O sinal de um potencial de eletrodo é determinado pelo sinal da meia-célula em questão quando associada ao eletrodo padrão de hidrogênio. Quando a meia-célula de interesse exibe um potencial positivo *versus* o EPH (ver Figura 18-7), ela se comporta espontaneamente como o cátodo enquanto a célula está descarregando. Quando a meia-célula de interesse é negativa *versus* o EPH (ver Figura 18-8), ela se comporta espontaneamente como o ânodo à medida que a célula está descarregando.

18C-5 Efeito da Concentração Sobre os Potenciais de Eletrodo: a Equação de Nernst

Um potencial de eletrodo é uma medida da extensão na qual as concentrações das espécies presentes em uma meia-célula diferem de seus valores no equilíbrio. Dessa forma, por exemplo, existe maior tendência para o processo

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

ocorrer em uma solução concentrada de prata(I) do que em uma solução diluída desse íon. Segue daí que a grandeza do potencial do eletrodo para esse processo também precisa tornar-se superior (mais positivo) à medida que a concentração de íons prata de uma solução aumenta. Agora examinaremos a relação quantitativa entre a concentração e o potencial de eletrodo.

Considere a semi-reação reversível

$$aA + bB + \cdots + ne^- \rightleftharpoons cC + dD + \cdots \tag{18-10}$$

em que as letras maiúsculas representam as fórmulas das espécies participantes (átomos, moléculas ou íons), e^- representa os elétrons e as letras minúsculas em itálico indicam o número de mols de cada espécie que aparece na semi-reação, da maneira como ela está escrita. O potencial de eletrodo para esse processo é dado pela equação

▶ Os significados para os termos entre colchetes, nas Equações 18-11 e 18-12, são:

para um soluto A, [A] = concentração em mol por litro.
para um gás B, [B] = p_B = pressão parcial em atmosferas.
Se uma ou mais espécies que aparecem na Equação 18-11 são um líquido puro, um sólido puro ou o solvente presente em excesso, essa espécie não está representada pelo termo entre colchetes no quociente porque as atividades dessas espécies são iguais a unidade.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c[D]^d \cdots}{[A]^a[B]^b \cdots} \tag{18-11}$$

em que

E^0 = o *potencial padrão de eletrodo*, que é característico para cada semi-reação
R = a constante do gás ideal, 8,314 J K^{-1} mol^{-1}
T = temperatura, K
n = número de mols de elétrons que aparecem na semi-reação para o processo de eletrodo, da maneira como escrito
F = o faraday = 96.485 C (coulombs) por mol de elétrons
ln = logaritmo natural = 2,303 log

Se substituirmos as constantes pelos valores numéricos, convertermos para o logaritmo na base 10 e especificarmos a temperatura de 25 °C, teremos

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d \cdots}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b \cdots} \tag{18-12}$$

Estritamente falando, as letras entre os colchetes representam as atividades, mas seguiremos a prática usual de substituir as atividades pelas concentrações molares na maioria dos cálculos. Dessa forma, se a espécie participante A for um soluto, [A] será a concentração de A em mol por litro. Se A for um gás, [A] na Equação 18-12 será substituído por p_A, a pressão parcial de A em atmosferas. Se A for um líquido puro, um sólido puro ou o solvente, sua atividade será unitária, e não estará incluso um termo para A na equação. As razões para essas considerações são as mesmas daquelas descritas na Seção 9B-2, que lida com as expressões das constantes de equilíbrio.

A Equação 18-12 é conhecida como a equação de Nernst em homenagem ao químico alemão Walther Nernst, que foi o responsável pelo seu desenvolvimento.

EXEMPLO 18-2

Algumas semi-reações típicas e suas correspondentes expressões de Nernst são apresentadas a seguir.

(1) $\mathrm{Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn}(s)$ $\qquad E = E^0 - \dfrac{0{,}0592}{2} \log \dfrac{1}{[\mathrm{Zn^{2+}}]}$

Não há termo para o zinco elementar incluso no termo logaritmo porque se trata de uma segunda fase pura (sólido). Assim, o potencial de eletrodo varia linearmente com o logaritmo do recíproco da concentração de íons zinco.

(2) $\mathrm{Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}}(s)$ $\qquad E = E^0 - \dfrac{0{,}0592}{1} \log \dfrac{[\mathrm{Fe^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]}$

O potencial para esse par pode ser medido com um eletrodo metálico imerso em uma solução contendo ambas as espécies de ferro. O potencial depende do logaritmo da razão entre as concentrações molares desses íons.

(3) $\mathrm{2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2}(g)$ $\qquad E = E^0 - \dfrac{0{,}0592}{2} \log \dfrac{P_{\mathrm{H_2}}}{[\mathrm{H^+}]^2}$

Nesse exemplo, $p_{\mathrm{H_2}}$ é a pressão parcial do hidrogênio (em atmosferas) na superfície do eletrodo. Normalmente, seu valor será o mesmo da pressão atmosférica.

(4) $\mathrm{MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O}$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[\mathrm{Mn^{2+}}]}{[\mathrm{MnO_4^-}][\mathrm{H^+}]^8}$$

Nessa situação, o potencial depende não apenas da concentração das espécies de manganês, como também do pH da solução.

(5) $\mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cl^-}$ $\quad E = E^0 - \dfrac{0{,}0592}{1} \log [\mathrm{Cl^-}]$

◄ A expressão de Nernst do item (5) do Exemplo 18-2 requer um excesso de AgCl sólido para que a solução esteja saturada com esse composto durante todo o tempo.

(continua)

Essa semi-reação descreve o comportamento de um eletrodo de prata imerso em uma solução de cloreto *saturada* em AgCl. Para assegurar essa condição, um excesso de AgCl sólido precisa estar sempre presente. Observe que essa reação de eletrodo é a soma das duas reações que seguem:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

Note igualmente que o potencial de eletrodo é independente da quantidade de AgCl presente, contanto que exista quantidade suficiente dele para manter a solução saturada.

18C-6 O Potencial Padrão de Eletrodo, E^0

O **potencial padrão de eletrodo** para uma semi-reação, E^0, é definido como o potencial de eletrodo quando todos os reagentes e produtos de uma semi-reação têm atividades unitárias.

Quando observamos atentamente as Equações 18-11 e 18-12, percebemos que a constante E^0 corresponde ao potencial de eletrodo quando o quociente das concentrações (na verdade, o quociente das atividades) tem um valor igual a 1. Por definição, essa constante representa o potencial padrão de eletrodo para a semi-reação. Note que o quociente é sempre igual a 1 quando as atividades dos reagentes e produtos de uma semi-reação são unitárias.

O potencial padrão de eletrodo é uma constante física importante que fornece informações quantitativas relacionadas ao desenvolvimento da reação de uma meia-célula.[2] As características mais importantes dessas constantes são as seguintes:

1. O potencial padrão de eletrodo é uma grandeza relativa no sentido de que é o potencial de uma célula eletroquímica na qual o eletrodo de referência (eletrodo da esquerda) é o eletrodo padrão de hidrogênio, a cujo potencial foi atribuído o valor de 0,000 V.

2. O potencial padrão de eletrodo para uma semi-reação refere-se exclusivamente à reação de redução; isto é, é relativo ao potencial de redução.

3. O potencial padrão de eletrodo mede a força relativa da tendência de guiar uma semi-reação de um estado no qual os reagentes e produtos têm atividade igual a um para um estado no qual os reagentes e produtos estão com suas atividades de equilíbrio em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

4. O potencial padrão de eletrodo é independente do número de mols de reagentes e produtos mostrados na semi-reação balanceada. Portanto, o potencial de eletrodo padrão para a semi-reação

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771\ V$$

não varia se preferirmos representar a reação como

$$5Fe^{3+} + 5e^- \rightleftharpoons 5Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771\ V$$

Observe, entretanto, que a equação de Nernst precisa ser consistente com a semi-reação da forma como ela está escrita. Para o primeiro caso, será

$$E = 0{,}771 - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

[2] Para leituras adicionais sobre os potenciais padrão de eletrodos, veja R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 1, Capítulo 13. Nova York: Wiley, 1978.

e para o segundo

$$E = 0{,}771 - \frac{0{,}0592}{5}\log\frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = 0{,}771 - \frac{0{,}0592}{5}\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)^5$$

$$= 0{,}771 - \frac{5 \times 0{,}0592}{5}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

◀ Note que os dois termos logaritmos têm valores idênticos. Isto é,

$$\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{0{,}0592}{5}\log\frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5}$$

5. Um potencial de eletrodo positivo indica que a semi-reação em questão é espontânea em relação à semi-reação do eletrodo padrão de hidrogênio. Isto é, na semi-reação o oxidante é mais forte que o íon hidrogênio. Um sinal negativo indica exatamente o contrário.

6. O potencial padrão de eletrodo para uma semi-reação é dependente da temperatura.

Os dados de potenciais padrão de eletrodo estão disponíveis para um número enorme de semi-reações. Muitos deles foram determinados diretamente a partir de medidas eletroquímicas. Outros têm sido calculados a partir de estudos de equilíbrio de sistemas redox e a partir de dados termodinâmicos associados a tais reações. A Tabela 18-1 contém dados de potenciais padrão de eletrodos para diversas semi-reações que serão consideradas nas páginas seguintes. Uma lista mais extensa pode ser encontrada no Apêndice 5.[3]

A Tabela 18-1 e o Apêndice 5 ilustram as duas formas comuns de tabelar os dados de potenciais padrão. Na Tabela 18-1, os potenciais são listados em ordem numérica decrescente. Como conseqüência, as espécies mostradas na parte superior esquerda são os receptores de elétrons mais efetivos, como evidenciado por seus altos valores positivos. Portanto eles são os agentes oxidantes mais fortes. À medida que prosseguimos para baixo cada espécie mostrada à esquerda das semi-reações é menos efetiva como receptor de elétrons que aquela que está acima dela. As semi-reações de célula na parte inferior da tabela têm pouca ou nenhuma tendência de ocorrer, da maneira como estão escritas. Por outro lado, elas tendem a ocorrer no sentido inverso. Os agentes redutores mais efetivos, então, são aquelas espécies que aparecem na parte inferior da tabela e à direita na semi-reação.

TABELA 18-1

Potenciais Padrão de Eletrodos*

Reação	E^0 a 25 °C, V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0,799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,771
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+ 0,536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0,337
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+ 0,334
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+ 0,268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+ 0,222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,017
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	**0,000**
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	− 0,151
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	− 0,350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	− 0,403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	− 0,763

*Ver o Apêndice 5 para uma lista mais extensa.

◀ Baseando-se nos valores de E^0 mostrados na Tabela 18-1 para Fe^{3+} e I_3^-, quais espécies você esperaria que predominassem em uma solução produzida pela mistura de íons ferro(III) e iodeto? Veja o encarte colorido 11.

[3] Fontes completas para os potenciais padrão de eletrodos incluem *Standard Potentials in Aqueous Solution*, A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, Eds. Nova York: Marcel Dekker, 1985; G. Milazzo e S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials.* Nova York: Wiley-Interscience, 1977; M. S. Antelman com F. J. Harris, Jr., *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials.* Nova York: Plenum Press, 1982. Algumas compilações estão organizadas alfabeticamente, por elemento; outras estão tabeladas de acordo com o valor numérico de E^0.

DESTAQUE 18-4

Convenções de Sinais na Literatura Antiga

Os trabalhos de referência, especialmente aqueles publicados antes de 1953, geralmente contêm tabelas de potenciais de eletrodos que não estão de acordo com as recomendações da IUPAC. Por exemplo, em uma fonte clássica de dados de potenciais padrão compilada por Latimer,[4] encontramos

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \qquad E = +0.76\ V$$
$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \qquad E = +0.34\ V$$

Para converter esses potenciais de oxidação em potenciais de eletrodo como definido pela convenção da IUPAC, é preciso mentalmente (1) expressar as semi-reações como redução e (2) mudar os sinais dos potenciais.

A convenção de sinais empregada em uma tabela contendo potenciais de eletrodos pode não estar explicitamente definida. Essa informação pode ser prontamente deduzida, contudo, observando-se a direção e o sinal do potencial para uma semi-reação com a qual se está familiarizado. Se o sinal concorda com a convenção da IUPAC, a tabela pode ser utilizada como está; se não, os sinais de todos os dados precisam ser invertidos. Por exemplo, a reação

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E = +1{,}229\ V$$

ocorre espontaneamente em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio e, portanto, carrega um sinal positivo. Se o potencial para essa semi-reação é negativo na tabela, ele e todos os outros potenciais devem ser multiplicados por –1.

As compilações de dados de potenciais de eletrodos, como aqueles expostos na Tabela 18-1, fornecem aos químicos informações qualitativas quanto à extensão e direção das reações envolvendo a transferência de elétrons. Por exemplo, o potencial padrão para a prata(I) (+ 0,799 V) é mais positivo que aquele para o cobre(II) (+ 0,337 V). Portanto concluímos que um pedaço de cobre imerso em uma solução de prata(I) vai provocar a redução desse íon e a oxidação do cobre. Por outro lado, poderíamos esperar que não haja reação se colocarmos um pedaço de prata em uma solução contendo cobre(II).

Em contraste com os dados da Tabela 18-1, os potenciais padrão do Apêndice 5 são organizados alfabeticamente por elemento para tornar mais fácil a localização de dados para uma dada reação de eletrodo.

Sistemas Envolvendo Precipitados e Íons Complexos

Na Tabela 18-1 encontramos vários dados envolvendo Ag(I), incluindo

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0{,}799\ V$$
$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0{,}222\ V$$
$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-} \qquad E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag} = +0{,}017\ V$$

Cada uma dessas equações fornece o potencial de um eletrodo de prata em um ambiente diferente. Deixe-nos mostrar como os três potenciais estão relacionados.

A expressão de Nernst para a primeira semi-reação é

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

[4] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2. ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall,

Se substituirmos $[Ag^+]$ por $K_{ps}/[Cl^-]$, obtemos

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Cl^-]}{K_{ps}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592 \log K_{ps} - 0{,}0592 \log [Cl^-]$$

Por definição, o potencial padrão para a segunda semi-reação é aquele em que $[Cl^-] = 1{,}00$. Isto é, quando $[Cl^-] = 1{,}00$, $E = E^0_{AgCl/Ag}$. Substituindo esses valores, temos

$$E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0{,}0592 \log 1{,}82 \times 10^{-10} - 0{,}0592 \log (1{,}00)$$

$$= 0{,}799 + (-0{,}577) - 0{,}000 = 0{,}222 \text{ V}$$

A Figura 18-9 ilustra as medidas do potencial padrão para o eletrodo de Ag/AgCl.

Se procedermos da mesma forma, podemos obter uma expressão para o potencial de eletrodo padrão para a redução do complexo de tiossulfato com íons prata descrito no terceiro equilíbrio mostrado no início desta seção. Nesse caso, o potencial é dado por

$$E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0{,}0592 \log \beta_2 \qquad (18\text{-}13)$$

◄ DESAFIO: Deduza a Equação 18-13.

em que β_2 é a constante de formação para o complexo. Isto é,

$$\beta_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}$$

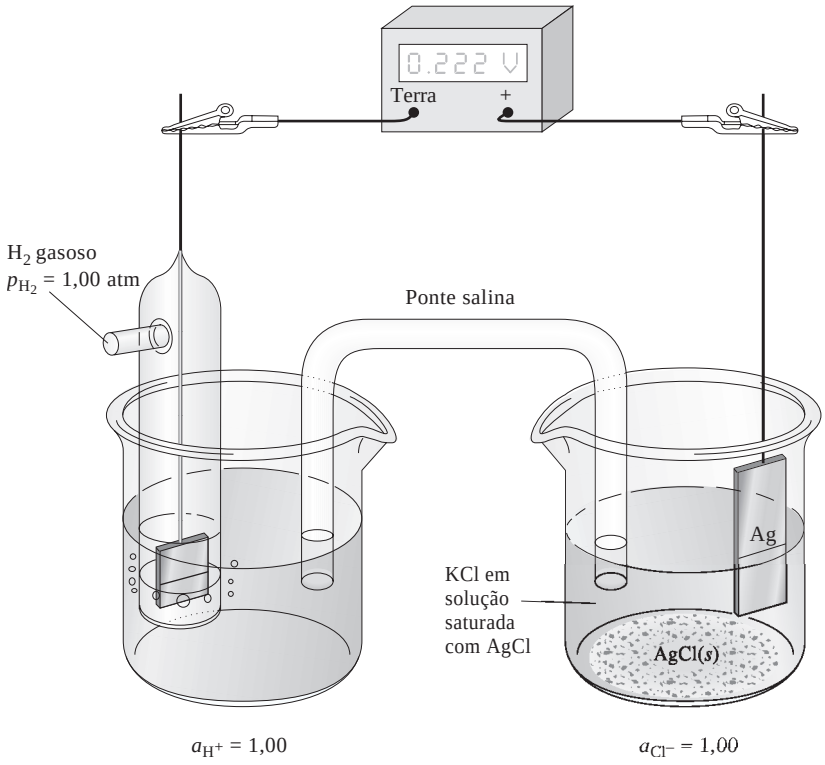


Figura 18-9 Medida do potencial padrão de eletrodo para um eletrodo de Ag/AgCl.

EXEMPLO 18-3

Calcule o potencial de eletrodo para um eletrodo de prata imerso em uma solução 0,0500 mol L^{-1} de NaCl utilizando (a) $E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799$ V e (b) $E^0_{AgCl/Ag} = 0{,}222$ V.

(a) $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $E^0_{Ag^+/Ag} = +0{,}799$ V

A concentração de Ag^+ nessa solução é dada por

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}82 \times 10^{-10}}{0{,}0500} = 3{,}64 \times 10^{-9} \text{ mol } L^{-1}$$

Substituindo-se esses valores na expressão de Nernst, temos

$$E = 0{,}799 - 0{,}0592 \log \frac{1}{3{,}64 \times 10^{-9}} = 0{,}299 \text{ V}$$

(b) Aqui podemos escrever

$$E = 0{,}222 - 0{,}0592 \log [Cl^-] = 0{,}222 - 0{,}0592 \log 0{,}0500 = 0{,}299 \text{ V}$$

DESTAQUE 18-5

Por Que Existem Dois Potenciais de Eletrodo Para o Br_2 na Tabela 18-1?

Na Tabela 18-1, encontramos os seguintes dados para o Br_2:

$$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \quad E^0 = +1{,}087 \text{ V}$$
$$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \quad E^0 = +1{,}065 \text{ V}$$

O segundo potencial padrão se aplica apenas a uma solução saturada em Br_2 e não a soluções não-saturadas. Você deve utilizar 1,065 V para calcular o potencial de eletrodo de uma solução de KBr 0,0100 mol L^{-1} que seja saturada em Br_2 e que esteja em contato com um excesso do líquido. Nesse caso,

$$E = 1{,}065 - \frac{0{,}0592}{2} \log [Br^-]^2 = 1{,}065 - \frac{0{,}0592}{2} \log (0{,}0100)^2$$
$$= 1{,}065 - \frac{0{,}0592}{2} \times (-4{,}00) = 1{,}183 \text{ V}$$

Neste cálculo, não aparece um termo para Br_2 no termo logaritmo porque ele é um líquido puro presente em excesso (atividade unitária).

O potencial padrão de eletrodo mostrado no primeiro caso para $Br_2(aq)$ é hipotético, pois a solubilidade do Br_2 a 25 °C é só de cerca de 0,18 mol L^{-1}. Portanto, o valor de 1,087 V é baseado em um sistema que — em termos da nossa definição de E^0 — não pode ser obtido experimentalmente. Não obstante, o potencial hipotético nos permite calcular os potenciais de eletrodo para soluções que não estão saturadas em Br_2. Por exemplo, se desejarmos calcular o potencial de eletrodo para uma solução que seja 0,0100 mol L^{-1} em KBr e 0,00100 mol L^{-1} em Br_2, podemos escrever

$$E = 1{,}087 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[Br^-]^2}{[Br_2(aq)]} = 1{,}087 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{(0{,}0100)^2}{0{,}00100}$$
$$= 1{,}087 - \frac{0{,}0592}{2} \log 0{,}100 = 1{,}117 \text{ V}$$

18C-7 Limitações ao Uso dos Potenciais Padrão de Eletrodo

Usaremos potenciais padrão de eletrodo ao longo de todo este texto para calcular os potenciais de célula e constantes de equilíbrio para as reações redox tanto quanto para calcular os dados para as curvas de titulação redox. Você deve estar atento ao fato de que algumas vezes esses cálculos podem gerar resultados significativamente diferentes daqueles que seriam obtidos no laboratório. Existem duas fontes principais para essas diferenças: (1) a necessidade de utilizar as concentrações em vez de atividades na equação de Nernst e (2) falhas ao não considerar adequadamente outros equilíbrios, como dissociação, associação, formação de complexos e solvólise. Contudo, as medidas de potenciais de eletrodo podem permitir-nos investigar esses equilíbrios e determinar suas constantes de equilíbrio.

Emprego de Concentrações em vez de Atividades

A maioria das reações redox é desenvolvida em soluções que têm forças iônicas tão elevadas que os coeficientes de atividade não podem ser obtidos por meio da equação de Debye-Hückel (ver Equação 10-1, na Seção 10B-2). Portanto, erros significativos podem resultar se as concentrações forem utilizadas na equação de Nernst no lugar das atividades. Por exemplo, o potencial padrão para a semi-reação

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771\ V$$

é + 0,771 V. Quando o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução 10^{-4} mol L^{-1} em íons ferro(III), íons ferro(II) e ácido perclórico é medido contra o eletrodo padrão de hidrogênio, uma leitura de cerca de + 0,77 V é obtida, assim como previsto pela teoria. Entretanto, se o ácido perclórico é adicionado a uma mistura até uma concentração de 0,1 mol L^{-1}, o potencial diminui para cerca de + 0,75 V. Essa diferença é atribuída ao fato de o coeficiente de atividade do ferro(III) ser consideravelmente menor que aquele do ferro(II) (0,4 *versus* 0,18) na força iônica elevada de 0,1 mol L^{-1} em ácido perclórico (ver Tabela 10-1, na página 255). Como conseqüência, a razão das atividades das duas espécies ($[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$) na equação de Nernst é maior que a unidade, condição que leva a um decréscimo no potencial de eletrodo. Em $HClO_4$ 1 mol L^{-1}, o potencial de eletrodo é ainda menor ($\approx$ 0,73 V).

O Efeito de Outros Equilíbrios

A aplicação de dados de potenciais padrão de eletrodos a muitos sistemas de interesse na química analítica é ainda mais complicada em razão de equilíbrios de associação, de dissociação, de formação de complexos e da solvólise envolvendo as espécies que aparecem na equação de Nernst. Esses fenômenos podem ser levados em consideração apenas se sua existência for conhecida e as constantes de equilíbrio apropriadas estejam disponíveis. Na maioria das vezes, muitos desses requisitos não são atendidos e, como conseqüência, surgem discrepâncias significativas. Por exemplo, a presença de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} na mistura ferro(II)/ferro(III), que discutimos anteriormente, leva a potenciais medidos de + 0,70 V; em ácido sulfúrico 1 mol L^{-1}, um potencial de + 0,68 V é observado; em ácido fosfórico 2 mol L^{-1}, o potencial é de + 0,46 V. Em cada um desses casos, a razão das atividades de ferro(II)/ferro(III) é maior em virtude de os complexos de ferro(III) com os íons cloreto, sulfato e fosfato serem mais estáveis que aqueles de ferro(II); portanto, a razão das concentrações das espécies $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ na equação de Nernst é maior que a unidade e o potencial medido é menor que o potencial padrão. Se as constantes de formação para esses complexos estivessem acessíveis, seria possível fazer as correções apropriadas. Infelizmente, freqüentemente esses dados não estão disponíveis, ou, se estão, eles não são muito confiáveis.

Potenciais Formais

Os **potenciais formais** são aqueles deduzidos empiricamente que compensam para os efeitos de atividades e dos equilíbrios competitivos que acabaram de ser descritos. O potencial formal $E^{0'}$ de um sistema é o potencial da meia-célula com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio medido sob condições tais que a razão das concentrações analíticas dos

Um **potencial formal** é o potencial de eletrodo quando a razão das **concentrações analíticas** dos reagentes e produtos de uma semi-reação for exatamente 1,00 e as concentrações molares de quaisquer outros solutos forem especificadas.

reagentes e produtos, como elas aparecem na equação de Nernst, seja exatamente a unidade, e as concentrações das outras espécies do sistema sejam todas cuidadosamente especificadas. Por exemplo, o potencial formal para a semi-reação

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^{0'} = 0{,}792 \text{ V em } HClO_4 \text{ 1 mol } L^{-1}$$

poderia ser obtido medindo-se o potencial da célula mostrada na Figura 18-10. Aqui, o eletrodo do lado direito é um eletrodo de prata mergulhado em uma solução que é 1,00 mol L^{-1} em $AgNO_3$ e 1,00 mol L^{-1} em $HClO_4$, o eletrodo de referência do lado esquerdo é o eletrodo padrão de hidrogênio. Essa célula desenvolve um potencial de + 0,792 V, que é o potencial formal para o par Ag^+/Ag em $HClO_4$ 1,00 mol L^{-1}. Observe que o potencial padrão para esse par é + 0,799 V.

Os potenciais formais para muitas semi-reações são listados no Apêndice 5. Observe que existem grandes diferenças entre os potenciais formal e padrão para algumas semi-reações. Por exemplo, o potencial formal para

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad E^0 = + 0{,}36 \text{ V}$$

é 0,72 V em ácido perclórico ou sulfúrico 1 mol L^{-1}, o qual é 0,36 V superior ao potencial padrão de eletrodo para a semi-reação. A razão para essa diferença é que, na presença de elevadas concentrações de íons hidrogênio, os íons hexacianoferrato(II) ($Fe(CN)_6^{4-}$) e hexacianoferrato(III) ($Fe(CN)_6^{3-}$) combinam-se com um ou mais prótons para formar as espécies ácidas hidrogeno-hexacianoferrato(II) e hidrogeno-hexacianoferrato(III). Como o $H_4Fe(CN)_6$ é um ácido mais fraco que o $H_3Fe(CN)_6$, a razão das concentrações das espécies, $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}]$, na equação de Nernst é menor que 1 e, portanto, os potenciais observados são maiores.

A substituição dos potenciais padrão de eletrodo por potenciais formais na equação de Nernst gera maior concordância entre os resultados calculados e experimentais – desde que, certamente, a concentração de eletrólito da solução se aproxime daquela na qual o potencial formal seja aplicável. Não surpreendentemente, tentativas de aplicar os potenciais formais a sistemas que diferem substancialmente no tipo e na concentração do eletrólito podem resultar em erros que são maiores que aqueles associados com o emprego dos potenciais padrão de eletrodos. Neste texto, utilizaremos aquele que for mais adequado.

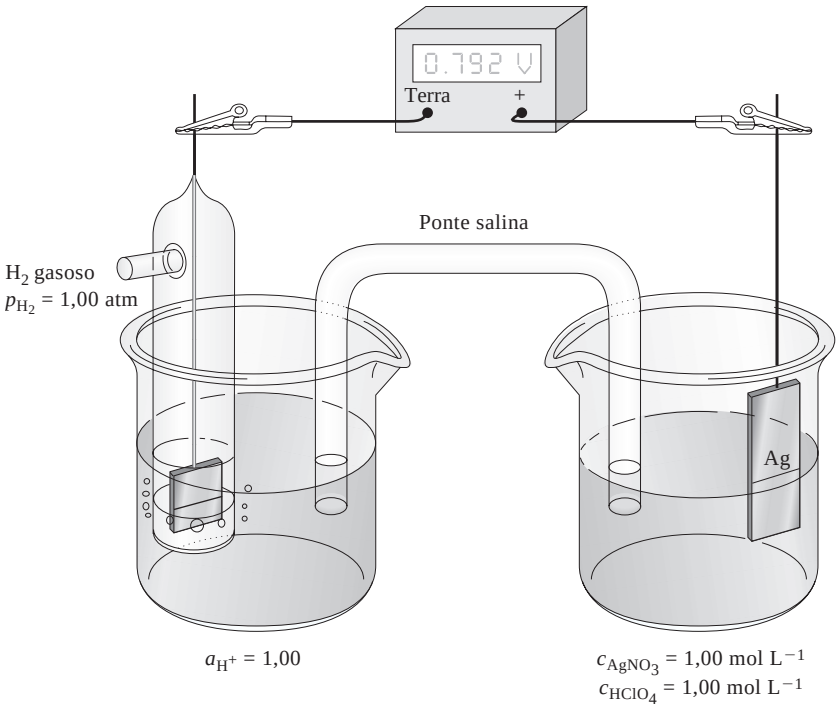


Figura 18-10 Medida do potencial formal para o par Ag^+/Ag em $HClO_4$ 1 mol L^{-1}.

EXERCÍCIOS NA WEB

As células de combustível têm sido utilizadas para gerar energia elétrica em espaçonaves desde os anos 1960. Em anos recentes, a tecnologia das células de combustível tem começado a amadurecer e as baterias feitas de células de combustível já estão ou logo estarão disponíveis para a geração de energia em pequena escala ou em automóveis elétricos. Utilize seu navegador para se conectar a *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item material **suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção referente ao *Chapter 18* e clique no *link* do artigo na Web da *Scientific American* sobre as células de combustível. Descreva o que é uma membrana de troca protônica a partir das informações e dos *links* fornecidos.

QUESTÕES E PROBLEMAS

Observação: Os dados numéricos representam as concentrações analíticas em mol por litro sempre que a fórmula completa de uma espécie é fornecida. As concentrações de equilíbrio em mol por litro são fornecidas para espécies apresentadas na forma de íons.

18-1. Descreva ou defina resumidamente:
*(a) oxidação.
(b) agente oxidante.
*(c) ponte salina.
(d) junção líquida.
*(e) equação de Nernst.

18-2. Descreva ou defina brevemente:
*(a) potencial de eletrodo.
(b) potencial formal.
*(c) potencial padrão de eletrodo.
(d) potencial de junção líquida.
(e) potencial de oxidação.

18-3. Apresente uma distinção clara entre:
*(a) redução e agente redutor.
(b) uma célula galvânica e uma célula eletrolítica.
*(c) o ânodo e o cátodo em uma célula eletroquímica.
(d) uma célula eletroquímica reversível e uma célula eletroquímica irreversível.
*(e) potencial padrão de eletrodo e potencial formal.

***18-4.** Os seguintes dados são encontrados em uma tabela de potenciais padrão de eletrodos:

$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0 = 0{,}5355\ V$$

$$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0 = 0{,}615\ V$$

Qual é o significado da diferença entre esses dois potenciais padrão?

***18-5.** Por que é necessário borbulhar hidrogênio na solução do eletrólito em um eletrodo de hidrogênio?

18-6. O potencial padrão de eletrodo para a redução do Ni^{2+} a Ni é – 0,25 V. O potencial de um eletrodo de níquel imerso em uma solução 1,00 mol L^{-1} em NaOH saturada em $Ni(OH)_2$ seria mais ou menos negativo que $E^0_{Ni^{2+}/Ni}$? Explique.

***18-7.** Escreva as equações líquidas balanceadas para as seguintes reações. Acrescente H^+ e/ou H_2O necessários para obter o balanceamento.
*(a) $Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$
(b) $Cr(s) + Ag^+ \rightarrow Cr^{3+} + Ag(s)$
*(c) $NO_3^- + Cu(s) \rightarrow NO_2(g) + Cu^{2+}$
(d) $MnO_4^{2-} + H_2SO_3 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
*(e) $Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow TiO^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$
(f) $H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow O_2(g) + Ce^{3+}$
*(g) $Ag(s) + I^- + Sn^{4+} \rightarrow AgI(s) + Sn^{2+}$
(h) $UO_2^{2+} + Zn(s) \rightarrow U^{4+} + Zn^{2+}$
*(i) $HNO_2 + MnO_4^- \rightarrow NO_3^- + Mn^{2+}$
(j) $HN_2NNH_2 + IO_3^- + Cl^- \rightarrow N_2(g) + ICl_2^-$

***18-8.** Identifique o agente oxidante e o agente redutor do lado esquerdo da equação para cada semi-reação do Problema 18-7; escreva uma equação balanceada para cada semi-reação.

18-9. Escreva as equações líquidas balanceadas para as seguintes reações. Acrescente H^+ e/ou H_2O necessários para obter o balanceamento.
*(a) $MnO_4^- + VO^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + V(OH)_4^+$
(b) $I_2 + H_2S(g) \rightarrow I^- + S(s)$
*(c) $Cr_2O_7^{2-} + U^{4+} \rightarrow Cr^{3+} + UO_2^{2+}$
(d) $Cl^- + MnO_2(s) \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}$
*(e) $IO_3^- + I^- \rightarrow I_2(aq)$

(f) $IO_3^- + I^- + Cl^- \rightarrow ICl_2^-$

*(g) $HPO_3^{2-} + MnO_4^- + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + MnO_4^{2-}$

(h) $SCN^- + BrO_3^- \rightarrow Br^- + SO_4^{2-} + HCN$

*(i) $V^{2+} + V(OH)_4^+ \rightarrow VO^{2+}$

(j) $MnO_4^- + Mn^{2+} + OH^- \rightarrow MnO_2(s)$

18-10. Identifique o agente oxidante e o agente redutor do lado esquerdo de cada equação no Problema 18-9; escreva uma equação balanceada para cada semi-reação.

***18-11.** Considere as seguintes reações de oxidação-redução:

$$AgBr(s) + V^{2+} \rightarrow Ag(s) + V^{3+} + Br^-$$

$$Tl^{3+} + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Tl^+ + 2Fe(CN)_6^{3-}$$

$$2V^{3+} + Zn(s) \rightarrow 2V^{2+} + Zn^{2+}$$

$$Fe(CN)_6^{3-} + Ag(s) + Br^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + AgBr(s)$$

$$S_2O_8^{2-} + Tl^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + Tl^{3+}$$

(a) Escreva cada processo líquido em termos das duas semi-reações balanceadas.
(b) Expresse cada semi-reação como redução.
(c) Organize as semi-reações do item (b) em ordem decrescente de eficiência como receptores de elétrons.

18-12. Considere as seguintes reações de oxidação-redução:

$$2H^+ + Sn(s) \rightarrow H_2(g) + Sn^{2+}$$
$$Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}$$
$$Sn^{4+} + H_2(g) \rightarrow Sn^{2+} + 2H^+$$
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$
$$Sn^{2+} + Co(s) \rightarrow Sn(s) + Co^{2+}$$

(a) Escreva cada processo líquido em termos das duas semi-reações balanceadas.
(b) Expresse cada semi-reação como redução.
(c) Organize as semi-reações do item (b) em ordem decrescente de eficiência como receptores de elétrons.

***18-13.** Calcule o potencial de um eletrodo de cobre imerso em:
(a) $Cu(NO_3)_2$ 0,0440 mol L^{-1}.
(b) NaCl 0,0750 mol L^{-1} saturada em CuCl.
(c) NaOH 0,0400 mol L^{-1} saturada em $Cu(OH)_2$.
(d) $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 0,0250 mol L^{-1} e NH_3 0,128 mol L^{-1}. β_4 para o $Cu(NH_3)_4^{2+}$ é $5{,}62 \times 10^{11}$.
(e) uma solução na qual a concentração analítica do $Cu(NO_3)_2$ seja $4{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, que para H_2Y^{2-} seja $2{,}90 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} (Y = EDTA) e o pH esteja fixo em 4,00.

18-14. Calcule o potencial de um eletrodo de zinco imerso em:
(a) $Zn(NO_3)_2$ 0,0600 mol L^{-1}.
(b) NaOH 0,01000 mol L^{-1} saturada em $Zn(OH)_2$.
(c) $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 0,0100 mol L^{-1} e NH_3 0,250 mol L^{-1}. β_4 para o $Zn(NH_3)_4^{2+}$ é $7{,}76 \times 10^8$.
(d) uma solução na qual a concentração analítica do $Zn(NO_3)_2$ seja $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, que para H_2Y^{2-} seja 0,0445 mol L^{-1} (Y = EDTA) e o pH esteja fixo em 9,00.

18-15. Utilize as atividades para calcular o potencial de um eletrodo de hidrogênio no qual o eletrólito é HCl 0,0100 mol L^{-1} e a atividade do H_2 seja 1,00 atm.

***18-16.** Calcule o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução que seja:
(a) 0,0263 mol L^{-1} em K_2PtCl_4 e 0,1492 mol L^{-1} em KCl.
(b) 0,0750 mol L^{-1} em $Sn(SO_4)_2$ e $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em $SnSO_4$.
(c) tamponada a um pH 6,00 e saturada em $H_2(g)$ a 1,00 atm.
(d) 0,0353 mol L^{-1} em $VOSO_4$, 0,0586 mol L^{-1} em $V_2(SO_4)_3$ e 0,100 mol L^{-1} em $HClO_4$.
(e) preparada pela mistura de 25,00 mL de $SnCl_2$ 0,0918 mol L^{-1} com o mesmo volume de $FeCl_3$ 0,1568 mol L^{-1}.
(f) preparada pela mistura de 25,00 mL de $V(OH)_4^+$ 0,0832 mol L^{-1} com 50,00 mL de $V_2(SO_4)_3$ 0,01087 mol L^{-1} que tenha pH de 1,00.

18-17. Calcule o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução que seja:
(a) 0,0813 mol L^{-1} em $K_4Fe(CN)_6$ e 0,0566 mol L^{-1} em $K_3Fe(CN)_6$.
(b) 0,0400 mol L^{-1} em $FeSO_4$ e 0,00845 mol L^{-1} em $Fe_2(SO_4)_3$.
(c) tamponada a um pH 5,55 e saturada em H_2 a 1,00 atm.
(d) 0,1996 mol L^{-1} em $V(OH)_4^+$, 0,0789 mol L^{-1} em VO^{2+} e 0,0800 mol L^{-1} em $HClO_4$.
(e) preparada pela mistura de 50,00 mL de $Ce(SO_4)_2$ 0,0607 mol L^{-1} com o mesmo volume de $FeCl_2$ 0,100 mol L^{-1}. Considere as soluções em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} e utilize os potenciais formais.
(f) preparada pela mistura de 25,00 mL de $V_2(SO_4)_3$ 0,0832 mol L^{-1} com 50,00 mL de $V(OH)_4^+$ 0,00628 mol L^{-1} que tenha pH de 1,00.

***18-18.** Se as seguintes meias-células forem o eletrodo do lado direito de uma célula galvânica, com o eletrodo padrão de hidrogênio à esquerda, calcule o potencial da célula. Se a célula fosse colocada em curto circuito, indique se os eletrodos mostrados se comportariam como ânodo ou cátodo.
(a) $Ni \mid Ni^{2+}(0{,}0943\ mol\ L^{-1})$.
(b) $Ag \mid AgI$(saturado), $KI(0{,}0922\ mol\ L^{-1})$.
(c) Pt, O_2(780 torr), $HCl(1{,}50 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1})$.
(d) $Pt \mid Sn^{2+}(0{,}0944\ mol\ L^{-1})$, $Sn^{4+}(0{,}350\ mol\ L^{-1})$.
(e) $Ag \mid Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ $(0{,}00753\ mol\ L^{-1})$, $Na_2S_2O_3$ $(0{,}1439\ mol\ L^{-1})$.

18-19. As meias-células a seguir estão do lado esquerdo e associadas com o eletrodo padrão de hidrogênio, localizado à direita, formando uma célula galvânica. Calcule o potencial da célula. Indique qual eletrodo seria o cátodo se a célula estivesse em curto-circuito.
(a) $Cu \mid Cu^{2+}(0{,}0897\ mol\ L^{-1})$
(b) $Cu \mid CuI$ (saturada), $KI(0{,}01214\ mol\ L^{-1})$
(c) $Pt, H_2(0{,}984\ atm) \mid HCl(1{,}00 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1})$
(d) $Pt \mid Fe^{3+}(0{,}0906\ mol\ L^{-1})$, $Fe^{2+}(0{,}1628\ mol\ L^{-1})$
(e) $Ag \mid Ag(CN)_2^-$ $(0{,}0827\ mol\ L^{-1})$, KCN $(0{,}0699\ mol\ L^{-1})$

***18-20.** A constante do produto de solubilidade para o Ag_2SO_3 é $1{,}5 \times 10^{-14}$. Calcule E^0 para o processo

$$Ag_2SO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + SO_3^{2-}$$

18-21. A constante do produto de solubilidade para o $Ni_2P_2O_7$ é $1{,}7 \times 10^{-13}$. Calcule E^0 para o processo

$$Ni_2P_2O_7(s) + 4e^- \rightleftharpoons 2Ni(s) + P_2O_7^{4-}$$

***18-22.** A constante do produto de solubilidade para o Tl_2S é 6×10^{-22}. Calcule E^0 para a reação

$$Tl_2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Tl(s) + S^{2-}$$

18-23. A constante do produto de solubilidade para o $Pb_3(AsO_4)_2$ é $4{,}1 \times 10^{-36}$. Calcule E^0 para a reação

$$Pb_3(AsO_4)_2(s) + 6e^- \rightleftharpoons 3Pb(s) + 2AsO_4^{2-}$$

***18-24.** Calcule E^0 para o processo

$$ZnY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + Y^{4-}$$

em que Y^{4-} é o ânion completamente desprotonado do EDTA. A constante de formação para o ZnY^{2-} é $3{,}2 \times 10^{16}$.

***18-25.** Dadas as constantes de formação

$$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^- \quad K_f = 1{,}3 \times 10^{25}$$
$$Fe^{2+} + Y^{4+} \rightleftharpoons FeY^{2-} \quad K_f = 2{,}1 \times 10^{14}$$

calcule E^0 para o processo

$$FeY^- + e^- \rightleftharpoons FeY^{2-}$$

18-26. Calcule E^0 para o processo

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ + 2\,NH_3$$

sabendo que

$$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ \quad \beta_2 = 7{,}2 \times 10^{10}$$
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \quad \beta_4 = 5{,}62 \times 10^{11}$$

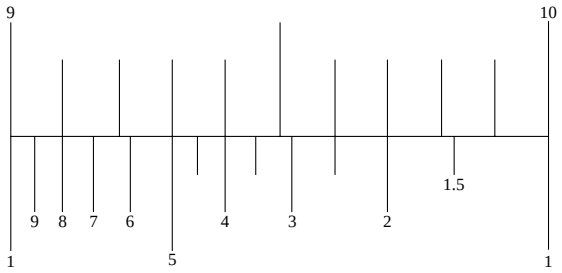
18-27. Para uma meia-célula $Pt \mid Fe^{3+}, Fe^{2+}$, encontre o potencial para as seguintes razões de $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$: 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,250; 0,500; 0,750; 1,00; 1,250; 1,50; 1,75; 2,50; 5,00; 10,00; 25,00; 75,00; 100,00.

18-28. Para uma meia-célula $Pt \mid Ce^{4+}, Ce^{3+}$, encontre o potencial para as mesmas razões de $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$, como dado no Problema 18-27, para $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$.

18-29. Construa um gráfico de potencial de meia-célula *versus* a razão das concentrações para as meias-células dos Problemas 18-27 e 18-28. Como seria o gráfico se os valores de potencial fossem empregados para produzir um gráfico contra o log (razão das concentrações)?

18-30. **Problema Desafiador**. Tempos atrás, o eletrodo padrão de hidrogênio foi empregado para medidas de pH.
(a) Esquematize um diagrama de uma célula eletroquímica que poderia ser utilizada para medir o pH e identifique todas as partes do diagrama. Utilize o EPH para ambas as meias-células.
(b) Deduza uma equação que forneça o potencial de célula em termos da concentração do íon hidrônio $[H_3O^+]$ em ambas as meias-células.
(c) Uma meia-célula deveria conter uma solução com concentração conhecida do íon hidrônio e a outra, a solução desconhecida. Resolva a equação em (b) para o pH da solução na meia-célula desconhecida.
(d) Modifique a equação resultante para levar em consideração os coeficientes de atividade e expresse o resultado em termos de $pa_H = -\log a_H$, o logaritmo negativo da atividade do íon hidrônio.

(e) Descreva as circunstâncias sob as quais você esperaria que a célula fornecesse as medidas exatas para pa_H.
(f) Sua célula poderia ser utilizada para fazer as medidas práticas absolutas de pa_H ou você teria de calibrar sua célula com soluções de pa_H conhecidas? Explique sua resposta detalhadamente.
(g) Como (ou onde) você poderia obter as soluções com pa_H conhecidas?
(h) Discuta os problemas práticos que você poderia encontrar com o uso da sua célula para fazer as medidas de pH.
(i) Klopsteg[5] discute como fazer medidas com o eletrodo de hidrogênio. Na Figura 2 desse artigo, ele sugere o uso de uma régua cujo segmento é mostrado aqui, para converter as concentrações do íon hidrônio para pH e vice-versa.



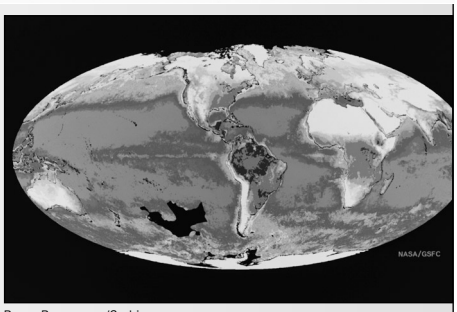
Explique os princípios de operação dessa régua e descreva como ela funciona. Que leitura você obteria através do uso da régua para uma concentração do íon hidrônio de $3{,}56 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}? Quantos algarismos significativos existem no pH resultante? Qual a concentração de íons hidrônio em uma solução com pH = 9,85?

[5] P. E. Klopsteg, *Ind. Eng. Chem*, 1922, v. 14, p. 399.

CAPÍTULO 19

Aplicações dos Potenciais Padrão de Eletrodo

Esta imagem composta obtida por satélite mostra as áreas na superfície da Terra onde as plantas clorofiladas estão localizadas. A clorofila, que é uma das mais importantes biomoléculas da natureza, é um membro da classe dos compostos chamados **porfirinas**. Essa classe também inclui a hemoglobina e o citocromo c, que é discutido no Destaque 19-1. Muitas técnicas analíticas têm sido utilizadas para medir as propriedades químicas e físicas da clorofila, para explorar seu papel na **fotossíntese**. A titulação redox da clorofila com outros pares redox padrão revela as propriedades de oxidação-redução da molécula que ajudam a explicar a fotofísica dos processos complexos que as plantas verdes utilizam para oxidar a água formando o oxigênio molecular.



Roger Ressmeyer/Corbis

Neste capítulo mostramos como os potenciais padrão de eletrodo podem ser utilizados para (1) calcular os potenciais termodinâmicos de célula, (2) calcular as constantes de equilíbrio para as reações redox e (3) construir curvas de titulações redox.

19A CÁLCULOS DE POTENCIAIS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Podemos utilizar os potenciais de eletrodo e a equação de Nernst para calcular o potencial obtido a partir de uma célula galvânica ou o potencial necessário para operar uma célula eletrolítica. Os potenciais calculados (algumas vezes denominados potenciais termodinâmicos) são teóricos na medida em que se referem a células nas quais não há nenhuma corrente. Como mostramos no Capítulo 22, fatores adicionais devem ser considerados se uma corrente estiver envolvida.

O potencial termodinâmico de uma célula eletroquímica é a diferença entre o potencial do eletrodo da direita e o potencial do eletrodo da esquerda. Isto é,

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} \qquad (19\text{-}1)$$

◀ É importante observar que E_{direita} e E_{esquerda} são, em ambos os casos, *potenciais de eletrodo* da forma, como definido no início da Seção 18C-3.

em que E_{direita} e E_{esquerda} são os potenciais dos eletrodos da direita e da esquerda, respectivamente.

EXEMPLO 19-1

Calcule o potencial termodinâmico da seguinte célula e a variação de energia livre associada à reação da célula.

$$Cu|Cu^{2+}(0{,}0200\ mol\ L^{-1})\|Ag^{+}(0{,}0200\ mol\ L^{-1})|Ag$$

Note que se trata da célula galvânica mostrada na Figura 18-2a.

As duas semi-reações e os potenciais padrão são

$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = 0{,}799\ V \tag{19-2}$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = 0{,}337\ V \tag{19-3}$$

Os potenciais de eletrodo são

$$E_{Ag^{+}/Ag} = 0{,}799 - 0{,}0592 \log \frac{1}{0{,}0200} = 0{,}6984\ V$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}337 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{0{,}0200} = 0{,}2867\ V$$

A partir do diagrama da célula, vemos que o eletrodo de prata é o eletrodo da direita e que o eletrodo de cobre é o eletrodo da esquerda. Portanto, a aplicação da Equação 19-1 fornece

$$E_{célula} = E_{direita} - E_{esquerda} = E_{Ag^{+}/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}6984 - 0{,}2867 = +0{,}412\ V$$

A variação de energia livre ΔG para a reação $Cu(s) + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Ag(s)$ é obtida de

$$\Delta G = -nFE_{célula} = -2 \times 96.485\ C \times 0{,}412\ V = -79.503\ J\ (18{,}99\ kcal)$$

EXEMPLO 19-2

Calcule o potencial para a célula

$$Ag|Ag^{+}(0{,}0200\ mol\ L^{-1})\|Cu^{2+}(0{,}0200\ mol\ L^{-1})|Cu$$

Os potenciais de eletrodo para as duas semi-reações são idênticos aos potenciais de eletrodo calculados no Exemplo 19-1. Isto é,

$$E_{Ag^{+}/Ag} = 0{,}6984\ V \qquad \text{e} \qquad E_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}2867\ V$$

Em contraste com o exemplo anterior, entretanto, o eletrodo de prata está do lado esquerdo e o eletrodo de cobre está do lado direito. Substituindo-se os potenciais de eletrodo na Equação 19-1, temos

$$E_{célula} = E_{direita} - E_{esquerda} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Ag^{+}/Ag} = 0{,}2867 - 0{,}6984 = -0{,}412\ V$$

Os Exemplos 19-1 e 19-2 ilustram um fato importante. A grandeza da diferença de potencial entre os dois eletrodos é 0,412 V, independentemente de qual eletrodo seja considerado à esquerda ou de referência. Se o eletrodo de Ag é o da esquerda, tal como no Exemplo 19-2, o potencial da célula tem um sinal negativo, mas se o eletrodo de Cu é aquele de referência, como no Exemplo 19-2, o potencial da célula tem um sinal positivo. Não importa como a célula seja montada, entretanto, a reação espontânea da célula é a oxidação do cobre e redução da Ag^{+} e a variação de energia livre é 79.503 J. Os Exemplos 19-3 e 19-4 mostram outros tipos de reações de eletrodo.

EXEMPLO 19-3

Calcule o potencial da seguinte célula e indique a reação que ocorreria espontaneamente se a célula estivesse em curto-circuito (Figura 19-1).

$$\mathrm{Pt}|\mathrm{U^{4+}}(0{,}200\ \mathrm{mol\ L^{-1}}),\ \mathrm{UO_2^{2+}}\ (0{,}0150\ \mathrm{mol\ L^{-1}}),\ \mathrm{H^{+}}(0{,}0300\ \mathrm{mol\ L^{-1}})\|$$
$$\mathrm{Fe^{2+}}(0{,}0100\ \mathrm{mol\ L^{-1}}),\ \mathrm{Fe^{3+}}(0{,}0250\ \mathrm{mol\ L^{-1}})|\mathrm{Pt}$$

As duas semi-reações são

$$\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{2+}} \qquad E^0 = +0{,}771\ \mathrm{V}$$
$$\mathrm{UO_2^{2+}} + 4\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{U^{4+}} + 2\mathrm{H_2O} \quad E^0 = +0{,}334\ \mathrm{V}$$

O potencial de eletrodo para o eletrodo da direita é

$$\begin{aligned} E_{\text{direita}} &= 0{,}771 - 0{,}0592 \log \frac{[\mathrm{Fe^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]} \\ &= 0{,}771 - 0{,}0592 \log \frac{0{,}0100}{0{,}0250} = 0{,}771 - (-0{,}0236) \\ &= 0{,}7946\ \mathrm{V} \end{aligned}$$

O potencial de eletrodo para o eletrodo da esquerda é

$$\begin{aligned} E_{\text{esquerda}} &= 0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[\mathrm{U^{4+}}]}{[\mathrm{UO_2^{2+}}][\mathrm{H^+}]^4} \\ &= 0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{0{,}200}{(0{,}0150)(0{,}0300)^4} \\ &= 0{,}334 - 0{,}2136 = 0{,}1204\ \mathrm{V} \end{aligned}$$

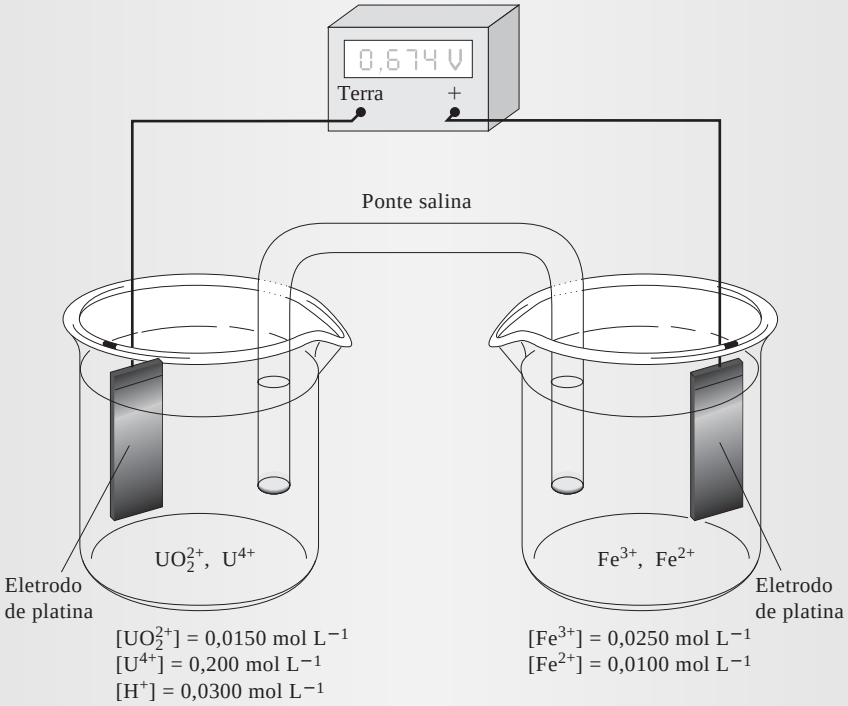


Figura 19-1 Célula do Exemplo 19-3.

(continua)

e

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = 0{,}7946 - 0{,}2136 = 0{,}674\ \text{V}$$

O sinal positivo significa que a reação espontânea é a oxidação do U^{4+} do lado esquerdo e a redução do Fe^{3+} do lado direito, ou

$$U^{4+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Fe^{2+} + 4H^+$$

EXEMPLO 19-4

Calcule o potencial da célula para

$$Ag|AgCl(\text{sat}), HCl(0{,}0200\ \text{mol L}^{-1})|H_2(0{,}800\ \text{atm}), Pt$$

Observe que essa célula não requer dois compartimentos (nem uma ponte salina) porque o H_2 molecular tem uma baixa tendência de reagir diretamente com Ag^+ presente em baixa concentração na solução eletrolítica. Este é um exemplo de uma **célula sem junção líquida** (Figura 19-2).

As duas semi-reações e seus correspondentes potenciais padrão de eletrodo são (ver Tabela 18-1)

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^0_{H^+/H_2} = 0{,}000\ \text{V}$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0_{AgCl/Ag} = 0{,}222\ \text{V}$$

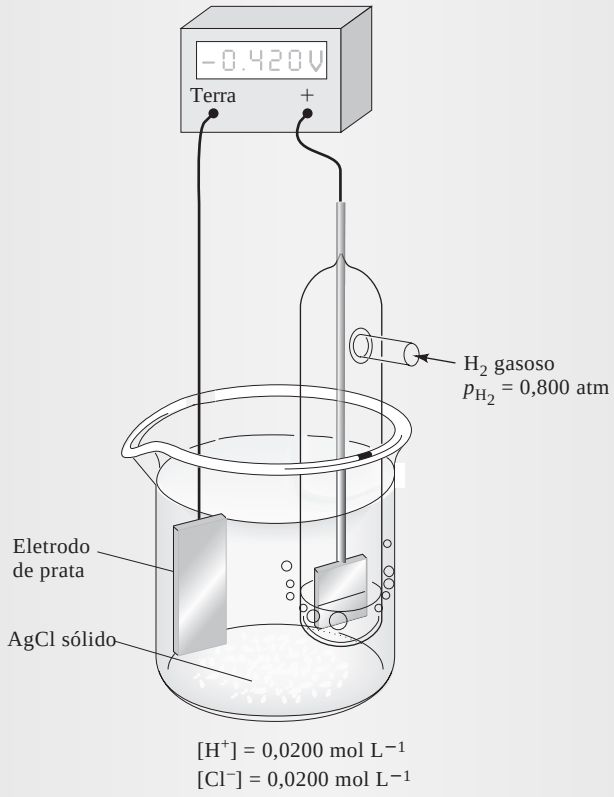


Figura 19-2 Célula sem junção líquida para o Exemplo 19-4.

Os dois potenciais de eletrodo são

$$E_{\text{direita}} = 0{,}000 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} = -\frac{0{,}0592}{2}\log\frac{0{,}800}{(0{,}0200)^3}$$
$$= -0{,}0977\ \text{V}$$
$$E_{\text{esquerda}} = 0{,}222 - 0{,}0592\log[Cl^-] = 0{,}222 - 0{,}0592\log 0{,}0200$$
$$= 0{,}3226\ \text{V}$$

Portanto, o potencial da célula é

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = -0{,}0977 - 0{,}3226 = -0{,}420\ \text{V}$$

O sinal negativo indica que a reação da célula em questão

$$2H^+ + 2Ag(s) \rightleftharpoons H_2(g) + 2AgCl(s)$$

não é espontânea. Para que essa reação ocorra, deveríamos aplicar uma voltagem externa e construir uma célula eletrolítica.

EXEMPLO 19-5

Calcule o potencial para a seguinte célula empregando (a) concentrações e (b) atividades:

$$Zn|ZnSO_4(x\ \text{mol}\ L^{-1}), PbSO_4(\text{sat})|Pb$$

em que $x = 5{,}00 \times 10^{-4}$; $2{,}00 \times 10^{-3}$; $1{,}00 \times 10^{-2}$ e $5{,}00 \times 10^{-2}$.

(a) Em uma solução neutra, forma-se pouco HSO_4^- e podemos considerar que

$$[SO_4^{2-}] = c_{ZnSO_4} = x = 5{,}00 \times 10^{-4}\ L^{-1}$$

A semi-reação e os potenciais padrão de eletrodo são (ver Tabela 18-1)

$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-} \quad E^0_{PbSO_4/Pb} = -0{,}350\ \text{V}$$
$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \quad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ \text{V}$$

O potencial do eletrodo de chumbo é

$$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} - \frac{0{,}0592}{2}\log[SO_4^{2-}]$$
$$= -0{,}350 - \frac{0{,}0592}{2}\log(5{,}00 \times 10^{-4}) = -0{,}252\ \text{V}$$

O potencial do eletrodo de zinco é

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[Zn^{2+}]}$$
$$= -0{,}763 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{5{,}00 \times 10^{-4}} = -0{,}860\ \text{V}$$

(continua)

Portanto, o potencial da célula é

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{PbSO_4/Pb} - E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}252 - (-0{,}860) = 0{,}608\ \text{V}$$

Os potenciais de célula para as outras concentrações podem ser obtidos da mesma forma. Seus valores são fornecidos na Tabela 19-1.

(b) Para calcular os coeficientes de atividade para o Zn^{2+} e SO_4^{2-}, precisamos primeiramente determinar a força iônica da solução empregando a Equação 10-1:

$$\mu = \frac{1}{2}[5{,}00 \times 10^{-4} \times (2)^2 + 5{,}00 \times 10^{-4} \times (2)^2] = 2{,}00 \times 10^{-3}$$

Na Tabela 10-1 encontramos $\alpha_{SO_4^{2-}} = 0{,}4$ nm e $\alpha_{Zn^{2+}} = 0{,}4$ nm. Se substituirmos esses valores na Equação 10-5, temos

$$-\log\gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{0{,}51 \times (2)^2\sqrt{2{,}00 \times 10^{-3}}}{1 + 3{,}3 \times 0{,}4\sqrt{2{,}00 \times 10^{-3}}} = 8{,}61 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = 0{,}820$$

Repetindo os cálculos para Zn^{2+}, obtemos

$$\gamma_{Zn^{2+}} = 0{,}825$$

A equação de Nernst para o eletrodo de chumbo agora é

$$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} - \frac{0{,}0592}{2}\log(\gamma_{SO_4^{2-}})(c_{SO_4^{2-}})$$

$$= -0{,}350 - \frac{0{,}0592}{2}\log(0{,}820 \times 5{,}00 \times 10^{-4}) = -0{,}250\ \text{V}$$

e para o eletrodo de zinco teremos

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{(\gamma_{Zn^{2+}})(c_{Zn^{2+}})}$$

$$= -0{,}763 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{0{,}825 \times 5{,}00 \times 10^{-4}} = -0{,}863\ \text{V}$$

Finalmente, encontramos o potencial da célula a partir de

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{PbSO_4/Pb} - E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}250 - (-0{,}863) = 0{,}613\ \text{V}$$

Os valores para outras concentrações e para os potenciais determinados experimentalmente para as células são encontrados na Tabela 19-1.

A Tabela 19-1 mostra que os potenciais calculados sem os coeficientes de atividade exibem um erro significativo. Também torna-se claro, a partir dos dados da quinta coluna da tabela, que os potenciais calculados com as atividades concordam razoavelmente bem com os valores experimentais.

TABELA 19-1

O Efeito da Força Iônica Sobre o Potencial de Uma Célula Galvânica*

Concentração de $ZnSO_4$, mol L^{-1}	Força Iônica, μ	*E, V,* Baseados em Concentrações	*E, V,* Baseados em Atividades	*E, V,* Valores Experimentais†
$5{,}00 \times 10^{-4}$	$2{,}00 \times 10^{-3}$	0,608	0,613	0,611
$2{,}00 \times 10^{-3}$	$8{,}00 \times 10^{-3}$	0,573	0,582	0,583
$1{,}00 \times 10^{-2}$	$4{,}00 \times 10^{-2}$	0,531	0,550	0,553
$2{,}00 \times 10^{-2}$	$8{,}00 \times 10^{-2}$	0,513	0,537	0,542
$5{,}00 \times 10^{-2}$	$2{,}00 \times 10^{-1}$	0,490	0,521	0,529

*Célula descrita no Exemplo 19-5.
†Dados experimentais de I. A. Cowperthwaite e V. K. LaMer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, v. 53, p. 4333.

EXEMPLO 19-6

Calcule o potencial requerido para iniciar a deposição de cobre a partir de uma solução que é 0,010 mol L^{-1} em $CuSO_4$ e que contém H_2SO_4 suficiente para produzir um pH de 4,00.

A deposição de cobre ocorre, necessariamente, no cátodo. Dado que não existe uma espécie mais facilmente oxidável que a água no sistema, O_2 será liberado no ânodo. As duas semi-reações e seus correspondentes potenciais padrão de eletrodo são (Tabela 18-1)

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0_{O_2/H_2O} = +1{,}229\ V$$

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0{,}337\ V$$

O potencial de eletrodo para o eletrodo de cobre é

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}337 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{0{,}010} = +0{,}278\ V$$

Se O_2 é liberado a uma pressão de 1,00 atm, o potencial do eletrodo para o eletrodo de oxigênio é

$$E_{O_2/H_2O} = +1{,}229 - \frac{0{,}0592}{4} \log \frac{1}{p_{O_2} \times [H^+]^4}$$

$$= +1{,}229 - \frac{0{,}0592}{4} \log \frac{1}{(1\ atm)(1{,}00 \times 10^{-4})} = +0{,}992\ V$$

e, portanto, o potencial da célula é

$$E_{célula} = E_{direita} - E_{esquerda} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{O_2/H_2O} = +0{,}278 - 0{,}992 = -0{,}714\ V$$

O sinal negativo indica que a reação da célula

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 2Cu(s)$$

não é espontânea e que, para provocar a deposição do cobre, necessitamos aplicar um potencial no cátodo mais negativo que −0,714 V.

19B DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE POTENCIAIS PADRÃO

Embora seja fácil encontrar os potenciais padrão de eletrodo para centenas de semi-reações em compilações de dados eletroquímicos, é importante observar que nenhum desses potenciais, incluindo o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio, pode ser medido diretamente no laboratório. O eletrodo padrão de hidrogênio é um eletrodo hipotético, como em qualquer sistema de eletrodos no qual os reagentes e produtos estejam presentes com atividades ou pressões unitárias. Esses sistemas de eletrodos não podem ser preparados no laboratório porque não há meios de se preparar soluções contendo íons cujas atividades sejam exatamente iguais a 1. Em outras palavras, não há teoria disponível que permita o cálculo da concentração do soluto que precise ser dissolvida para produzir uma solução de atividade exatamente igual a unidade. Sob forças iônicas elevadas, a relação de Debye-Hückel (ver Seção 10B-2) e outras formas estendidas da equação cumprem um papel relativamente deficiente no cálculo dos coeficientes de atividade e não existe um método experimental independente para a determinação dos coeficientes de atividades em tais soluções. Portanto, por exemplo, é impossível calcular a concentração de HCl ou outros ácidos que produzirão uma solução na qual $a_{H^+} = 1$ e é impossível determinar a atividade experimentalmente. A despeito dessa dificuldade, os dados coletados em soluções de baixa força iônica podem ser extrapolados para fornecer estimativas de potenciais padrão de eletrodo definidos teoricamente. O exemplo que segue mostra como esses potenciais de eletrodo hipotéticos podem ser determinados experimentalmente.

EXEMPLO 19-7

D. A. MacInnes[1] observou que uma célula similar àquela mostrada na Figura 19-2 apresentava um potencial de 0,52053 V. A célula é descrita pela seguinte representação

$$\mathrm{Pt,H_2(1{,}00\ atm)|HCl(3{,}215\times10^{-3}\ mol\ L^{-1}),\ AgCl(sat)|Ag}$$

Calcule o potencial padrão de eletrodo para a semi-reação

$$\mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cl}^-$$

Aqui, o potencial de eletrodo para o eletrodo da direita é

$$E_{\text{direita}} = E^0_{\text{AgCl}} - 0{,}0592 \log (\gamma_{\mathrm{Cl}^-})(c_{\mathrm{HCl}})$$

em que γ_{Cl^-} é o coeficiente de atividade do Cl^-. A segunda semi-reação da célula é

$$\mathrm{H}^+ + \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{H_2}\,(g)$$

e

$$E_{\text{esquerda}} = E^0_{\mathrm{H^+/H_2}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{p^{1/2}_{\mathrm{H_2}}}{(\gamma_{\mathrm{H}^+})(c_{\mathrm{HCl}})}$$

Então o potencial é a diferença entre os dois potenciais

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}} &= E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} \\ &= [E^0_{\text{AgCl}} - 0{,}0592 \log(\gamma_{\mathrm{Cl}^-})(c_{\mathrm{HCl}})] - \left[E^0_{\mathrm{H^+/H_2}} - 0{,}0592 \log \frac{p^{1/2}_{\mathrm{H_2}}}{(\gamma_{\mathrm{H}^+})(c_{\mathrm{HCl}})}\right] \\ &= E^0_{\text{AgCl}} - 0{,}0592 \log (\gamma_{\mathrm{Cl}^-})(c_{\mathrm{HCl}}) - 0{,}000 - 0{,}0592 \log \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+})(c_{\mathrm{HCl}})}{p^{1/2}_{\mathrm{H_2}}} \end{aligned}$$

[1] D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, p. 187. Nova York: Reinhold, 1939.

Observe que invertemos os termos na segunda relação logarítmica. Agora combinamos os dois termos logarítmicos para obter

$$E_{\text{célula}} = 0{,}52053 = E^0_{\text{AgCl}} - 0{,}0592 \log \frac{(\gamma_{H^+})(\gamma_{Cl^-})(c^2_{HCl})}{p^{1/2}_{H_2}}$$

Os coeficientes de atividade para o H^+ e Cl^- podem ser calculados a partir da Equação 10-5 utilizando $3{,}215 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} para a força iônica μ. Esses valores são 0,945 e 0,939, respectivamente. Se substituirmos esses valores e os dados experimentais na equação prévia e a rearranjarmos, obteremos

$$E^0_{\text{AgCl}} = 0{,}52053 + 0{,}0592 \log \frac{(0{,}945)(0{,}939)(3{,}215 \times 10^{-3})^2}{1{,}00^{1/2}}$$
$$= 0{,}2223 \approx 0{,}222 \text{ V}$$

A média para essa e outras medidas similares sob outras concentrações é 0,222 V.

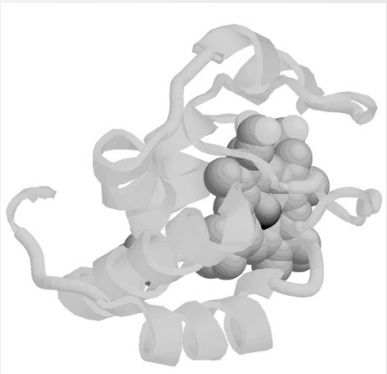
19C CÁLCULOS DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO REDOX

Considere novamente o equilíbrio que é estabelecido quando um pedaço de cobre é imerso em uma solução contendo nitrato de prata diluído:

$$Cu(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s) \qquad (19\text{-}4)$$

DESTAQUE 19-1
Sistemas Redox Biológicos

Existem inúmeros sistemas redox de importância biológica e bioquímica. Os citocromos são excelentes exemplos desses sistemas. Os citocromos são ferro-heme proteínas nas quais um anel porfirina está coordenado via átomos de nitrogênio a um átomo de ferro. Eles sofrem reações redox envolvendo um elétron e sua função fisiológica é facilitar o transporte de elétrons. Na cadeia respiratória, os citocromos estão intimamente envolvidos na formação da água a partir do H_2. Os nucleotídeos contendo piridinas reduzidas liberam hidrogênio para flavonóides. As proteínas flavorreduzidas são reoxidadas pelo Fe^{3+} para formar os citocromos b ou c. O resultado é a formação de H^+ e o transporte de elétrons. A cadeia é completada quando a enzima citocromo oxidase transfere elétrons para o oxigênio. O íon óxido resultante (O^{2-}) é instável e seqüestra imediatamente dois íons H^+ para produzir H_2O. O esquema está ilustrado na Figura 19D-1.



Modelo molecular do citocromo c.

A maioria dos sistemas redox biológicos é dependente do pH. Tornou-se uma prática padrão compilar potenciais de eletrodo desses sistemas a pH 7,0 para se realizar as comparações do poder de oxidação ou de redução. Os valores compilados são, tipicamente, potenciais formais a pH 7,0 e algumas vezes são representados por $E^{0\prime}_7$.

Outros sistemas redox de importância na bioquímica incluem o sistema NADH/NAD, as flavinas, o sistema piruvato/lactato, o sistema oxalato/maleato e o sistema quinona/hidroquinona.

(continua)

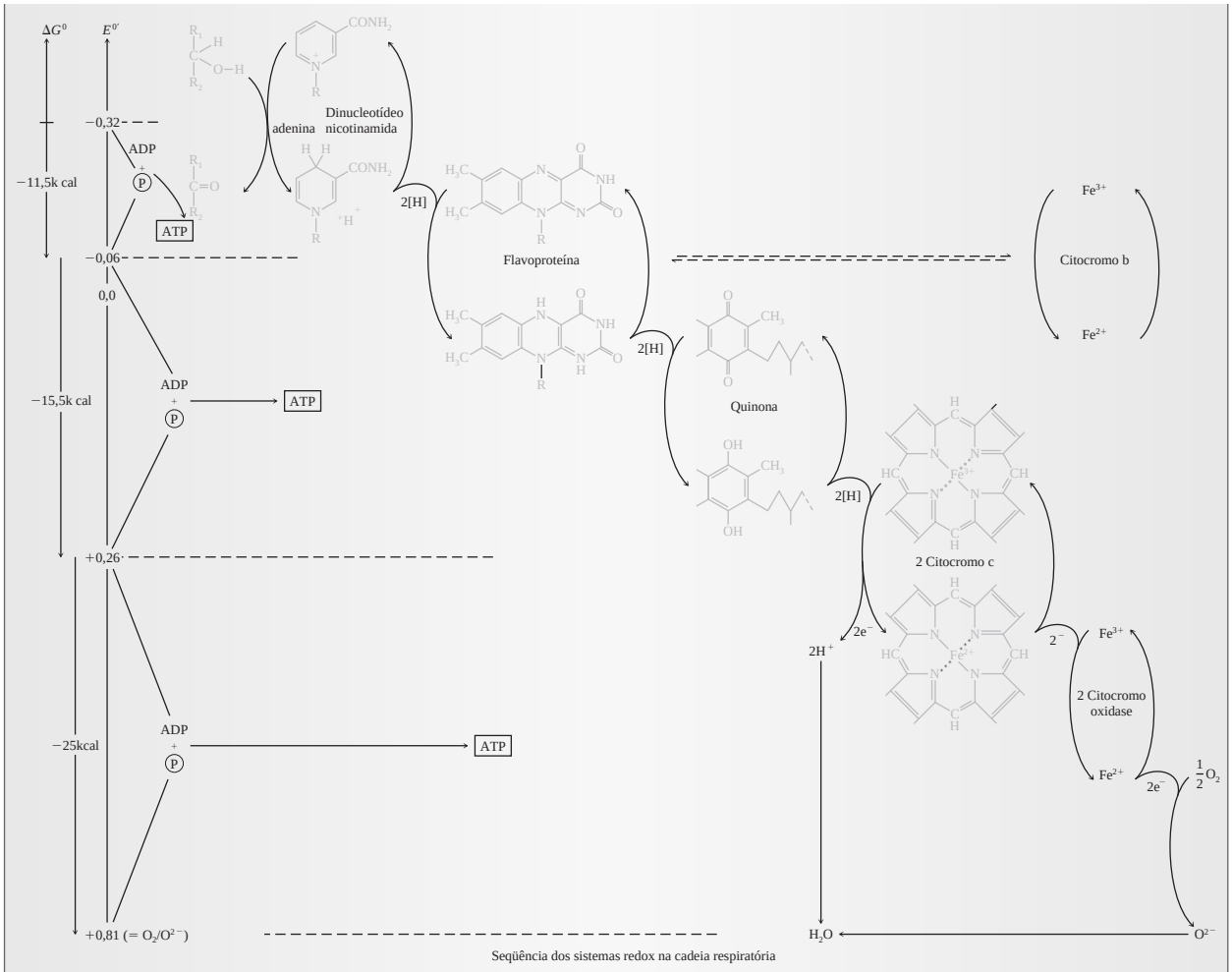


Figura 19D-1 Sistemas redox na cadeia respiratória. P = íon fosfato. (De P. Karlson, *Introduction to Modern Biochemistry.* Nova York: Academic Press, 1963, com permissão.)

► Por simplicidade, em muitos textos e na literatura eletroquímica, o potencial do eletrodo da direita exposto no Exemplo 19-1 é simbolizado como E_{Ag} e aquele do eletrodo da esquerda como E_{Cu}. Uma forma completamente clara de descrever o par redox que determina o potencial desses eletrodos consiste em representar como $E_{Ag^+/Ag}$ e $E_{Cu^{2+}/Cu}$. Ao longo deste texto, uma descrição menos ambígua é empregada, exceto para alguns pares de metais simples como Ag^+/Ag e Cu^{2+}/Cu, quando o par redox é facilmente identificado a partir do contexto ou do esquema da célula.

A constante de equilíbrio para essa reação é

$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \qquad (19\text{-}5)$$

Como descrevemos no Exemplo 19-1, essa reação pode ser desenvolvida na célula galvânica

$$Cu|Cu^{2+}(x \text{ mol } L^{-1})\|Ag^+(y \text{ mol } L^{-1})|Ag$$

Um esquema de uma célula similar a esta é mostrado na Figura 18-1a. Seu potencial de célula a qualquer instante é dado pela Equação 19-1:

$$E_{célula} = E_{direita} - E_{esquerda} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

À medida que a reação prossegue, a concentração de íons Cu(II) aumenta e a concentração de íons Ag(I) diminui. Essas alterações tornam o potencial do eletrodo de cobre mais positivo e o do eletrodo de prata menos positivo. Assim como mostrado na Figura 18-6, o efeito líquido dessas variações é uma diminuição do potencial da célula, uma vez que ela se descarrega. Em última

instância, as concentrações de Cu(II) e Ag(I) mantêm seus valores de equilíbrio, como determinado pela Equação 19-5 e a corrente pára de fluir. Sob essas condições, *o potencial da célula torna-se zero*. Portanto, *no equilíbrio químico*, podemos escrever que

$$E_{\text{célula}} = 0 = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Cu}}$$

ou

$$E_{\text{direita}} = E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}} = E_{\text{Cu}} \tag{19-6}$$

Podemos generalizar a Equação 19-6 afirmando que, *no equilíbrio, os potenciais de eletrodo para todas as semi-reações em um sistema de oxidação-redução são iguais*. Essa generalização se aplica a despeito do número de semi-reações presente no sistema porque as interações entre todas elas precisam ocorrer até que os potenciais de eletrodo sejam idênticos. Por exemplo, se temos quatro sistemas redox em uma solução, as interações entre todos os quatro ocorrem até que os potenciais de todos os quatro pares redox sejam iguais.

◀ Lembre-se de que *quando os sistemas redox estão no equilíbrio, os potenciais de eletrodo de todos os pares redox que estão presentes no sistema são idênticos*. Geralmente, isso se aplica quer as reações ocorram diretamente em solução ou indiretamente em uma célula galvânica.

Retornando à reação exibida na Equação 19-4, substituindo os dois potenciais de eletrodo da Equação 19-6 na equação de Nernst, obtém-se

$$E^0_{\text{Ag}} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} = E^0_{\text{Cu}} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \tag{19-7}$$

Observe que a equação de Nernst é aplicada à semi-reação da prata da forma como aparece na equação balanceada (ver Equação 19-4):

$$2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) \qquad E^0 = 0{,}799\ \text{V}$$

Rearranjando a Equação 19-7, temos

$$E^0_{\text{Ag}} - E^0_{\text{Cu}} = \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Se invertermos a razão no segundo termo logarítmico, precisamos inverter o sinal do termo. Isso fornece

$$E^0_{\text{Ag}} - E^0_{\text{Cu}} = \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} + \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

Finalmente, combinando os termos logarítmicos e rearranjando, temos

$$\frac{2(E^0_{\text{Ag}} - E^0_{\text{Cu}})}{0{,}0592} = \log\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \log K_{\text{eq}} \tag{19-8}$$

Os termos da Equação 19-8 relacionados à concentração representam as *concentrações no equilíbrio*; o quociente $[Cu^{2+}]/[Ag^+]^2$ no termo logaritmo é, portanto, *a constante de equilíbrio para a reação*. Observe que o termo entre parênteses na Equação 19-8 é o potencial padrão de célula $E^0_{\text{célula}}$, que em geral é dado por

$$E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{direita}} - E^0_{\text{esquerda}}$$

Também podemos obter a Equação 19-8 a partir da variação da energia livre da reação, como mostrado na Equação 18-7. O rearranjo dessa equação gera

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{nFE^0_{célula}}{RT} \tag{19-9}$$

A 25 °C, após a conversão para logaritmo na base 10, podemos escrever

$$\log K_{eq} = \frac{nE^0_{cel}}{0{,}0592} = \frac{n(E^0_{direita} - E^0_{esquerda})}{0{,}0592}$$

Para a reação dada na Equação 19-4, a substituição de $E^0_{Ag^+/Ag}$ por $E^0_{direita}$ e $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ por $E^0_{esquerda}$ gera a Equação 19-8.

EXEMPLO 19-8

► Ao realizar cálculos como os do Exemplo 19-8, siga a regra de arredondamento para antilogs dada na página 125.

Calcule a constante de equilíbrio para a reação apresentada na Equação 19-4, a 25 °C.

A substituição dos valores numéricos na Equação 19-8 gera

$$\log K_{eq} = \log\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2(0{,}799 - 0{,}337)}{0{,}0592} = 15{,}61$$
$$K_{eq} = \text{antilog } 15{,}61 = 4{,}1 \times 10^{15}$$

EXEMPLO 19-9

Calcule a constante de equilíbrio para a reação

$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$$

No Apêndice 5 encontramos

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} \qquad E^0 = 0{,}771 \text{ V}$$
$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = 0{,}536 \text{ V}$$

Multiplicamos a primeira semi-reação por 2, assim o número de mols de Fe^{3+} e Fe^{2+} será o mesmo da equação geral balanceada. Escrevemos a equação de Nernst para Fe^{3+} baseada na semi-reação para a transferência de dois elétrons. Isto é,

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

e

$$E_{I_3^-/I^-} = E^0_{I_3^-/I^-} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

No equilíbrio, os potenciais dos eletrodos são iguais e

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{I_3^-/I^-}$$
$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = E^0_{I_3^-/I^-} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

Essa reação pode ser rearranjada para

$$\frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0{,}0592} = \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} - \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$
$$= \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} + \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$
$$= \log \frac{[Fe^{2+}]^2[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3}$$

Observe que alteramos o sinal do segundo termo logarítmico pela inversão da fração. Posteriores rearranjos fornecem

$$\log \frac{[Fe^{2+}]^2[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0{,}0592}$$

Lembre-se, contudo, de que aqui as concentrações referem-se a *concentrações no equilíbrio*, e

$$\log K_{eq} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0{,}0592} = \frac{2(0{,}771 - 0{,}536)}{0{,}0592} = 7{,}94$$
$$K_{eq} = \text{antilog } 7{,}94 = 8{,}7 \times 10^7$$

Arredondamos o resultado para ter dois algarismos significativos, uma vez que o log K_{eq} contém apenas dois algarismos (os dois à direita da vírgula).

DESTAQUE 19-2

Uma Expressão Geral para os Cálculos de Constantes de Equilíbrio a partir de Potenciais Padrão

Para desenvolver uma relação geral para calcular as constantes de equilíbrio a partir de dados de potencial padrão, considere a reação na qual a espécie A_{red} reage com a espécie B_{ox} para formar A_{ox} e B_{red}. As duas reações de eletrodo são

$$A_{ox} + ae^- \rightleftharpoons A_{red}$$
$$B_{ox} + be^- \rightleftharpoons B_{red}$$

Obtemos uma equação balanceada para a reação desejada pela multiplicação da primeira equação por *b* e da segunda equação por *a* para obter

$$bA_{ox} + bae^- \rightleftharpoons bA_{red}$$
$$aB_{ox} + bae^- \rightleftharpoons aB_{red}$$

Então, subtraímos a primeira equação da segunda para obter uma equação balanceada para a reação redox

$$bA_{red} + aB_{ox} \rightleftharpoons bA_{ox} + aB_{red}$$

Quando esse sistema encontra-se no equilíbrio, os dois potenciais de eletrodo E_A e E_B são iguais; isto é,

$$E_A = E_B$$

(continua)

► Note que o produto *ab* é o número total de elétrons ganho na redução (e perdido na oxidação) representado pela reação redox balanceada. Portanto, se $a = b$, não é necessário multiplicar as semi-reações por *a* e *b*. Se $a = b = n$, a constante de equilíbrio é determinada a partir de

$$\log K_{eq} = \frac{n(E^0_B - E^0_A)}{0{,}0592}$$

Se substituirmos esses termos pelas suas respectivas equações de Nernst, descobrimos que *no equilíbrio*

$$E^0_A - \frac{0{,}0592}{ab}\log\frac{[A_{red}]^b}{[A_{ox}]^b} = E^0_B - \frac{0{,}0592}{ab}\log\frac{[B_{red}]^a}{[B_{ox}]^a}$$

que pode ser rearranjada para

$$E^0_B - E^0_A = \frac{0{,}0592}{ab}\log\frac{[A_{ox}]^b[B_{red}]^a}{[A_{red}]^b[B_{ox}]^a} = \frac{0{,}0592}{ab}\log K_{eq}$$

Finalmente, então,

$$\log K_{eq} = \frac{ab(E^0_B - E^0_A)}{0{,}0592} \qquad (19\text{-}10)$$

Note que muitas reações são mais complexas que aquelas mostradas aqui, envolvendo H^+, OH^- ou outras espécies.

EXEMPLO 19-10

Calcule a constante de equilíbrio para a reação

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

No Apêndice 5, encontramos

$$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4H_2O \qquad E^0 = +1{,}695\ V$$
$$3MnO_2(s) + 12H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 6H_2O \qquad E^0 = +1{,}23\ V$$

Novamente, multiplicamos as duas equações para que o número de elétrons permaneça igual. Quando esse sistema atinge o equilíbrio

$$E_{MnO_4^-/MnO_2} = E_{MnO_2/Mn^{2+}}$$

$$1{,}695 - \frac{0{,}0592}{6}\log\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} = 1{,}23 - \frac{0{,}0592}{6}\log\frac{[Mn^{2+}]^3}{[H^+]^{12}}$$

Se invertermos o termo logarítmico da direita e rearranjarmos, obteremos

$$\frac{6(1{,}695 - 1{,}23)}{0{,}0592} = \log\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} + \log\frac{[H^+]^{12}}{[Mn^{2+}]^3}$$

Somando os termos logarítmicos, temos

$$\frac{6(1{,}695 - 1{,}23)}{0{,}0592} = \log\frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3[H^+]^8}$$

$$47{,}1 = \log\frac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3} = \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = \text{antilog}\ 47{,}1 = 1 \times 10^{47}$$

Note que o resultado final tem apenas um algarismo significativo.

19D CONSTRUÇÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO REDOX

Como a maioria dos indicadores redox responde a variações do potencial de eletrodo, geralmente o eixo vertical das curvas de titulação redox é o potencial do eletrodo, em vez da função logarítmica p que utilizamos para as curvas de titulação de formação de complexos e de neutralização. Vimos no Capítulo 18 que existe uma relação logarítmica entre o potencial do eletrodo e a concentração do analito ou do titulante; como resultado, as curvas de titulação redox são similares, na aparência, àquelas de outros tipos de titulações nas quais uma função p é representada em gráficos como a ordenada.

19D-1 Potenciais de Eletrodo durante as Titulações Redox

Considere a titulação redox do ferro(II) com uma solução padrão de cério(IV). Essa reação é amplamente utilizada na determinação de ferro em vários tipos de amostras. A reação da titulação é

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Essa reação é rápida e reversível, assim o sistema está em equilíbrio durante todo o curso da titulação. Conseqüentemente, os potenciais de eletrodo para as duas semi-reações são sempre idênticos (ver Equação 19-6); isto é,

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$$

◀ Lembre-se de que, quando os sistemas redox estão em equilíbrio, os *potenciais de eletrodo de todas as semi-reações são idênticos*. Geralmente isso se aplica se as reações ocorrem diretamente em solução ou indiretamente em uma célula galvânica.

em que denominamos $E_{sistema}$ como o **potencial do sistema**. Se um indicador redox tiver sido adicionado a essa solução, a razão entre as concentrações de suas formas oxidada e reduzida precisa estar ajustada, dessa forma o potencial de eletrodo para o indicador, E_{In}, também é igual ao potencial do sistema; portanto, empregando a Equação 19-6, podemos escrever

$$E_{In} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$$

Podemos calcular o potencial de eletrodo de um sistema a partir dos dados de potencial padrão. Portanto, para a reação que está sendo considerada, a mistura de titulação é tratada como se fosse parte de uma célula hipotética

$$EPH \| Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$$

em que EPH simboliza o eletrodo padrão de hidrogênio. O potencial do eletrodo de platina, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é determinado pelas tendências do ferro(III) e do cério(IV) de aceitar elétrons – isto é, pelas tendências das seguintes semi-reações ocorrerem:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

No equilíbrio, as razões entre as concentrações das formas oxidadas e reduzidas das duas espécies são tais que sua atração por elétrons (e, portanto, seus potenciais de eletrodo) é idêntica. Observe que essas razões entre as concentrações variam continuamente durante a titulação, bem como o $E_{sistema}$. Os pontos finais são determinados a partir das variações características no $E_{sistema}$ que ocorrem durante a titulação.

◀ A maioria dos pontos finais em titulações de oxidação-redução baseia-se em variações bruscas do $E_{sistema}$ que ocorrem próximo ou no ponto de equivalência químico ou ponto estequiométrico.

Como $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$, os dados para a curva de titulação podem ser obtidos pela aplicação da equação de Nernst *tanto* para a semi-reação do cério(IV) *quanto* para a semi-reação do ferro(III).

► Antes do ponto de equivalência, os cálculos do $E_{sistema}$ são mais fáceis de ser realizados empregando-se a equação de Nernst para o analito. Após o ponto de equivalência, é utilizada a equação de Nernst para o titulante.

Ocorre, entretanto, que uma ou outra será mais conveniente, dependendo do estágio da titulação. Antes do ponto de equivalência, as concentrações analíticas de Fe(II), Fe(III) e Ce(III) estão prontamente disponíveis a partir dos dados volumétricos e da estequiometria da reação, enquanto a baixa concentração de Ce(IV) só pode ser obtida através de cálculos baseados na constante de equilíbrio. Após o ponto de equivalência, prevalece uma situação diferente; aqui, podemos avaliar as concentrações de Ce(III), Ce(IV) e Fe(III) diretamente a partir de dados volumétricos, enquanto a concentração de Fe(II) é pequena e mais difícil de ser calculada. Então, nessa região, a equação de Nernst para o par cério torna-se mais conveniente de ser utilizada. No ponto de equivalência, existe outra situação; podemos avaliar as concentrações de Fe(III) e Ce(III) a partir da estequiometria, mas as concentrações de Fe(II) e Ce(IV) serão necessariamente muito baixas. Na próxima seção é apresentado um método para o cálculo do potencial no ponto de equivalência.

Potenciais no Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, as concentrações de cério(IV) e ferro(II) são diminutas e não podem ser obtidas a partir da estequiometria da reação. Felizmente, os potenciais no ponto de equivalência podem ser facilmente obtidos sabendo-se que duas espécies reagentes e dois produtos têm razões de concentrações conhecidas nesse ponto.

No ponto de equivalência da titulação do ferro(II) com cério(IV), o potencial do sistema é dado por

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

e

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

A soma dessas duas expressões gera

► O quociente das concentrações na Equação 19-11 *não* é a razão usual entre as concentrações de produtos e reagentes que aparece na expressão da constante de equilíbrio.

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \qquad (19\text{-}11)$$

A definição de ponto de equivalência requer que

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$
$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

A substituição dessas igualdades na Equação 19-11 resulta que o quociente entre as concentrações torna-se a unidade e o termo logarítmico torna-se zero:

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{\cancel{[Ce^{3+}]}\cancel{[Ce^{4+}]}}{\cancel{[Ce^{4+}]}\cancel{[Ce^{3+}]}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$$

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} \qquad (19\text{-}12)$$

O Exemplo 19-11 ilustra como o potencial no ponto de equivalência pode ser obtido para reações mais complexas.

EXEMPLO 19-11

Obtenha uma expressão para o potencial no ponto de equivalência na titulação de U^{4+} 0,0500 mol L^{-1} com Ce^{4+} 0,1000 mol L^{-1}. Considere que ambas as soluções estão em um meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}.

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

No Apêndice 5, encontramos

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = 0{,}334\ V$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 1{,}44\ V$$

Aqui utilizamos o potencial formal para o Ce^{4+} em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}.

◀ Lembre-se de que utilizamos a notação "linha" para indicar os potenciais formais. Portanto, o potencial formal para Ce^{4+}/Ce^{3+} em meio H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} é simbolizado por $E^{0'}$.

Procedendo como no cálculo do ponto de equivalência para cério(IV)-ferro(II), escrevemos

$$E_{eq} = E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$
$$E_{eq} = E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Para combinar os termos logarítmicos, precisamos multiplicar a primeira equação por 2 para ter

$$2E_{eq} = 2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} - 0{,}0592 \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

A soma dessa equação com a anterior leva a

$$3E_{eq} = 2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

Mas, no ponto de equivalência

$$[U^{4+}] = [Ce^{4+}]/2$$

e

$$[UO_2^{2+}] = [Ce^{3+}]/2$$

A substituição dessas equações gera, após rearranjo,

$$E_{eq} = \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0{,}0592}{3} \log \frac{2[\cancel{Ce^{4+}}][\cancel{Ce^{3+}}]}{2[\cancel{Ce^{3+}}][\cancel{Ce^{4+}}][H^+]^4}$$
$$= \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0{,}0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

19D-2 A Curva de Titulação

Considere a titulação de 50,00 mL de Fe^{2+} 0,0500 mol L^{-1} com Ce^{4+} 0,1000 mol L^{-1} em um meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} constante durante toda a titulação. Os dados de potenciais formais para ambos os processos das meias-células estão disponíveis no Apêndice 4 e são empregados nesses cálculos. Isto é,

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0\prime} = 1{,}44 \text{ V (1 mol } L^{-1} H_2SO_4)$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^{0\prime} = 0{,}68 \text{ V (1 mol } L^{-1} H_2SO_4)$$

Potencial Inicial

A solução não contém espécies de cério antes de adicionarmos o titulante. É provável que exista uma quantidade pequena, porém desconhecida, de Fe^{3+} presente em virtude da oxidação do Fe^{2+} provocada pelo ar. Em todo caso, não temos informações suficientes para calcular um potencial inicial.

Potencial após a Adição de 5,00 de Cério(IV)

Quando o oxidante é adicionado, Ce^{3+} e Fe^{3+} são formados e a solução contém concentrações apreciáveis e facilmente calculáveis de três dos participantes; aquela do quarto participante, Ce^{4+}, é infinitamente pequena. Portanto, é mais conveniente empregar as concentrações das duas espécies de ferro para calcular o potencial de eletrodo do sistema.

► Lembre que a equação para essa reação é

$$Fe^{3+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

A concentração de Fe(III) no equilíbrio é igual à sua concentração analítica menos a concentração no equilíbrio do Ce(IV) que não reagiu:

$$[Fe^{3+}] = \frac{5{,}00 \times 0{,}1000}{50{,}00 + 5{,}00} - [Ce^{4+}] = \frac{0{,}500}{55{,}00} - [Ce^{4+}]$$

Similarmente, a concentração de Fe^{2+} é dada pela sua concentração em mol por litro mais a concentração no equilíbrio de $[Ce^{4+}]$ que não reagiu:

$$[Fe^{2+}] = \frac{50{,}00 \times 0{,}0500 - 5{,}00 \times 0{,}1000}{55{,}00} + [Ce^{4+}] = \frac{2{,}00}{55{,}00} + [Ce^{4+}]$$

Geralmente as reações redox utilizadas na titulometria são suficientemente completas para que a concentração no equilíbrio de uma das espécies (nesse caso $[Ce^{4+}]$) seja minúscula em relação a outra espécie presente em solução. Assim, as duas equações anteriores podem ser simplificadas para

$$[Fe^{3+}] = \frac{0{,}500}{55{,}00} \qquad \text{e} \qquad [Fe^{2+}] = \frac{2{,}00}{55{,}00}$$

► Estritamente falando, as concentrações de Fe^{2+} e de Fe^{3+} deveriam ser corrigidas em razão da concentração de Ce^{4+} que não reagiu. Essa correção deveria aumentar $[Fe^{2+}]$ e diminuir $[Fe^{3+}]$. A quantidade de Ce^{4+} que não reagiu é geralmente tão pequena que podemos negligenciar a correção em ambos os casos.

A substituição do $[Fe^{2+}]$ e $[Fe^{3+}]$ na equação de Nernst gera

$$E_{\text{sistema}} = +0{,}68 - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{2{,}00\ /\cancel{55{,}00}}{0{,}20\ /\cancel{55{,}00}} = 0{,}64 \text{ V}$$

Observe que os volumes no numerador e no denominador se cancelam, o que indica que o potencial é independente da diluição. Essa independência persiste até que a solução se torne tão diluída a ponto de as duas considerações feitas nos cálculos se tornarem inválidas.

Vale a pena enfatizar novamente que o emprego da equação de Nernst para o sistema Ce(IV)/Ce(III) deveria gerar o mesmo valor para o E_{sistema}, mas para tanto seria necessário calcular $[Ce^{4+}]$ por meio da constante de equilíbrio para a reação.

Os potenciais adicionais necessários para definir a curva de titulação até próximo do ponto de equivalência podem ser obtidos de maneira similar. Esses dados são fornecidos na Tabela 19-2. Você pode querer confirmar um ou dois desses valores.

TABELA 19-2

Potencial de Eletrodo *Versus* EPH em Titulações com Ce^{4+} 0,100 mol L^{-1}

	Potencial, V *vs.* EPH*				
Volume de Reagente, mL	50,00 mL de Fe^{2+} 0,0500 mol L^{-1}				50,00 mL de U^{4+} 0,02500 mol L^{-1}
5,00	0,64				0,316
15,00	0,69				0,339
20,00	0,72				0,352
24,00	0,76				0,375
24,90	0,82				0,405
25,00	**1,06**	←	**Ponto de Equivalência**	→	**0,703**
25,10	1,30				1,30
26,00	1,36				1,36
30,00	1,40				1,40

* A concentração de H_2SO_4 é tal que $[H^+] = 1,0$ em ambas as titulações.

Potencial no Ponto de Equivalência

A substituição dos dois potenciais formais na Equação 19-12 gera

$$E_{eq} = \frac{E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^{0'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2} = \frac{1,44 + 0,68}{2} = 1,06\ V$$

Potencial Após a Adição de 25,10 mL de Cério(IV)

As concentrações molares de Ce(III), Ce(IV) e Fe(III) são facilmente calculadas neste ponto, mas a do Fe(II) não é. Portanto, os cálculos do $E_{sistema}$ são mais convenientes se realizados a partir da semi-reação do cério. As concentrações das duas espécies de cério são

$$[Ce^{3+}] = \frac{25,00 \times 0,1000}{75,10} - [Fe^{2+}] \approx \frac{2,500}{75,10}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{25,10 \times 0,1000 - 50,00 \times 0,0500}{75,10} + [Fe^{2+}] \approx \frac{0,010}{75,10}$$

Aqui, a concentração de ferro(II) é desprezível em relação às concentrações analíticas das duas espécies de cério. A substituição na equação de Nernst para o par das espécies de cério fornece

$$E = +1,44 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = +1,44 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{2,500/\cancel{75,10}}{0,010/\cancel{75,10}}$$

$$= +1,30\ V$$

◀ Em contraste com outras curvas de titulação que temos encontrado, as curvas de oxidação-redução são *independentes* da concentração do reagente, exceto para soluções muito diluídas.

Os potenciais após o ponto de equivalência mostrados na Tabela 19-2 foram determinados de maneira similar.

A curva de titulação do Fe(II) com Ce(IV) é semelhante à curva *A* da Figura 19-3. Esse gráfico é bastante parecido com as curvas obtidas nas titulações de neutralização, precipitação e formação de complexos, com o ponto de equivalência evidenciado por uma mudança brusca na função da ordenada. Uma titulação envolvendo ferro(II) 0,00500 mol L^{-1} e Ce(IV) 0,01000 mol L^{-1} gera uma curva que é idêntica àquela que obtivemos, uma vez que o potencial do sistema é independente da diluição. Uma planilha eletrônica empregada para calcular $E_{sistema}$ em função do volume de Ce(IV) adicionado é apresentada na Figura 19-4.

◀ Por que é impossível calcular o potencial do sistema antes da adição do titulante?

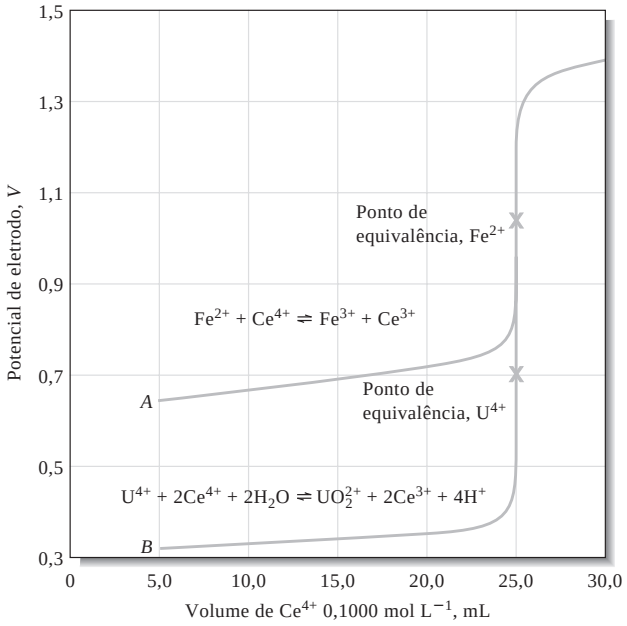


Figura 19-3 Curvas para a titulação empregando Ce^{4+} 0,01000 mol L^{-1}. Curva *A*: Titulação de 50,00 mL de Fe^{2+} 0,05000 mol L^{-1}. Curva *B*: Titulação de 50,00 mL de U^{4+} 0,02500 mol L^{-1}.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	**Planilha para titulação 50,00 mL de Fe^{2+} 0,0500 mol L^{-1} com Ce^{4+} 0,1000 mol L^{-1}**										
2	Conc. inicial Fe^{2+} mol L^{-1}	0.0500	$E^{0'}_{Fe,V}$	0.68							
3	Vol. Fe^{2+} mL	50.00	$E^{0'}_{Ce,V}$	1.44							
4	Conc. Ce^{4+} mol L^{-1}	0.1000									
5											
6	**Volume Ce^{4+}, mL**	**[Fe^{3+}]**	**[Fe^{2+}]**	**[Ce^{3+}]**	**[Ce^{4+}]**	**$E_{sistema}$, V**					
7	5,00	0,009091	0,036364			0,64					
8	10,00	0,016667	0,025000			0,67					
9	15,00	0,023077	0,015385			0,69					
10	20,00	0,028571	0,007143			0,72					
11	24,00	0,032432	0,001351			0,76					
12	24,90	0,033244	0,000134			0,82					
13	25,00					1,06					
14	25,10			0,033289	0,000133	1,30					
15	26,00			0,032895	0,001316	1,36					
16	30,00			0,031250	0,006250	1,40					
17	35,00			0,029412	0,011765	1,42					
18	40,00			0,027778	0,016667	1,43					
19											
20	**Documentação da Planilha**										
21	Célula B7=A7*B$4/($B$3+A7)			Célula D14=$B$2*$B$3/($B$3+A14)							
22	Célula C7=($B$2*$B$3-$B4*A)/($B$3+A&)			Célula E14=(A14*$B$4-$B$2*$B$3)/($B$3+A14)							
23	Célula F7=$D$2-0.0592*LOG10(C7/B7)			Célula F14=$D$3-0.0592*LOG10(D14/E14)							
24	Célula F13=($D$2+$D$3)/2										

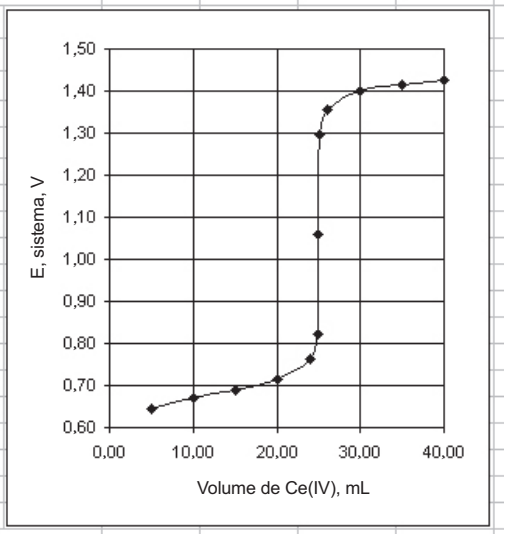


Figura 19-4 Planilha eletrônica para a titulação de 50,00 mL de Fe^{2+} 0,0500 mol L^{-1} com Ce^{4+} 0,1000 mol L^{-1}. Antes do ponto de equivalência, o potencial do sistema é calculado a partir das concentrações de Fe^{3+}e Fe^{2+}. Após o ponto de equivalência, as concentrações de Ce^{4+}e Ce^{3+} são empregadas na equação de Nernst. Na célula B7 a concentração de Fe^{3+} é calculada a partir do número de milimols de Ce^{4+} adicionado, dividido pelo volume total da solução. A fórmula utilizada para o primeiro volume é apontada na célula de documentação A21. Na célula C7, [Fe^{2+}] é calculada como o número de milimols inicialmente presente, menos o número de milimols de Fe^{3+} formado, dividido pelo volume total da solução. A célula de documentação A22 fornece a fórmula para o volume de 5,00 mL. O potencial do sistema antes do ponto de equivalência é calculado nas células F7:F12 por meio do uso da equação de Nernst, representada para o primeiro volume pela fórmula mostrada na célula de documentação A23. Na célula F13, o potencial no ponto de equivalência é encontrado a partir da média dos dois potenciais formais, como pode ser visto na célula de documentação A24. Após o ponto de equivalência, a concentração de Ce(III) (célula D14) é encontrada a partir do número de milimols de Fe^{2+} inicialmente presente, dividido pelo volume total da solução, como mostrado para o volume de 25,10 mL pela fórmula da célula de documentação D21. A concentração de Ce(IV) (E14) é obtida do número de milimols de Ce(IV) adicionado, menos o número de milimols de Fe^{2+} inicialmente presente, dividido pelo volume total da solução, como indicado na célula de documentação D22. O potencial do sistema mostrado na célula F14 é obtido a partir da equação de Nernst como apresentado na célula de documentação D23. O gráfico mostra a curva de titulação resultante.

Os dados da terceira coluna da Tabela 19-4 são representados na forma da curva *B* na Figura 19-3, para permitir a comparação das duas titulações. As duas curvas são idênticas para os volumes maiores que 25,10 mL, porque as concentrações das espécies de cério são idênticas nessa região. Também é interessante observar que a curva para o ferro(II) é simétrica ao redor do ponto de equivalência, mas que a curva para o urânio(IV) não é. Em geral, curvas de titulações redox são simétricas quando o analito e o titulante reagem em uma razão molar 1:1.

◀ As curvas de titulação são simétricas quando os reagentes se combinam em uma razão 1:1. Caso contrário, elas são assimétricas.

EXEMPLO 19-12

Calcule os dados e construa uma curva de titulação para a reação de 50,00 mL de U^{4+} 0,02500 mol L^{-1} com Ce^{4+} 0,1000 mol L^{-1}. A solução é 1,0 mol L^{-1} em H_2SO_4 durante toda a titulação. (Para efeito de simplificação, considere que $[H^+]$ para essa solução também é de cerca de 1,0 mol L^{-1}.)

A reação analítica é

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

e, no Apêndice 5, encontramos

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = 0{,}334\ V$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 0{,}144\ V$$

Após a Adição de 5,0 mL de Ce^{4+}, o Potencial é

$$\text{quantidade original de } U^{4+} = 50{,}00\ \cancel{\text{mL } U^{4+}} \times 0{,}02500\ \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\cancel{\text{mL } U^{4+}}}$$
$$= 1{,}250\ \text{mmol } U^{4+}$$
$$\text{quantidade de } Ce^{4+} \text{ adicionada} = 5{,}00\ \cancel{\text{ml } Ce^{4+}} \times 0{,}1000\ \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\cancel{\text{mL } Ce^{4+}}}$$
$$= 0{,}5000\ \text{mmol } Ce^{4+}$$
$$\text{quantidade de } U^{4+} \text{ remanescente} = 1{,}250\ \text{mmol } U^{4+} - 0{,}2500\ \cancel{\text{mmol } UO_2^{2+}} \times \frac{1\ \text{mmol } U^{4+}}{1\ \cancel{\text{mmol } UO_2^{2+}}}$$
$$= 1{,}000\ \text{mmol } U^{4+}$$
$$\text{volume total da solução} = (50{,}00 + 5{,}00)\ \text{mL} = 55{,}00\ \text{mL}$$
$$\text{concentração de } U^{4+} \text{ remanescente} = \frac{1{,}000\ \text{mmol } U^{4+}}{55{,}00\ \text{mL}}$$
$$\text{concentração de } UO_2^{2+} \text{ formada} = \frac{0{,}5000\ \cancel{\text{mmol } Ce^{4+}} \times \frac{1\ \text{mmol } UO_2^{2+}}{2\ \cancel{\text{mmol } Ce^{4+}}}}{55{,}00\ \text{mL}}$$
$$= \frac{0{,}2500\ \text{mmol } UO_2^{2+}}{55{,}00\ \text{mL}}$$

Aplicando-se a equação de Nernst para o UO_2^{2+}, obtemos

$$E = 0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$
$$= 0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}](1{,}00)^4}$$

(continua)

A substituição das concentrações das duas espécies de urânio gera

$$E = 0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1{,}000\ \text{mmol}\ U^{4+}/\cancel{55{,}00\ \text{mL}}}{0{,}2500\ \text{mmol}\ UO_2^{2+}/\cancel{55{,}00\ \text{mL}}}$$
$$= 0{,}316\ \text{V}$$

Outros dados anteriores ao ponto de equivalência, calculados da mesma forma, são fornecidos na terceira coluna da Tabela 19-2.

Potencial no Ponto de Equivalência

Seguindo o procedimento mostrado no Exemplo 19-11, obtemos

$$E_{eq} = \frac{(2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}})}{3} - \frac{0{,}0592}{3}\log\frac{1}{[H^+]^4}$$

As substituição na equação fornece

$$E_{eq} = \frac{2 \times 0{,}334 + 1{,}44}{3} - \frac{0{,}0592}{3}\log\frac{1}{(1{,}00)^4}$$
$$= \frac{2 \times 0{,}334 + 1{,}44}{3} = 0{,}703\ \text{V}$$

Potencial após a Adição de 25,10 mL de Ce^{4+}

$$\text{volume total da solução} = 75{,}10\ \text{mL}$$

$$\text{quantidade original de } U^{4+} = 50{,}00\ \cancel{\text{mL } U^{4+}} \times 0{,}02500\ \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\cancel{\text{mL } U^{4+}}}$$
$$= 1{,}250\ \text{mmol } U^{4+}$$

$$\text{quantidade de } Ce^{4+} \text{ adicionada} = 25{,}10\ \cancel{\text{mL } Ce^{4+}} \times 0{,}1000\ \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\cancel{\text{mL } Ce^{4+}}}$$
$$= 2{,}510\ \text{mmol } Ce^{4+}$$

$$\text{concentração de } Ce^{3+} \text{ formada} = \frac{1{,}250\ \cancel{\text{mmol } U^{4+}} \times \dfrac{2\ \text{mmol } Ce^{3+}}{\cancel{\text{mmol } U^{4+}}}}{75{,}10\ \text{mL}}$$

$$\text{concentração de } Ce^{4+} \text{ remanescente} = \frac{2{,}510\ \text{mmol } Ce^{4+} - 2{,}500\ \cancel{\text{mmol } Ce^{3+}} \times \dfrac{1\ \text{mmol } Ce^{4+}}{\cancel{\text{mmol } Ce^{3+}}}}{75{,}10\ \text{mL}}$$

A substituição na expressão do potencial formal gera

$$E = 1{,}44 - 0{,}0592\log\frac{2{,}500\ /\cancel{75{,}10}}{0{,}010\ /\cancel{75{,}10}} = 1{,}30\ \text{V}$$

A Tabela 19-2 contém outros dados de pontos posteriores ao ponto de equivalência obtidos de maneira similar.

DESTAQUE 19-3

Estratégia da Equação-Mestre Inversa Para as Curvas de Titulação Redox

Valores α para Espécies Redox

Os coeficientes α que utilizamos para os equilíbrios ácido-base e de complexação também são úteis em equilíbrios redox. Para calcular os valores α para sistemas redox, precisamos resolver a equação de Nernst para a razão entre as concentrações das espécies reduzidas e espécies oxidadas. Empregamos uma abordagem similar àquela de Levie.[2] Uma vez que

$$E = E^0 - \frac{2{,}303RT}{nF} \log \frac{[\mathrm{R}]}{[\mathrm{O}]}$$

podemos escrever

$$\frac{[\mathrm{R}]}{[\mathrm{O}]} = 10^{-\frac{nF(E-E^0)}{2{,}303RT}} = 10^{-nf(E-E^0)}$$

em que, a 25 °C,

$$f = \frac{F}{2{,}303RT} = \frac{1}{0{,}0592}$$

Agora podemos encontrar as frações α de [R] + [O] total, como segue:

$$\alpha_{\mathrm{R}} = \frac{[\mathrm{R}]}{[\mathrm{R}] + [\mathrm{O}]} = \frac{[\mathrm{R}]/[\mathrm{O}]}{[\mathrm{R}]/[\mathrm{O}] + 1} = \frac{10^{-nf(E-E^0)}}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Como um exercício, você pode mostrar que

$$\alpha_{\mathrm{R}} = \frac{1}{10^{-nf(E^0-E)} + 1}$$

e que

$$\alpha_{\mathrm{O}} = 1 - \alpha_{\mathrm{R}} = \frac{1}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Além disso, você pode rearranjar as equações da forma que segue:

$$\alpha_{\mathrm{R}} = \frac{10^{-nfE}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}} \qquad \alpha_{\mathrm{O}} = \frac{10^{-nfE^0}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}}$$

Expressamos os valores α dessa forma para que eles estejam de uma maneira similar àqueles para ácidos fracos monopróticos (apresentados no Capítulo 14).

$$\alpha_0 = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{H_3O^+}] + K_{\mathrm{a}}} \qquad \alpha_1 = \frac{K_{\mathrm{a}}}{[\mathrm{H_3O^+}] + K_{\mathrm{a}}}$$

ou, alternativamente,

$$\alpha_0 = \frac{10^{-\mathrm{pH}}}{10^{-\mathrm{pH}} + 10^{-\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}}} \qquad \alpha_1 = \frac{10^{-\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}}}{10^{-\mathrm{pH}} + 10^{-\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}}}$$

[2] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, v. 323, p. 347-355.

(continua)

Observe as formas muito similares dos valores α para as espécies redox e para os ácidos fracos monopróticos. O termo 10^{-nfE} na expressão redox é análogo a $10^{-\mathrm{pH}}$ no caso ácido-base e o termo 10^{-nfE^0} é análogo a $10^{-\mathrm{p}K_a}$. Essas analogias deverão se tornar mais aparentes quando representamos por gráficos α_O e α_R *versus* E da mesma forma que para α_0 e α_1 *versus* pH. É importante reconhecer que obtemos essas expressões relativamente simples para os valores alfa redox apenas para aquelas semi-reações redox que apresentam estequiometria 1:1. Para outras estequiometrias, as quais não iremos considerar aqui, as expressões tornam-se consideravelmente mais complexas. Para os casos simples, essas equações nos fornecem uma maneira elegante de visualizar a química redox e para calcular os dados para as curvas de titulação. Se tivermos os dados de potenciais formais em um meio com força iônica constante, podemos empregar os valores de $E^{0'}$ no lugar dos valores de E^0 nas expressões de α.

Agora, vamos examinar graficamente a dependência dos valores α no potencial E. Vamos determinar essa dependência para ambos os pares Fe^{3+}/Fe^{2+} e Ce^{4+}/Ce^{3+} em H_2SO_4 1 mol L^{-1}, em que os potenciais formais são conhecidos. Para esses dois pares, as expressões de α são dadas por

$$\alpha_{Fe^{2+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Fe}}} \qquad \alpha_{Fe^{3+}} = \frac{10^{-fE^{0'}_{Fe}}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Fe}}}$$

$$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Ce}}} \qquad \alpha_{Ce^{4+}} = \frac{10^{-fE^{0'}_{Ce}}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Ce}}}$$

Note que a *única* diferença nas expressões para os dois conjuntos de valores α são os dois potenciais formais diferentes, $E^{0'}_{Fe} = 0{,}68$ V e $E^{0'}_{Ce} = 1{,}44$ V em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1}. O efeito dessa diferença será aparente nos gráficos de α. Dado que $n = 1$ para ambos os pares, ele não aparece nessas equações para α.

O gráfico dos valores α é mostrado na Figura 19D-2. Podemos calcular os valores α a cada 0,05 V de 0,50 V até 1,75 V. As formas dos gráficos de α são idênticas àquelas dos sistemas ácido-base (tratados nos Capítulos 14 e 15), como você poderia esperar a partir das formas análogas das expressões.

Vale a pena mencionar que normalmente consideramos o cálculo do potencial de um eletrodo para um sistema redox em termos da concentração, em vez do oposto. Assim como o pH é a variável independente em nossos cálculos de α para os sistemas ácido-base, o potencial é a variável independente em cálculos redox. É muito mais fácil calcular α para uma série de potenciais que resolver as expressões para os potenciais, fornecendo vários valores de α.

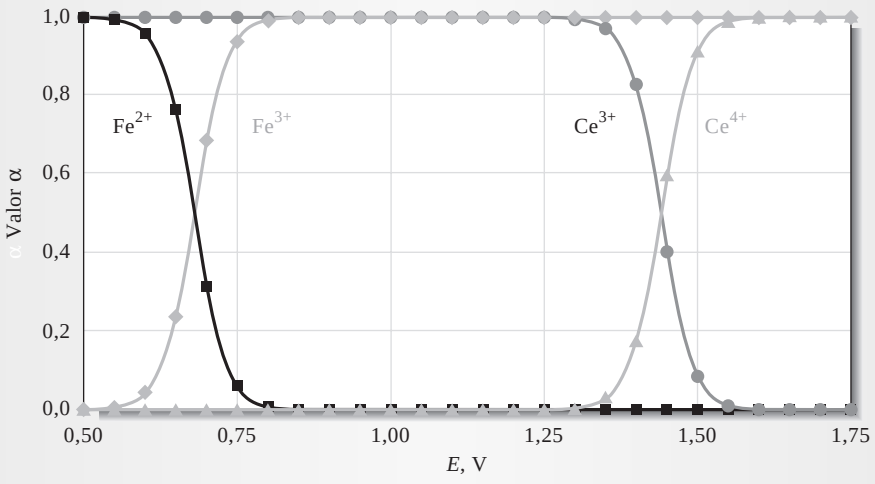


Figura 19D-2 Gráfico α para o sistema Fe^{2+}/Ce^{4+}.

Estratégia da Equação-Mestre Inversa

Em todos os pontos durante a titulação, as concentrações de Fe^{3+} e Ce^{3+} são iguais, a partir da estequiometria. Ou

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

A partir dos valores α e das concentrações e volumes dos reagentes, podemos escrever

$$\alpha_{Fe^{3+}} \frac{V_{Fe}c_{Fe}}{V_{Fe} + V_{Ce}} = \alpha_{Ce^{3+}} \frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe} + V_{Ce}}$$

em que V_{Fe} e c_{Fe} são o volume e a concentração inicial, respectivamente, de Fe^{2+} presente e V_{Ce} e c_{Ce} são o volume e a concentração, respectivamente, do titulante. Multiplicando-se ambos os lados da equação por $V_{Fe} + V_{Ce}$ e dividindo ambos os lados por $V_{Fe}c_{Fe}\alpha_{Ce^{3+}}$, encontramos

$$\phi = \frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe}c_{Fe}} = \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Ce^{3+}}}$$

na qual ϕ é a extensão da titulação (fração titulada). Então substituímos as expressões previamente derivadas para os valores α e obtemos

$$\phi = \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Ce^{3+}}} = \frac{1 + 10^{-f(E^{0\prime}_{Ce} - E)}}{1 + 10^{-f(E - E^{0\prime}_{Fe})}}$$

em que agora E é o potencial do sistema. Então substituímos os valores de E em incrementos de 0,5 V de 0,5 a 1,40 V nessa equação para calcular ϕ e representamos por gráficos os dados resultantes, como mostrado na Figura 19D-3. Um ponto adicional a 1,42 V foi colocado, dado que 1,45 V forneceu um valor ϕ maior que 2. Compare esse gráfico com a Figura 19-4, a qual pode ser gerada empregando-se a estratégia estequiométrica tradicional.

Nesse ponto, devemos mencionar que algumas expressões para as titulações redox são mais complexas que aquelas apresentadas aqui para uma situação simples 1:1. Se você estiver interessado em explorar a estratégia da equação-mestre para uma titulação redox dependente do pH ou para outras situações, consulte o artigo publicado por Levie.

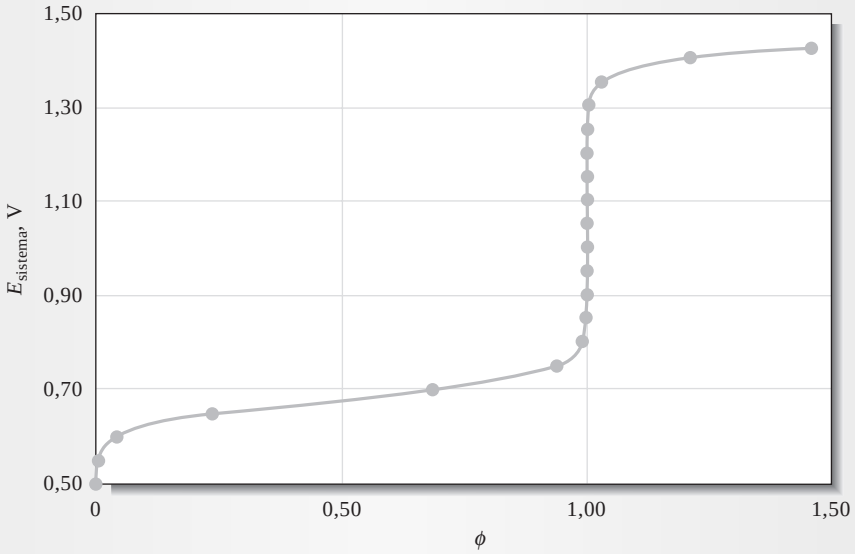


Figura 19D-3 Curva de titulação calculada empregando-se a estratégia da equação-mestre inversa. A extensão da titulação ϕ é calculada para vários valores do potencial do sistema, $E_{sistema}$, mas o gráfico é construído como $E_{sistema}$ *vs.* ϕ.

19D-3 O Efeito de Variáveis em Curvas de Titulação Redox

Em capítulos anteriores, consideramos os efeitos da concentração de reagentes e da extensão da reação nas curvas de titulação. Aqui, descrevemos os efeitos dessas variáveis em curvas de titulação de oxidação-redução.

Concentração do Reagente

Como acabamos de ver, para uma titulação redox, geralmente o E_{sistema} é independente da diluição. Conseqüentemente, as curvas de titulação para as reações redox são em geral independentes das concentrações do analito e do reagente. Essa característica contrasta com o que é observado em outros tipos de curvas de titulação que temos tratado.

Extensão da Reação

A variação do potencial na região do ponto de equivalência de uma titulação redox torna-se maior à medida que a reação se torna mais completa. Esse efeito é demonstrado pelas duas curvas contidas na Figura 19-3. A constante de equilíbrio para a reação do cério(IV) com ferro(II) é 7×10^{12}, enquanto para U(IV) é 2×10^{37}. O efeito da extensão da reação é também demonstrado na Figura 19-5, que mostra as curvas para a titulação de um redutor hipotético, que tem um potencial padrão de 0,20 V, com vários oxidantes hipotéticos, com potenciais padrão variando de 0,40 a 1,20 V; as constantes de equilíbrio correspondentes situam-se na faixa de cerca de 2×10^3 e 8×10^{16}. Claramente, a maior variação do potencial do sistema está associada à reação que é mais completa. Nesse aspecto, então, as curvas de titulação redox são similares àquelas envolvendo outros tipos de reações.

19E INDICADORES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

Dois tipos de indicadores químicos são empregados para se obter os pontos finais em titulações de oxidação-redução; indicadores redox gerais e indicadores específicos.

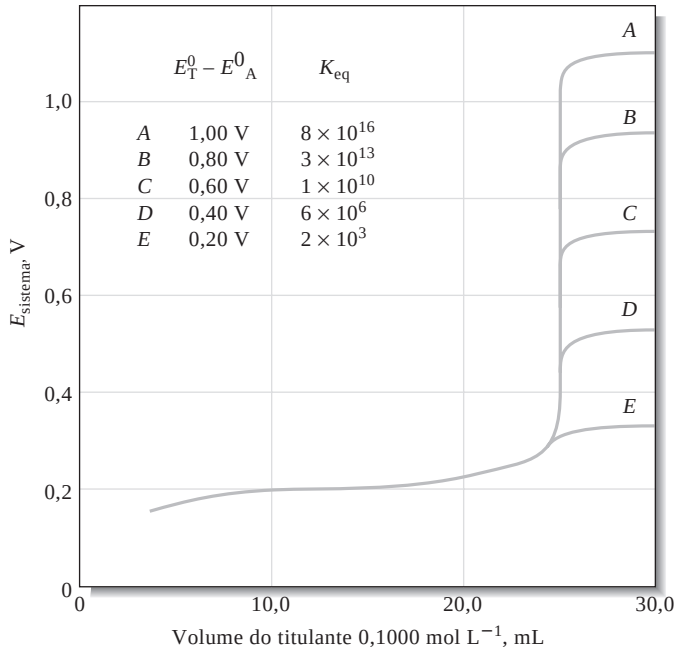


Figura 19-5 O efeito do potencial de eletrodo do titulante na extensão da reação. O potencial de eletrodo para o analito (E^0_A) é 0,200 V; iniciando com a curva *A*, os potenciais de eletrodo para o titulante (E^0_T) são 1,20; 1,00; 0,80; 0,60 e 0,40 V, respectivamente. Ambos, analito e titulante, sofrem uma variação de um elétron.

DESTAQUE 19-4

Velocidades de Reações e Potenciais de Eletrodo

Os potenciais padrão revelam se uma reação processa-se suficientemente de forma que seja considerada completa para ser útil em um problema analítico particular, mas eles não fornecem informações sobre a rapidez com a qual o equilíbrio é atingido. Conseqüentemente, uma reação que parece ser extremamente favorável termodinamicamente pode ser totalmente inaceitável do ponto de vista cinético. A oxidação do arsênio(III) com cério(IV) em ácido sulfúrico diluído é um exemplo típico. A reação é

$$H_3AsO_3 + 2Ce^{4+} + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2Ce^{3+} + 2H^+$$

Os potenciais formais $E^{0'}$ desses dois sistemas são

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = +1{,}3\ V$$

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \quad E^{0'} = +1{,}00\ V$$

e uma constante de equilíbrio de cerca de 10^{28} pode ser calculada a partir desses dados. Embora esse equilíbrio esteja bastante deslocado para a direita, a titulação do arsênio(III) com cério(IV) é impossível na ausência de um catalisador porque seriam necessárias várias horas para se atingir o equilíbrio. Felizmente, várias substâncias catalisam a reação e, portanto, tornam a titulação viável.

19E-1 Indicadores Redox Gerais

Os indicadores redox gerais são substâncias que mudam de cor quando são oxidadas ou reduzidas. Em contraste com os indicadores específicos, as mudanças de cor de indicadores redox verdadeiros são amplamente independentes da natureza química do analito e do titulante e dependem, ao contrário, de variações do potencial de eletrodo do sistema que ocorrem durante a titulação.

A semi-reação responsável pela mudança de cor de um indicador redox geral pode ser escrita como

◀ As mudanças de cor de indicadores redox gerais ou verdadeiros dependem unicamente do potencial do sistema.

$$In_{ox} + ne^- \rightleftharpoons In_{red}$$

Se a reação do indicador é reversível, podemos escrever

$$E = E^0_{In_{ox}/In_{red}} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \qquad (19\text{-}13)$$

Tipicamente, uma mudança de cor da forma oxidada para a cor da forma reduzida requer uma variação de cerca de 100 na razão das concentrações dos reagentes; isto é, uma mudança de cor é observada quando

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \leq \frac{1}{10}$$

se altera para

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \geq 10$$

A variação do potencial requerida para produzir uma mudança total na cor de um indicador geral típico pode ser encontrada substituindo-se esses dois valores na Equação 19-13, que fornece

$$E = E^0_{\text{In}} \pm \frac{0{,}0592}{n}$$

► Os prótons estão envolvidos na redução de muitos indicadores. Portanto, a variação do potencial sobre a qual ocorre uma mudança de cor (o *potencial de transição*) é geralmente dependente do pH.

Essa equação mostra que um indicador geral típico exibe uma mudança de cor detectável quando um titulante fizer com que o potencial do sistema varie de $E^0_{\text{In}} + 0{,}0592/n$ para $E^0_{\text{In}} - 0{,}0592/n$, ou de cerca de $(0{,}118/n)$ V. Para muitos indicadores, $n = 2$, portanto uma variação de 0,059 V é suficiente.

A Tabela 19-3 lista os potenciais de transição para vários indicadores redox. Observe que estão disponíveis indicadores que funcionam em qualquer faixa de potencial até +1,25 V. As estruturas de alguns indicadores listados na tabela, e suas reações, são consideradas nos parágrafos que seguem.

Complexos de Ferro(II) e Ortofenantrolina

Uma classe de compostos orgânicos conhecida como 1,10-fenantrolinas, ou ortofenantrolinas, forma complexos estáveis com íons ferro(II) e alguns outros íons. O composto original tem um par de átomos de nitrogênio localizado em posições tais que cada um pode formar uma ligação covalente com o íon ferro(II).

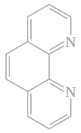
Três moléculas de ortofenantrolina combinam-se com cada íon ferro para formar um complexo com a estrutura mostrada na margem.

Esse complexo, que algumas vezes é chamado "ferroína", é convenientemente formulado como $(\text{phen})_3\text{Fe}^{2+}$.

O ferro complexado na ferroína sofre uma reação reversível de oxidação-redução que pode ser escrita como

$$\underset{\text{azul-claro}}{(\text{phen})_3\text{Fe}^{3+}} + \text{e}^- \rightleftharpoons \underset{\text{vermelho}}{(\text{phen})_3\text{Fe}^{2+}}$$

O composto 1,10-fenantrolina é excelente agente complexante perante o ferro(II).



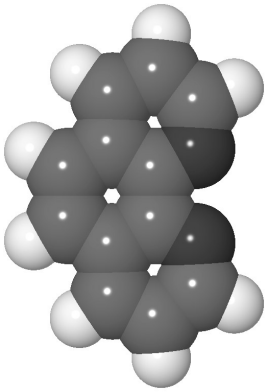


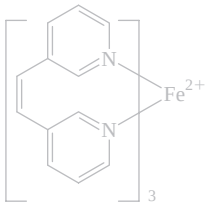
TABELA 19-3*

Indicadores de Oxidação-Redução Selecionados*

Indicador	Cor		Potencial de Transição, V	Condições
	Oxidado	Reduzido		
Complexo ferro(II) 5-nitro-1,10-fenantrolina	Azul-claro	Vermelho-violeta	+1,25	H_2SO_4 1 mol L^{-1}
ácido 2,3′-difenilamina dicarboxílico	Azul-violeta	Incolor	+1,12	H_2SO_4 7-10 mol L^{-1}
Complexo ferro(II) 1,10-fenantrolina	Azul-claro	Vermelho	+1,11	H_2SO_4 1 mol L^{-1}
Complexo ferro(II) 5-metil 1,10-fenantrolina	Azul-claro	Vermelho	+1,02	H_2SO_4 1 mol L^{-1}
Erioglaucina A	Azul-vermelho	Amarelo-verde	+0,98	H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}
Ácido sulfônico difenilamina	Vermelho-violeta	Incolor	+0,85	Ácido diluído
Difenilamina	Violeta	Incolor	+0,76	Ácido diluído
p-Etoxicrisoidina	Amarelo	Vermelho	+0,76	Ácido diluído
Azul de metileno	Azul	Incolor	+0,53	Ácido 1 mol L^{-1}
Índigo tetrassulfonato	Azul	Incolor	+0,36	Ácido 1 mol L^{-1}
Fenosafranina	Vermelho	Incolor	+0,28	Ácido 1 mol L^{-1}

*Dados de I. M. Kolthoff e V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2. ed., v. 1, p. 140. Nova York: Interscience, 1942.

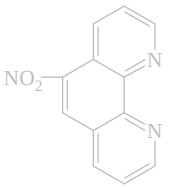
Na prática, a cor da forma oxidada é tão clara que é difícil de ser detectada e a mudança de cor associada com a redução é, portanto, do incolor para o vermelho. Em virtude da diferença na intensidade da cor, o ponto final geralmente é detectado quando apenas cerca de 10% do indicador está na forma do ferro(II). Assim sendo, o potencial de transição é aproximadamente +1,11 V em ácido sulfúrico 1 mol L^{-1}.



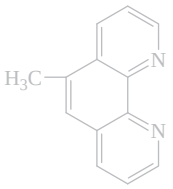
ferroína $(phen)_3Fe^{2+}$

De todos os indicadores redox, a ferroína é aquela que mais se aproxima da substância ideal. Ela reage rápida e reversivelmente, sua mudança de cor é pronunciada, e suas soluções são estáveis e facilmente preparadas. Em contraste com muitos indicadores, a forma oxidada da ferroína é bastante inerte ante agentes oxidantes fortes. A ferroína se decompõe sob temperaturas superiores a 60 °C.

Inúmeras fenantrolinas substituídas têm sido investigadas quanto a suas propriedades como indicadores e algumas comprovaram ser tão úteis quanto o composto original. Entre elas, vale salientar os derivados 5-nitro e 5-metil, com potenciais de transição de +1,25 V e 1,02 V, respectivamente.



5-nitro-1,
10-fenantrolina



5-metil-1,
10-fenantrolina

Soluções de Amido-Iodo

O amido, que forma um complexo azul com o íon triiodeto, é um indicador específico amplamente utilizado em reações redox envolvendo o iodo como agente oxidante ou o iodeto como redutor. Uma solução de amido contendo um pouco do íon triiodeto ou iodeto também pode funcionar como um indicador redox verdadeiro.

Na presença de um excesso de agente oxidante, a razão das concentrações de iodo e iodeto é elevada, fornecendo uma cor azul para a solução. Com o excesso de redutor, por outro lado, o íon iodeto predomina e a cor azul se faz ausente. Assim sendo, o sistema indicador muda de incolor para azul na titulação de muitos agentes redutores com vários oxidantes. Essa mudança de coloração é independente da composição química dos reagentes, dependendo somente do potencial do sistema no ponto de equivalência.

A Escolha do Indicador Redox

A Figura 19-5 demonstra que todos os indicadores contidos na Tabela 19-3, exceto pelo primeiro e pelo último, poderiam ser utilizados com o titulante *A*. Em contraste, com o titulante *D*, apenas o índigo tetrassulfonato poderia ser empregado. A variação do potencial com o titulante *E* é muito pequena para ser satisfatoriamente detectada por um indicador.

19E-2 Indicadores Específicos

Talvez o indicador específico mais bem conhecido seja o amido, que forma um complexo azul-escuro com o íon triiodeto. Esse complexo sinaliza o ponto final em titulações nas quais o iodo é produzido ou consumido.

Outro indicador específico é o tiocianato de potássio, que pode ser utilizado, por exemplo, na titulação de ferro(III) com soluções de sulfato de titânio(III). O ponto final envolve o desaparecimento da cor vermelha do complexo ferro(III)-tiocianato como um resultado da elevada diminuição na concentração de ferro(III) no ponto de equivalência.

19F PONTOS FINAIS POTENCIOMÉTRICOS

Podemos observar os pontos finais para muitas titulações redox fazendo que a solução contendo o analito seja parte da célula

eletrodo de referência‖solução do analito|Pt

Medindo-se o potencial dessa célula durante a titulação, podem ser gerados os dados para curvas análogas àquelas mostradas na Figura 19-3 e 19-5. Os pontos finais podem ser facilmente estimados a partir dessas curvas. Consideraremos os pontos finais potenciométricos em detalhes no Capítulo 21.

EXERCÍCIOS NA WEB

A Comissão para Química Eletroanalítica, uma subdivisão da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), fornece uma orientação autorizada sobre a nomenclatura, terminologias, símbolos, unidades e procedimentos utilizados na química eletroanalítica. Empregue o seu navegador da Web para conectar-se a *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu do *Chapter Resources*, selecione *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 19* e clique no *link* para o *site* da web da *Commission for Electroanalytical Chemistry* (Comissão para Química Eletroanalítica). Então, clique no *link* para projetos, escolha um dos relatórios publicados e observe o arquivo PDF do Adobe Acrobat que contém o relatório. Escreva um resumo do relatório e descreva o seu objetivo.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***19-1.** Defina brevemente o potencial de eletrodo de um sistema que contém dois ou mais pares redox.

19-2. Para uma reação de oxidação-redução, diferencie brevemente entre:
(a) equilíbrio e equivalência.
(b) um indicador redox verdadeiro e um indicador específico.

19-3. O que a condição de equilíbrio em uma reação de oxidação-redução apresenta como característica específica?

***19-4.** Como uma curva de titulação redox é gerada através do uso de potenciais padrão de eletrodo para as espécies do analito e do titulante volumétrico?

19-5. Como o cálculo do potencial de eletrodo do sistema no ponto de equivalência se difere daquele de qualquer outro ponto da titulação redox?

***19-6.** Sob quais circunstâncias uma curva de titulação redox é assimétrica ao redor do ponto de equivalência?

19-7. Calcule os potenciais das seguintes células. Indique se a reação se processará espontaneamente na direção considerada (oxidação à esquerda, redução à direita) ou se uma fonte de voltagem externa é necessária para forçar a reação a ocorrer.
(a) $Pb|Pb^{2+}$ (0,1393 mol L^{-1})‖ Cd^{2+}(0,0511 mol L^{-1})|Cd
(b) $Zn|Zn^{2+}$ (0,0364 mol L^{-1})‖Tl^{3+}(9,06 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1})Tl^{+}(0,0620 mol L^{-1})|Pt
(c) Pt, H_2(765 torr)|HCl(1,00 $\times 10^{-4}$ mol L^{-1})‖Ni^{2+}(0,0214 mol L^{-1})|Ni
(d) $Pb|PbI_2$(sat), I^{-}(0,0120 mol L^{-1})‖ Hg^{2+}(4,59 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1})‖Hg
(e) Pt,H_2(1,00 atm)|NH_3(0,438 mol L^{-1}), NH_4^{+}(0,379 mol L^{-1})‖EPH
(f) $Pt|TiO^{2+}$(0,0790 mol L^{-1}), Ti^{3+}(0,00918 mol L^{-1}), H^{+}(1,47 $\times 10^{-2}$ mol L^{-1})‖VO^{2+}(0,1340 mol L^{-1}), V^{3+}(0,0784 mol L^{-1}), H^{+} (0,0538 mol L^{-1})|Pt

***19-8.** Calcule os potenciais das seguintes células. Se a célula estiver em curto-circuito, indique a direção da reação espontânea da célula.
(a) $Zn|Zn^{2+}$(0,0955 mol L^{-1})‖Co^{2+} (6,78 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1})|Co
(b) $Pt|Fe^{3+}$(0,1310 mol L^{-1}), Fe^{2+} (0,0681 mol L^{-1})‖Hg^{2+} (0,0671 mol L^{-1})|Hg

(c) $Ag|Ag^+(0{,}1544\ mol\ L^{-1})|H^+$ (0,0794 mol L^{-1})$|O_2$ (1,12 atm), Pt
(d) $Cu|Cu^{2+}$ (0,0601 mol L^{-1})$\|H^+$ (0,1350 mol L^{-1}), AgI(sat)$|$Ag
(e) EPH$\|$HCOOH(0,1302 mol L^{-1}), $HCOO^-$(0,0764 mol L^{-1})$|H_2$(1,00 atm), Pt
(f) $Pt|UO_2^{2+}(7{,}93 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1})$, $U^{4+}(6{,}37 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1})$, $H^+(1{,}16 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1})\|Fe^{3+}$(0,003876 mol L^{-1}), Fe^{2+}(0,1134 mol L^{-1})$|$Pt

19-9. Calcule o potencial das seguintes meias-células que estão conectadas por uma ponte salina:
*(a) uma célula galvânica que consiste em um eletrodo de chumbo imerso em Pb^{2+} 0,0848 mol L^{-1} à esquerda e um eletrodo de zinco em contato com Zn^{2+} 0,1364 mol L^{-1} à direita.
(b) uma célula galvânica com dois eletrodos de platina, o da esquerda imerso em uma solução de Fe^{3+} 0,0301 mol L^{-1} e Fe^{2+} 0,0760 mol L^{-1}, e o da direita em uma solução de $Fe(CN)_6^{4-}$ 0,00309 mol L^{-1} e $Fe(CN)_6^{3-}$ 0,1564 mol L^{-1}.
*(c) uma célula galvânica que consiste em um eletrodo padrão de hidrogênio à esquerda e um eletrodo de platina imerso em uma solução de TiO^{2+} 1,46 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} , Ti^{3+} 0,02723 mol L^{-1} e tamponada em pH 3,00 à direita.

19-10. Empregue a notação simpliicada (página 473) para descrever as células do Problema 19-9. Cada célula é composta de uma ponte salina para prover o contato elétrico entre as soluções nos seus dois compartimentos.

19-11. Gere as expressões das constantes de equilíbrio para as seguintes reações. Calcule os valores numéricos para K_{eq}.
*(a) $Fe^{3+} + V^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + V^{3+}$
(b) $Fe(CN)_6^{3-} + Cr^{2+} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + Cr^{3+}$
*(c) $2V(OH)_4^+ + U^{4+} \rightleftharpoons 2VO^{2+} + UO_2^{2+} + 4H_2O$
(d) $Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^+ + 2Fe^{3+}$
*(e) $2Ce^{4+} + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + H_3AsO_4 + 2H^+$ (1 mol L^{-1} $HClO_4$)
(f) $2V(OH)_4^+ + H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2VO^{2+} + 5H_2O$
*(g) $VO^{2+} + V^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2V^{3+} + H_2O$
(h) $TiO^{2+} + Ti^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Ti^{3+} + H_2O$

19-12. Calcule os potenciais de eletrodo do sistema no ponto de equivalência para cada reação do Problema 19-11. Empregue 0,100 mol L^{-1} onde um valor para $[H^+]$ for necessário.

19-13. Se você tiver soluções 0,1000 mol L^{-1} e a primeira espécie mencionada for o titulante, qual será a concentração de cada reagente e produto no ponto de equivalência da titulação no Problema 19-11? Considere que não há variação de $[H^+]$ durante a titulação.

***19-14.** A partir da Tabela 19-3, selecione um indicador que seja adequado para cada titulação do Problema 19-11. Escreva NENHUM se não houver um indicador adequado na Tabela 19-3.

19-15. Utilize uma planilha eletrônica e construa as curvas para as seguintes titulações. Calcule os potenciais após a adição de 10,00; 25,00; 49,00; 49,90; 50,00; 50,10; 51,00 e 60,00 mL do reagente. Onde necessário, considere que $[H^+] = 1{,}00$ durante toda a titulação.
*(a) 50,00 mL de V^{2+} 0,1000 mol L^{-1} com Sn^{4+} 0,05000 mol L^{-1}.
(b) 50,00 mL de $Fe(CN)_6^{3-}$ 0,1000 mol L^{-1} com Cr^{2+} 0,1000 mol L^{-1}.
*(c) 50,00 mL de $Fe(CN)_6^{4-}$ 0,1000 mol L^{-1} com Tl^{3+} 0,05000 mol L^{-1}.
(d) 50,00 mL de Fe^{3+} 0,1000 mol L^{-1} com Sn^{2+} 0,05000 mol L^{-1}.
*(e) 50,00 mL de U^{4+} 0,05000 mol L^{-1} com MnO_4^- 0,02000 mol L^{-1}.

19-16. **Problema Desafiador**. Como parte de um estudo da medida da constante de dissociação do ácido acético, Harned e Ehlers[3] precisavam medir E^0 para a seguinte célula.

$Pt,H_2(1\ atm)|HCl(m),AgCl(sat)|Ag$

(a) Escreva uma expressão para o potencial da célula.
(b) Mostre que a expressão pode ser escrita como

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H_3O^+}\gamma_{Cl^-}m_{H_3O^+}m_{Cl^-}$$

em que $\gamma_{H_3O^+}$ e γ_{Cl^-} são os coeficientes de atividade do íon hidrônio e do íon cloreto, respectivamente $m_{H_3O^+}$ e m_{Cl^-} são as suas respectivas concentrações em mol kg^{-1}.
(c) Sob quais circunstâncias essa expressão é válida?
(d) Mostre que a expressão em (b) pode ser escrita como

$E + 2k \log m = E^0 - 2k \log\gamma$, em que $k = \ln 10RT/F$. O que são m e γ?

(e) Uma versão consideravelmente mais simplificada da expressão de Debye-Hückel que é válida para soluções muito diluídas é $\log \gamma = -0{,}5\sqrt{m} + cm$, em

que c é uma constante. Mostre que a expressão para o potencial da célula apresentada em (d) pode ser escrita como $E + 2k \log m - k\sqrt{m} = E^0 - 2kcm$.

(f) A expressão prévia é uma "lei limite" que se torna linear à medida que a concentração do eletrólito se aproxima de zero. A equação assume a forma $y = ax + b$, em que $y = E + 2k \log m - k\sqrt{m}$, $x = m$, a inclinação $a = -2kc$, e o intercepto $b = E^0$. Harned e Ehlers mediram de forma muito exata o potencial da célula apresentada no início do problema, sem junção líquida, em função da concentração (mol Kg^{-1}) de HCl e da temperatura e obtiveram os dados contidos na tabela das páginas 526. Por exemplo, eles mediram o potencial da célula a 25 °C em concentração de HCl de 0,01 mol $kg^{-}1$(m) e obtiveram um valor de 0,46419 volts. Construa um gráfico de $E + 2k \log m - k\sqrt{m}$ *versus* m e observe que o gráfico é bastante linear em concentrações baixas. Extrapole a linha reta até o intercepto com o eixo y e estime um valor para E^0. Compare seu valor com o valor de Harned e Ehlers e explique qualquer diferença. Compare também o valor com aquele mostrado na Tabela 18-1. O modo mais simples de resolver esse exercício é colocar os dados em uma planilha e empregar a função INTERCEPÇÃO (val_conhecidos_y:val_conhecidos_x) para determinar o valor extrapolado para E^0. Utilize apenas os dados de 0,005 a 0,01 mol kg^{-1} para encontrar o intercepto.

(g) Se você utilizou uma planilha eletrônica para realizar a análise dos dados em (f), insira os dados para todas as temperaturas na planilha e determine os valores de E^0 para todas as temperaturas entre 5 °C e 35 °C. Alternativamente, você pode baixar uma planilha do Excel contendo a tabela inteira de dados. Utilize seu navegador para conectar-se a *http:// www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter* 19, encontre os *links* para o capítulo e clique no *link* para a planilha eletrônica para esse problema.

(h) Existem dois tipos de erros tipográficos na tabela anterior que apareceram no artigo original publicado. Encontre os erros e corrija-os. Como você poderia justificar essas correções? Que critérios estatísticos você poderia aplicar para justificar sua ação? De acordo com seu julgamento, esses erros tinham sido detectados previamente? Explique sua resposta.

Medidas de Potencial da Célula Pt,H_2(1 atm)|HCl(mol kg^{-1}),AgCl(sat)|Ag sem Junção Líquida como uma Função da Concentração (em mol kg^{-1}) e Temperatura (°C)

	E_T, volts							
m, mol kg^{-1}	E_0	E_5	E_{10}	E_{15}	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{35}
0,005	0,48916	0,49138	0,49338	0,49521	0,44690	0,49844	0,49983	0,50109
0,006	0,48089	0,48295	0,48480	0,48647	0,48800	0,48940	0,49065	0,49176
0,007	0,4739	0,47584	0,47756	0,47910	0,48050	0,48178	0,48289	0,48389
0,008	0,46785	0,46968	0,47128	0,47270	0,47399	0,47518	0,47617	0,47704
0,009	0,46254	0,46426	0,46576	0,46708	0,46828	0,46937	0,47026	0,47103
0,01	0,4578	0,45943	0,46084	0,46207	0,46319	0,46419	0,46499	0,46565
0,02	0,42669	0,42776	0,42802	0,42925	0,42978	0,43022	0,43049	0,43058
0,03	0,40859	0,40931	0,40993	0,41021	0,41041	0,41056	0,41050	0,41028
0,04	0,39577	0,39624	0,39668	0,39673	0,39673	0,39666	0,39638	0,39595
0,05	0,38586	0,38616	0,38641	0,38631	0,38614	0,38589	0,38543	0,38484
0,06	0,37777	0,37793	0,37802	0,37780	0,37749	0,37709	0,37648	0,37578
0,07	0,37093	0,37098	0,37092	0,37061	0,37017	0,36965	0,36890	0,36808
0,08	0,36497	0,36495	0,36479	0,36438	0,36382	0,36320	0,36285	0,36143
0,09	0,35976	0,35963	0,35937	0,35888	0,35823	0,35751	0,35658	0,35556
0,1	0,35507	0,35487	0,33451	0,35394	0,35321	0,35240	0,35140	0,35031
E^0	0,23627	0,23386	0,23126	0,22847	0,22550	0,22239	0,21918	0,21591

[3] H. S. Harned, R. W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, v. 54 n. 4, p. 1350-1357.

(i) Por que você acredita que esses pesquisadores utilizaram a concentração em mol kg^{-1} em seu estudo em vez da concentração em mol L^{-1}? Explique se o emprego da unidade de concentração importa nesse caso.

19-17. Problema Desafiador. Como vimos no Problema 19-16, como um experimento preliminar em seu trabalho para medir a constante de dissociação do ácido acético, Herned e Ehlers mediram E^0 para a célula mostrada sem junção líquida. Para completar o estudo e determinar a constante de dissociação, esses pesquisadores também mediram o potencial da seguinte célula.

$$\text{Pt,H}_2\text{(1 atm)}\,|\,\text{HOAc}(m_1),\ \text{NaOAc}(m_2),\ \text{NaCl}(m_3),\ \text{AgCl(sat)}\,|\,\text{Ag}$$

(a) Mostre que o potencial dessa célula é dado por

$$E = E^0 - \frac{RT}{F}\ln\left(\gamma_{H_3O^+}\right)\left(\gamma_{Cl^-}\right) m_{H_3O^+}\, m_{Cl^-}$$

em que $\gamma_{H_3O^+}$ e γ_{Cl^-} são os coeficientes de atividade do íon hidrônio e do íon cloreto, respectivamente, e $m_{H_3O^+}$ e m_{Cl^-} são suas respectivas concentrações em mol kg^{-1}.

(b) A constante de dissociação para o ácido acético é dada por

$$K = \frac{\left(\gamma_{H_3O^+}\right)\left(\gamma_{OAc^-}\right)}{\gamma_{HOAc}}\,\frac{m_{H_3O^+}\, m_{OAc^-}}{m_{HOAc}}$$

em que γ_{OAc^-} e γ_{HOAc} são os coeficientes de atividade do íon acetato e do ácido acético, respectivamente e m_{OAc^-} e m_{HOAc} são suas respectivas concentrações em mol kg^{-1}. Mostre que o potencial da célula da parte (a) é dado por

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{HOAc}m_{Cl^-}}{m_{OAc^-}}$$

$$= -\frac{RT}{F}\ln\frac{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{Cl^-})(\gamma_{HOAc})}{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{OAc^-})} - \frac{RT}{F}\ln K$$

(c) À medida que a força iônica da solução se aproxima de zero, o que acontece com o lado direito dessa equação?

(d) Como resultado da resposta para a parte (c) podemos escrever o termo do lado direito da equação como $-(RT/F)\ln K'$. Mostre que

$$K' = \exp\left[-\frac{(E - E^0)F}{RT}\ln\left(\frac{m_{HOAc}m_{Cl^-}}{m_{OAc^-}}\right)\right]$$

(e) A força iônica da solução contida na célula sem junção líquida calculada por Harned e Ehlers é

$$\mu = m_2 + m_3 + m_{H^+}$$

Mostre que essa expressão está correta.

(f) Esses pesquisadores prepararam soluções de várias concentrações analíticas de ácido acético, acetato de sódio e cloreto de sódio e mediram o potencial da célula apresentada no início desse problema. Os seus resultados são mostrados na tabela a seguir. Observe que a notação para concentração em mol kg^{-1} neste ponto de nossa discussão do artigo de Harned e Ehlers tem sido em termos das variáveis m_x, em que x é a espécie de interesse. Esses símbolos representam concentrações analíticas em mol Kg^{-1}, concentração das espécies, ou ambos? Explique. Note que os símbolos para concentração na tabela estão de acordo com a convenção que temos empregado ao longo deste livro, não com a notação empregada por Harned e Ehlers.

(g) Calcule a força iônica de cada uma das soluções usando a expressão para o K_a do ácido acético para calcular $[H_3O^+]$, $[OAc^-]$ e [HOAc] com as aproximações usuais adequadas e um valor provisório de $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$. Empregue os potenciais contidos na tabela para 25 °C para calcular os valores para K' com a expressão contida na parte (d). Construa um gráfico de K' *versus* μ e extrapole o gráfico para a diluição infinita ($\mu = 0$) para encontrar um valor para K_a a 25 °C. Compare o valor extrapolado com o valor provisório utilizado para calcular μ. Que efeito o valor provisório de K_a tem no valor extrapolado de K_a? Você pode realizar estes cálculos facilmente usando uma planilha eletrônica.

(h) Se você fez estes cálculos empregando uma planilha, determine a constante de dissociação do ácido acético em todas as outras temperaturas para as quais os dados estão disponíveis. Como o K_a varia com a temperatura? Em qual temperatura o valor de K_a é máximo?

Medidas de Potencial da Célula $Pt,H_2(1\ atm)|HOAc(c_{HOAc}),NaOAc(c_{NaOAc}),NaCl(c_{NaCl}),AgCl\ (sat)|Ag$ sem Junção Líquida como uma Função da Força Iônica (em mol kg^{-1}) e da Temperatura (°C)

c_{HOAc}, mol kg^{-1}	c_{NaOAc}, mol kg^{-1}	c_{NaCl}, mol kg^{-1}	E_0	E_5	E_{10}	E_{15}	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{35}
0,004779	0,004599	0,004896	0,61995	0,62392	0,62789	0,63183	0,63580	0,63959	0,64335	0,64722
0,012035	0,011582	0,012326	0,59826	0,60183	0,60538	0,60890	0,61241	0,61583	0,61922	0,62264
0,021006	0,020216	0,021516	0,58528	0,58855	0,59186	0,59508	0,59840	0,60154	0,60470	0,60792
0,04922	0,04737	0,05042	0,56546	0,56833	0,57128	0,57413	0,57699	0,57977	0,58257	0,58529
0,08101	0,07796	0,08297	0,55388	0,55667	0,55928	0,56189	0,56456	0,56712	0,56964	0,57213
0,09056	0,08716	0,09276	0,55128	0,55397	0,55661	0,55912	0,56171	0,56423	0,56672	0,56917

CAPÍTULO 20

Aplicações das Titulações de Oxidação-Redução

Linus Pauling (1901–1994) foi um dos químicos mais influentes e famosos do século XX. Seu trabalho sobre as ligações químicas, cristalografia de raios X e áreas correlatas teve grande impacto na química, física e biologia, durante oito décadas, e ganhou praticamente todos os prêmios oferecidos para os químicos. É a única pessoa a ter recebido sozinho dois Prêmios Nobel: o de química (1954) e, em razão de seus esforços pelo banimento das armas nucleares, o prêmio pela paz (1962). Nos últimos anos, Pauling devotou seu imenso intelecto e energia ao estudo de várias doenças e suas curas. Tornou-se convicto de que a vitamina C, ou ácido ascórbico, era uma panacéia. Seus inúmeros livros e artigos sobre o tema impulsionaram a popularidade das terapias alternativas e especialmente o amplo uso da vitamina C na manutenção preventiva da saúde. Do seu trabalho se compreende a importância de se determinarem as concentrações de ácido ascórbico em todos os níveis em frutas, vegetais e preparações comerciais de vitaminas. As titulações redox com iodo são largamente utilizadas para determinar o ácido ascórbico.

Neste capítulo, descrevemos a preparação de soluções padrão de oxidantes e redutores e suas aplicações na química analítica. Além disso, os reagentes auxiliares que convertem um analito a um único estado de oxidação são discutidos.[1]

20A REAGENTES OXIDANTES E REDUTORES AUXILIARES

Em uma titulação redox o analito precisa estar em um único estado de oxidação. Geralmente, entretanto, as etapas que precedem a titulação, tais como a dissolução da amostra e a separação de interferências, convertem o analito a uma mistura de estados de oxidação. Por exemplo, quando uma amostra contendo ferro é dissolvida, normalmente a solução resultante contém uma mistura de íons Fe(II) e Fe(III). Se utilizamos um oxidante padrão para determinar o ferro, primeiro precisaremos tratar a solução contendo a amostra com um agente redutor auxiliar para converter todo o ferro para Fe(II). Contudo, se planejarmos titular com um redutor padrão, o pré-tratamento com um reagente oxidante auxiliar será necessário.[2]

---

[1] Para leituras adicionais sobre a titulometria redox, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 3. Nova York: McGraw-Hill, 1995, p. 3,65-3,75.

[2] Para um breve resumo sobre os reagentes auxiliares, ver J. A. Goldman e V. A. Stenger, em *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds. Parte I, v. 11. Nova York: Wiley, 1975, p. 7204-7206.

Para ser útil como um pré-oxidante ou como um pré-redutor, um reagente precisa reagir quantitativamente com o analito. Além disso, qualquer excesso do reagente tem de ser facilmente removível porque, em geral, o excesso de reagente interfere na titulação em virtude de sua reação com a solução padrão.

20A-1 Reagentes Redutores Auxiliares

Vários metais são bons agentes redutores e têm sido utilizados na pré-redução de analitos. Entre eles, incluem-se zinco, alumínio, cádmio, chumbo, níquel, cobre e prata (na presença do íon cloreto). Pequenas barras ou aparas do metal podem ser imersas diretamente na solução contendo o analito. Após a redução se completar, o sólido é removido manualmente e lavado. A solução do analito precisa ser filtrada para se remover os resíduos de pequenos grãos ou de pó do metal. Uma alternativa à filtração consiste no emprego de uma **coluna redutora**, como o mostrado na Figura 20-1.[3] Aqui, o metal finamente dividido é mantido em um tubo de vidro vertical através do qual a solução passa sob leve vácuo. Normalmente a quantidade de metal presente em uma coluna redutora é suficiente para realizar centenas de reduções.

Uma coluna com **redutor de Jones** típica tem diâmetro de cerca de 2 cm e é recheada até uma altura de 40 a 50 cm com zinco amalgamado. A amalgamação é realizada permitindo-se que os grãos de zinco sejam mantidos brevemente em contato com uma solução de cloreto de mercúrio(II), na qual a seguinte reação ocorre:

$$2Zn(s) + Hg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Zn(Hg)(s)$$

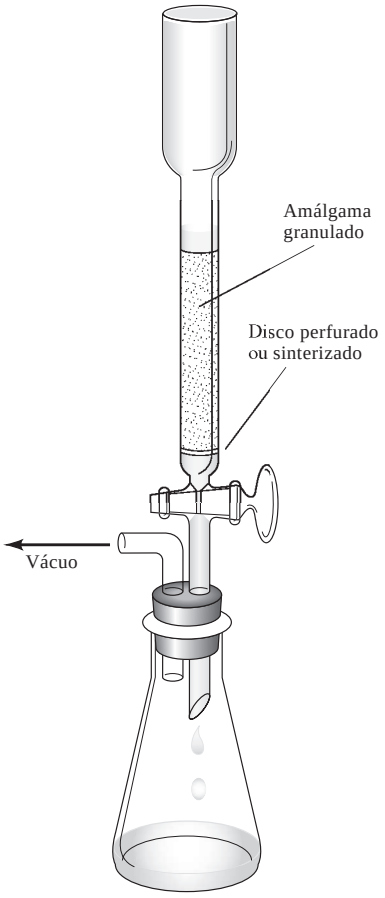


Figura 20-1 Redutor de Jones.

O amálgama de zinco é tão eficiente quanto o próprio metal nas reduções e tem a importante virtude de inibir a redução de íons hidrogênio pelo zinco. Essa reação lateral utiliza o redutor desnecessariamente e também contamina a amostra com grande quantidade de íons Zn(II). Mesmo as soluções que são bastante ácidas podem ser passadas pelo redutor de Jones sem formação significativa de hidrogênio.

A Tabela 20-1 lista as principais aplicações do redutor de Jones. Nessa tabela, também estão listadas as reduções que podem ser obtidas com um **redutor de Walden**, no qual o redutor é a prata metálica granu-

TABELA 20-1

Utilização do Redutor de Walden e do Redutor de Jones*

Walden	Jones
$\mathbf{Ag(s) + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-}$	$\mathbf{Zn(Hg)(s) \rightarrow Zn^{2+} + Hg + 2e^-}$
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
$H_2MoO_4 + 2H^+ + e^- \rightarrow MoO_2^+ + 2H_2O$	$H_2MoO_4 + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3H_2O$
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 2H_2O$†
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons V^{2+} + 4H_2O$
TiO^{2+} não reduzido	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+} + H_2O$
Cr^{3+} não reduzido	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$

*De I. M. Kolthoff e R. Belcher, *Volumetric Analysis*, v. 3. Nova York: Interscience, 1957, p. 12. Este material é usado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

†Uma mistura de estados de oxidação é obtida. Entretanto, o redutor de Jones ainda pode ser empregado na determinação de urânio, uma vez que o U^{2+} formado pode ser convertido a U^{4+} pela agitação da solução por alguns minutos na presença de ar.

[3] Para uma discussão sobre redutores, ver F. Hecht, em *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds. Parte I, v. 11. Nova York: Wiley, 1975, p. 6.703-6.707.

lada mantida em uma coluna de vidro estreita. A prata não é um agente redutor muito bom, a menos que cloreto ou algum outro íon que forme um sal pouco solúvel com a prata esteja presente. Por essa razão, a pré-redução com o redutor de Walden é geralmente realizada a partir de soluções do analito contendo ácido clorídrico. O recobrimento de cloreto de prata produzido no metal é removido periodicamente mergulhando-se um bastão de zinco na solução que cobre o material sólido.

A Tabela 20-1 sugere que o redutor de Walden é mais seletivo na sua ação que o redutor de Jones.

20A-2 Reagentes Oxidantes Auxiliares

Bismutato de Sódio

O bismutato de sódio é um poderoso agente oxidante, capaz, por exemplo, de converter quantitativamente o manganês(II) a íons permanganato. Esse sal de bismuto é um sólido pouco solúvel com uma fórmula que normalmente é escrita como $NaBiO_3$, embora sua composição exata seja incerta. As oxidações são realizadas suspendendo-se o bismutato na solução contendo o analito e fervendo a mistura por um breve período. O reagente não utilizado é então removido por filtração. A semi-reação para a redução do bismutato de sódio é representada por

$$NaBiO_3(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$$

Peroxidissulfato de Amônio

O peroxidissulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, também é um poderoso agente oxidante. Em soluções ácidas, converte o cromo(III) a dicromato, o cério(III) a cério(IV) e o manganês(II) a permanganato. A semi-reação é

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$$

As oxidações são catalisadas por traços de íons prata. O excesso de reagente é facilmente decomposto após ebulição por um breve período:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2(g) + 4H^+$$

Peróxidos de Sódio e de Hidrogênio

O peróxido é um agente oxidante conveniente tanto na forma do sal de sódio sólido quanto como uma solução diluída do ácido. A semi-reação para o peróxido de hidrogênio em meio ácido é

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}78\ \text{V}$$

Após a oxidação ter-se completado, a presença de excesso de reagente é eliminada por ebulição:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2(g)$$

20B APLICAÇÕES DE AGENTES REDUTORES PADRÃO

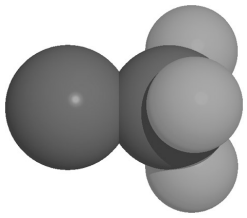
As soluções padrão da maioria dos redutores tendem a reagir com o oxigênio atmosférico. Por essa razão, os redutores raramente são utilizados na titulação de analitos oxidantes; ao contrário, métodos indiretos são empregados. Os dois redutores mais comuns, íons de ferro(II) e tiossulfato, são discutidos nos parágrafos que seguem.

20B-1 Soluções de Fe(II)

As soluções de ferro(II) são facilmente preparadas a partir do sulfato de ferro(II) e amônio, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (sal de Mohr), ou a partir do sulfato de ferro(II) e etilenodiamina, $FeC_2H_4(NH_3)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (sal

de Oesper). A oxidação do ferro(II) pelo ar ocorre rapidamente em soluções neutras, mas é inibida na presença de ácidos, com a preparação mais estável sendo feita em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. Essas soluções não são estáveis por mais de um dia, se tanto. Inúmeros agentes oxidantes são convenientemente determinados pelo tratamento da solução contendo o analito com um excesso conhecido do padrão de ferro(II), seguido pela imediata titulação desse excesso com uma solução padrão de dicromato de potássio ou cério(IV) (ver as Seções 20C-1 e 20C-2). Logo antes ou logo após a titulação do analito, a razão volumétrica entre o oxidante padrão e a solução de ferro(II) é estabelecida pela titulação de duas ou três alíquotas do último com o primeiro.

Esse procedimento tem sido aplicado a determinações de peróxidos orgânicos; hidroxilamina; cromo(VI); cério(IV); molibdênio(VI); íons nitrato, clorato e perclorato e inúmeros outros agentes oxidantes (ver, por exemplo, os Problemas 20-37 e 20-39).



Modelo molecular do íon tiossulfato. O tiossulfato de sódio, denominado anteriormente hipossulfito de sódio, é empregado como "fixador" de imagens fotográficas, na extração de prata a partir do seu minério, como antídoto no envenenamento por cianeto, agente de fixação na indústria de corantes, alvejante em uma variedade de aplicações, soluto na solução supersaturada de bolsas térmicas e, obviamente, um agente redutor analítico. A ação do tiossulfato como fixador fotográfico baseia-se em sua capacidade de formar complexos com a prata e, portanto, de dissolver o brometo de prata presente na superfície do filme e do papel fotográfico. Freqüentemente, o tiossulfato é utilizado como agente de decomposição do cloro para tornar a água de aquários adequada para peixes e outros organismos aquáticos.

20B-2 Tiossulfato de Sódio

O íon tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) é um agente redutor moderadamente forte que tem sido amplamente utilizado na determinação de agentes oxidantes por meio de um procedimento indireto que envolve o iodo como intermediário. Na presença de iodo, o íon tiossulfato é quantitativamente oxidado para formar o íon tetrationato ($S_4O_6^{2-}$), de acordo com a seguinte semi-reação

$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

◄ Nessa reação com o iodo, cada íon tiossulfato perde um elétron.

A reação quantitativa com o iodo é única. Outros oxidantes podem oxidar o íon tetrationato ao íon sulfato.

O procedimento empregado na determinação de agentes oxidantes envolve a adição de um excesso de iodeto de potássio a uma solução levemente ácida do analito. A redução do analito produz uma quantidade estequiometricamente equivalente de iodo. Então, o iodo liberado é titulado com uma solução padrão de tiossulfato de sódio, $Na_2S_2O_3$, um dos poucos agentes redutores que é estável perante a oxidação pelo ar. Um exemplo desse procedimento é a determinação de hipoclorito de sódio em alvejantes. As reações são

◄ O tiossulfato de sódio é um dos poucos agentes redutores que não são oxidados pelo ar.

$$OCl^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + I_2 + H_2O \qquad \text{(excesso de KI)}$$

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (20\text{-}1)$$

A conversão quantitativa do íon tiossulfato ao íon tetrationato, mostrada na Equação 20-1, requer um meio com pH menor que 7. Se soluções fortemente ácidas necessitam ser tituladas, a oxidação do excesso de iodeto pelo ar precisa ser evitada pelo uso de uma atmosfera inerte, como dióxido de carbono ou nitrogênio.

Detecção de Pontos Finais em Titulações com Iodo/Tiossulfato

Uma solução de I_2 de concentração cerca de 5×10^{-6} mol L^{-1} tem uma coloração detectável e corresponde a menos de uma gota de uma solução de iodo 0,05 mol L^{-1} em 100 mL. Portanto, uma vez que a solução do analito seja incolor, o desaparecimento da cor do iodo pode servir como indicador em titulações com tiossulfato de sódio.

Mais comumente, as titulações envolvendo o iodo são realizadas com uma suspensão de amido como indicador. A cor azul intensa que se desenvolve na presença de iodo é creditada à absorção do iodo pela

cadeia helicoidal da β-amilose (ver Figura 20-2), um constituinte macromolecular da maioria dos amidos. A α-amilose, bastante similar, forma um aduto de cor vermelha com o iodo. Essa reação não é facilmente reversível e, assim, não é desejável. No amido solúvel, comercialmente disponível, a fração α é removida deixando-se principalmente a β-amilose; as soluções indicadoras são facilmente preparadas a partir desse produto.

As suspensões aquosas de amido se decompõem em poucos dias, principalmente por causa da ação bacteriana. Os produtos de decomposição tendem a interferir nas propriedades do indicador da preparação e também podem ser oxidados pelo iodo. A velocidade de decomposição pode ser inibida pela preparação e estocagem do produto sob condições estéreis e pela adição de iodeto de mercúrio(II) ou clorofórmio como bactericidas. Talvez a alternativa mais simples seja preparar uma solução nova do indicador, o que requer apenas alguns poucos minutos, no dia em que ela será utilizada.

► O amido sofre decomposição em soluções concentradas de I_2. Em titulações do excesso de I_2 com $Na_2S_2O_3$, a adição do indicador precisa ser protelada até que a maior parte do I_2 tenha sido reduzida.

O amido se decompõe irreversivelmente em soluções contendo concentrações elevadas de iodo. Portanto, na titulação de soluções de iodo com íons tiossulfato, como na determinação indireta de oxidantes, a adição do indicador é adiada até que a cor da solução mude de vermelho-marrom para amarelo; nesse ponto, a titulação está quase completa. O indicador pode ser adicionado ao sistema desde o início quando soluções de tiossulfato estão sendo tituladas diretamente com iodo.

► Quando o tiossulfato de sódio é adicionado a um meio fortemente ácido, uma turbidez desenvolve-se quase imediatamente como conseqüência da precipitação do enxofre elementar. Mesmo em soluções neutras, essa reação ocorre a uma velocidade tal que a solução de tiossulfato tem de ser periodicamente padronizada.

Estabilidade de Soluções de Tiossulfato de Sódio

Embora as soluções de tiossulfato de sódio sejam resistentes à oxidação pelo ar, de fato elas tendem a se decompor para formar enxofre e o íon hidrogeno-sulfito:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- + S(s)$$

As variáveis que influenciam a velocidade dessa reação incluem o pH, a presença de microrganismos, a concentração da solução, a presença de íons cobre(II) e a exposição à luz. Essas variáveis podem provocar alterações na concentração da solução de tiossulfato de vários pontos porcentuais em um período de poucas semanas. A devida atenção a certos detalhes pode gerar soluções que necessitem de padronização apenas ocasionalmente. A velocidade da reação de decomposição aumenta significativamente à medida que a solução se torna ácida.

A causa mais importante da instabilidade de soluções neutras ou levemente alcalinas de tiossulfato são as bactérias que metabolizam o íon tiossulfato para formar os íons sulfito e sulfato, assim como enxofre elementar. Para minimizar esse problema, as soluções padrão do reagente são preparadas em condições praticamente estéreis. A atividade bacteriana parece ser mínima em pH entre 9 e 10, o que contribui, pelo menos parcialmente, para com a maior estabilidade do reagente em soluções levemente alcalinas. A presença de um bactericida, como o clorofórmio, o benzoato de sódio ou o iodeto de mercúrio(II), também diminui a decomposição.

Padronização de Soluções de Tiossulfato

O iodato de potássio é um excelente padrão primário para soluções de tiossulfato. Nessa aplicação, quantidades conhecidas do reagente de grau padrão primário são dissolvidas em água contendo um excesso de iodeto de potássio. Quando essa mistura é acidificada com um ácido forte, a reação

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 2H_2O$$

ocorre instantaneamente. Então, o iodo liberado é titulado com a solução de tiossulfato. A estequiometria da reação é

$$1 \text{ mol } IO_3^- = 3 \text{ mol } I_2 = 6 \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

EXEMPLO 20-1

Uma solução de tiossulfato de sódio foi padronizada por meio da dissolução de 0,1210 g de KIO_3 (214,00 g mol^{-1}) em água, da adição de um grande excesso de KI e da acidificação com HCl. O iodo liberado consumiu 41,64 mL da solução de tiossulfato para descolorir o complexo azul de amido-iodo. Calcule a concentração em mol por litro do $Na_2S_2O_3$.

quantidade de $Na_2S_2O_3$ =

$$= 0{,}1210\ \cancel{\text{g KIO}_3} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol KIO}_3}}{0{,}21400\ \cancel{\text{g KIO}_3}} \times \frac{6\ \text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\cancel{\text{mmol KIO}_3}}$$

$$= 3{,}3925\ \text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{3{,}3925\ \text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{41{,}64\ \text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0{,}08147\ \text{mol L}^{-1}$$

Outros padrões primários para o tiossulfato de sódio são o dicromato de potássio, o bromato de potássio, o hidrogenoiodato de potássio, o hexacianoferrato(III) de potássio e o cobre metálico. Todos esses compostos liberam quantidades estequiométricas de iodo quando tratados com excesso de iodeto de potássio.

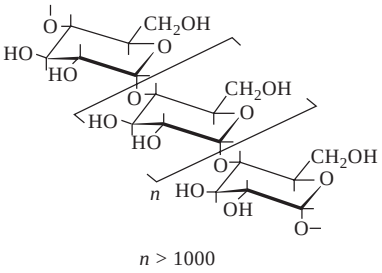
Aplicações das Soluções de Tiossulfato de Sódio

Inúmeras substâncias podem ser determinadas pelo método indireto envolvendo a titulação com tiossulfato de sódio; aplicações típicas estão resumidas na Tabela 20-2.

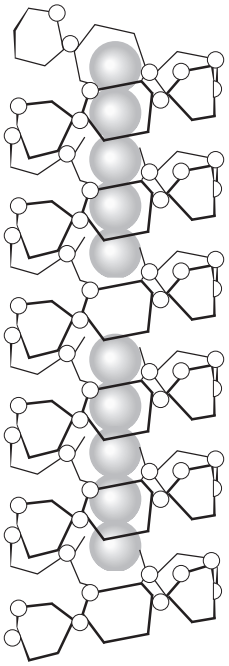
TABELA 20-2

Algumas Aplicações do Tiossulfato de Sódio como Redutor

Analito	Semi-reação	Condições Especiais
IO_4^-	$IO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + 4H_2O$	Soluções ácidas
	$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	Soluções neutras
IO_3^-	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + 3H_2O$	Ácido forte
BrO_3^-, ClO_3^-	$XO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons X^- + 3H_2O$	Ácido forte
Br_2, Cl_2	$X_2 + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2X^-$	
NO_2^-	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_3(s)$	Solução alcalina
	$Mn(OH)_3(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 3H_2O$	Solução ácida
O_3	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	
Peróxido orgânico	$ROOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ROH + H_2O$	



(a)



(b)

Figura 20-2 Milhares de moléculas de glicose polimerizam-se para formar moléculas imensas de β-amilose, como mostrado esquematicamente em (a). Moléculas de β-amilose tendem a assumir uma estrutura helicoidal. A espécie de iodo I_3^-, como ilustrado em (b), é incorporada à hélice de amilose. Para mais detalhes, ver R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby e T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, n. 102, 1980, p. 3.322.

20C APLICAÇÕES DE AGENTES OXIDANTES PADRÃO

A Tabela 20-3 resume as propriedades de cinco dos reagentes oxidantes mais amplamente utilizados. Note que os potenciais padrão para esses reagentes variam de 0,5 a 1,5 V. A escolha entre eles depende da força do analito, como agente redutor, da velocidade da reação entre o oxidante e o analito, da estabilidade das soluções padrão dos oxidantes, do custo e da disponibilidade de um indicador adequado.

20C-1 Oxidantes Fortes—Permanganato de Potássio e Cério(IV)

As soluções do íon permanganato e do íon cério(IV) são reagentes oxidantes fortes cujas aplicações são muito parecidas. As semi-reações para os dois são

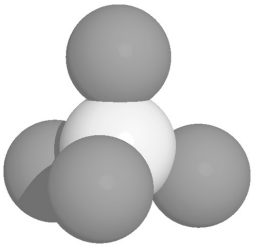
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = 1{,}51\ V$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 1{,}44\ V (1\ mol\ L^{-1}\ H_2SO_4)$$

O potencial formal mostrado para a redução do cério(IV) é para soluções em ácido sulfúrico 1 mol L^{-1}. Em ácido perclórico 1 mol L^{-1} e ácido nítrico 1 mol L^{-1}, os potenciais são 1,70 V e 1,61 V, respectivamente. As soluções de cério(IV) nos dois últimos ácidos não são muito estáveis e, assim, têm aplicações limitadas.

A semi-reação mostrada para os íons permanganato ocorre somente em soluções de ácidos fortes de concentração 0,1 mol L^{-1} ou maior. Em meio menos ácido do produto pode ser o Mn(III), Mn(IV) ou Mn(VI), dependendo das condições.

Comparação dos Dois Reagentes

Para todos os propósitos práticos, as forças de oxidação das soluções de permanganato e de cério(IV) são comparáveis. Entretanto, as soluções de cério(IV) em ácido sulfúrico são estáveis indefinidamente, ao passo que as soluções de permanganato decompõem-se lentamente, requerendo, portanto, padronizações ocasionais. Mais do que isso, as soluções de cério(IV) em ácido sulfúrico não oxidam os íons cloreto e podem ser empregadas para titular soluções de analitos contendo ácido clorídrico; em contraste, o íon permanganato não pode ser utilizado em soluções de ácido clorídrico a menos que precauções sejam tomadas para prevenir a lenta oxidação do íon cloreto, que gera um consumo adicional do reagente padrão. Uma vantagem adicional do cério(IV) é que o sal do reagente de grau padrão primário encontra-se disponível, tornando possível, dessa forma, a preparação direta de soluções padrão.



Modelo molecular do íon permanganato, MnO_4^-. Além do seu emprego como reagente analítico, geralmente na forma do sal de potássio, o permanganato é muito útil como um agente oxidante na química orgânica sintética. Ele é empregado como um agente de branqueamento de gorduras, óleos, algodão, seda e outras fibras. Também tem sido utilizado como anti-séptico e antiinfectivo, como um componente em kits de sobrevivência na selva, na destruição da matéria orgânica em tanques de peixes, na fabricação de circuitos impressos, na neutralização dos efeitos do pesticida *rotenone*. O permanganato de potássio sólido reage violentamente com a matéria orgânica e esse efeito é freqüentemente utilizado em demonstrações em disciplinas de química geral. Para mais informações sobre outras utilidades do permanganato, acesse o endereço http://www.google.com.br/. Utilize "usos do permanganato" como termo de busca.

Não obstante as vantagens das soluções de cério sobre as de permanganato, as últimas são as mais amplamente utilizadas. Uma razão é a cor das soluções de permanganato, que é suficientemente intensa para servir como indicador nas titulações. Uma segunda razão para a popularidade das soluções de permanganato é o seu baixo custo. O preço de 1 L de $KMnO_4$ 0,02 mol L^{-1} é de cerca de R$ 0,25, enquanto 1 L de uma solução de cério (IV) de força similar custa cerca de R$ 6,50 (ou R$ 13,00, se um reagente de grau padrão primário for empregado). Outra desvantagem das soluções de cério(IV) é sua tendência de formar precipitados de sais básicos em soluções que têm concentração menor que 0,1 mol L^{-1} de um ácido forte.

TABELA 20-3

Alguns Oxidantes Comuns Empregados como Soluções Padrão

Reagente e Fórmula	Produto da Redução	Potencial Padrão, V	Padronizado com	Indicador*	Estabilidade†
Permanganato de potássio, $KMnO_4$	Mn^{2+}	1,51‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	MnO_4^-	(b)
Bromato de potássio, $KBrO_3$	Br^-	1,44‡	$KBrO_3$	(1)	(a)
Cério(IV), Ce^{4+}	Ce^{3+}	1,44‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	(2)	(a)
Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$	Cr^{3+}	1,33‡	$K_2Cr_2O_7$, Fe,	(3)	(a)
Iodo, I_2	I^-	0,536‡	$BaS_2O_3 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3$	amido	(c)

*(1) α-naftoflavona; (2) complexo ferro(II) 1,10-fenantrolina (ferroína); (3) ácido difenilamino sulfônico.
†(a) Estável indefinidamente; (b) moderadamente estável, requer padronização periódica; (c) relativamente instável, requer padronização freqüente.
‡$E^{0'}$ em H_2SO_4 1 mol L^{-1}.

Detecção de Pontos Finais

Uma propriedade útil de uma solução de permanganato de potássio é sua cor púrpura intensa, que é suficiente para servir de indicador para a maioria das titulações. Se você adicionar apenas entre 0,01 e 0,02 mL de uma solução 0,02 mol L^{-1} de permanganato a 100 mL de água, você poderá perceber a cor púrpura da solução resultante. Se a solução for muito diluída, o ácido difenilamino-sulfônico ou o complexo de ferro(II) com 1,10-fenantrolina (ver Tabela 19-2) podem fornecer um ponto final satisfatório.

O ponto final do permanganato não é permanente porque o excesso de íons permanganato reage lentamente com os íons manganês(II) presentes em concentração relativamente elevada no ponto final, de acordo com a reação

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

A constante de equilíbrio para essa reação é de cerca de 10^{47}, que indica que a concentração do íon permanganato no equilíbrio é inacreditavelmente pequena, mesmo em meio fortemente ácido. Felizmente, a velocidade na qual esse equilíbrio é alcançado é tão baixa que a cor que identifica o ponto final desaparece apenas ligeiramente durante um período, digamos, de cerca de 30 segundos.

As soluções de cério(IV) têm coloração amarelo-laranja, mas sua cor não é suficientemente intensa para atuar como um indicador em titulações. Diversos indicadores redox estão disponíveis para as titulações com soluções padrão de cério(IV). Entre eles, o mais amplamente utilizado é o complexo de ferro(II) com a 1,10-fenantrolina ou, ainda, um dos seus derivados substituídos (ver a Tabela 19-2).

Preparação e Estabilidade das Soluções Padrão

As soluções aquosas de permanganato não são totalmente estáveis em virtude da oxidação da água:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2(g) + 4OH^-$$

Embora a constante de equilíbrio para essa reação indique que os produtos são favorecidos, as soluções de permanganato, quando adequadamente preparadas, são razoavelmente estáveis porque a reação de decomposição é lenta. Ela é catalisada pela luz, calor, ácidos, bases, manganês(II) e dióxido de manganês.

◀ As soluções de permanganato são moderadamente estáveis desde que estejam livres de dióxido de manganês e sejam armazenadas em um frasco escuro.

Soluções moderadamente estáveis do íon permanganato podem ser preparadas se os efeitos desses catalisadores, particularmente o dióxido de manganês, são minimizados. O dióxido de manganês é um contaminante presente até mesmo no permanganato de potássio sólido de melhor qualidade. Além disso, esse composto é formado em soluções do reagente recentemente preparadas, como conseqüência da reação do íon permanganato com a matéria orgânica e poeira presentes na água utilizada para preparar a solução. A remoção do dióxido de manganês por filtração, antes da padronização, aumenta significativamente a estabilidade das soluções padrão de permanganato. Antes da filtração, a solução do reagente fica em repouso por cerca de 24 horas ou é aquecida por um período curto para acelerar a oxidação da matéria orgânica geralmente presente em pequenas quantidades em água destilada e desionizada. O papel não pode ser empregado na filtração porque o permanganato reage com ele para formar mais dióxido de manganês.

As soluções padronizadas de permanganato devem ser armazenadas no escuro. A filtração e a repadronização são requeridas se a presença de sólido é detectada na solução ou nas paredes do frasco de armazenagem. Em qualquer um desses casos, a repadronização a cada uma ou duas semanas é uma boa medida preventiva.

As soluções contendo excesso de permanganato jamais devem ser aquecidas, pois elas se decompõem em decorrência da oxidação da água. Essa decomposição não pode ser compensada pelo uso de um branco. Entretanto, é possível titular soluções ácidas aquecidas de redutores com permanganato sem qualquer erro, desde que o reagente seja adicionado de forma suficientemente lenta para que um grande excesso de permanganato não se acumule.

DESTAQUE 20-1

Determinação de Espécies de Cromo em Amostras de Água

O cromo é um metal importante de ser monitorado em amostras de interesse ambiental. Não apenas a concentração total de cromo é de interesse, como também o estado de oxidação no qual o cromo é encontrado são bastante importantes. Em água, o cromo pode existir na forma da espécie Cr(III) ou como Cr(VI). O cromo(III) é um nutriente essencial e não tóxico. O cromo(VI), entretanto, é um carcinógeno conhecido. Assim sendo, a determinação da concentração de cromo em cada um desses estados de oxidação é muitas vezes mais relevante que a concentração total de cromo. Existem diversos métodos disponíveis para a determinação de Cr(VI) seletivamente. Um dos mais populares envolve a oxidação do reagente 1,5-difenilcarbo-hidrazida (difenilcarbazida) pelo Cr(VI) em solução ácida. A reação produz um quelato vermelho-púrpura do Cr(III) e a difenilcarbazida que pode ser monitorado colorimetricamente (ver a Seção 26A-3). A reação direta do Cr(III) com o reagente é tão lenta que essencialmente apenas o Cr(VI) é medido. Para determinar o Cr(III), a amostra é oxidada com um excesso de permanganato em solução alcalina para converter todo o Cr(III) a Cr(VI). O excesso de oxidante é destruído com a azida sódica. Uma nova medida colorimétrica é feita e então o cromo total é determinado [o Cr(VI) original mais aquele formado pela oxidação do Cr(III)]. Então a concentração de Cr(III) é obtida subtraindo-se a concentração de Cr(VI) obtida na medida original da concentração total de cromo determinada após a oxidação com o permanganato. Note que aqui o permanganato está sendo utilizado como um reagente oxidante auxiliar.[4]

EXEMPLO 20-2

Descreva como você prepararia 2,0 L de uma solução aproximadamente 0,010 mol L^{-1} de $KMnO_4$ (158,03 g mol^{-1}).

$$\text{massa de } KMnO_4 \text{ necessária} = 2{,}0 \text{ L} \times 0{,}010 \frac{\cancel{\text{mol KMnO}_4}}{\text{L}} \times 158{,}03 \frac{\text{g KMnO}_4}{\cancel{\text{mol KMnO}_4}}$$
$$= 3{,}16 \text{ g } KMnO_4$$

Dissolva cerca de 3,2 g de $KMnO_4$ em um pouco de água. Após a dissolução se completar, adicione água para atingir o volume até quase 2,0 L. Aqueça a solução até a ebulição por um breve período e deixe em repouso até seu resfriamento. Filtre em um cadinho de placa porosa e armazene em um frasco escuro limpo.

Os compostos mais amplamente utilizados na preparação de soluções de cério(IV) estão listados na Tabela 20-4. O nitrato de cério e amônio de grau padrão primário está disponível comercialmente e pode ser empregado para preparar soluções padrão do cátion diretamente via pesagem. Mais comumente, o nitrato de cério(IV) e amônio de grau reagente ou o hidróxido cérico são empregados para preparar

TABELA 20-4

Compostos Analiticamente Úteis de Cério(IV)

Nome	Fórmula	Massa Molar
Nitrato de cério(IV) e amônio	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	548,2
Sulfato de cério(IV) e amônio	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	632,6
Hidróxido de cério(IV)	$Ce(OH)_4$	208,1
Hidrogenosulfato de cério(IV)	$Ce(HSO_4)_4$	528,4

[4] W. J. Blot et al., *J. Occup. Environ. Med.*, v. 42, n. 7, 2000, p. 194-199; J. P. Fryzek et al., *J. Occup. Environ. Med.*, v. 43, n. 7, 2001, p. 635-640.

soluções que são subseqüentemente padronizadas. Em qualquer um dos casos, o reagente é dissolvido em uma solução de pelo menos 0,1 mol L^{-1} em ácido sulfúrico para prevenir a precipitação de sais básicos.

As soluções de cério(IV) de ácido sulfúrico são notavelmente estáveis e podem ser armazenadas por meses ou aquecidas a 100 °C por períodos prolongados sem alterações na concentração.

Padronização de Soluções de Permanganato e Cério(IV)

O oxalato de sódio é largamente utilizado como padrão primário. Em soluções ácidas, o íon oxalato é convertido ao ácido não dissociado. Portanto, sua reação com o permanganato pode ser descrita por

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

A reação entre o íon permanganato e o ácido oxálico é complexa e se processa lentamente mesmo sob temperaturas elevadas, a menos que o manganês(II) esteja presente como um catalisador. Portanto, quando os primeiros poucos mililitros do permanganato padrão são adicionados a uma solução a quente de ácido oxálico, vários segundos são necessários antes do desaparecimento da cor do permanganato. À medida que a concentração do manganês(II) aumenta, entretanto, a reação se processa mais e mais rapidamente como resultado da autocatálise.

A **autocatálise** é um tipo de catálise na qual o produto de uma reação catalisa a própria reação. Esse fenômeno provoca um aumento na velocidade da reação à medida que ela se desenvolve.

Tem sido observado que quando as soluções de oxalato de sódio são tituladas entre 60 °C e 90 °C, o consumo de permanganato é entre 0,1% e 0,4% menor que o teórico, provavelmente em razão da oxidação de uma fração do ácido oxálico. Esse pequeno erro pode ser evitado pela adição de 90% a 95% do permanganato de potássio necessários à solução a frio do oxalato. Após o permanganato de potássio adicionado ter sido totalmente consumido (conforme indicado pelo desaparecimento da cor), a solução é aquecida até cerca de 60 °C e titulada até o aparecimento da cor violeta que persista por aproximadamente 30 segundos. A desvantagem desse procedimento é que ele requer o conhecimento prévio da concentração aproximada da solução de permanganato, assim um volume inicial adequado pode ser adicionado: na maior parte das vezes, a titulação direta da solução a quente de ácido oxálico é adequada (geralmente, os resultados são entre 0,2% e 0,3% maiores). Se maior exatidão é necessária, a titulação direta da solução a quente de uma alíquota do padrão primário pode ser substituída por titulações de duas ou três alíquotas adicionais nas quais as soluções não sejam aquecidas antes do final.

O oxalato de sódio também é largamente utilizado para padronizar as soluções de Ce(IV). A reação entre Ce^{4+} e $H_2C_2O_4$ é

$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Ce^{3+} + 2CO_2(g) + 2H^+$$

◄ As soluções de $KMnO_4$ e Ce^{4+} também podem ser padronizadas com fio de ferro eletrolítico ou iodeto de potássio.

Normalmente as padronizações do Ce(IV) com o oxalato de sódio são realizadas a 50 °C em uma solução de ácido clorídico contendo monocloreto de iodo como catalisador.

EXEMPLO 20-3

Você deseja padronizar a solução do Exemplo 20-2 contra o padrão primário $Na_2C_2O_4$ (134,00 g mol^{-1}). Se quiser empregar entre 30 e 45 mL do reagente na padronização, que faixa de massas do padrão primário você deve pesar?

Para uma solução com 30 mL:

$$\text{quantidade de } KMnO_4 = 30 \text{ } \cancel{\text{mL KMnO}_4} \times 0{,}010 \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\cancel{\text{mL KMnO}_4}} = 0{,}30 \text{ mmol KMnO}_4$$

$$\text{massa de } Na_2C_2O_4 = 0{,}30 \text{ mmol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mmol } Na_2C_2O_4}{2 \text{ mmol } KMnO_4} \times 0{,}134 \frac{\text{g } Na_2C_2O_4}{\text{mmol } Na_2C_2O_4}$$
$$= 0{,}101 \text{ g } Na_2C_2O_4$$

Procedendo da mesma maneira, para uma titulação com 45 mL, encontramos:

$$\text{massa de } Na_2C_2O_4 = 45 \times 0{,}010 \times \frac{5}{2} \times 0{,}134 = 0{,}151 \text{ g } Na_2C_2O_4$$

Portanto, você deve pesar amostras entre 0,10 e 0,15 g do padrão primário.

EXEMPLO 20-4

Uma amostra de 0,1278 g do padrão primário $Na_2C_2O_4$ precisou exatamente de 33,31 mL da solução de permanganato do Exemplo 20-2 para alcançar o ponto final. Qual é a concentração molar do reagente $KMnO_4$?

$$\text{quantidade de } Na_2C_2O_4 = 0{,}1278 \text{ g } Na_2C_2O_4 \times \frac{1 \text{ mmol } Na_2C_2O_4}{0{,}13400 \text{ g } Na_2C_2O_4}$$
$$= 0{,}95373 \text{ mmol } Na_2C_2O_4$$

$$c_{KMnO_4} = 0{,}95373 \text{ mmol } Na_2C_2O_4 \times \frac{2 \text{ mmol } KMnO_4}{5 \text{ mmol } Na_2C_2O_4} \times \frac{1}{33{,}31 \text{ mL } KMnO_4}$$
$$= 0{,}01145 \text{ mol L}^{-1}$$

Uso das Soluções de Permanganato de Potássio e Cério (IV)

A Tabela 20-5 lista algumas das muitas aplicações de soluções de permanganato e de cério(IV) na determinação volumétrica de espécies inorgânicas. Ambos os reagentes também têm sido aplicados a determinações de compostos orgânicos que contêm grupos funcionais oxidáveis.

TABELA 20-5

Algumas Aplicações de Soluções de Permanganato de Potássio e Cério(IV)

Substância Desejada	Semi-reação	Condições
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$	Pré-redução com Zn
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	
Fe	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	Pré-redução com $SnCl_2$ ou com os redutores de Jones ou de Walden
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	
V	$VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4^{2+} + e^-$	Pré-redução com amálgama de Bi ou SO_2
Mo	$Mo^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
W	$W^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons WO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	Pré-redução com Zn ou Cd
U	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
Ti	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Oxalatos metálicos fracamente solúveis filtrados, lavados e dissolvidos em ácido; o ácido oxálico liberado é titulado
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	Tempo de reação de 15 min; o excesso de $KMnO_4$ é retrotitulado
K	$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e^-$	Precipitado com $K_2NaCo(NO_2)_6$; filtrado e dissolvido em $KMnO_4$; o excesso de $KMnO_4$ é retrotitulado
Na	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Precipitado como $NaZn(UO_2)_2(OAc)_9$; filtrado lavado, dissolvido; U é determinado como descrito anteriormente

EXEMPLO 20-5

As soluções aquosas contendo aproximadamente 3% (m/m) de H_2O_2 são vendidas em farmácias como desinfetantes. Proponha um método para a determinação da quantidade de peróxido dessas preparações empregando a solução padrão descrita nos Exemplos 20-3 e 20-4. Considere que você deseja utilizar entre 30 e 45 mL do reagente na titulação. A reação é

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2\,Mn^{2+} + 8H_2O$$

A quantidade de $KMnO_4$ em 35 a 45 mL do reagente está entre

$$\text{quantidade de } KMnO_4 = 35\ \cancel{\text{mL KMnO}_4} \times 0{,}01145\ \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\cancel{\text{mL KMnO}_4}}$$
$$= 0{,}401\ \text{mmol } KMnO_4$$

e

$$\text{quantidade de } KMnO_4 = 45 \times 0{,}01145 = 0{,}515\ \text{mmol } KMnO_4$$

A quantidade de H_2O_2 consumida por 0,401 mmol de $KMnO_4$ é

$$\text{quantidade de } H_2O_2 = 0{,}401\ \cancel{\text{mmol KMnO}_4} \times \frac{5\ \text{mmol } H_2O_2}{2\ \cancel{\text{mmol KMnO}_4}} = 1{,}00\ \text{mmol } H_2O_2$$

e

$$\text{quantidade de } H_2O_2 = 0{,}515 \times \frac{5}{2} = 1{,}29\ \text{mmol } H_2O_2$$

Portanto, precisamos ter amostras que contenham de 1,00 a 1,29 mmol de H_2O_2.

$$\text{massa da amostra} = 1{,}00\ \cancel{\text{mmol } H_2O_2} \times 0{,}03401\ \frac{\text{g } H_2O_2}{\cancel{\text{mmol } H_2O_2}} \times \frac{100\ \text{g de amostra}}{3\ \text{g } H_2O_2}$$
$$= 1{,}1\ \text{g de amostra}$$

para

$$\text{massa da amostra} = 1{,}29 \times 0{,}03401 \times \frac{100}{3} = 1{,}5\ \text{g de amostra}$$

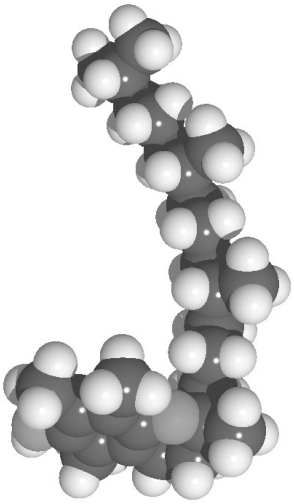
Dessa forma, nossas amostras devem pesar entre 1,1 e 1,5 g. Devem ser diluídas, talvez, para 75 a 100 mL com água e acidificadas com H_2SO_4 diluído.

DESTAQUE 20-2

Antioxidantes[5]

A oxidação pode ter efeitos deletérios nas células e tecidos do corpo humano. Há um número considerável de evidências de que o oxigênio reativo e as espécies de nitrogênio, como o íon superóxido O_2^-, radical hidroxila OH·, radicais peroxila RO_2·, radicais alcoxila RO·, óxido nítrico NO· e dióxido de nitrogênio NO_2·, danificam as células e outros componentes do corpo. Um grupo de compostos conhecido como **antioxidantes** pode ajudar a minimizar a influência do oxigênio reativo e de espécies de nitrogênio. Os antioxidantes são agentes redutores que são tão facilmente oxidáveis que podem proteger da oxidação outros compostos presentes no corpo. Os antioxidantes típicos incluem as vitaminas A,

[5] Ver B. Halliwell, *Nutr: Rev.*, v. 55, 1997, p. S44.



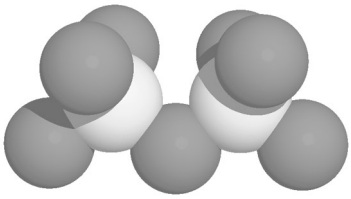
Modelo molecular da vitamina E.

C e E; os minerais como o selênio; e as ervas tais como ginko biloba, alecrim e milk thistle (Silimarina).

Vários mecanismos de ação antioxidante têm sido propostos. A presença de antioxidantes pode resultar na diminuição da formação do oxigênio reativo e de espécies de nitrogênio em um primeiro momento. Os antioxidantes também podem seqüestrar as espécies reativas ou seus precursores. A vitamina E é um exemplo desse último comportamento em sua inibição da oxidação de lipídios pela reação com os radicais intermediários gerados a partir de ácidos graxos poliinsaturados. Alguns antioxidantes podem se ligar aos íons metálicos necessários para catalisar a formação dos oxidantes reativos. Outros oxidantes podem reparar o dano oxidativo a biomoléculas ou podem influenciar as enzimas que catalisam os mecanismos de reparação.

Acredita-se que a vitamina E, ou α-tocoferol, possa deter a arteriosclerose, acelerar a cicatrização de feridas e proteger os tecidos pulmonares de poluentes inalados. Também pode reduzir o risco de doenças do coração e prevenir o envelhecimento prematuro da pele. Os pesquisadores suspeitam de que a vitamina E possa ter vários outros efeitos benéficos, desde aliviar a artrite reumática até prevenir a catarata. A maioria de nós absorve vitamina E suficiente a partir de nossa dieta e não requer suplementos. Os vegetais de folhas verde-escuras, castanhas, óleos vegetais, frutos do mar, ovos e abacates são alimentos ricos em vitamina E.

O selênio tem efeitos antioxidantes que complementam aqueles da vitamina E. O selênio é um constituinte essencial de várias enzimas que removem os oxidantes reativos. O metal pode dar suporte à função imunológica e pode neutralizar alguns venenos à base de metais pesados. Também pode ajudar a deter doenças do coração e alguns tipos de câncer. Boas fontes de selênio na dieta são os grãos integrais, aspargo, alho, ovos, cogumelos, carnes magras e frutos do mar. Normalmente, apenas a dieta normal fornece selênio suficiente para a boa saúde. Os suplementos devem ser tomados apenas se prescritos por um médico, porque doses elevadas podem ser tóxicas.



Modelo molecular do íon dicromato. Por muitos anos, os sais de dicromato de amônio, potássio ou sódio foram empregados em praticamente todas as áreas da química como um poderoso agente oxidante. Além do seu emprego como um padrão primário na química analítica, o dicromato tem sido utilizado como: agente oxidante na química orgânica sintética; pigmento na indústria de tintas, corantes e fotografia; agente alvejante; e inibidor de corrosão. A solução de ácido crômico, preparada a partir do dicromato de potássio em ácido sulfúrico, era utilizada na limpeza pesada de vidraria. O dicromato tem sido empregado como reagente analítico para álcool nos bafômetros, mas, recentemente, esses dispositivos têm sido substituídos por analisadores baseados na absorção de radiação infravermelha. Em seus primórdios, a fotografia colorida utilizava as cores produzidas por compostos de cromo no processo conhecido como goma bicromada, mas este foi substituído pelo processo baseado no brometo de prata. O emprego dos compostos de cromo, em geral, e do dicromato, em particular, tem diminuído ao longo das últimas décadas em virtude da descoberta de que os compostos de cromo são carcinogênicos. A despeito desse fato, muitos milhões de quilos de compostos de cromo são produzidos e consumidos pela indústria a cada ano. Antes de usar o dicromato no trabalho de laboratório, leia o Material Safety Data Sheet (MSDS) para o dicromato de potássio (*http://msds.pdc.cornell.edu/*) ou verifique suas propriedades químicas, toxicológicas e carcinogênicas. Observe todas as precauções no manuseio desse produto químico útil, porém potencialmente perigoso, tanto em sua forma sólida quanto em solução.

20C-2 Dicromato de Potássio

Em suas aplicações analíticas, o íon dicromato é reduzido ao íon verde cromo(III):

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = 1{,}33\,V$$

Geralmente, as titulações empregando o dicromato são realizadas em soluções preparadas em ácido clorídrico ou ácido sulfúrico 1 mol L^{-1}. Nesses meios, o potencial formal para a semi-reação varia entre 1,0 e 1,1 V.

As soluções de dicromato de potássio são estáveis indefinidamente, podem ser fervidas sem decomposição e não reagem com o ácido clorídrico. Além disso, o reagente padrão primário está disponível comercialmente e a um preço acessível. As desvantagens do dicromato de potássio, quando comparado ao cério(IV) e ao íon permanganato, são o baixo potencial de eletrodo e a lentidão de sua reação com certos agentes redutores.

Preparação de Soluções de Dicromato

Para a maioria das aplicações, o dicromato de potássio de grau reagente é suficientemente puro para permitir a preparação direta das soluções; simplesmente, o sal é seco a 150-200 °C antes de ser pesado.

A cor laranja de uma solução de dicromato não é intensa o suficiente para seu uso na detecção do ponto final. Contudo, o ácido difenilaminossulfônico (ver a Tabela 19-2) é um excelente indicador para as titulações com esse reagente. A forma oxidada do indicador é violeta e sua forma reduzida é essencialmente incolor; portanto, a mudança de cor observada em uma titulação direta é de verde, do cromo(III), para violeta.

Aplicação das Soluções de Dicromato de Potássio

A principal utilização do dicromato é na titulação de ferro(II) baseada na reação

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

Freqüentemente, essa titulação é realizada na presença de concentrações moderadas de ácido clorídrico.

A reação do dicromato com o ferro(II) tem sido amplamente utilizada na determinação indireta de uma variedade de agentes oxidantes. Nessas aplicações, um excesso medido de uma solução de ferro(II) é adicionado a uma solução ácida contendo o analito. Então, o excesso de ferro(II) é titulado com dicromato de potássio padrão (ver a Seção 20B-1). A padronização da solução de ferro(II) por meio de titulação com dicromato é realizada concomitantemente porque as soluções de ferro(II) tendem a se oxidar pela ação do ar. Esse método tem sido aplicado na determinação de nitrato, clorato, permanganato e íons dicromato, assim como para os peróxidos orgânicos e diversos outros agentes oxidantes.

◀ As soluções padrão de $K_2Cr_2O_7$ têm a grande vantagem de ser indefinidamente estáveis e não oxidar o HCl. Mais do que isso, o reagente de grau padrão primário é barato e está facilmente disponível comercialmente.

EXEMPLO 20-6

Uma amostra de 5,00 mL de um conhaque foi diluída para 1,000 L em um balão volumétrico. O etanol (C_2H_5OH) contido em uma alíquota de 25,00 mL da solução diluída foi destilado e recolhido em 50,00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,02000 mol L^{-1} sendo oxidado a ácido acético por aquecimento. A reação é

$$3\,C_2H_5OH + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Após o resfriamento, 20,00 mL de uma solução de Fe^{2+} 0,1253 mol L^{-1} foi pipetada no frasco. Então o excesso de Fe^{2+} foi titulado com 7,46 mL de $K_2Cr_2O_7$ padrão até a indicação do ponto final pelo ácido difenilaminossulfônico. Calcule a porcentagem (m/v) de C_2H_5OH (46,07 g mol^{-1}) no conhaque.

quantidade total de $K_2Cr_2O_7$

$$= (50{,}00 + 7{,}46)\ \cancel{\text{mL } K_2Cr_2O_7} \times 0{,}02000\ \frac{\text{mmol } K_2Cr_2O_7}{\cancel{\text{mL } K_2Cr_2O_7}}$$

$$= 1{,}1492\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7$$

quantidade de $K_2Cr_2O_7$ consumida pelo Fe^{2+}

$$= 20{,}00\ \cancel{\text{mL } Fe^{2+}} \times 0{,}1253\ \frac{\text{mmol } Fe^{2+}}{\cancel{\text{mL } Fe^{2+}}} \times \frac{1\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7}{6\ \text{mmol } Fe^{2+}}$$

$$= 0{,}41767\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7$$

quantidade de $K_2Cr_2O_7$ consumida pelo $C_2H_5OH = (1{,}1492 - 0{,}41767)\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7$

$$= 0{,}73153\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7$$

massa de C_2H_5OH

$$= 0{,}73153\ \cancel{\text{mmol } K_2Cr_2O_7} \times \frac{3\ \cancel{\text{mmol } C_2H_5OH}}{2\ \cancel{\text{mmol } K_2Cr_2O_7}} = 0{,}04607\ \frac{\text{g } C_2H_5OH}{\cancel{\text{mmol } C_2H_5OH}}$$

$$= 0{,}050552\ \text{g } C_2H_5OH$$

$$\text{porcentagem de } C_2H_5OH = \frac{0{,}050552\ \text{g } C_2H_5OH}{5{,}00\ \text{mL de amostra} \times 25{,}00\ \cancel{\text{mL}}/1.000\ \cancel{\text{mL}}} \times 100\%$$

$$= 40{,}4\%\ C_2H_5OH$$

20C-3 Iodo

O iodo é um agente oxidante fraco empregado primariamente na determinação de redutores fortes. A descrição mais precisa da semi-reação do iodo nessas aplicações é

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = 0{,}536\ \text{V}$$

em que I_3^- é o íon triiodeto.

As soluções padrão de iodo têm aplicações relativamente limitadas comparadas com outros oxidantes descritos aqui por causa de seu potencial de eletrodo significativamente inferior. Ocasionalmente, entretanto, esse baixo potencial é vantajoso porque confere um grau de seletividade que torna possível a determinação de agentes redutores fortes na presença de redutores fracos. Uma vantagem importante do iodo é a disponibilidade de um indicador sensível e reversível para as titulações. Entretanto, as soluções de iodo carecem de estabilidade e precisam ser padronizadas regularmente.

Propriedades das Soluções de Iodo

O iodo não é muito solúvel em água (0,001 mol L^{-1}). Para se obter soluções de concentrações analíticas úteis do elemento, o iodo é comumente dissolvido em soluções moderadamente concentradas de iodeto de potássio. Nesse meio, o iodo é razoavelmente solúvel, em conseqüência da reação

$$I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad K = 7{,}1 \times 10^2$$

O iodo se dissolve lentamente em soluções de iodeto de potássio, particularmente se a concentração de iodeto for baixa. Para garantir a completa dissolução, o iodo sempre é dissolvido em um pequeno volume de uma solução concentrada de iodeto de potássio, tomando-se o cuidado de se evitar a diluição da solução concentrada até que o último

◀ As soluções preparadas pela dissolução de iodo em uma solução de iodeto de potássio concentrada são apropriadamente chamadas *soluções de triiodeto*. Na prática, contudo, normalmente elas são denominadas *soluções de iodo* porque essa terminologia leva em conta o comportamento estequiométrico dessas soluções ($I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$).

traço de iodo sólido tenha desaparecido. Caso contrário, a concentração da solução diluída aumenta gradativamente com o tempo. Esse problema pode ser evitado filtrando-se a solução em um cadinho de vidro sinterizado antes da padronização.

As soluções de iodo não têm estabilidade por inúmeras razões, uma delas é a volatilidade do soluto. As perdas de iodo a partir de um frasco aberto ocorrem em um período relativamente curto, mesmo na presença de um excesso de íons iodeto. Além disso, o iodo ataca a maioria dos materiais orgânicos vagarosamente. Conseqüentemente, as rolhas ou tampas de borracha nunca são empregadas para fechar os frascos do reagente e precisam ser tomadas precauções para proteger as soluções padrão do contato com poeira e vapores orgânicos.

A oxidação do íon iodeto pelo ar também provoca alterações na concentração de uma solução de iodo:

$$4I^- + O_2(g) + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Em contraste com outros efeitos, essa reação provoca um aumento na concentração de iodo. A oxidação pelo ar é intensificada por ácidos, calor e luz.

Padronização e Aplicação das Soluções de Iodo

As soluções de iodo podem ser padronizadas contra o tiossulfato de sódio anidro ou o tiossulfato de bário mono-hidratado, ambos disponíveis comercialmente. A reação entre o iodo e o tiossulfato de sódio é discutida em detalhes na Seção 20B-2. Geralmente, as soluções de iodo são padronizadas contra soluções de tiossulfato de sódio que, por sua vez, tenham sido padronizadas contra soluções de iodato de potássio ou dicromato de potássio (ver a Seção 20B-2). A Tabela 20-6 resume os métodos que empregam o iodo como um agente oxidante.

TABELA 20-6

Algumas Aplicações das Soluções de Iodo

Substância Determinada	Semi-reação
As	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Sb	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$
SO_2	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$
$S_2O_3^{2-}$	$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2(g) + 4H^+ + 2e^-$
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6 \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$

20C-4 Bromato de Potássio como uma Fonte de Bromo

O bromato de potássio de grau padrão primário está disponível comercialmente e pode ser empregado diretamente para preparar soluções padrão que são indefinidamente estáveis. As titulações diretas com soluções de bromato de potássio são poucas. Por outro lado, o reagente é amplamente empregado como uma fonte conveniente e estável de bromo.[6] Nessa aplicação, um excesso de brometo de potássio é adicionado a uma solução ácida do analito. Na introdução de um volume medido do bromato de potássio padrão, uma quantidade estequiométrica de bromo é produzida.

► 1 mol de $KBrO_3$ = 3 mols de Br_2.

$$\underset{\text{solução padrão}}{BrO_3^-} + \underset{\text{excesso}}{5Br^-} + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Essa geração indireta contorna os problemas associados com o emprego de soluções padrão de bromo, que não apresentam estabilidade.

[6] Para uma discussão sobre as soluções de bromato e suas aplicações, ver M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*, Parte I. Nova York: Interscience, 1964, p. 118-130.

O principal uso do bromato de potássio padrão é a determinação de compostos orgânicos que reagem com o bromo. Poucas dessas reações são suficientemente rápidas para tornar a titulação direta viável. Em vez disso, um excesso conhecido do padrão de bromato é adicionado à solução que contém a amostra e um excesso de brometo de potássio. Após a acidificação, a mistura permanece em repouso em um frasco de vidro tampado até que a reação do bromo com o analito esteja completa. Para determinar o excesso de bromo, um excesso de iodeto de potássio é introduzido de forma que a seguinte reação ocorra:

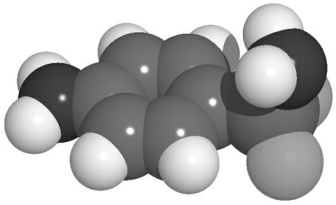
$$2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$$

Então o iodo liberado é titulado com o padrão de tiossulfato de sódio (ver a Equação 20-1).

Reações de Substituição

O bromo é incorporado a uma molécula orgânica tanto por substituição quanto por adição. A substituição por halogênios envolve a substituição do hidrogênio presente em um anel aromático por um halogênio. Os métodos de substituição têm sido aplicados com sucesso à determinação de compostos aromáticos que contêm grupos direcionadores *orto* ou *para*, particularmente aminas e fenóis.

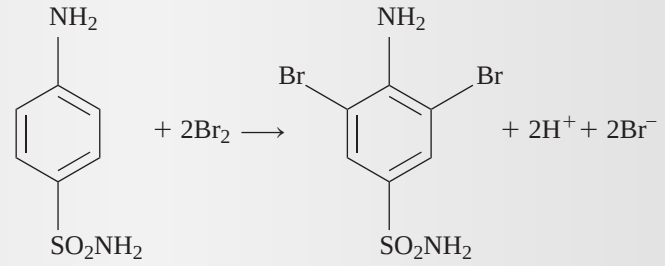
EXEMPLO 20-7



Modelo molecular da sulfanilamida. Na década de 1930 descobriu-se que a sulfanilamida era um agente bactericida efetivo. Com a intenção de prover uma solução da droga que poderia ser convenientemente administrada a pacientes, as companhias farmacêuticas distribuíram um elixir que continha uma alta concentração de etilenoglicol, que é tóxico para os rins. Em conseqüência, mais de 100 pessoas morreram pelo efeito solvente. Esse evento acelerou a aprovação do Ato Federal sobre Alimentos, Drogas e Cosméticos de 1938, que passou a requerer testes de toxicidade antes da comercialização e uma lista dos ingredientes ativos nos rótulos. Para mais informação sobre a história das leis sobre drogas, ver http://www.fda.gov/fdac/special/newdrug/benlaw.html.

Uma amostra de 0,2981 g de um antibiótico em pó foi dissolvida em HCl e a solução foi diluída a 100,0 mL. Uma alíquota de 20,00 mL foi transferida para um frasco, seguida pela adição de 25,00 mL de $KBrO_3$ 0,01767 mol L^{-1}. Um excesso de KBr foi adicionado para formar Br_2 e o frasco foi fechado. Após dez minutos, durante os quais o Br_2 reagiu com a sulfanilamida, um excesso de KI foi acrescentado. O iodo liberado foi titulado com 12,92 mL de tiossulfato de sódio 0,1215 mol L^{-1}. As reações são

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$



sulfanilamida

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2 \qquad \text{(excesso de KI)}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Calcule o porcentual de sulfanilamida ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$, 172,21 g mol^{-1}) presente no pó.

$$\text{quantidade total de } Br_2 = 25{,}00\ \cancel{\text{mL KBrO}_3^-} \times 0{,}01767\ \frac{\cancel{\text{mmol KBrO}_3^-}}{\cancel{\text{mL KBrO}_3^-}} \times \frac{3\ \text{mmol Br}_2}{\cancel{\text{mmol KBrO}_3^-}}$$

$$= 1{,}32525\ \text{mmol Br}_2$$

(continua)

A seguir, calculamos quanto Br_2 estava em excesso em relação ao necessário para realizar a bromação do analito:

quantidade em excesso de Br_2 = quantidade de I_2

$$= 12{,}92\ \cancel{\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 0{,}1215\ \frac{\cancel{\text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\cancel{\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \times \frac{1\ \text{mmol I}_2}{\cancel{2\ \text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

$$= 0{,}78489\ \text{mmol Br}_2$$

A quantidade de Br_2 consumida pela amostra é dada por

$$\text{quantidade de Br}_2 = 1{,}32525 - 0{,}78489 = 0{,}54036\ \text{mmol Br}_2$$

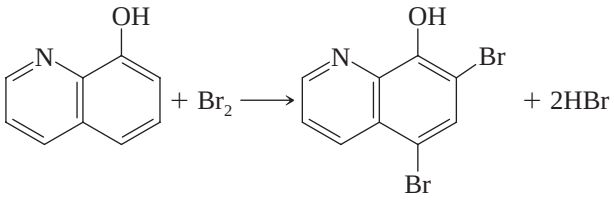
$$\text{massa de analito} = 0{,}54036\ \cancel{\text{mmol Br}_2} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol de analito}}}{2\ \cancel{\text{mmol Br}_2}} \times 0{,}17221\ \frac{\text{g de analito}}{\cancel{\text{mmol de analito}}}$$

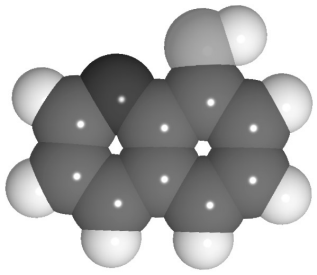
$$= 0{,}046528\ \text{g de analito}$$

$$\text{porcentagem do analito} = \frac{0{,}046528\ \text{g de analito}}{0{,}2891\ \text{g de amostra} \times 20{,}00\ \cancel{\text{mL}}/100\ \cancel{\text{mL}}} \times 100\%$$

$$= 80{,}47\%\ \text{de sulfanilamida}$$

Um exemplo importante do uso da reação de substituição por bromo é a determinação da 9-hidroxiquinolina:





Modelo molecular da 8-hidroxiquinolina.

Em contraste com a maioria das substituições por bromo, essa reação ocorre de forma rápida o suficiente em solução de ácido clorídrico para tornar a titulação direta viável. A titulação da 8-hidroxiquinolina com o bromo tem um significado especial porque o primeiro é um excelente reagente precipitante para cátions (ver a Seção 12C-3). Por exemplo, o alumínio pode ser determinado de acordo com essa seqüência

$$Al^{3+} + 3HOC_9H_6N \xrightarrow{\text{pH 4–9}} Al(OC_9H_6N)_3(s) + 3H^+$$

$$Al(OC_9H_6N)_3(s) \xrightarrow{\text{hot 4 M HCl}} 3HOC_9H_6N + Al^{3+}$$

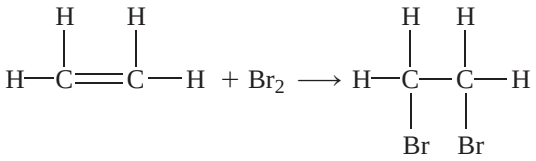
$$3HOC_9H_6N + 6Br_2 \longrightarrow 3HOC_9H_4NBr_2 + 6HBr$$

Nesse caso, as relações estequiométricas são

$$1\ \text{mol de Al}^{3+} = 3\ \text{mols de HOC}_9\text{H}_6\text{N} = 6\ \text{mols de Br}_2 = 2\ \text{mols de KBrO}_3$$

Reações de Adição

As reações de adição envolvem o rompimento de uma dupla ligação olefínica. Por exemplo, 1 mol de etileno reage com 1 mol de bromo na reação



A literatura contém numerosas referências relacionadas ao uso do bromo na estimativa de insaturação olefínica em gorduras, óleos e produtos de petróleo. Um método para a determinação de ácido ascórbico em tabletes de vitamina C é dado na Seção 37I-3.

20C-5 Determinação de Água com o Reagente de Karl Fischer

Um dos métodos analíticos mais amplamente utilizados na indústria e no comércio é o procedimento de titulação de Karl Fischer, empregado na determinação de água em inúmeros sólidos e líquidos orgânicos. Esse importante método titulométrico baseia-se em uma oxidação-redução que é relativamente específica para a água.[7]

Descrição da Estequiometria da Reação

A reação de Karl Fischer baseia-se na oxidação do dióxido de enxofre pelo iodo. Em um solvente que não é nem ácido nem básico – um solvente aprótico – a reação pode ser resumida por

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$$

Nessa reação, dois mols de água são consumidos para cada mol de iodo. A estequiometria, contudo, pode variar de 2:1 a 1:1 dependendo da presença de ácidos e bases na solução.

Química Clássica Para estabilizar a estequiometria e deslocar o equilíbrio para a direita, Fischer adicionou piridina (C_5H_5N) e empregou metanol anidro como solvente. Um grande excesso de piridina foi utilizado para complexar I_2 e SO_2. A reação clássica tem sido descrita em duas etapas. Na primeira etapa, I_2 e SO_2 reagem na presença de piridina e água para formar o sulfito de piridínio e o iodeto de piridínio.

$$C_5H_5N \cdot I_2 + C_5H_5N \cdot SO_2 + C_5H_5N + H_2O \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI + C_5H_5N \cdot SO_3 \qquad (20\text{-}2)$$

$$C_5H_5N^+ \cdot SO_3^- + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N(H)SO_4CH_3 \qquad (20\text{-}3)$$

em que I_2, SO_2 e SO_3 são mostrados complexados pela piridina. Essa segunda etapa é importante porque o sulfito de piridínio também pode consumir água.

$$C_5H_5N^+ \cdot SO_3^- + H_2O \rightarrow C_5H_5NH^+SO_4H^- \qquad (20\text{-}4)$$

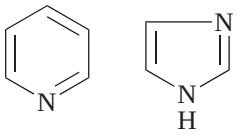
Essa última reação é indesejável, pois não é específica perante a água. Ela pode ser completamente prevenida pela presença de um grande excesso de metanol. Note que a estequiometria é um mol de I_2 por mol de H_2O presente.

Em análises volumétricas, o reagente de Karl Fischer clássico consiste em I_2, SO_2, piridina e metanol anidro ou outro solvente adequado. O reagente se decompõe com o tempo e deve ser padronizado freqüentemente. Reagentes estáveis de Karl Fischer estão disponíveis comercialmente. Para as cetonas e os aldeídos, reagentes especialmente formulados estão disponíveis comercialmente. Para os métodos coulométricos (ver o Capítulo 22), o reagente de Karl Fischer contém KI em vez de I_2, uma vez que, como veremos, o I_2 é gerado eletroquimicamente.

---

[7] Para uma revisão da composição e emprego do reagente de Karl Fischer, ver S. K. MacLeod, *Anal. Chem.*, v. 63, 1991, p. 557A; J. D. Mitchell Jr. e D. M. Smith, *Aquametry*, 2. ed., v. 3. Nova York: Wiley, 1977.

Química Livre de Piridina Em anos mais recentes, a piridina e seu odor desagradável têm sido substituídos por outras aminas, no reagente de Karl Fischer, particularmente pelo imidazol, mostrado abaixo. Esses reagentes livres de piridina estão disponíveis comercialmente para ambos os procedimentos volumétricos e coulométricos de Karl Fischer. Estudos mais detalhados da reação têm sido relatados.[8] Nos dias atuais, acredita-se que a reação ocorra como segue:



piridina imidazol

(1) Solvólise $2ROH + SO_2 \rightleftharpoons RSO_3^- + ROH_2^+$

(2) Tamponamento $B + RSO_3^- + ROH_2^+ \rightleftharpoons BH^+SO_3R^- + ROH$

(3) Redox $B{\cdot}I_2 + BH^+SO_3R^- + B + H_2O \rightleftharpoons BH^+SO_4R^- + 2BH^+I^-$

Note que novamente a estequiometria é de 1 mol de I_2 consumido a cada mol de H_2O presente na amostra.

Reações Interferentes Várias reações que provocam interferência na titulação de Karl Fischer podem ocorrer. Essas reações indesejáveis podem fazer que os resultados sejam muito altos, muito baixos ou simplesmente imprecisos. No reagente coulométrico, a oxidação do iodeto por agentes redutores, como Cu(II), Fe(III), nitrito, Br_2, Cl_2 ou quinonas, produzem I_2, que pode reagir com a água e provocar resultados mais baixos, porque nem todo o I_2 gerado é necessário. Em aldeídos e cetonas, os grupos carbonila podem reagir com o SO_2 e H_2O formando complexos com bissulfito. Dado que essa reação consome água, os resultados da titulação agora são muito altos. A substituição da piridina por uma base mais fraca, como o imidazol, pode minimizar o problema.

O iodo gerado coulometricamente, ou presente no reagente, pode ser reduzido por espécies oxidáveis, tais como o ácido ascórbico, amônia, tióis, Tl^+, Sn^{2+}, In^+, hidroxilaminas e o tiossulfito. Isso resulta no consumo de I_2 e as determinações de água fornecem resultados muito altos. Os derivados fenólicos e bicarbonatos também provocam a redução do I_2.

Alguns compostos interferentes reagem para produzir água, o que pode resultar em valores muito altos. Os ácidos carboxílicos podem reagir com os alcoóis para produzir um éster e água. Para minimizar esse problema, o álcool pode ser eliminado no reagente, ou um álcool que reaja mais lentamente que o metanol pode ser empregado. O pH do reagente pode ser aumentado porque a formação de ésteres geralmente é catalisada por ácidos. As cetonas e os aldeídos podem reagir com solventes alcoólicos para formar cetais e acetais, com a produção de água ocorrendo de acordo com:

$$R_2C{=}O + 2CH_3OH \rightarrow R_2C(OCH_3)_2 + H_2O$$

As cetonas aromáticas são menos reativas que as cetonas alifáticas; os aldeídos são muito mais reativos que as cetonas. Algumas preparações comerciais têm sido formuladas para minimizar esse problema, por meio do uso de alcoóis que reagem lentamente e empregando-se pH mais elevado.

Os silanóis e os siloxanos cíclicos também podem reagir com os alcoóis para produzir éteres e água. Alguns óxidos metálicos, hidróxidos e carbonatos podem reagir com HI para produzir água. Todos esses aumentam a quantidade de I_2 consumida e produzem resultados que são muito altos.

Detecção do Ponto Final

Na titulação de Karl Fischer, um ponto final baseado na cor marrom do reagente em excesso pode ser observado visualmente. Mais comumente, entretanto, os pontos finais são obtidos a partir de medidas eletroanalíticas. Diversos fabricantes de instrumentos oferecem equipamentos automáticos ou semiautomáticos para a realização das titulações de Karl Fischer. Todos eles são baseados na detecção eletrométrica do ponto final. Os detalhes da operação de tituladores de Karl Fischer são discutidos no Capítulo 22.

[8] E. Scholz, *Karl Fischer Titration*. Berlim: Springer-Verlag, 1984.

Propriedades do Reagente

O reagente de Karl Fischer se decompõe com o tempo. Como a decomposição é particularmente rápida imediatamente após sua preparação, uma prática comum consiste em preparar o reagente um dia ou dois antes do seu uso. Normalmente, sua força deve ser estabelecida pelo menos diariamente contra uma solução padrão de água em metanol. Um reagente de Karl Fischer, cujo fabricante alega requerer apenas padronizações ocasionais, encontra-se atualmente disponível comercialmente.

É óbvio que um grande cuidado deve ser tomado para manter o reagente de Karl Fischer e a amostra livres da umidade atmosférica. Toda a vidraria precisa ser cuidadosamente seca antes de ser utilizada e a solução padrão precisa ser armazenada sem contato com o ar. Também é necessário minimizar o contato entre a atmosfera e a solução durante a titulação.

Aplicações

O reagente de Karl Fischer tem sido aplicado a determinações de água em inúmeros tipos de amostras. Existem diversas variações da técnica básica, dependendo da solubilidade do material, do estado no qual a água é mantida e do estado físico da amostra. Se a amostra pode ser totalmente dissolvida em metanol, uma titulação rápida e direta é geralmente exeqüível. Esse método tem sido aplicado a determinações de água em muitos ácidos orgânicos, alcoóis, ésteres, éteres, anidridos e haletos. Os sais hidratados da maioria dos ácidos orgânicos, assim como dos hidratos de vários sais inorgânicos que são solúveis em metanol, também podem ser determinados por meio de titulação direta.

A titulação direta de amostras que são apenas parcialmente solúveis no reagente leva, normalmente, à recuperação incompleta da água. Os resultados satisfatórios com esse tipo de amostra são, em geral, obtidos, contudo, pela adição de um excesso de reagente e retrotitulação com uma solução padrão de água em metanol, após um tempo adequado de reação. Uma alternativa efetiva consiste em extrair a água da amostra através de refluxo com metanol anidro ou outros solventes orgânicos. Então a solução resultante é diretamente titulada com a solução de Karl Fischer.

EXERCÍCIOS NA WEB

Utilize seu navegador para conectar-se a *http://www.thomsonlearning.com.br*. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 20* e clique no *link* para o *site* sobre o *Material Safety Data Sheet (MSDS)*, da Universidade de Cornell. Localize e leia a ficha de segurança (MSDS) para o dicromato de potássio e observe suas propriedades químicas, toxicológicas e carcinogênicas. Quais os sinais e sintomas usuais da superexposição? Que procedimentos de primeiros socorros são sugeridos?

QUESTÕES E PROBLEMAS

***20-1.** Escreva as equações iônicas líquidas balanceadas que descrevem:
(a) a oxidação do Mn^{2+} a MnO_4^- pelo peroxidissulfato de amônio.
(b) a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} pelo bismutato de sódio.
(c) a oxidação do U^{4+} a UO_2^{2+} por H_2O_2.
(d) a reação do $V(OH)_4^+$ com o redutor de Walden.
(e) a titulação de H_2O_2 com o $KMnO_4$.
(f) a reação entre KI e ClO_3^- em solução ácida.

20-2. Escreva as equações iônicas líquidas balanceadas que descrevem:
(a) a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} por SO_2.
(b) a reação do H_2MoO_4 no redutor de Jones.
(c) a oxidação do HNO_2 por uma solução de MnO_4^-.

(d) a reação da anilina ($C_6H_4NH_2$) com uma mistura de $KBrO_3$ e KBr em solução ácida.
(e) a oxidação pelo ar do $HAsO_3^{2-}$ a $HAsO_4^{2-}$.
(f) a reação do KI com HNO_2 em solução ácida.

***20-3.** Por que o redutor de Walden sempre é utilizado com as soluções que contêm concentrações apreciáveis de HCl?

20-4. Por que o amálgama de zinco é preferido ao zinco puro no redutor de Jones?

***20-5.** Escreva uma equação iônica líquida balanceada para a redução do UO_2^{2+} em um redutor de Walden.

20-6. Escreva uma equação iônica líquida balanceada para a redução do TiO^{2+} em um redutor de Jones.

***20-7.** Por que as soluções padrão de redutores são utilizadas menos freqüentemente em titulações que as soluções padrão de oxidantes?

***20-8.** Por que as soluções padrão de $KMnO_4$ raramente são empregadas em titulações contendo HCl?

20-9. Por que as soluções de Ce^{4+} nunca são empregadas nas titulações de redutores em soluções alcalinas?

***20-10.** Escreva uma equação iônica mostrando por que o ponto final do $KMnO_4$ desaparece com o tempo.

20-11. Por que as soluções de $KMnO_4$ são filtradas antes de serem padronizadas?

20-12. Por que as soluções de $KMnO_4$ e $Na_2S_2O_3$ geralmente são armazenadas em frascos escuros?

***20-13.** Quando uma solução de $KMnO_4$ ficou em uma bureta por três horas, um anel marrom se formou na superfície do líquido. Escreva uma equação iônica balanceada que explica essa observação.

20-14. Qual o principal uso das soluções de $K_2Cr_2O_7$?

***20-15.** Por que as soluções de iodo são preparadas pela dissolução de I_2 em KI concentrado?

20-16. Uma solução padrão de I_2 aumentou sua concentração com o passar do tempo. Escreva uma equação iônica líquida balanceada que explique esse aumento.

***20-17.** Quando uma solução de $Na_2S_2O_3$ é introduzida em uma solução de HCl, uma suspensão se desenvolve quase imediatamente. Escreva uma equação iônica balanceada para explicar esse fenômeno.

20-18. Sugira uma maneira por meio da qual uma solução de KIO_3 poderia ser empregada como fonte de quantidades conhecidas de I_2.

***20-19.** Escreva equações balanceadas mostrando como o $KBrO_3$ poderia ser utilizado como padrão primário para o $Na_2S_2O_3$.

20-20. Escreva equações balanceadas mostrando como o $K_2Cr_2O_7$ poderia ser empregado como padrão primário para o $Na_2S_2O_3$.

***20-21.** Escreva uma equação iônica líquida balanceada descrevendo a titulação da hidrazina (N_2H_4) com iodo padrão.

20-22. Na titulação de soluções de I_2 com $Na_2S_2O_3$, o indicador amido nunca é adicionado até perto do ponto de equivalência. Por quê?

20-23. Uma solução preparada pela dissolução de uma amostra de 0,2256 g de um fio de ferro eletrolítico em ácido foi passada pelo redutor de Jones. A titulação do ferro(II) da solução resultante necessitou de 35,37 mL. Calcule a concentração em mol por litro do oxidante se o titulante empregado for:
*(a) Ce^{4+} (produto: Ce^{3+}).
(b) $Cr_2O_7^{2-}$ (produto: Cr^{3+}).
*(c) MnO_4^- (produto: Mn^{2+}).
(d) $V(OH)_4^+$ (produto: VO^{2+}).
*(e) IO_3^- (produto: ICl_2^-).

***20-24.** Como você prepararia 500,0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,02500 mol L^{-1}?

20-25. Como você prepararia 2,000 L de $KBrO_3$ 0,02500 mol L^{-1}?

***20-26.** Como você prepararia 2,0 L de $KMnO_4$ aproximadamente 0,0500 mol L^{-1}?

20-27. Como você prepararia 2,0 L de I_3^- aproximadamente 0,05 mol L^{-1}?

***20-28.** A titulação de 0,1756 g do padrão primário $Na_2C_2O_4$ necessitou de 32,04 mL de uma solução de permanganato de potássio. Calcule a concentração em mol por litro de $KMnO_4$ nessa solução.

20-29. Uma amostra de 0,1809 g de um fio de ferro puro foi dissolvida em ácido, reduzida para o estado +2 e titulada com 31,33 mL de cério(IV). Calcule a concentração em mol por litro da solução de Ce^{4+}.

***20-30.** O iodo produzido quando um excesso de KI foi adicionado a uma solução contendo 0,1259 g de $K_2Cr_2O_7$ consumiu 41,26 mL na titulação com $Na_2S_2O_3$. Calcule a concentração em mol por litro da solução de tiossulfato.

20-31. Uma amostra de 0,1017 g de $KBrO_3$ foi dissolvida em HCl diluído e foi tratada com um excesso de KI. O iodo liberado necessitou de 39,75 mL de uma solução de tiossulfato de sódio. Calcule a concentração em mol por litro de $Na_2S_2O_3$.

***20-32.** O Sb(III) presente em uma amostra de 0,978 g de um minério necessitou de 44,87 mL em uma titulação com I_2 0,02870 mol L^{-1} [produto da reação: Sb(V)]. Expresse os resultados dessa análise em termos de (a) porcentual de Sb e (b) porcentual de estibinita (Sb_2S_3).

20-33. Calcule a porcentagem de MnO_2 presente em um mineral se o I_2 liberado por uma amostra de 0,1344 g na reação líquida

$$MnO_2(s) + 4H^+ + 2I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$$

necessitou de 32,30 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,07220 mol L^{-1} para sua titulação.

***20-34.** Sob condições adequadas, a tiouréia é oxidada a sulfato por soluções de bromato

$$3CS(NH_2)_2 + 4BrO_3^- + 3H_2O \rightleftharpoons 3CO(NH_2)_2 + 3SO_4^{2-} + 4Br^- + 6H^+$$

Uma amostra de 0,0715 g de um material consumiu 14,1 mL de $KBrO_3$ 0,00833 mol L^{-1}. Qual a porcentagem de pureza da amostra de tiouréia?

***20-35.** Uma quantidade de um minério de ferro igual a 0,7120 g foi dissolvida e passada por um redutor de Jones. A titulação do Fe(II) produzido necessitou de 39,21 mL de $KMnO_4$ 0,02086 mol L^{-1}. Expresse os resultados dessa análise em termos de (a) porcentual de Fe e (b) porcentual de Fe_2O_3.

20-36. O Sn presente em 0,4352 g de um mineral foi reduzido para o estado +2 com Pb e titulado com 29,77 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,01735 mol L^{-1}. Calcule os resultados dessa análise em termos de (a) porcentual de Sn e (b) porcentual de SnO_2.

***20-37.** O tratamento da hidroxilamina (H_2NOH) com um excesso de Fe(III) resulta na formação de N_2O e uma quantidade equivalente de Fe(II):

$$2H_2NOH + 4Fe^{3+} \rightarrow N_2O(g) + 4Fe^{2+} + 4H^+ + H_2O$$

Calcule a concentração em mol por litro de uma solução de H_2NOH se o Fe(II) produzido pelo tratamento de uma alíquota de 50,00 mL consumiu 19,83 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,0325 mol L^{-1}.

20-38. A matéria orgânica presente em uma amostra de 0,9280 g de uma pomada para queimadura foi eliminada por calcinação, e logo após o resíduo sólido de ZnO foi dissolvido em ácido. O tratamento com $(NH_4)_2C_2O_4$ resultou na formação do ZnC_2O_4 fracamente solúvel. O sólido foi filtrado, lavado e então foi redissolvido em ácido diluído. O $H_2C_2O_4$ liberado necessitou de 37,81 mL de $KMnO_4$ 0,01508 mol L^{-1} para ser titulado. Calcule a porcentagem de ZnO presente no medicamento.

***20-39.** O $KClO_3$ existente em uma amostra de 0,1279 g de um explosivo foi determinado pela reação com 50,00 mL de Fe^{2+} 0,08930 mol L^{-1}:

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3H_2O + 6Fe^{3+}$$

Quando a reação se completou, o excesso de Fe^{2+} foi retrotitulado com 14,93 mL de Ce^{4+} 0,083610 mol L^{-1}. Calcule a porcentagem de $KClO_3$ presente na amostra.

20-40. O chumbo tetraetila [$Pb(C_2H_5)_4$] presente em 25,00 mL de uma amostra de gasolina de avião foi agitado com 15,00 mL de I_2 0,02095 mol L^{-1}. A reação é

$$Pb(C_2H_5)_4 + I_2 \rightarrow Pb(C_2H_5)_3I + C_2H_5I$$

Após a reação ter se completado, o excesso de I_2 foi titulado com 6,09 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,03465 mol L^{-1}. Calcule o peso (em miligramas) de $Pb(C_2H_5)_4$ (323,4 g mol^{-1}) em cada litro da gasolina.

***20-41.** Uma amostra de 7,41 g de um formicida foi decomposta através de uma digestão com H_2SO_4 e HNO_3. O As presente no resíduo foi reduzido ao estado trivalente com hidraniza. Após a remoção do excesso do agente redutor, o As(III) consumiu 24,56 mL na titulação com I_2 0,01985 mol L^{-1} em um meio fracamente alcalino. Expresse os resultados em termos da porcentagem de As_2O_3 existente na amostra original.

20-42. Uma amostra de cloretos de metais alcalinos foi analisada em relação ao teor de sódio pela dissolução de uma amostra de 0,800 g em água e diluição para exatamente 500 mL. Uma alíquota de 25,00 mL dessa solução foi tratada de maneira que precipite o sódio como $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9 \cdot 6H_2O$. O precipitado foi filtrado, dissolvido em ácido e passado através de uma coluna redutora de chumbo, que converteu o urânio em U^{4+}. A oxidação desse a UO_2^{2+} consumiu 19,9 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,100 mol L^{-1}. Calcule a porcentagem de NaCl na amostra.

***20-43.** A concentração de mercaptna de etila em uma mistura foi determinada pela agitação de uma amostra de 1,534 g com 50,0 mL de I_2 0,01293 mol L^{-1} em um frasco hermeticamente fechado:

$$2C_2H_5SH + I_2 \rightarrow C_2H_5SSC_2H_5 + 2I^- + 2H^+$$

O excesso de I_2 foi retrotitulado com 15,72 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,01425 mol L^{-1}. Calcule a porcentagem de C_2H_5SH (62,13 g mol^{-1}) na amostra.

20-44. Uma amostra de 4,971 g contendo o mineral telurita foi dissolvida e tratada com 50,00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,03114 mol L^{-1}:

$$3TeO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3H_2TeO_4 + 2Cr^{3+} + H_2O$$

Quando a reação se completou, o excesso de $Cr_2O_7^{2-}$ consumiu 10,05 mL na retrotitulação com Fe^{2+} 0,1135 mol L^{-1}. Calcule a porcentagem de TeO_2 na amostra.

***20-45.** Um método sensível a I^- na presença de Cl^- e Br^- demanda a oxidação do I^- a IO_3^- com Br_2. Então, o excesso de Br_2 é removido por fervura ou pela redução com o íon formiato. O IO_3^- produzido é determinado pela adição de um excesso de I^- e titulação do I_2 resultante. Uma amostra de uma mistura de haletos de 1,309 g foi dissolvida e analisada por meio do procedimento descrito anteriormente; 19,96 mL de tiossulfato 0,05982 mol L^{-1} foram requeridos na titulação. Calcule a porcentagem de KI na amostra.

***20-46.** Uma amostra de 1,065 g de aço inoxidável foi dissolvida em HCl (esse tratamento converte o Cr presente em Cr^{3+}) e diluída para 500,0 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 50,00 mL foi passada através de um redutor de Walden e titulada com 13,72 mL de $KMnO_4$ 0,01920 mol L^{-1}. Uma alíquota de 100,0 mL foi passada por um redutor de Jones e recolhida em 50 mL de Fe^{3+} 0,10 mol L^{-1}. A titulação da solução resultante necessitou de 36,43 mL da solução de $KMnO_4$. Calcule a porcentagem de Fe e Cr na liga metálica.

20-47. Uma amostra de 2,559 g contendo Fe e V foi dissolvida sob condições que permitiram a conversão dos elementos a Fe(III) e V(V). A solução foi diluída a 500,0 mL e uma alíquota de 50,0 mL foi passada através de um redutor de Walden e, posteriormente, titulada com 17,74 mL de Ce^{4+} 0,1000 mol L^{-1}. Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi passada por um redutor de Jones e titulada, tendo consumido 44,67 mL da mesma solução de Ce^{4+} para atingir o ponto final. Calcule as porcentagens de Fe_2O_3 e V_2O_5 na amostra.

***20-48.** Uma alíquota de 25,00 mL de uma solução contendo o íon Tl(I) foi tratada com K_2CrO_4. O Tl_2CrO_4 foi filtrado, lavado para remoção do excesso do agente precipitante e dissolvido em H_2SO_4 diluído. O $Cr_2O_7^{2-}$ produzido foi titulado com 39,52 mL de uma solução de Fe^{2+} 0,1044 mol L^{-1}. Qual era a massa de Tl presente na amostra? As reações são

$$2Tl^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Tl_2CrO_4(s)$$

$$2Tl_2CrO_4(s) + 2H^+ \rightarrow 4Tl^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

***20-49.** Uma mistura gasosa foi passada através de uma solução de hidróxido de sódio a uma vazão de 2,50 L min^{-1} por um total de 64,00 min. O SO_2 presente na mistura foi retido como íon sulfito

$$SO_2(g) + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

Após a acidificação com HCl, o sulfito foi titulado com 4,98 mL de KIO_3 0,003125 mol L^{-1}:

$$IO_3^- + 2H_2SO_3 + 2Cl^- \rightarrow ICl_2^- + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Utilize 1,20 g L^{-1} para a densidade da mistura e calcule a concentração de SO_2 em ppm.

20-50. Uma amostra de 24,7 L de ar aspirado da vizinhança de um forno doméstico foi passada através de pentóxido de iodo a 150 °C, no qual o CO foi convertido em CO_2 e uma quantidade equivalente de I_2 foi produzida:

$$I_2O_5(s) + 5CO(g) \rightarrow 5CO_2(g) + I_2(g)$$

O I_2 destilado foi coletado em uma solução de KI. O I_3^- produzido foi titulado com 7,76 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,00221 mol L^{-1}. O ar desse local atende à legislação, que determina uma concentração máxima de CO igual a 50 ppm?

***20-51.** Uma amostra contendo 30,00 L de ar foi passada por uma torre de adsorção contendo uma solução de Cd^{2+}, na qual o gás H_2S foi retido na forma de CdS. A mistura foi acidificada e tratada com 10,00 mL de I_2 0,01070 mol L^{-1}. Após a reação

$$S^{2-} + I_2 \rightarrow S(s) + 2I^-$$

ter-se completado, o excesso de iodo foi titulado com 12,85 mL de uma solução de tiossulfato 0,01344 mol L^{-1}. Calcule a concentração de H_2S em ppm; utilize 1,20 g L^{-1} para a densidade da corrente de gás.

20-52. Uma amostra de um filme fotográfico quadrada, com 2,0 cm de lado, foi adicionada a uma solução de $Na_2S_2O_3$ a 5% para dis-

solver os haletos de prata. Após a remoção e lavagem do filme, a solução foi tratada com um excesso de Br_2 para oxidar o iodeto existente em IO_3^- e para destruir o excesso de íons tiossulfato. A solução foi fervida para remover o bromo e um excesso de iodeto foi adicionado. O iodo liberado foi titulado com 13,7 mL de uma solução de tiossulfato 0,0352 mol L^{-1}.

(a) Escreva as equações balanceadas para as reações envolvidas no método.
(b) Calcule a massa de AgI, em miligramas por centímetro quadrado, no filme fotográfico.

***20-53.** O método de Winkler, empregado na determinação de oxigênio dissolvido em água, baseia-se na oxidação rápida do $Mn(OH)_2$ sólido a $Mn(OH)_3$ em meio alcalino. Quando acidificado, o Mn(III) libera rapidamente iodo a partir do iodeto. Uma amostra de água de 150 mL, mantida em um frasco fechado, foi tratada com 1,00 mL de uma solução concentrada de NaI e NaOH e 1,00 mL de uma solução de Mn(II). A oxidação do $Mn(OH)_2$ se completou em cerca de 1 min. Então os precipitados foram dissolvidos pela adição de 2,00 mL de H_2SO_4 concentrado e conseqüentemente uma quantidade de iodo equivalente à de Mn $(OH)_3$ (e portanto de O_2) foi liberada. Uma alíquota de 25,0 mL (da solução de 154 mL) foi titulada com 13,67 mL de uma solução de tiossulfato 0,00942 mol L^{-1}. Calcule a massa, em miligramas, de O_2 presente em cada mililitro da amostra. (Considere que os reagentes concentrados estão numa forma livre de O_2 e leve em consideração as diluições da amostra.)

20-54. Utilize uma planilha eletrônica para fazer os cálculos e construa o gráfico das curvas para as seguintes titulações. Calcule os potenciais após a adição do titulante correspondendo a 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99%, 99,9%, 100%, 101%, 105%, 110% e 120% do volume do ponto de equivalência.

(a) 25,00 mL de $SnCl_2$ 0,025 mol L^{-1} com $FeCl_3$ 0,050 mol L^{-1}.
(b) 25,00 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,08467 mol L^{-1} com I_2 0,10235 mol L^{-1}.
(c) 0,1250 g do padrão primário $Na_2C_2O_4$ com $KMnO_4$ 0,01035 mol L^{-1}.
(d) 20,00 mL de Fe^{2+} 0,1034 mol L^{-1} com $K_2Cr_2O_7$ 0,01500 mol L^{-1}.
(e) 35,00 mL de IO_3^- 0,0578 mol L^{-1} com $Na_2S_2O_3$ 0,05362 mol L^{-1}.

20-55. Problema Desafiador. Verdini e Lagier[9] desenvolveram um procedimento baseado na titulação iodométrica para a determinação de ácido ascórbico em vegetais e frutas. Eles compararam os resultados de suas titulações com aqueles similares obtidos por um método baseado em CLAE (ver o Capítulo 32). Os resultados de suas comparações são mostrados na seguinte tabela.

Comparação de Métodos*

Amostra	CLAE, mg/100 g	Voltametria, mg//100 g
1	138,6	140,0
2	126,6	120,6
3	138,3	140,9
4	126,2	123,7

*Conteúdo de ácido ascórbico determinado em amostras de kiwi por CLAE, com detecção por UV e por meio de titulação voltamétrica.

(a) Encontre a média e o desvio padrão para cada conjunto de dados.
(b) Determine se existe uma diferença nas variâncias dos dois conjuntos de dados em um nível de 95%.
(c) Determine se a diferença entre as médias é significativa em um nível de 95%.

Esses pesquisadores também realizaram um teste de recuperação no qual eles determinaram o ácido ascórbico presente originalmente em algumas amostras, então adicionaram ácido ascórbico a elas e determinaram novamente a massa do analito. Seus resultados são mostrados na seguinte tabela.

Teste de Recuperação

Amostra	1	2	3	4
	Kiwi			
Quantidades				
Inicial, mg	9,32	7,29	7,66	7,00
Adicionada, mg	6,88	7,78	8,56	6,68
Encontrada, mg	15,66	14,77	15,84	13,79
	Espinafre			
Inicial, mg	6,45	7,72	5,58	5,21
Adicionada, mg	4,07	4,32	4,28	4,40
Encontrada, mg	10,20	11,96	9,54	9,36

[9] R. A. Verdini e C. M. Lagier, *J. Agric. Food Chem.*, v. 48, 2000, p. 2.812.

(d) Calcule a porcentagem de recuperação para o ácido ascórbico total em cada amostra.
(e) Encontre a média e o desvio padrão do porcentual recuperado, primeiro para o kiwi e depois para o espinafre.
(f) Determine se as variâncias dos porcentuais recuperados entre o kiwi e o espinafre são diferentes em um nível de confiança de 95%.
(g) Determine se a diferença entre os porcentuais recuperados do ácido ascórbico é significativa em um nível de confiança de 95%.
(h) Discuta como você aplicaria o método iodométrico para a determinação de ácido ascórbico a várias amostras de frutas e vegetais. Em particular, comente como você aplicaria os resultados de sua análise dos dados nas análises de novas amostras.
(i) As referências relativas a vários artigos sobre determinação de ácido ascórbico empregando diferentes técnicas analíticas são fornecidas a seguir. Se os artigos estiverem disponíveis em sua biblioteca, examine-os e descreva brevemente os métodos utilizados em cada um deles.
(j) Comente como cada um dos métodos mencionados no item (i) poderia ser utilizado e sob quais circunstâncias poderiam ser escolhidos no lugar da iodometria. Para cada método, incluindo a iodometria, compare fatores tais como velocidade, conveniência, custo da análise e qualidade dos dados resultantes.

Referências

CAMPIGLIO, A. *Analyst*, v. 118, 1993, p. 545.
CASSELLA, L.; GULLOTI, M.; MARCHESINI, A.; PETRARULO, M. *J. Food Sci.*, v. 54, 1989, p. 374.
GAO, Z.; IVASKA, A.; ZHA, T.; WANG, G.; LI, P.; ZHAO, Z. *Talanta*, v. 40, 1993, p. 399.
LAU, O. W.; SHIU K. K.; CHANG, S. T. *J. Sci. Food Agric.*, v. 36, 1985, p. 733.
MARCHESINI, A.; MONTUORI, F.; MUFFATO, D.; MAESTRI, D. *J. Food Sci.*, v. 39, 1974, p. 568.
MOESLINGER, T.; BRUNNER, M.; VOLF, I.; SPIECKERMANN, P. G. *Gen. Clin. Chem.*, v. 41, 1995, p. 1.177.
PACHLA, L. A.; KISSINGER, P. T. *Anal. Chem.*, v. 48, 1976, p. 364.

CAPÍTULO 21

Potenciometria

O navio de pesquisa *Meteor* pertence à República Federal da Alemanha, por intermédio do Ministério da Pesquisa e Tecnologia, e é operado pela Fundação Alemã de Pesquisa. Normalmente, é utilizado por um grupo multidisciplinar de oceanógrafos químicos, na coleta de dados, em um esforço para entender as alterações químicas que ocorrem na atmosfera e nos oceanos. Por exemplo, entre dezembro de 1992 e janeiro de 1993, o Meteor navegou do Rio de Janeiro à cidade do Cabo, na África do Sul, monitorando a concentração de dióxido de carbono e de outras espécies e parâmetros oceânicos importantes, incluindo a alcalinidade total, empregando titulações potenciométricas, as quais são discutidas neste capítulo.

Os **métodos potenciométricos** de análises baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas, sem o consumo apreciável de corrente. Há cerca de um século, as técnicas potenciométricas têm sido utilizadas para localizar o ponto final em titulações. Em métodos mais recentes, as concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos de membranas seletivas a íons. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e representam uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros cátions e ânions importantes.[1]

Os analistas realizam mais medidas potenciométricas do que, talvez, qualquer outro tipo de medida química instrumental. O número de medidas potenciométricas feitas diariamente é surpreendente. Os fabricantes medem o pH de muitos produtos comerciais; os laboratórios clínicos determinam gases sangüíneos como importantes indicadores no diagnóstico de doenças; os efluentes industriais e municipais são continuamente monitorados para determinar o pH e a concentração de poluentes; os oceanógrafos determinam dióxido de carbono e outras propriedades relacionadas em água do mar. Medidas potenciométricas também são empregadas em estudos fundamentais para se determinar constantes de equilíbrio termodinâmicas, tais como K_a, K_b e K_{ps}. Esses exemplos são apenas alguns poucos das milhares de aplicações das medidas potenciométricas.

O equipamento empregado nos métodos potenciométricos é simples e barato e inclui um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida do potencial. Os princípios de operação e a variedade de cada um desses componentes são descritos em seções iniciais deste capítulo. Após essas discussões, investigamos as aplicações analíticas das medidas potenciométricas.

[1] R. S. Hutchins e L. G. Bachas, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle, Ed., Capítulo 38, p. 727-748. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

21A PRINCÍPIOS GERAIS

No Destaque 18-3 mostramos que os valores absolutos de potenciais de meia-célula não podem ser determinados no laboratório. Isto é, apenas os potenciais de célula relativos podem ser medidos experimentalmente. A Figura 21-1 exibe uma célula típica para análise potenciométrica. Essa célula pode ser representada por

$$\underbrace{\text{eletrodo de referência}}_{E_{ref}} \;|\; \underbrace{\text{ponte salina}}_{E_j} \;|\; \text{solução do analito} \;|\; \underbrace{\text{eletrodo indicador}}_{E_{ind}}$$

Um **eletrodo de referência** é uma meia-célula que tem um potencial de eletrodo conhecido, que permanece constante sob temperatura constante, independente da composição da solução do analito.

► Eletrodos de referência *sempre* são tratados como aqueles localizados à esquerda neste livro.

Um **eletrodo indicador** tem um potencial que varia de uma forma conhecida com alterações na concentração de um analito.

► Um eletrodo de hidrogênio raramente é utilizado como referência em medidas potenciométricas no dia-a-dia, porque seu emprego e manutenção são, de certa forma, inconvenientes e também por causa do perigo de incêndio.

Neste diagrama, o **eletrodo de referência** é uma meia-célula com um potencial de eletrodo exatamente conhecido, E_{ref}, independente da concentração do analito ou de outro íon presente na solução em estudo. Pode ser um eletrodo padrão de hidrogênio, mas raramente o é, porque o eletrodo padrão de hidrogênio é de uso e manutenção problemáticos. Por convenção, o eletrodo de referência sempre é tratado como aquele da esquerda em medidas potenciométricas. O **eletrodo indicador**, imerso na solução contendo o analito, desenvolve um potencial, E_{ind}, que depende da atividade do analito. A maioria dos eletrodos indicadores empregados na potenciometria é seletiva em sua resposta. O terceiro componente de uma célula potenciométrica é uma ponte salina que previne os componentes da solução do analito de se misturarem com aqueles do eletrodo de referência. Como pôde ser visto no Capítulo 18, um potencial se desenvolve através das junções líquidas em cada extremidade da ponte salina. Esses dois potenciais tendem a se cancelar se as mobilidades do cátion e do ânion na solução da ponte salina forem aproximadamente iguais. O cloreto de potássio é um eletrólito praticamente ideal para a ponte salina porque as mobilidades do íon K^+ e do íon Cl^- são quase idênticas. Portanto, o potencial líquido desenvolvido através da ponte salina, E_j, é reduzido a alguns milivolts ou menos. Na maioria dos métodos eletroanalíticos, o potencial de junção líquida é suficientemente pequeno para ser negligenciado. Nos métodos potenciométricos discutidos neste capítulo, entretanto, o potencial de junção e suas incertezas podem ser fatores que limitam a exatidão e a precisão da medida.

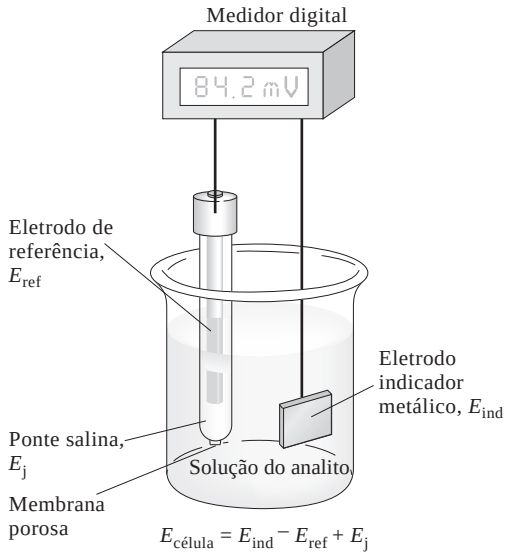


Figura 21-1 Uma célula para determinações potenciométricas.

O potencial de uma célula, como a que consideramos anteriormente, é dado pela equação

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{j}} \tag{21-1}$$

O primeiro termo nessa equação, E_{ind}, contém a informação que estamos procurando – a concentração do analito. Para fazer uma determinação potenciométrica de um analito, então, devemos medir um potencial de célula, corrigi-lo em virtude dos potenciais de referência e de junção líquida e calcular a concentração do analito a partir do potencial do eletrodo indicador. Estritamente, o potencial de uma célula galvânica está relacionado à atividade do analito. Somente por meio de calibração adequada podemos determinar a concentração da espécie de interesse.

Na seção que segue discutimos a natureza e origem dos três potenciais mostrados do lado direito da Equação 21-1.

21B ELETRODOS DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência ideal tem um potencial exatamente conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução do analito. Além disso, esse eletrodo deve ser robusto, fácil de construir e deve manter um potencial constante mesmo com a passagem de pequenas correntes.

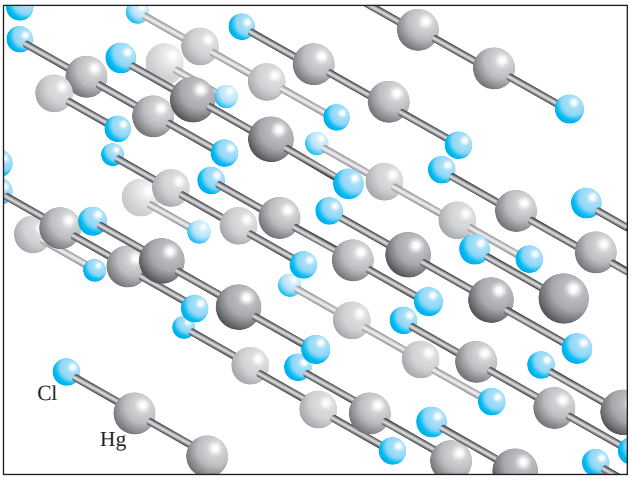
21B-1 Eletrodos de Referência de Calomelano

Um eletrodo de calomelano pode ser representado esquematicamente como

$$\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{saturado}), \text{KCl}(x \text{ mol L}^{-1})\|$$

em que x representa a concentração de cloreto de potássio na solução, em mol L^{-1}. As concentrações de cloreto de potássio, comumente empregadas em eletrodos de referência de calomelano, são 0,1 mol L^{-1}, 1,0 mol L^{-1} e saturado (cerca de 4,6 mol L^{-1}). O eletrodo de calomelano saturado (ECS) é o mais amplamente utilizado porque pode ser facilmente preparado. Sua principal desvantagem é que ele é mais dependente da temperatura que os eletrodos que empregam soluções 0,1 e 1,0 mol L^{-1}. Essa desvantagem é importante apenas naquelas raras circunstâncias nas quais variações substanciais de temperatura ocorrem durante as medidas. O potencial do eletrodo de calomelano saturado é 0,2444 V a 25 °C.

◀ O termo "saturado" no eletrodo de calomelano saturado refere-se à concentração de KCl e não à concentração do calomelano. Todos os eletrodos de calomelano são saturados em Hg_2Cl_2 (calomelano).



A estrutura do cristal de calomelano, Hg_2Cl_2, que tem solubilidade limitada em água ($K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-18}$ a 25 °C). Observe a ligação Hg-Hg na estrutura. Existem consideráveis evidências de que um tipo de ligação similar ocorre em soluções aquosas e então o mercúrio(I) é representado como Hg_2^{2+}.

TABELA 21-1

Potenciais Formais de Eletrodo para Eletrodos de Referência em Função da Composição e Temperatura

Temperatura, °C	Potencial *vs.* EPH, V				
	Calomelano* 0,1 mol L^{-1}	Calomelano† 3,5 mol L^{-1}	Calomelano Saturado*	Ag/AgCl 3,5 mol L^{-1}†	Ag/AgCl Saturado†
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189

*De R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, vol. 1, p. 793. Nova York: Wiley, 1978.
†De D. T. Sawyer, A. Sobkowiak e J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemicals*, 2. ed., p. 192. Nova York: Wiley, 1995.

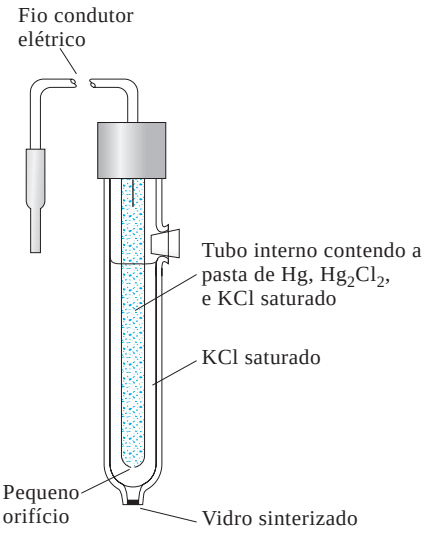


Figura 21-2 Diagrama de um eletrodo de calomelano saturado comercial típico.

A reação do eletrodo na meia-célula de calomelano é

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$$

A Tabela 21-1 lista as composições e os potenciais formais de eletrodo para os três eletrodos de calomelano mais comuns. Observe que os eletrodos diferem apenas nas concentrações de cloreto de potássio, todos são saturados com calomelano (Hg_2Cl_2). A Figura 21-2 ilustra um eletrodo de calomelano saturado comercial típico. Consiste em um tubo com comprimento entre 5 e 15 cm que tem diâmetro entre 0,5 e 1,0 cm. Uma pasta de mercúrio/cloreto de mercúrio(I) em cloreto de potássio saturado é colocada em um tubo interno e é conectada a uma solução de cloreto de potássio saturado presente um tubo externo através de uma pequena abertura. Um eletrodo de metal inerte é imerso na pasta. O contato com a solução do analito é feito por meio de um disco sinterizado, uma fibra porosa ou um pedaço de Vycor ("vidro sedento", tipo de vidro com porosidade controlada) selado na extremidade do tubo externo.

► Uma ponte salina é facilmente construída pelo preenchimento de um tubo em forma de U com um gel condutor preparado pelo aquecimento de cerca de 5 g de agar em 100 mL de uma solução aquosa, contendo cerca de 35 g de cloreto de potássio. Quando o fluido resfria, forma-se um gel que é um bom condutor, mas previne que as duas soluções nas extremidades dos tubos se misturem. Se ambos os íons do cloreto de potássio interferem com o processo de medida, o nitrato de amônio pode ser empregado como o eletrólito na ponte salina.

► **Agar**, disponível na forma de flocos translúcidos, é um heteropolissacarídeo extraído de certas algas do leste da Índia. As soluções de agar preparadas em água quente formam um gel quando são resfriadas.

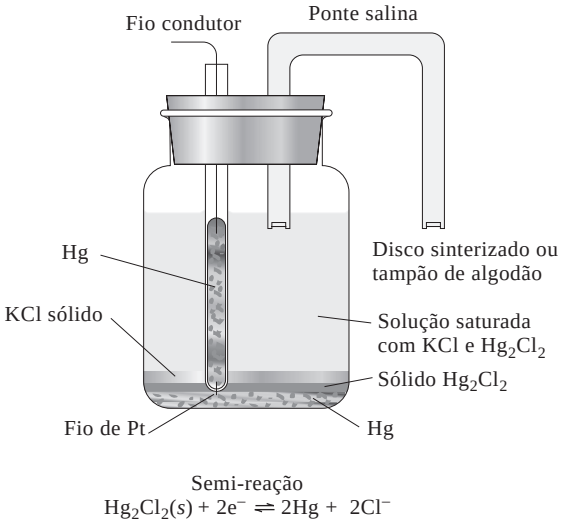


Figura 21-3 Um eletrodo de calomelano saturado construído a partir de materiais prontamente disponíveis em qualquer laboratório.

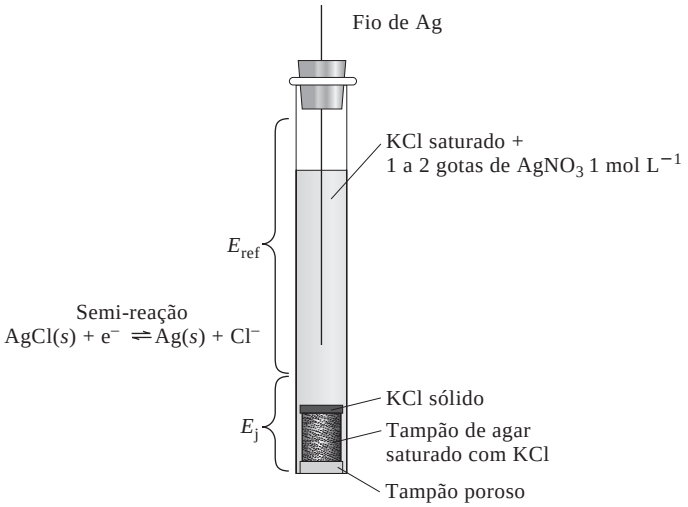


Figura 21-4 Diagrama de um eletrodo de prata/cloreto de prata mostrando as partes do eletrodo que produzem o potencial do eletrodo de referência E_{ref} e o potencial de junção E_j.

A Figura 21-3 mostra um eletrodo de calomelano saturado que qualquer um pode construir facilmente a partir de materiais disponíveis na maioria dos laboratórios. Uma ponte salina (ver Seção 18B-2) fornece o contato elétrico com a solução do analito.

21B-2 Eletrodos de Referência de Prata/Cloreto de Prata

Um sistema análogo ao utilizado em um eletrodo de calomelano saturado emprega um eletrodo de prata imerso em uma solução saturada com ambos, cloreto de potássio e cloreto de prata.

$$Ag|AgCl(\text{saturado}), KCl(\text{saturado})\|$$

A semi-reação é

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

◀ A 25 °C, o potencial do eletrodo de calomelano saturado *versus* o eletrodo padrão de hidrogênio é 0,244 V; para o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado, é 0,199 V.

O potencial desse eletrodo é 0,199 V a 25 °C.

Os eletrodos de prata/cloreto de prata de vários tamanhos e formas estão disponíveis comercialmente. Um eletrodo desse tipo, simples e facilmente construído, é mostrado na Figura 21-4. As características do potencial dos eletrodos de referência de prata/cloreto de prata estão listadas na Tabela 21-1.

21C POTENCIAIS DE JUNÇÃO LÍQUIDA

Um potencial de junção líquida se desenvolve através da interface entre duas soluções eletrolíticas que tenham composições diferentes. A Figura 21-5 mostra uma junção líquida muito simples que consiste em uma solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} que está em contato com uma solução 0,01 mol L^{-1} do mesmo ácido. Uma barreira porosa inerte, como um disco de vidro sinterizado, previne que as duas soluções se misturem. Tanto os íons hidrogênio como os íons cloreto tendem a se difundir nessa interface a partir da solução mais concentrada para a solução mais diluída. A força que direciona cada íon é proporcional às diferenças das atividades das duas soluções. No presente exemplo, os íons hidrogênio são substancialmente mais móveis que os íons cloreto. Assim, os íons hidrogênio difundem mais rapidamente que os íons cloreto e, como mostrado na figura, resulta uma separação de cargas. O

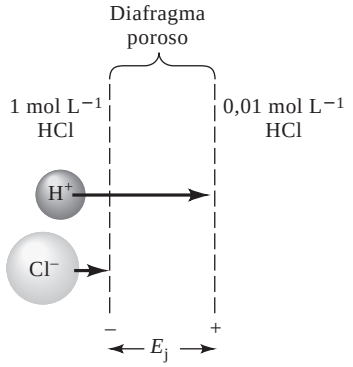


Figura 21-5 Representação esquemática de uma junção líquida mostrando a fonte do potencial de junção E_j. O comprimento das setas corresponde às mobilidades relativas dos íons.

lado mais diluído da interface torna-se positivamente carregado por causa da difusão mais rápida dos íons hidrogênio. Portanto, o lado concentrado adquire uma carga negativa em decorrência do excesso dos íons cloreto, que se movem mais vagarosamente. A carga desenvolvida tende a se contrapor às diferenças nas velocidades de difusão dos dois íons de forma que uma condição de estado estacionário seja atingida rapidamente. A diferença de potencial resultante dessa separação de carga é o potencial de junção e pode ser de vários centésimos de volt.

► O potencial de junção gerado através de uma ponte salina típica é igual a poucos milivolts.

A grandeza do potencial de junção líquida pode ser minimizada pela colocação de uma ponte salina entre as duas soluções. A ponte salina é mais efetiva se as mobilidades dos íons positivos e negativos nela presentes forem aproximadamente iguais e se suas concentrações forem elevadas. Uma solução saturada de cloreto de potássio é adequada em ambos os aspectos. O potencial de junção, com uma ponte salina como esta, é tipicamente de alguns milivolts.

21D ELETRODOS INDICADORES

Um eletrodo indicador ideal responde de forma rápida e reprodutível a variações na concentração de um analito (ou grupo de analitos iônicos). Embora nenhum eletrodo indicador seja absolutamente específico em sua resposta, alguns disponíveis nos dias atuais são extraordinariamente seletivos. Os eletrodos indicadores são de três tipos: metálicos, de membrana e baseados em transistores de efeito de campo seletivos a íons.

► Os resultados das determinações potenciométricas são as atividades dos analitos, em contraste com a maioria dos métodos analíticos, que fornecem a concentração dos analitos. Lembre-se de que a atividade de uma espécie a_X está relacionada à concentração de X em mol L^{-1} pela Equação 10-2

$$a_X = \gamma_X[X]$$

em que γ_X é o coeficiente de atividade de X, um parâmetro que varia com a força iônica da solução. Como os dados potenciométricos são dependentes da atividade, na maioria dos casos, neste capítulo, não faremos a aproximação usual em que $a_X \approx [X]$.

21D-1 Eletrodos Indicadores Metálicos

É conveniente classificar os eletrodos indicadores metálicos como **eletrodos do primeiro tipo, eletrodos do segundo tipo** ou **eletrodos redox inertes**.

Eletrodos do Primeiro Tipo

Um eletrodo do primeiro tipo é aquele de um metal puro que está em equilíbrio direto com seu cátion em solução. Uma única reação está envolvida. Por exemplo, o equilíbrio entre um metal X e seu cátion X^{n+} é

$$X^{n+}(aq) + ne^- \rightleftharpoons X(s)$$

para o qual

$$E_{ind} = E^0_{X^{n+}/X} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E^0_{X^{n+}/X} + \frac{0{,}0592}{n} \log a_{X^{n+}} \qquad (21\text{-}2)$$

em que E_{ind} é o potencial de eletrodo do eletrodo metálico e $a_{X^{n+}}$, a atividade do íon (ou, em soluções diluídas, aproximadamente sua concentração em mol L^{-1}, $[X^{n+}]$).

Normalmente, expressamos o potencial de eletrodo do eletrodo indicador em termos da função p do cátion ($pX = -\log a_{X^{n+}}$). Portanto, a substituição dessa definição de pX na Equação 21-2 fornece

$$E_{ind} = E^0_{X^{n+}/X} + \frac{0{,}0592}{n} \log a_{X^{n+}} = E^0_{X^{n+}/X} - \frac{0{,}0592}{n} pX \qquad (21\text{-}3)$$

Essa função é exibida no gráfico da Figura 21-6.

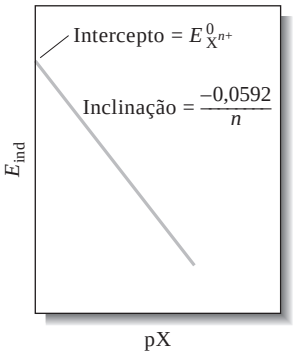


Figura 21-6 Um gráfico da Equação 21-3 para um eletrodo de primeiro tipo.

Os sistemas de eletrodos do primeiro tipo não são amplamente utilizados em determinações potenciométricas por diversas razões.

Primeiro, porque os eletrodos indicadores metálicos não são muito seletivos e respondem não apenas aos seus próprios cátions, mas também a outros cátions mais facilmente redutíveis. Por exemplo, um eletrodo de cobre não pode ser empregado em determinações de íons cobre(II) na presença de íons prata(I), pois o potencial do eletrodo também é uma função da concentração de Ag^+. Além disso, muitos eletrodos metálicos tais como o de zinco e o de cádmio podem ser empregados apenas em soluções neutras ou alcalinas porque estes se dissolvem na presença de ácidos. Terceiro, certos metais são tão facilmente oxidáveis que podem ser utilizados apenas quando as soluções do analito são desaeradas para remover o oxigênio. Finalmente, certos metais mais duros, como o ferro, cromo, cobalto e níquel não fornecem potenciais reprodutíveis. Mais que isso, para esses eletrodos, os gráficos de pX *versus* atividade geram inclinações que diferem significativamente e de maneira irregular do valor teórico ($-0{,}0592/n$). Por essas razões, os únicos sistemas de eletrodo de primeiro tipo que podem ser utilizados na potenciometria são Ag/Ag^+ e Hg/Hg^{2+} em soluções neutras e Cu/Cu^{2+}, Zn/Zn^{2+}, Cd/Cd^{2+}, Bi/Bi^{3+}, Tl/Tl^+, e Pb/Pb^{2+} em soluções desaeradas.

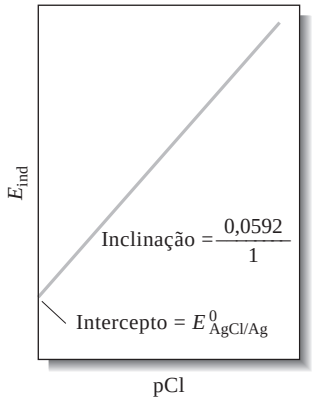


Figura 21-7 Um gráfico da Equação 21-4 para um eletrodo do segundo tipo para Cl^-.

Eletrodos do Segundo Tipo

Metais não servem apenas como eletrodos indicadores para seus próprios cátions, mas também respondem a atividades de ânions que foram precipitados pouco solúveis ou complexos estáveis com tais cátions. O potencial de um eletrodo de prata, por exemplo, se relaciona de forma reprodutível com a atividade do íon cloreto em uma solução saturada de cloreto de prata. Aqui, a reação do eletrodo pode ser escrita como

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad E^0_{AgCl/Ag} = 0{,}222\ V$$

A equação de Nernst para esse processo, a 25 °C, é

$$E_{ind} = E^0_{AgCl/Ag} - 0{,}0592 \log a_{Cl^-} = E^0_{AgCl/Ag} + 0{,}0592\ pCl \tag{21-4}$$

A Equação 21-4 mostra que o potencial de um eletrodo de prata é proporcional a pCl, o logaritmo negativo da atividade do íon cloreto. Portanto, em uma solução saturada com cloreto de prata, um eletrodo de prata pode servir como um eletrodo indicador de segundo tipo para o íon cloreto. Observe que o sinal do termo logarítmico para um eletrodo desse tipo é oposto àquele para um eletrodo de primeiro tipo (ver Equação 21-3). Um gráfico do potencial do eletrodo de prata *versus* pCl pode ser visto na Figura 21-7.

O mercúrio serve como um eletrodo indicador do segundo tipo para o ânion EDTA Y^{4-}. Por exemplo, quando uma pequena quantidade de HgY^{2-} é adicionada a uma solução contendo Y^{4-}, a semi-reação no eletrodo de mercúrio é

$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Y^{4-} \qquad E^0 = 0{,}21\ V$$

para a qual

$$E_{ind} = 0{,}21 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}$$

A constante de formação para o HgY^{2-} é muito elevada ($6{,}3 \times 10^{21}$) e assim a concentração do complexo permanece essencialmente constante em uma ampla faixa de concentrações de Y^{4-}. Portanto, a equação de Nernst para o processo pode ser escrita como

$$E = K - \frac{0{,}0592}{2} \log a_{Y^{4-}} = K + \frac{0{,}0592}{2}\ pY \tag{21-5}$$

em que

$$K = 0{,}21 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{a_{HgY^{2-}}}$$

Dessa forma, o eletrodo de mercúrio é um valioso eletrodo do segundo tipo para titulações com EDTA, como discutido na Seção 21G-2.

Eletrodos Metálicos Inertes para Sistemas Redox

Como pôde ser observado no Capítulo 18, vários condutores inertes respondem a sistemas redox. Materiais como platina, ouro, paládio e carbono podem ser empregados para monitorar sistemas redox. Por exemplo, o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução contendo cério(III) e cério(IV) é

$$E_{ind} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

Um eletrodo de platina é um indicador conveniente para as titulações envolvendo soluções padrão de cério(IV).

21D-2 Eletrodos de Membrana[2]

Por muitos anos, o método mais conveniente para determinar o pH tem envolvido medidas do potencial que se desenvolve através de uma fina membrana de vidro que separa duas soluções com diferentes concentrações do íon hidrogênio. Um diagrama do primeiro **eletrodo de vidro** prático é ilustrado na Figura 21-8. O fenômeno no qual a medida se baseia foi primeiramente descrito em 1906 e até hoje tem sido extensivamente estudado por muitos pesquisadores. Como resultado, a sensibilidade e a seletividade das membranas de vidro ante os íons hidrogênio são razoavelmente bem compreendidas. Além disso, essa compreensão tem levado ao desenvolvimento de outros tipos de membranas que respondem seletivamente a muitos outros íons.

Algumas vezes os eletrodos de membrana são chamados **eletrodos p-íon** porque os dados obtidos a partir deles são freqüentemente apresentados como funções p como pH, pCa ou pNO_3. Nesta seção, consideraremos diversos tipos de membranas p-íon.

Ao final desta discussão é importante observar que os eletrodos de membrana são fundamentalmente diferentes dos eletrodos metálicos tanto em desenho quanto em princípio. Utilizaremos o eletrodo de vidro empregado em medidas de pH para ilustrar essas diferenças.

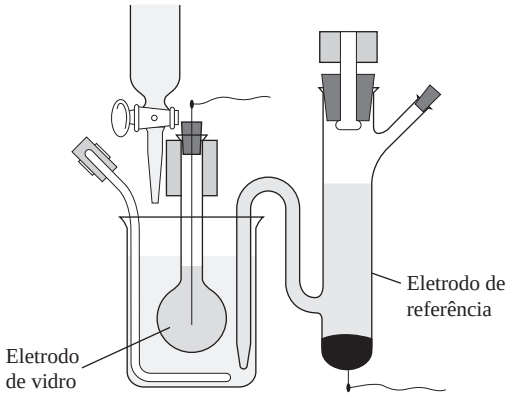


Figura 21-8 O primeiro eletrodo de vidro prático. (De Haber e Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.*, v. 65, p. 385, 1909.)

[2] Algumas fontes sugeridas para informações adicionais a este tópico são: A. Evans, *Potentiometry and Ion-Selective Electrodes.* Nova York: Wiley, 1987; J. Koryta, *Ions, Electrodes, and Membranes*, 2. ed. Nova York: Wiley, 1991; R.S. Hutchins e L. G. Bachas, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle, Ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

21D-3 O Eletrodo de Vidro para a Medida de pH

A Figura 21-9a mostra uma *célula* típica para a medida do pH. A célula consiste em um eletrodo indicador de vidro e um eletrodo de referência de calomelano saturado imersos em uma solução com pH desconhecido. O eletrodo indicador é composto por uma fina membrana de vidro sensível ao pH selada na ponta de um tubo de vidro ou de plástico. Um pequeno volume de ácido clorídrico diluído saturado com cloreto de prata está contido dentro do tubo. (Em alguns eletrodos a solução interna é um tampão contendo o íon cloreto.) Nessa solução, um fio de prata forma um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, que está conectado a um dos terminais do dispositivo de medida de potencial. O eletrodo de calomelano está conectado ao outro terminal.

◀A membrana de um eletrodo de vidro típico (com uma espessura de 0,03 a 0,1 mm) tem uma resistência elétrica de 50 a 500 MΩ.

A Figura 21-9a e a representação dessa célula na Figura 21-10 mostram que um sistema de um eletrodo de vidro contém dois eletrodos de referência: o eletrodo externo de calomelano e o eletrodo interno de prata/cloreto de prata. O eletrodo interno de referência é parte do eletrodo de vidro, porém não é o elemento sensível ao pH. Em vez disso, *é a membrana fina do bulbo de vidro na ponta do eletrodo que responde ao pH.* Em um primeiro momento, pode parecer pouco usual que um isolante como o vidro (ver a nota da margem) possa ser empregado para detectar íons, mas tenha em mente que, se existe uma diferença de carga através de qualquer material, há uma diferença de potencial elétrico através do material. No caso do eletrodo de vidro, a concentração de prótons do lado de dentro da membrana é constante e a concentração do lado de fora é determinada pela concentração, ou atividade, dos prótons presentes na solução. Essa diferença de concentração produz a diferença de potencial que medimos com um pH metro. Observe que os eletrodos de referência interno e externo representam apenas uma forma de contato com os dois lados da membrana de vidro e seus potenciais são essencialmente constantes, exceto pelo potencial de junção, que depende, em uma pequena extensão, da composição da solução do analito. Os potenciais dos dois eletrodos de referência dependem das características eletroquímicas dos seus respectivos pares redox, porém o potencial gerado através da membrana do eletrodo depende das características do vidro e de sua resposta às concentrações iônicas de ambos os lados da membrana.

Para entender como o eletrodo de vidro funciona, devemos explorar o mecanismo de criação da diferença de carga gerada através da membrana que produz o potencial. Nas próximas seções, investigaremos esse mecanismo e as características importantes dessas membranas.

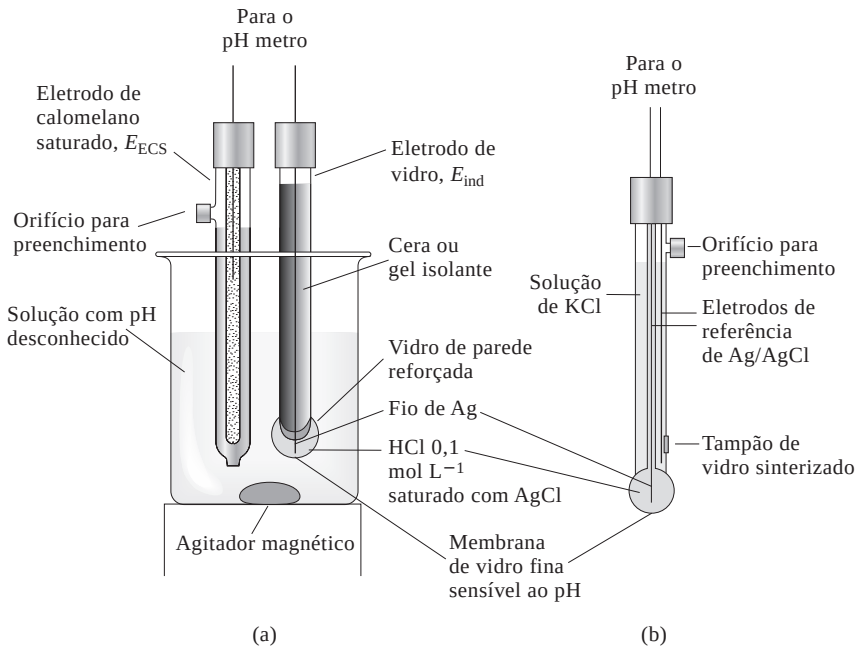


Figura 21-9 Sistema de eletrodo típico para medida de pH. (a) Eletrodo de vidro (indicador) e eletrodo de calomelano saturado (referência) imersos em uma solução de pH desconhecido. (b) Sonda combinada consistindo tanto em eletrodo indicador de vidro quanto em eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. Um segundo eletrodo de prata/cloreto de prata serve de referência interna para o eletrodo de vidro. Os dois eletrodos são montados concentricamente com a referência interna localizada no centro e a referência externa do lado de fora. A referência faz contato com a solução do analito através do vidro sinterizado ou outro meio poroso adequado. Sondas combinadas representam a configuração mais comum de eletrodos de vidro para a medida de pH.

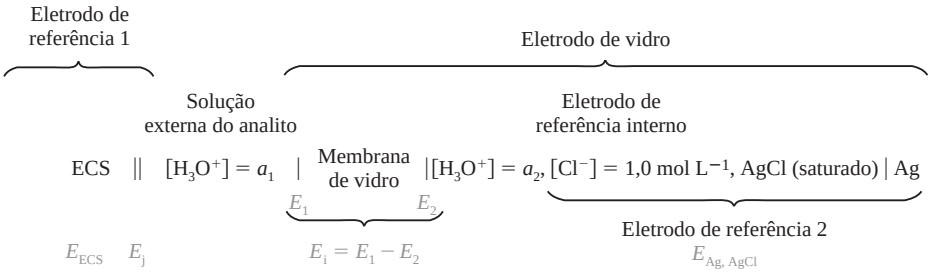


Figura 21-10 Diagrama de uma célula de vidro/calomelano para a medida do pH. E_{ECS} é o potencial do eletrodo de referência; E_j, o potencial de junção; a_1, a atividade dos íons hidrônio presentes na solução do analito; E_1 e E_2 representam os potenciais dos dois lados da membrana de vidro; E_i refere-se ao potencial da interface; e a_2 corresponde à atividade dos íons hidrônio na solução de referência interna.

Na Figura 21-9b vemos a configuração mais comum para a medida de pH com um eletrodo de vidro. Nesse arranjo, o eletrodo de vidro e seu eletrodo de referência interno de Ag/AgCl são posicionados no centro de uma sonda cilíndrica. Ao redor do eletrodo de vidro fica o eletrodo de referência externo, que mais freqüentemente é do tipo Ag/AgCl. A presença do eletrodo de referência externo não é tão óbvia como no arranjo com duas sondas da Figura 21-9a, mas esse tipo de sonda única é mais conveniente e pode ser construído com um tamanho muito menor que o do sistema duplo. A membrana de vidro sensível ao pH é colocada na ponta da sonda. Essas sondas são fabricadas em inúmeras formas físicas e tamanhos diferentes (5 cm a 5 μm) para servir a uma ampla faixa de aplicações laboratoriais e industriais.

A Composição e a Estrutura das Membranas de Vidro

Existe uma quantidade apreciável de pesquisa dedicada aos efeitos da composição do vidro sobre a sensibilidade de membranas a prótons e outros cátions e um número significativo de formulações é empregado atualmente na fabricação de eletrodos. O vidro Corning 015, que tem sido amplamente utilizado em membranas, consiste em aproximadamente 22% de Na_2O, 6% de CaO e 72% de SiO_2. Essa membrana apresenta uma excelente especificidade perante os íons hidrogênio até um pH de cerca de 9. Sob valores mais elevados de pH, entretanto, o vidro se torna de alguma forma sensível ao sódio assim como a outros cátions monovalentes. Vidros com outras formulações estão em uso atualmente e, nesses casos, o sódio e o cálcio têm sido substituídos, em várias proporções, por íons de bário e lítio. Essas membranas apresentam especificidade e durabilidade superiores.

Como mostrado na Figura 21-11, um vidro de silicato empregado em membranas é composto por uma rede tridimensional infinita de grupos nos quais cada átomo de silício está ligado a quatro de oxigênio e cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois de silício. Nos espaços vazios (interstícios) dentro dessa estrutura existem cátions suficientes para balancear a carga negativa dos grupos de silicatos. Os cátions monovalentes, como sódio e lítio, podem ser mover pelo retículo e são responsáveis pela condução elétrica na membrana.

> Os vidros que absorvem água são chamados **higroscópicos**.

As duas superfícies da membrana de vidro precisam ser hidratadas antes de ela funcionar como um eletrodo de pH. Os vidros não higroscópicos não mostram sensibilidade ao pH. Mesmo vidros higroscópicos perdem sua sensibilidade ao pH após a desidratação pelo armazenamento em um dessecador. Entretanto, o efeito é reversível e a resposta de um eletrodo de vidro pode ser restaurada quando mergulhado em água.

A hidratação de uma membrana sensível ao pH envolve uma reação de troca iônica entre os cátions monovalentes presentes na interface da matriz de vidro e prótons da solução. O processo envolve exclusivamente cátions +1 porque cátions +2 e +3 estão muito fortemente ligados à estrutura do silicato para serem trocados com íons da solução. A reação de troca iônica pode ser escrita como

$$\underset{\text{solução}}{H^+} + \underset{\text{vidro}}{Na^+Vidro^-} \rightleftharpoons \underset{\text{solução}}{Na^+} + \underset{\text{vidro}}{H^+Vidro^-} \qquad (21\text{-}6)$$

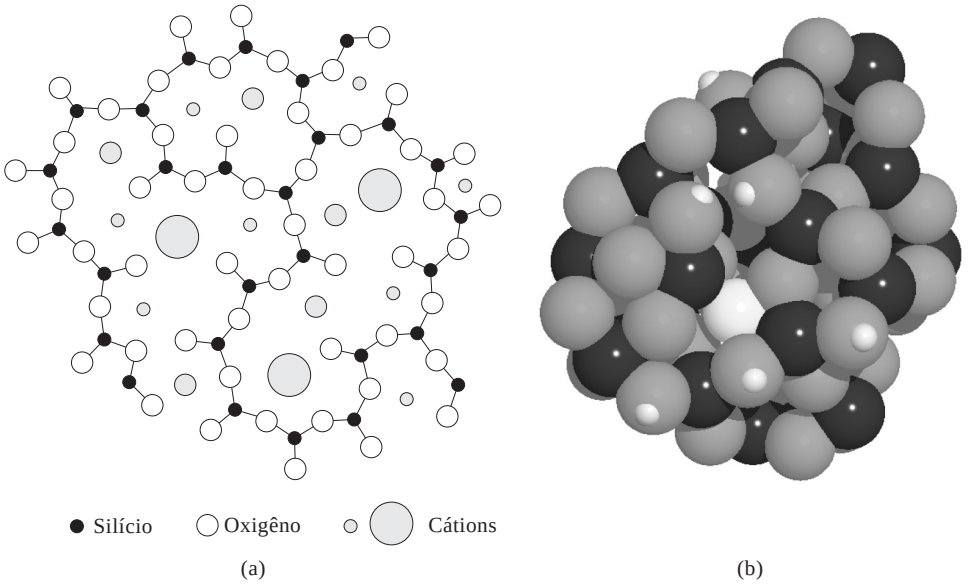


Figura 21-11 (a) Vista longitudinal da estrutura de um vidro de silicato. Além das ligações Si|O mostradas, cada átomo de silício está ligado a um átomo de oxigênio adicional, acima ou abaixo do plano do papel. (Adaptado com permissão de G. A. Perley, *Anal. Chem.*, v. 21, p. 395, 1949. Copyright da American Chemical Society, 1949.) (b) Modelo exibindo a estrutura tridimensional da sílica amorfa com íons Na^+ (azul-escuros grande) e vários íons H^+ azul-escuros pequenos incorporados. Observe que o íon Na^+ está circundado por uma gaiola de átomos de oxigênio e que cada próton na matriz amorfa está ligado a um oxigênio. As cavidades na estrutura, o pequeno tamanho e a elevada mobilidade do próton garantem que os prótons possam migrar profundamente na superfície da sílica. Outros cátions e moléculas de água também podem ser incorporados nos interstícios da estrutura.

Átomos de oxigênio ligados apenas a um átomo de silício são os sítios $Vidro^-$ negativamente carregados, mostrados na Equação 21-6. A constante de equilíbrio para esse processo é tão elevada que as superfícies hidratadas de uma membrana de vidro consistem normalmente em ácido silícico (H^+Vidro^-). Existe uma exceção a essa situação em meios altamente alcalinos, onde a concentração do íon hidrogênio é extremamente pequena e a concentração do íon sódio é elevada; nesse caso, uma fração significativa dos sítios está ocupada por íons sódio.

Potenciais de Membrana

A parte de baixo da Figura 21-10 apresenta quatro potenciais que se desenvolvem na célula quando o pH está sendo determinado com um eletrodo de vidro. Dois destes, $E_{Ag,AgCl}$ e E_{ECS}, são potenciais do eletrodo de referência e são constantes. Um terceiro potencial é o de junção E_j que se desenvolve na ponte salina que separa o eletrodo de calomelano da solução do analito. O quarto e mais importante potencial exposto na Figura 21-10 é o **potencial de interface**, E_i, *que varia com o pH da solução do analito*. Os dois eletrodos de referência simplesmente provêm os contatos elétricos com as soluções para que as variações do potencial de interface possam ser medidas.

O Potencial de Interface

A Figura 21-10 mostra que o potencial de interface é determinado por dois potenciais, E_1 e E_2, que aparecem nas duas *superfícies* da membrana de vidro. A fonte desses dois potenciais é a carga que se acumula como conseqüência das reações

$$\underset{vidro_1}{H^+Vidro^-}(s) \rightleftharpoons \underset{sol_1}{H^+}(aq) + \underset{vidro_1}{Vidro^-}(s) \tag{21-7}$$

$$\underset{vidro_2}{H^+Vidro^-}(s) \rightleftharpoons \underset{sol_2}{H^+}(aq) + \underset{vidro_2}{Vidro^-}(s) \tag{21-8}$$

em que o subscrito 1 se refere à interface entre o exterior do vidro e a solução do analito e subscrito 2 corresponde à interface entre a solução interna e o interior do vidro. Essas duas reações fazem que as duas superfícies de vidro tornem-se negativamente carregadas em relação à solução com a qual elas estão em contato. Essas cargas negativas na superfície produzem os dois potenciais E_1 e E_2 expostos na Figura 21-10. As concentrações dos íons hidrogênio nas soluções dos dois lados da membrana controlam as posições dos equilíbrios mostrados nas Equações 21-7 e 21-8, que, por seu lado, determinam E_1 e E_2. Quando as posições dos dois equilíbrios diferem, a superfície onde a maior dissociação ocorre é negativa com relação à outra superfície. A diferença de potencial resultante existente entre as duas superfícies do vidro é o potencial de interface, o qual está relacionado às atividades do íon hidrogênio em cada uma das soluções pela equação similar à equação de Nernst

$$E_{\text{i}} = E_1 - E_2 = 0{,}0592 \log \frac{a_1}{a_2} \tag{21-9}$$

em que a_1 é a atividade da solução externa e a_2, a da solução interna. Para um eletrodo de vidro de pH, a atividade do íon hidrogênio da solução interna é mantido constante, assim a Equação 21-9 simplifica-se para

$$E_{\text{i}} = L' + 0{,}0592 \log a_1 = L' - 0{,}0592 \text{ pH} \tag{21-10}$$

na qual

$$L' = -0{,}0592 \log a_2$$

Então o potencial de interface é uma medida da atividade do íon hidrogênio na solução externa.

O significado dos potenciais e das diferenças de potencial apresentados na Equação 21-10 é ilustrado pelos perfis de potencial exibidos na Figura 21-12. Os perfis são mostrados na forma de gráfico através da membrana, a partir da solução do analito, do lado esquerdo, ao longo da membrana, até a solução interna, do lado direito. O que é importante ser mencionado sobre esses perfis é que, a despeito do potencial absoluto no interior das camadas higroscópicas do vidro, o potencial de interface é determinado pela *diferença* nos potenciais em ambos os lados da membrana de vidro, os quais, por sua vez, são estabelecidos pela atividade do próton em cada lado da membrana.

O Potencial de Assimetria

Quando soluções e eletrodos de referência idênticos são colocados nos dois lados de uma membrana de vidro, em princípio o potencial na interface deveria ser igual a zero. Entretanto, geralmente encontramos um pequeno potencial de assimetria que varia gradativamente com o tempo.

As fontes do potencial de assimetria são obscuras e incluem, indubitavelmente, as causas como diferenças de tensão nas duas superfícies da membrana geradas durante a sua fabricação, abrasão mecânica da superfície externa devido ao uso e seu desgaste químico. Para eliminar os erros sistemáticos provocados pelo potencial de assimetria, todas as membranas de eletrodos precisam ser calibradas contra uma ou mais soluções padrão. Essas calibrações devem ser realizadas pelo menos diariamente e mais freqüentemente quando os eletrodos são utilizados em rotina.

O Potencial do Eletrodo de Vidro

O potencial de um eletrodo indicador de vidro, E_{ind}, tem três componentes: (1) o potencial de interface, dado pela Equação 21-9; (2) o potencial do eletrodo de referência interna de Ag/AgCl; (3) um pequeno potencial de assimetria, E_{ass}, que varia lentamente com o tempo. Podemos escrever, na forma de uma equação

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{i}} + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{ass}}$$

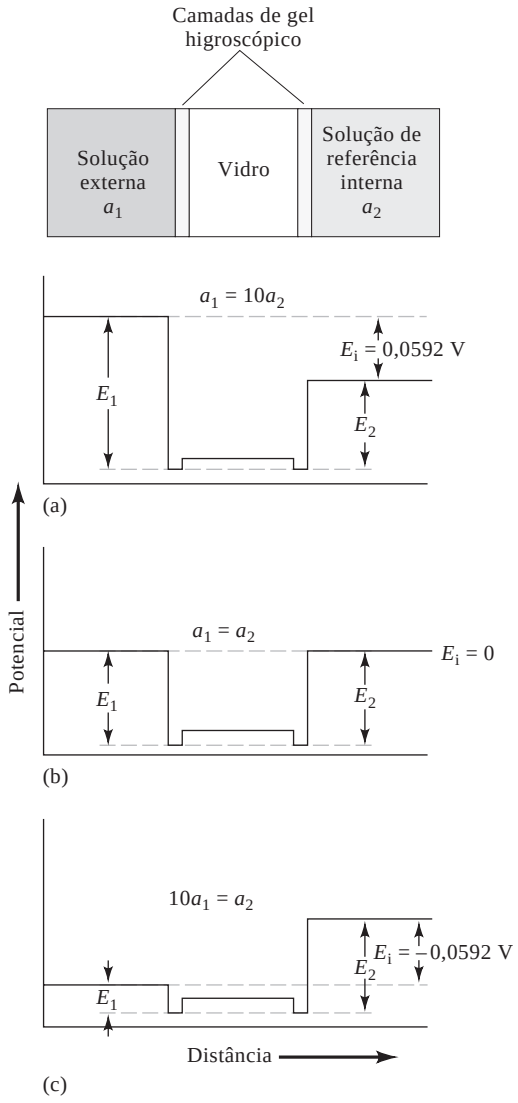


Figura 21-12 Perfil do potencial, através de uma membrana de vidro, a partir de uma solução externa até a solução de referência interna. Os potenciais do eletrodo de referência não são mostrados.

A substituição do termo E_i na Equação 21-10 resulta em

$$E_{ind} = L' + 0{,}0592 \log a_1 + E_{Ag/AgCl} + E_{ass}$$

ou

$$E_i = L + 0{,}0592 \log a_1 = L - 0{,}0592 \text{ pH} \qquad (21\text{-}11)$$

em que L é uma combinação dos três termos constantes. Compare as Equações 21-11 e 21-3. Embora essas duas equações sejam similares na forma e ambos os potenciais sejam produzidos pela separação de cargas, lembre-se de que *os mecanismos de separação de cargas que resultam nessas expressões são consideravelmente diferentes.*

O Erro Alcalino

Em soluções alcalinas, os eletrodos de vidro respondem a concentrações tanto do íon hidrogênio quanto de íons de metais alcalinos. A grandeza do erro alcalino resultante para quatro membranas de vidro diferentes é mostrada na Figura 21-13 (curvas *C* a *F*). Essas curvas referem-se a soluções nas quais a concentração do íon sódio foi mantida constante em 1 mol L^{-1}, enquanto variou-se o pH. Note que o erro é negativo (isto

é, os valores de pH medidos são menores que os valores verdadeiros), sugerindo que os eletrodos respondem tanto a íons sódio quanto ao próton. Essa observação é confirmada por dados obtidos para soluções contendo concentrações diferentes de íons sódio. Portanto, a pH 12, o eletrodo com uma membrana Corning 015 (curva *C* na Figura 21-13) registrou um pH de 11,3 quando imerso em uma solução contendo íons sódio em uma concentração de 1 mol L^{-1}, mas 11,7 em uma solução 0,1 mol L^{-1} desses íons. Todos os cátions monovalentes induzem ao erro alcalino e as grandezas dependem de ambos, o cátion em questão e a composição da membrana de vidro.

O erro alcalino pode ser explicado de forma satisfatória considerando-se uma alteração no equilíbrio entre os íons hidrogênio presentes na superfície da membrana de vidro e os cátions presentes na solução. Esse processo é simplesmente o inverso daquele mostrado na Equação 21-6:

$$\underset{\text{vidro}}{H^+\text{Vidro}^-} + \underset{\text{solução}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{vidro}}{B^+\text{Vidro}^-} + \underset{\text{solução}}{H^+}$$

em que B^+ representa alguns cátions monovalentes, como o íon sódio.

A constante de equilíbrio para essa reação

$$K_{tr} = \frac{a_1 b_1'}{a_1' b_1} \tag{21-12}$$

► Na Equação 21-12, b_1 representa a atividade de alguns cátions monovalentes, como Na^+ ou K^+.

em que a_1 e b_1 representam as atividades de H^+ e B^+ na solução e a_1' e b_1' são as atividades desses íons na superfície do vidro. A Equação 21-12 pode ser rearranjada para fornecer a razão das atividades entre B^+ e H^+ na superfície do vidro:

$$\frac{b_1'}{a_1'} = K_{tr}\frac{b_1}{a_1}$$

Para os vidros empregados em eletrodos de pH, K_{tr} é tão pequeno que a razão das atividades b_1'/a_1' é ordinariamente minúscula. A situação difere em meio fortemente alcalino, contudo. Por exemplo, b_1'/a_1' para um eletrodo imerso em uma solução pH 11, que tem concentração 1 mol L^{-1} de íons sódio (ver Figura 21-13), é $10^{11} \times K_{tr}$. Aqui, a atividade dos íons sódio em relação àquela dos íons hidrogênio torna-se tão grande que o eletrodo responde a ambas as espécies.

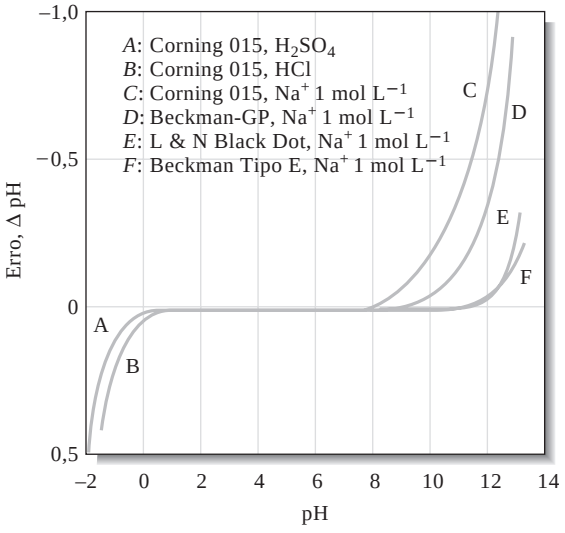


Figura 21-13 Erros ácido e alcalino para os eletrodos de vidro selecionados, a 25 °C. (De R. G. Bates, *Determination of pH*, 2. ed., p. 365. Nova York: Wiley, 1973.)

Descrição da Seletividade

O efeito de um íon de metal alcalino no potencial gerado na membrana pode ser quantificado pela inclusão de um termo adicional na Equação 21-10, para dar

$$E_i = L' + 0{,}0592 \log (a_1 + k_{H,B} b_1) \quad (21\text{-}13)$$

em que $k_{H,B}$ é o **coeficiente de seletividade** para o eletrodo. A Equação 21-13 se aplica não apenas a eletrodos de vidro indicadores para íons hidrogênio, como também para outros tipos de eletrodos de membrana. Os coeficientes de seletividade variam de zero (sem interferência) a valores superiores a unidade. Portanto, se um eletrodo para o íon A responde 20 vezes mais fortemente ao íon B que ao íon A, $k_{A,B}$ tem um valor de 20. Se a resposta do eletrodo ao íon C é 0,001 da sua resposta para A (uma situação muito mais desejável), $k_{A,C}$ é 0,001.[3]

O **coeficiente de seletividade** mede a resposta de um eletrodo seletivo a um determinado íon em relação a outros íons.

O produto $k_{H,B}b_1$ para um eletrodo de vidro é normalmente pequeno em relação a a_1, desde que o pH seja menor que 9; sob essas condições, a Equação 21-13 é simplificada para a Equação 21-10. Sob valores de pH elevados e concentrações elevadas de um íon monovalente positivo, entretanto, o segundo termo na Equação 21-13 assume um papel mais importante na determinação de E_i, e um erro alcalino é observado. Para os eletrodos especificamente projetados para o trabalho em meios fortemente alcalinos (curva *E* na Figura 21-13), a grandeza de $k_{H,B}b_1$ é apreciavelmente menor que aquela dos eletrodos de vidro convencionais.

O Erro Ácido

Como mostrado na Figura 21-13, o eletrodo de vidro típico exibe um erro contrário em sinal ao erro alcalino, em uma solução de pH menor que 0,5; as leituras de pH tendem a ser mais altas nessa região. A grandeza do erro depende de uma variedade de fatores e geralmente não é muito reprodutível. As causas do erro ácido não são bem compreendidas, mas uma fonte é o efeito de saturação que ocorre quando todos os sítios da superfície do vidro são ocupados com os íons H^+. Sob essas condições, o eletrodo não responde mais a incrementos adicionais na concentração de H^+ e as leituras de pH são muito altas.

21D-4 Eletrodos de Vidro para Outros Cátions

O erro alcalino nos primeiros eletrodos de vidro levou a investigações relacionadas aos efeitos da composição do vidro na grandeza desse erro. Uma conseqüência disso tem sido o desenvolvimento de vidros para os quais o erro alcalino é negligenciável abaixo de pH 12 (ver as curvas *E* e *F*, Figura 21-13). Outros estudos têm descoberto composições de vidros que permitem a determinação de outros cátions, além do hidrogênio. A incorporação de Al_2O_3 ou B_2O_3 ao vidro produz os efeitos desejados. Têm sido desenvolvidos eletrodos de vidro que permitem medidas potenciométricas diretas de espécies monovalentes, como Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Li^+ e Ag^+. Alguns desses vidros são razoavelmente seletivos perante cátions monovalentes. Os eletrodos de vidro para Na^+, Li^+, NH_4^+ e concentrações totais de cátions monovalentes estão disponíveis comercialmente.

21D-5 Eletrodos de Membrana Líquida

O potencial de eletrodos de membrana líquida se desenvolve através da interface entre a solução contendo o analito e um trocador iônico que se liga seletivamente ao íon de interesse. Esses eletrodos têm sido desenvolvidos para as medidas potenciométricas diretas de inúmeros cátions polivalentes, assim como para certos ânions.

A Figura 21-14 é uma representação esquemática de um eletrodo de membrana líquida para cálcio. Ele consiste em uma membrana condutora que se liga seletivamente a íons cálcio, uma solução interna com uma concentração fixa de cloreto de cálcio e um eletrodo de prata que é recoberto com cloreto de prata para formar um eletrodo de referência interno. Observe as similaridades entre o eletrodo de membrana líquida e o eletrodo de vidro, como exibido na Figura 21-15. O ingrediente ativo da membrana é um trocador iônico

[3]Para as tabelas de coeficientes de seletividade para uma variedade de membranas e espécies iônicas, ver Y. Umezawa, *CRC Handbook of Ion Selective Electrodes: Selectivity Coefficients*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990.

que consiste em um fosfato de dialquil-cálcio que é praticamente insolúvel em água. No eletrodo exposto nas Figuras 21-14 e 21-15, o trocador iônico é dissolvido em um líquido orgânico imiscível que é forçado por gravidade nos poros de um disco poroso hidrofóbico. Esse disco serve de membrana que separa a solução interna da solução do analito. Em um desenho mais recente o trocador iônico é imobilizado em um gel de cloreto de polivinila rígido que é colado à extremidade de um tubo que retém a solução interna e o eletrodo de referência. Em ambos os desenhos, um equilíbrio de dissociação se desenvolve em cada interface da membrana, sendo análogos às Equações 21-7 e 21-8:

Hidrofobia significa medo de água. O disco hidrofóbico é poroso em relação a líquidos orgânicos, mas repele a água.

$$\underset{\text{orgânico}}{[(RO)_2POO]_2Ca} \rightleftharpoons \underset{\text{orgânico}}{2(RO)_2POO^-} + \underset{\text{aquoso}}{Ca^{2+}}$$

em que R é um grupo alifático de alta massa molar. Assim como no eletrodo de vidro, um potencial se desenvolve através da membrana quando a extensão da dissociação do trocador iônico em uma superfície difere daquela da outra superfície. Esse potencial é o resultado das diferenças nas atividades dos íons cálcio das soluções internas e externas. A relação entre o potencial da membrana e a atividade dos íons cálcio é dada pela equação que é similar à Equação 21-9:

$$E_t = E_1 - E_2 = \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \qquad (21\text{-}14)$$

na qual a_1 e a_2 são as atividades dos íons cálcio na solução externa do analito e da solução padrão interna, respectivamente, uma vez que a atividade dos íons cálcio da solução interna é constante.

$$E_i = N + \frac{0{,}0592}{2} \log a_1 = N - \frac{0{,}0592}{2} \text{pCa} \qquad (21\text{-}15)$$

em que N é uma constante (compare as Equações 21-15 e 21-10). Note que, uma vez que o cálcio é divalente, um 2 aparece no denominador do coeficiente do termo logarítmico.

A Figura 21-15 compara os detalhes estruturais de um eletrodo de membrana de vidro e de um eletrodo de membrana líquida para íons cálcio disponível comercialmente. A sensibilidade do eletrodo de membrana líquida para os íons cálcio é relatada como 50 vezes maior que para os íons magnésio e 1.000 vezes maior que para os íons sódio e potássio. Atividades de íons cálcio tão baixas quanto 5×10^{-7} mol L^{-1} podem ser medidas. O desempenho do eletrodo independe do pH na faixa entre 5,5 e 11. Em baixos valores de pH, os íons hidrogênio substituem inevitavelmente alguns dos íons cálcio no trocador; então o eletrodo torna-se sensível ao pH, além de pCa.

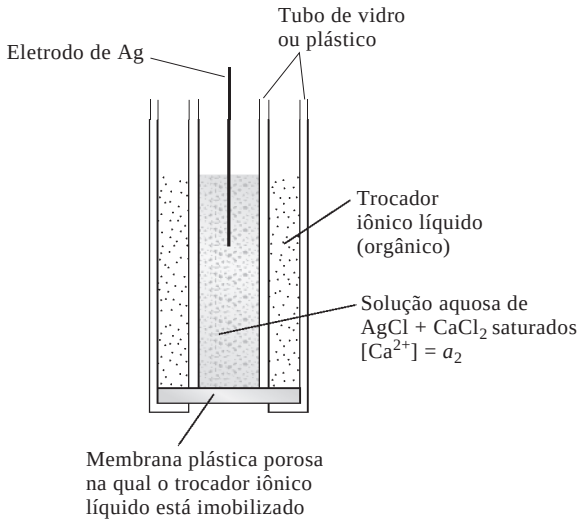


Figura 21-14 Diagrama de um eletrodo de membrana líquida para Ca^{2+}.

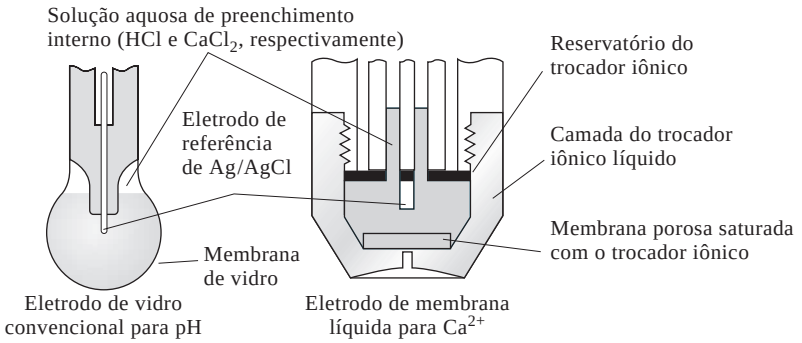


Figura 21-15 Comparação de um eletrodo de membrana líquida seletiva a íons cálcio com um eletrodo de vidro para pH. (Cortesia de Thermo Orion, Beverly, MA.)

O eletrodo de cálcio de membrana líquida é uma ferramenta valiosa para investigações fisiológicas, porque esse íon desempenha papéis importantes em processos, tais como condução do estímulo nervoso, formação dos ossos, contração muscular, expansão e contração cardíacas, função tubular renal e, talvez, na hipertensão. A maioria desses processos é mais influenciada pela atividade dos íons cálcio, em vez de sua concentração; a atividade, certamente, é o parâmetro medido pelo eletrodo de membrana. Portanto, o eletrodo de cálcio (e o eletrodo para íons potássio e outros) é uma ferramenta poderosa no estudo de processos fisiológicos.

◄ Microeletrodos seletivos a íons podem ser empregados para medir as atividades iônicas em organismos vivos.

Um eletrodo de membrana líquida específico para os íons potássio também é de grande importância para fisiologistas, pois o transporte de sinais neurais parece envolver o movimento desses íons através de membranas das células nervosas. As investigações sobre esse processo requerem um eletrodo que possa detectar pequenas concentrações de íons potássio em meios que contenham concentrações muito mais elevadas de íons sódio. Vários eletrodos de membrana líquida mostram-se promissores nesse sentido. Um é baseado no antibiótico valinomicina, um éter cíclico que tem uma grande afinidade pelos íons potássio. De igual importância é a observação que uma membrana líquida consistindo em valinomicina em éter difenílico é cerca de 10^4 vezes mais sensível aos íons potássio que aos íons sódio.[4] A Figura 21-16 é uma fotomicrografia de um pequeno eletrodo empregado para determinar a quantidade de potássio em um única célula.

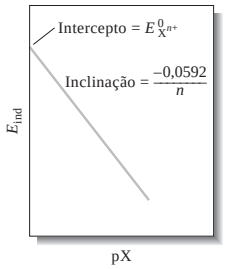


Figura 21-16 Photograph of a potassium liquid-ion exchanger microelectrode with 125 μm of ion exchanger inside the tip. The magnification of the original photo was 400×. (From J. L. Walker, *Anal. Chem.*, 1971, *43*[3] 91A. Reproduced by permission of the American Chemical Society.)

A Tabela 21-2 lista alguns eletrodos de membrana líquida disponíveis a partir de fontes comerciais. Os eletrodos seletivos a ânions mostrados fazem uso de uma solução contendo uma resina trocadora iônica em um solvente orgânico. Os eletrodos de membrana líquida nos quais o líquido trocador é retido em um gel de cloreto de polivinila têm sido desenvolvidos para Ca^{2+}, K^+, NO_3^- e BF_4^-. Esses eletrodos têm a aparência de eletrodos cristalinos, que são considerados na seção seguinte. Um eletrodo seletivo a íons de membrana líquida caseiro é descrito no Destaque 21-1.

TABELA 21-2

Características de Eletrodos de Membrana Líquida*

Íon do Analito	Faixa de Concentração, mol L^{-1}	Principais Interferentes
Ca^{2+}	10^0 a 5×10^{-7}	Pb^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Si^{2+}
Cl^-	10^0 a 5×10^{-6}	I^-, OH^-, SO_4^{2-}
NO_3^-	10^0 a 7×10^{-6}	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, CN^-, Br^-
ClO_4^-	10^0 a 7×10^{-6}	I^-, ClO_3^-, CN^-, Br^-
K^+	10^0 a 1×10^{-6}	Cs^+, NH_4^+, Tl^+
Dureza da água (Ca^{2+} + Mg^{2+})	10^0 a 6×10^{-6}	Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

*De *Orion Guide to Ion Analysis.* Boston, MA: Thermo Electron Corp., 1992.

[4]M. S. Frant e J. W. Ross, Jr., *Science*, v. 167, p. 987, 1970.

DESTAQUE 21-1

Um Eletrodo Seletivo a Íons de Membrana Líquida de Fácil Construção

Você pode construir um eletrodo seletivo a íons de membrana líquida com vidraria e produtos químicos disponíveis na maioria dos laboratórios.[5] Tudo o que você precisa é um pHmetro, um par de eletrodos de referência, um tubo ou cadinho de vidro poroso, trimetilclorossilano, e um trocador iônico líquido.

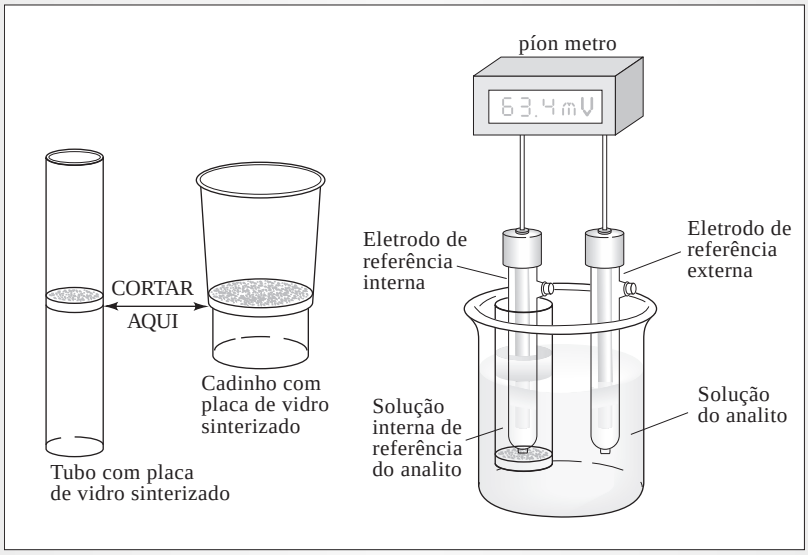


Figura 21D-1 Um eletrodo de membrana líquida caseiro.

Primeiro, corte o cadinho de filtração (ou, alternativamente, um tubo com placa de vidro sinterizado) como mostrado na Figura 21D-1. Cuidadosamente, limpe e seque o cadinho e então coloque uma pequena quantidade de trimetilclorossilano na placa sinterizada. Esse recobrimento torna o vidro da placa hidrofóbico. Enxágüe a placa com água, seque-a e aplique um trocador iônico comercial a ela. Após um minuto, remova o excesso de trocador. Adicione alguns mililitros de uma solução 10^{-2} mol L^{-1} do íon de interesse ao cadinho, insira um eletrodo de referência na solução e, pronto, você tem um eletrodo seletivo a íons muito bom. Os detalhes exatos sobre a lavagem, secagem e preparação do eletrodo são fornecidos no artigo original.

Conecte o eletrodo seletivo a íons e um segundo eletrodo de referência ao pH-metro como exposto na Figura 21D-1. Prepare uma série de soluções padrão do íon de interesse, meça o potencial da célula para cada concentração, faça um gráfico de E_{cel} *versus* log c e faça uma análise de mínimos quadrados dos dados (ver Capítulo 8). Compare a inclinação da linha com a inclinação teórica de (0,0592 V)/n. Meça o potencial para uma solução de concentração desconhecida do íon e calcule a concentração a partir dos parâmetros dos mínimos quadrados.

21D-6 Eletrodos de Membrana Cristalina

Um trabalho considerável tem sido devotado ao desenvolvimento de membranas sólidas que são seletivas ante a ânions da mesma maneira que alguns vidros respondem a cátions. Temos visto que os sítios aniônicos na superfície do vidro são responsáveis pela sensibilidade de uma membrana perante a certos cátions. Por analogia, pode-se esperar que uma membrana com sítios catiônicos responda seletivamente a ânions.

[5]Ver T. K. Christopoulus e E. P. Diamandis, *J. Chem. Educ.*, v. 65, p. 648, 1988.

TABELA 21-3

Características de Eletrodos Cristalinos de Estado Sólido*

Íon do Analito	Faixa de Concentração, mol L^{-1}	Principais Interferentes
Br^-	10^0 a 5×10^{-6}	CN^-, I^-, S^{2-}
Cd^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-7}	Fe^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Cl^-	10^0 a 5×10^{-5}	CN^-, I^-, Br^-, S^{2-}, OH^-, NH_3
Cu^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-8}	Hg^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}
CN^-	10^{-2} a 1×10^{-6}	S^{2-}, I^-
F^-	Saturada a 1×10^{-6}	OH^-
I^-	10^0 a 5×10^{-8}	CN^-
Pb^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-6}	Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Ag^+/S^{2-}	Ag^+: 10^0 a 1×10^{-7} S^{2-}: 10^0 a 1×10^{-7}	Hg^{2+}
SCN^-	10^0 a 5×10^{-6}	I^-, Bi^-, CN^-, S^{2-}

*De *Orion Guide to Ion Analysis.* Boston, MA: Thermo Electron Corp., 1992.

As membranas preparadas a partir de pequenas pastilhas moldadas de haletos de prata têm sido empregadas com sucesso em eletrodos para a determinação seletiva dos íons cloreto, brometo e iodeto. Além disso, um eletrodo baseado em uma membrana policristalina de Ag_2S para a determinação de íons sulfeto é oferecido por um fabricante comercial. Em ambos os tipos de membrana, os íons prata são suficientemente móveis para conduzir eletricidade através do meio sólido. As misturas de PbS, CdS e CuS com Ag_2S fornecem membranas que são sensíveis a Pb^{2+}, Cd^{2+} e Cu^{2+}, respectivamente. O íon prata precisa estar presente nessas membranas para conduzir eletricidade porque íons divalentes não se movem em cristais. O potencial que se desenvolve nos eletrodos de estado sólido cristalinos é descrito por uma relação similar àquela da Equação 21-10.

Um eletrodo cristalino para íons fluoreto está disponível a partir de fontes comerciais. A membrana consiste em uma fatia de um cristal de fluoreto de lantânio que foi dopada com fluoreto de európio(II) para aumentar a condutividade. A membrana, suportada entre uma solução de referência e a solução a ser medida, mostra uma resposta teórica a variações na atividade dos íons fluoreto de 10^0 a 10^{-6} mol L^{-1}. O eletrodo é mais seletivo a íons fluoreto que a outros ânions comuns por várias ordens de grandeza; apenas os íons hidróxido parecem causar interferência séria.

Alguns eletrodos de estado sólido disponíveis no mercado são listados na Tabela 21-3.

21D-7 Transistores de Efeito de Campo Seletivos a Íons (ISFETS, do inglês *ion-selective field effect transistors*)

O **transistor de efeito de campo**, ou o **transistor de efeito de campo tipo metal-óxido (MOSFET do inglês metal oxide field effect transistor)**, é um pequeno dispositivo semicondutor de estado sólido amplamente empregado em computadores e outros circuitos eletrônicos como chave para controlar correntes nesses circuitos. Um dos problemas associados ao uso desse tipo de dispositivo em circuitos eletrônicos tem sido sua pronunciada sensibilidade a impurezas iônicas superficiais; uma quantidade grande de recursos financeiros e de esforços tem sido despendida pela indústria eletrônica para minimizar ou eliminar essa sensibilidade e, assim, produzir transistores estáveis.

Os cientistas têm explorado a sensibilidade dos MOSFETs a impurezas iônicas superficiais na determinação potenciométrica seletiva de vários íons. Esses estudos têm levado ao desenvolvimento de uma variedade de **transistores de efeito de campo seletivos a íons**, denominados **ISFETs**. A teoria de sua sensibilidade seletiva a íons é bem compreendida e é descrita no Destaque 21-2.[6]

ISFET é a abreviatura do termo inglês: *ion – seletive field effect transistor*.

[6]Para uma explicação detalhada da teoria dos ISFETs, ver J. Janata, *Principles of Chemical Sensors,* p. 125-141. Nova York: Plenum, 1989.

DESTAQUE 21-2

A Estrutura e o Desempenho de Transistores de Efeito de Campo Seletivos a Íons

O transistor de efeito de campo tipo metal-óxido (MOSFET) é um semicondutor de estado sólido amplamente utilizado para produzir sinais em computadores e inúmeros outros tipos de circuitos eletrônicos. A Figura 21D-2 mostra um diagrama com um corte transversal (a) e o símbolo empregado em desenhos de circuitos (b) para um MOSFET de canal tipo *n* de modo intensificado. Técnicas modernas de fabricação de semicondutores são empregadas para construir MOSFETs na superfície de uma peça de semicondutor do tipo *p* chamada substrato. Para uma discussão das características de semicondutores do tipo *p* e *n*, leia os parágrafos sobre fotodiodos de silício na Seção 25A-4. Conforme mostrado na Figura 21D-2a, duas ilhas de semicondutores do tipo *n* são formadas na superfície do substrato do tipo *p* e então a superfície é recoberta por SiO_2 isolante. A última etapa no processo de fabricação é a deposição de condutores metálicos que são utilizados para conectar o MOSFET a circuitos externos. Existem um total de quatro conexões desse tipo, para o dreno, a porta, a fonte e para o substrato, como pode ser visto na figura.

A área da superfície do material tipo *p* entre o dreno e a fonte é denominada canal (ver a área sombreada escura na Figura 21D-2a). Observe que o canal é separado da conexão da porta por uma camada isolante de SiO_2. Quando um potencial elétrico é aplicado entre a porta e a fonte, a condutividade elétrica do canal é intensificada por um fator que está relacionado à grandeza do potencial aplicado.

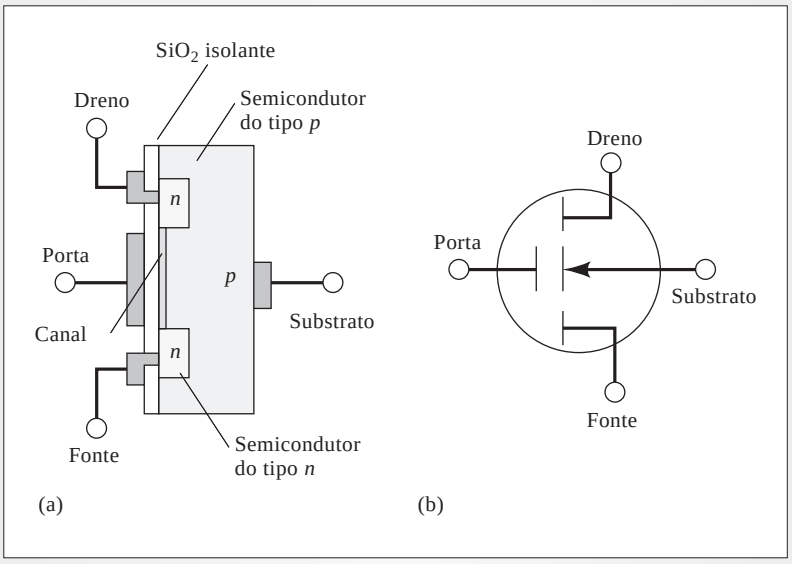


Figura 21D-2 Um transistor de efeito de campo tipo metal-óxido (MOSFET). (a) Diagrama do corte transversal; (b) símbolo empregado em desenhos de circuitos.

O *transistor de efeito de campo seletivo a íons*, ou *ISFET*, é muito similar em construção e funcionamento ao MOSFET de canal *n* de modo intensificado. O ISFET difere apenas no fato de que as variações na concentração dos íons de interesse fornecem a voltagem variável na porta para controlar a condutividade do canal. Como mostrado na Figura 21D-3, em vez do contato metálico usual, a face do ISFET é recoberta com uma camada isolante de nitreto de silício. A solução analítica, contendo íons hidrônio nesse exemplo, está em contato com essa camada isolante e com o eletrodo de referência. A superfície da porta isolante funciona de forma muito semelhante à superfície de um eletrodo de vidro. Os prótons dos íons hidrônio presentes na solução-teste são absorvidos pelos sítios microscópicos disponíveis no nitreto de silício. Qualquer variação na concentração (ou atividade) dos íons hidrônio na solução resulta em uma variação na concentração dos prótons absorvidos. Então a variação na concen-

tração dos prótons absorvidos dá origem a uma modificação no potencial eletroquímico entre a porta e a fonte, o que, por sua vez, altera a condutividade do canal do ISFET. A condutividade do canal pode ser monitorada eletronicamente para gerar um sinal que é proporcional ao logaritmo da atividade dos íons hidrônio na solução. Note que todo o ISFET, exceto a porta isolante, é recoberto com um encapsulante polimérico para isolar todas as conexões elétricas da solução do analito.

A superfície seletiva a íons do ISFET é naturalmente sensível a variações no pH, mas o dispositivo pode ser modificado para tornar-se sensível a outras espécies pelo recobrimento da porta isolante de nitreto de silício com um polímero contendo moléculas que tendem a formar complexos com outras espécies que não os íons hidrônio. Dessa forma, vários ISFETs podem ser fabricados no mesmo substrato, permitindo a realização de múltiplas medidas simultaneamente. Todos os ISFETs podem detectar as mesmas espécies para aumentar a exatidão e a confiabilidade ou, ainda, cada ISFET pode ser recoberto com um polímero diferente, possibilitando a medida de várias espécies diferentes. Seu pequeno tamanho (cerca de 1 a 2 mm^2), resposta rápida em relação aos elétrodos de vidro e robustez sugerem que os ISFETs podem se tornar os detectores iônicos do futuro para inúmeras aplicações.

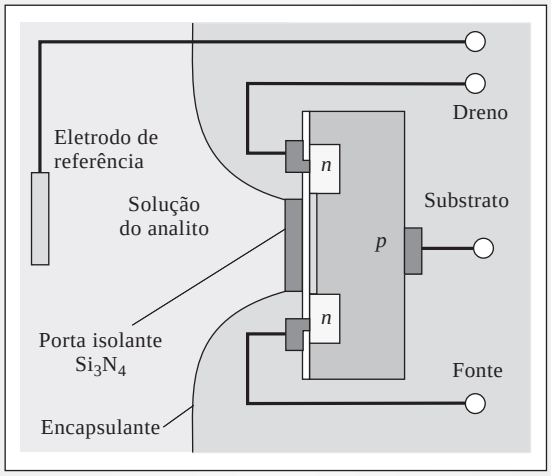


Figura 21D-3 Um transistor de efeito de campo seletivo a íons (ISFET) para medida de pH.

Os ISFETs oferecem numerosas e significativas vantagens sobre os elétrodos de membrana, incluindo robustez, pequeno tamanho, o fato de serem inertes em ambientes agressivos, resposta rápida e baixa impedância elétrica. Em contraste a elétrodos de membrana, os ISFETs não requerem hidratação antes do uso e podem ser armazenados indefinidamente na forma seca. Não obstante essas inúmeras vantagens, nenhum eletrodo ISFET seletivo a íons apareceu no mercado até o início dos anos 90, mais de 20 anos após sua invenção. A razão para esse atraso é que os fabricantes não eram capazes de desenvolver a tecnologia para encapsular os dispositivos de modo que gere um produto que não exibisse instabilidade ou flutuações na sua resposta. Diversas companhias produzem ISFETs para medidas de pH hoje em dia, mas certamente ainda não são tão rotineiramente utilizados como o eletrodo de vidro.

21D-8 Sondas Sensíveis a Gases

A Figura 21-17 ilustra os detalhes essenciais de uma sonda potenciométrica sensível a gás, que consiste em um tubo contendo um eletrodo de referência, um eletrodo seletivo a íons e uma solução de um eletrólito. Uma membrana fina, substituível, permeável a gases, encaixada na extremidade de um tubo, serve de barreira entre as soluções interna e do analito. Como pode ser visto na Figura 21-17, esse

Uma **sonda sensível a gás** é uma célula galvânica cujo potencial está relacionado à concentração da espécie gasosa em solução. Geralmente, esses dispositivos são chamados eletrodos sensíveis a gás em folhetos de propaganda de instrumentos, o que é impróprio.

dispositivo é uma célula eletroquímica completa, sendo mais apropriadamente denominado sonda que eletrodo, um termo freqüentemente encontrado em propagandas dos fabricantes de instrumentos. Sondas sensíveis a gases têm encontrado um amplo emprego em determinações de gases dissolvidos em água e outros solventes.

Composição da Membrana

Uma **membrana microporosa** é fabricada com um polímero hidrofóbico. Como o nome sugere, a membrana é altamente porosa (o tamanho médio dos poros é menor que 1 μm) e permite a livre passagem de gases; ao mesmo tempo, o polímero previne que a água e os íons do soluto penetrem nos poros. A espessura da membrana é de cerca de 0,1 mm.

O Mecanismo de Resposta

Empregando o dióxido de carbono como exemplo, podemos representar a transferência do gás para a solução interna, na Figura 21-17, pela seguinte seqüência de equações:

$$\underset{\text{solução do analito}}{CO_2(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{poros da membrana}}{CO_2(g)}$$

$$\underset{\text{poros da membrana}}{CO_2(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{solução interna}}{CO_2(aq)}$$

$$\underset{\text{solução interna}}{CO_2(aq)} + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{solução interna}}{HCO_3^-} + H_3O^+$$

O último equilíbrio provoca uma mudança no pH da solução interna. Então essa variação é detectada pelo sistema do eletrodo de vidro/calomelano interno. Uma descrição do processo global é obtida pela adição das três equações referentes aos três equilíbrios para dar

$$\underset{\text{solução do analito}}{CO_2(aq)} + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{solução interna}}{HCO_3^-} + HO^+$$

A constante de equilíbrio termodinâmico K para a reação global é

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int}(a_{HCO_3^-})_{int}}{(a_{CO_2})_{ext}}$$

Para uma espécie neutra como o CO_2, $a_{CO_2} = [CO_2(aq)]$, então

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int}(a_{HCO_3^-})_{int}}{[CO_2(aq)]_{ext}}$$

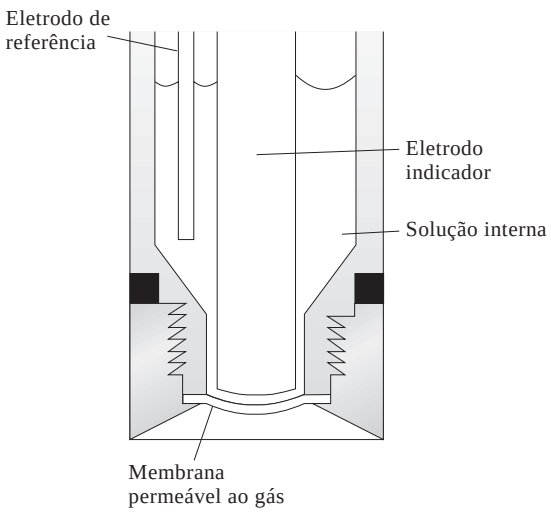


Figura 21-17 Diagrama de uma sonda sensível a gás.

em que $[CO_2(aq)]_{ext}$ é a concentração em mol por litro do gás na solução do analito. Para que o potencial de célula medido varie linearmente com o logaritmo da concentração do dióxido de carbono da solução externa, a atividade do hidrogênio carbonato da solução interna precisa ser suficientemente elevada para que não seja alterada de maneira significativa pelo dióxido de carbono proveniente da solução externa. Considerando então que $(a_{HCO_3^-})_{int}$ seja constante, podemos rearranjar a equação anterior para

$$\frac{(a_{H_3O^+})_{int}}{[CO_2(aq)]_{ext}} = \frac{K}{(a_{HCO_3^-})_{int}} = K_g$$

Se levarmos em conta que a_1 é a atividade dos íons hidrogênio na solução interna, rearranjamos essa equação para obter

$$(a_{H_3O^+})_{int} = a_1 = K_g[CO_2(aq)]_{ext} \tag{21-16}$$

Substituindo a Equação 21-16 na Equação 21-11, temos

$$E_{ind} = L + 0{,}0592 \log a_1 = L + 0{,}0592 \log K_g[CO_2(aq)]_{ext}$$

$$= L + 0{,}0592 \log K_g + 0{,}0592 \log[CO_2(aq)]_{ext}$$

Combinando-se os dois termos constantes para dar uma nova constante L' temos

$$E_{ind} = L' + 0{,}0592 \log [CO_2(aq)]_{ext} \tag{21-17}$$

Finalmente, uma vez que

$$E_{célula} = E_{ind} - E_{ref}$$

então

$$E_{célula} = L' + 0{,}0592 \log [CO_2(aq)]_{ext} - E_{ref} \tag{21-18}$$

ou

$$E_{célula} = L'' + 0{,}0592 \log [CO_2(aq)]_{ext}$$

em que

$$L'' = L + 0{,}0592 \log K_g - E_{ref}$$

Portanto, o potencial entre o eletrodo de vidro e o eletrodo de referência na solução interna é determinado pela concentração de CO_2 na solução externa. Observe que nenhum eletrodo entra em contato direto com a solução contendo o analito. Assim sendo, esses dispositivos são células sensíveis a gases, ou sondas, em vez de eletrodos sensíveis a gases. Apesar disso, eles continuam a ser chamados eletrodos em algumas publicações e em muitos folhetos de propaganda.

As únicas espécies que interferem são os outros gases dissolvidos que permeiam a membrana e então afetam o pH da solução interna. A especificidade dos sensores para gases depende apenas da permeabilidade do gás pela membrana. Sensores sensíveis a gás para CO_2, NO_2, H_2S, SO_2, HF, HCN e NH_3 estão disponíveis no comércio.

◀ Embora vendidos como eletrodos sensíveis a gases, esses dispositivos são células eletroquímicas completas e deveriam ser chamados sondas sensíveis a gases.

DESTAQUE 21-3

Teste de Beira de Leito: Gases e Eletrólitos Sangüíneos com Instrumentos Portáteis

A medicina moderna apóia-se fortemente em medidas analíticas para o diagnóstico e tratamento em salas de emergência, de cirurgia e em unidades de tratamento intensivo. A pronta informação sobre teores de gases sangüíneos, as concentrações de eletrólitos no sangue, assim como outras variáveis, são especialmente importantes para os médicos nessas áreas. Em situações críticas de vida e morte, raramente existe tempo suficiente para transportar as amostras de sangue a laboratórios clínicos, realizar as análises requeridas e transmitir os resultados de volta para a beira do leito. Neste destaque, descrevemos um monitor de gases e eletrólitos sangüíneos automático, especificamente projetado para analisar amostras de sangue à beira do leito.[7] O Analisador Clínico Portátil i-STAT é um dispositivo portátil que pode medir uma variedade de analitos clínicos importantes, como potássio, sódio, pH, pCO_2, pO_2 e o hematócrito (ver a nota na margem). Além disso, o analisador com base em cálculos computacionais estima os teores de bicarbonato, dióxido de carbono total, excesso de base, saturação de O_2 e hemoglobina no sangue. Em uma avaliação do desempenho do i-STAT em uma unidade de terapia intensiva para Meonatais e pediatria foram obtidos os resultados exibidos na tabela seguinte.[8] Os resultados foram avaliados e considerados suficientemente confiáveis e baratos para substituir as medidas similares realizadas em um laboratório clínico remoto convencional.

► Hematócrito (Hct) é a razão entre o volume de glóbulos vermelhos e o volume total de uma amostra de sangue expresso em termos porcentuais.

Analito	Faixa	Precisão, DPR%	Resolução
pO_2	5–800 mm Hg	3,5	1 mm Hg
pCO_2	5–130 mm Hg	1,5	0,1 mm Hg
Na^+	100–180 mmol/L	0,4	1 mmol/L
K^+	2,0–9,0 mmol/L	1,2	0,1 mmol/L
Ca^{2+}	0,25–2,50 mmol/L	1,1	0,01 mmol/L
pH	6,5–8,0	0,07	0,001

A maioria dos analitos (pCO_2, Na^+, K^+, Ca^{2+} e pH) é determinada por meio de medidas potenciométricas empregando a tecnologia dos eletrodos seletivos a íons. O hematócrito é medido por detecção de condutividade eletrolítica e o pO_2 é determinado com um sensor voltamétrico de Clark (ver a Seção 23B-4). Outros resultados são calculados a partir desses dados.

O componente central do monitor é o arranjo de sensores eletroquímicos i-STAT descartável, exibido na Figura 21D-4. Os eletrodos sensores individuais microfabricados estão localizados em *chips* dispostos ao longo de um canal estreito de fluxo, como mostrado na figura. Cada novo arranjo de sensores é automaticamente calibrado antes da etapa de medidas. Uma amostra de sangue retirada do paciente é depositada no orifício de introdução da amostra e o cartucho é inserido no analisador i-STAT. O reservatório de calibração, que contém uma solução padrão tamponada dos analitos, é perfurado pelo analisador i-STAT e é comprimido para forçar os fluidos de calibração a se deslocar no canal de fluxo ao longo da superfície do arranjo de sensores. Quando a etapa de calibração é finalizada, o analisador comprime uma bolsa de ar, que força o sangue a se deslocar ao longo do canal de fluxo, expele a solução de calibração para o descarte e traz o sangue ao contato com o arranjo de sensores. Então, as medidas eletroquímicas são realizadas, os resultados são calculados e os dados apresentados no mostrador de cristal líquido do analisador. Os resultados são armazenados na memória do analisador e podem ser transmitidos para o sistema de gerenciamento de dados do laboratório do hospital para armazenamento permanente.

[7] i-STAT Corporation, East Windsor, NJ.

[8] J. N. Murthy, J. M. Hicks e S. J. Soldin, *Clin. Biochem.*, v. 30, p. 385, 1997.

Esse destaque mostra como a tecnologia moderna de elétrodos seletivos a íons, associada com o controle computadorizado dos processos de medida e apresentação de dados, pode ser empregada para fornecer medidas rápidas e essenciais das concentrações de analitos em amostras de sangue à beira dos leitos dos pacientes.

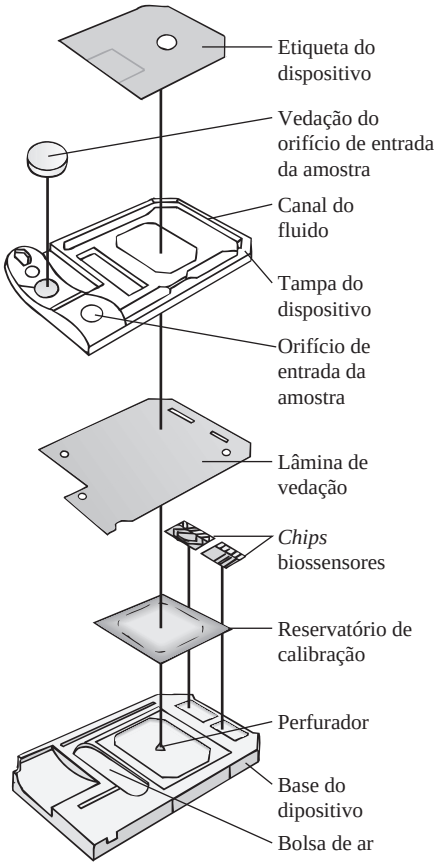


Figura 21D-4 Vista explodida do arranjo de sensores do i-STAT. (i-STAT Corporation, East Windsor, NJ.)

21E INSTRUMENTOS PARA A MEDIDA DO POTENCIAL DE CÉLULA

A maioria das células que contêm um eletrodo de membrana tem resistência elétrica muito elevada (tão altas quanto ou maiores que 10^8 ohms). Para medir os potenciais desses circuitos de elevada resistência, é necessário que o voltímetro tenha uma resistência elétrica que seja várias ordens de grandeza superior à resistência da célula que está sendo medida. Se a resistência do medidor for muito baixa, a corrente será drenada da célula, o que tem o efeito de diminuir o potencial de saída, criando assim um *erro de carga* negativo. Quando o medidor e a célula tiverem a mesma resistência, resultará um erro relativo de −50%. Quando a razão for 10, o erro será de cerca de −9%. Quando for 1.000, o erro será de menos de 0,1%.

DESTAQUE 21-4

O Erro de Carga em Medidas Potenciométricas

Quando medimos voltagens em circuitos elétricos, o medidor se torna uma parte do circuito, perturba o processo de medida e produz um **erro de carga** na medida. Essa situação não é exclusiva das medidas de potencial. De fato, é um exemplo básico de uma limitação geral a qualquer medida física. Isto é, o processo de medida inevitavelmente perturba o sistema de interesse de forma que a quantidade verdadeiramente medida difira do seu valor anterior à medida. Esse tipo de erro jamais pode ser completamente eliminado, mas freqüentemente pode ser reduzido a um nível insignificante.

(continua)

A grandeza do erro de carga nas medidas de potencial depende da razão entre a resistência interna do medidor e a resistência do circuito que está sendo estudado. O erro de carga porcentual relativo E_r associado com o potencial medido V_M na Figura 21D-5 é dado por

$$E_r = \frac{V_M - V_x}{V_x} \times 100\%$$

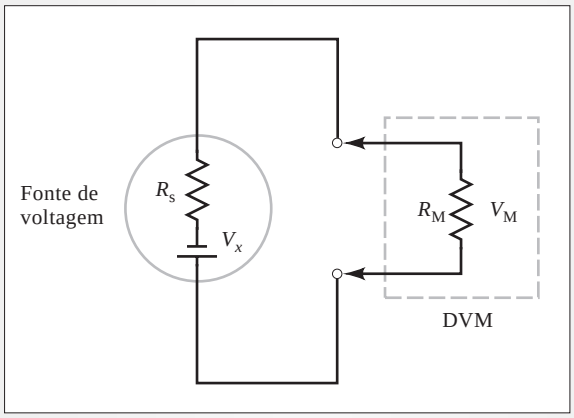


Figura 21D-5 Medida de V_x na saída de uma fonte de potencial com um voltímetro digital.

em que V_x é a voltagem verdadeira da fonte de tensão. A queda de voltagem ao longo da resistência do medidor é dada por

$$V_M = V_x \frac{R_M}{R_M + R_s}$$

Substituindo essa equação na equação prévia e rearranjando, temos

$$E_r = \frac{-R_s}{R_M + R_s} \times 100\%$$

Note que nessa equação o erro de carga relativo torna-se menor à medida que a resistência do medidor R_M se torna maior, em relação à resistência da fonte, R_f. A Tabela 21D-1 ilustra esse efeito. Os voltímetros digitais oferecem a grande vantagem de ter resistências internas bastante elevadas (10^{11} a 10^{21} ohms), evitando assim os erros de carga, exceto em circuitos que tenham resistências de carga maiores que 10^9 ohms.

TABELA 21D-1

Efeito da Resistência do Medidor na Exatidão das Medidas de Potencial

Resistência do Medidor R_M, Ω	Resistência da Fonte R_s, Ω	R_M/R_s	Erro Relativo, %
10	20	0,50	−67
50	20	2,5	−29
500	20	25	−3,8
$1,0 \times 10^3$	20	50	−2,0
$1,0 \times 10^4$	20	500	−0,2

Inúmeros voltímetros digitais de alta resistência e leitura direta com resistências internas $> 10^{11}$ ohms estão agora no mercado. Esses medidores são comumente chamados **pHmetros**, mas poderiam ser mais apropriadamente denominados **pÍon metros** ou **íon-metros**, uma vez que eles são igual e freqüentemente utilizados em medidas de concentrações de outros íons. Uma fotografia de um pHmetro típico é exposta na Figura 21-18.

Os íons-metros modernos são instrumentos digitais e são capazes de atingir precisão da ordem de 0,001 a 0,005 unidades de pH. Raramente se torna possível medir-se o pH com um grau de exatidão comparável. Erros de $\pm 0{,}02$ a $\pm 0{,}03$ unidades de pH são típicos.

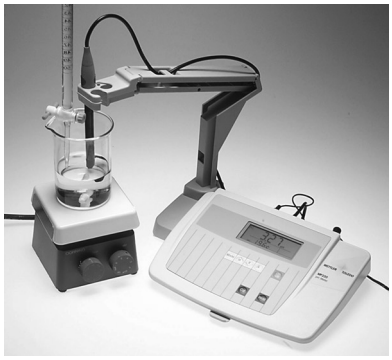

Charles D. Winters

Figura 21-18 Fotografia de um pHmetro de bancada típico montado para uma titulação potenciométrica. (Cortesia de Mettler-Toledo, Inc., Columbus, OH.)

DESTAQUE 21-5

Medidas de Voltagem com Amplificadores Operacionais

Um dos mais importantes desenvolvimentos na instrumentação química ocorrido ao longo das três décadas passadas foi o advento de circuitos integrados amplificadores (amp op) compactos, baratos e versáteis.[9] Esses dispositivos nos permitem realizar medidas de potencial em células de alta resistência, como aquelas que contêm um eletrodo de vidro, sem que seja drenada uma corrente apreciável. Mesmo uma pequena corrente (10^{-7} a 10^{-10} A) em um eletrodo de vidro produz um erro grande na voltagem medida em razão da carga (ver Destaque 21-4) e polarização do eletrodo (ver Capítulo 22). Um dos mais importantes usos dos amp op é o isolamento das fontes de voltagem dos seus circuitos

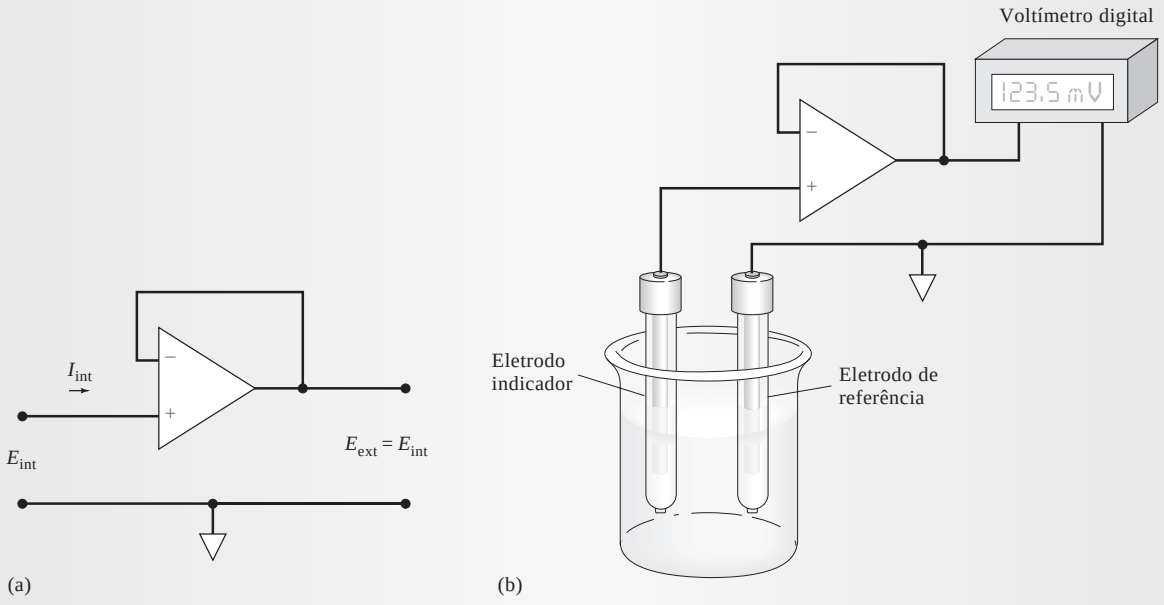


Figura 21D-6 (a) Um amplificador operacional seguidor de voltagem. (b) Um arranjo típico para as medidas potenciométricas com um eletrodo de membrana.

(continua)

[9]Para uma descrição detalhada dos circuitos amp op, ver H. V. Malmstadt, C. G. Enke e S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation:* Making the Right Connections, Ch. 5. Washington, DC: American Chemical Society, 1994.

de medida. O **seguidor de voltagem** básico, que permite esse tipo de medida, é mostrado na Figura 21D-6a. Esse circuito tem duas características importantes. A voltagem de saída E_{ext} é igual à voltagem de entrada E_{int} e a corrente de entrada I_{int} é essencialmente zero (10^{-9} a 10^{-15} A).

Uma aplicação prática desse circuito é a medida de potenciais de uma célula. Simplesmente conectamos a célula à entrada do amp op, como ilustrado na Figura 21D-6b e conectamos a saída do amp op a um voltímetro digital para medir a voltagem. Os amp op modernos são dispositivos praticamente ideais de medida de voltagem e são incorporados na maioria dos medidores de íons e pHmetros para monitorar os eletrodos indicadores de alta resistência com erros mínimos.

21F POTENCIOMETRIA DIRETA

Medidas potenciométricas diretas provêm um método rápido e conveniente para determinar a atividade de uma variedade de cátions e ânions. A técnica requer apenas uma comparação do potencial desenvolvido na célula quando o eletrodo indicador é imerso na solução do analito, com seu potencial quando imerso em uma ou mais soluções padrão de concentrações conhecidas do analito. Se a resposta do eletrodo é específica para o analito, como geralmente o é, nenhuma etapa prévia de separação é necessária. As medidas potenciométricas diretas também são prontamente adaptadas para as aplicações que requerem o registro contínuo e automático de dados analíticos.

21F-1 Equações Relevantes para a Potenciometria Direta

A convenção de sinais na potenciometria é consistente com a convenção descrita no Capítulo 18 para os potenciais padrão de eletrodo.[10] Nessa convenção, o eletrodo indicador sempre é tratado como o da direita e o eletrodo de referência como o da esquerda. Para as medidas potenciométricas diretas, o potencial de uma célula pode ser expresso em termos dos potenciais desenvolvidos pelo eletrodo indicador, eletrodo de referência e um potencial de junção, como descrito na Seção 21A:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{j}} \tag{21-19}$$

Na Seção 21D, descrevemos a resposta de vários tipos de eletrodos indicadores perante a atividades de analitos. Para o cátion X^{n+} a 25 °C, a resposta do eletrodo toma a forma *nernstiana* geral

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0{,}0592}{n}\,\text{pX} = L + \frac{0{,}0592}{n}\log a_{\text{X}} \tag{21-20}$$

em que L é uma constante e a_X é a atividade do cátion. Para os eletrodos indicadores metálicos, normalmente L é o potencial padrão do eletrodo; para eletrodos de membrana, L é a soma de várias constantes, incluindo o potencial de assimetria, que é dependente do tempo e de valor incerto.

A substituição da Equação 21-20 pela Equação 21-19 gera, com rearranjos,

$$\text{pX} = -\log a_{\text{X}} = \frac{E_{\text{célula}} - (E_{\text{j}} - E_{\text{ref}} + L)}{0{,}0592/n} \tag{21-21}$$

Os termos constantes entre parênteses podem ser combinados para gerar uma nova constante K.

$$\text{pX} = -\log a_{\text{X}} = -\frac{(E_{\text{célula}} - K)}{0{,}0592/n} = -\frac{n(E_{\text{célula}} - K)}{0{,}0592} \tag{21-22}$$

[10]De acordo com Bates, a convenção descrita aqui tem sido corroborada por grupos de padronização nos Estados Unidos e Grã-Bretanha, assim como pela IUPAC. Ver R. G. Bates, em *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 1, p. 831-832. Nova York: Wiley, 1978.

Para o ânion A^{n-}, o sinal da Equação 21-22 se inverte:

$$\text{pA} = \frac{(E_{\text{célula}} - K)}{0{,}0592/n} = \frac{n(E_{\text{célula}} - K)}{0{,}0592} \tag{21-23}$$

Todos os métodos potenciométricos diretos baseiam-se na Equação 21-22 ou 21-23. A diferença de sinal nas duas equações tem uma conseqüência sutil, mas importante na maneira como os eletrodos seletivos a íons são conectados a pH metros e pÍon-metros. Quando as duas equações são resolvidas para $E_{\text{célula}}$, temos, para os cátions,

$$E_{\text{célula}} = K - \frac{0{,}0592}{n}\,\text{pX} \tag{21-24}$$

e para os ânions

$$E_{\text{célula}} = K + \frac{0{,}0592}{n}\,\text{pA} \tag{21-25}$$

A Equação 21-24 mostra que, para um eletrodo seletivo a cátions, um aumento em pX resulta em uma *diminuição* de $E_{\text{célula}}$. Assim, quando um voltímetro de alta resistência é conectado à célula da forma usual, com o eletrodo indicador ligado ao terminal positivo, a leitura no medidor diminui à medida que pX aumenta. Outra maneira de se colocar isso é que à medida que a concentração (ou atividade) do cátion aumenta, $\text{pX} = -\log [\text{X}]$ diminui e $E_{\text{célula}}$ aumenta. Note que o sentido dessas variações é exatamente o oposto do que esperaríamos que ocorresse com a leitura do pHmetro em razão do aumento da concentração dos íons hidrônio. Para eliminar essa inversão de nossa noção sobre a variação da escala de pH, os fabricantes de instrumentos geralmente invertem os contatos de forma que os eletrodos seletivos a cátions como os eletrodos de vidro sejam conectados ao terminal negativo do dispositivo de medida de voltagem. Dessa forma, as leituras no medidor aumentam com a elevação de pX e, como resultado, elas diminuem com o aumento da concentração do cátion. Portanto, os eletrodos seletivos a ânions são conectados ao terminal positivo do medidor para que um aumento em pA também gere leituras maiores. Esse truque de inversão de sinal normalmente causa confusão, assim sempre é uma boa idéia olhar cuidadosamente as conseqüências das Equações 21-24 e 21-25 para entender o comportamento do sinal de saída do instrumento com as variações nas concentrações das espécies catiônicas ou aniônicas de interesse e as correspondentes variações em pX ou pA.

21F-2 O Método de Calibração de Eletrodos

◀ O método de calibração de eletrodos também é chamado método dos padrões externos, descrito em algum detalhe na Seção 8C-2.

Como vimos em nossas discussões na Seção 18D, a constante K nas Equações 21-22 e 21-23 é uma composição de várias constantes, das quais pelo menos uma, o potencial de junção, não pode ser medida diretamente ou, ainda, calculada teoricamente sem certas considerações. Assim, antes de se utilizar as equações para a determinação de pX ou pA, K precisa ser avaliada experimentalmente com uma solução padrão do analito.

No método de calibração de eletrodo, K presente nas Equações 21-22 e 21-23 é determinada pela medida de $E_{\text{célula}}$ para uma ou mais soluções padrão de pX ou pA conhecidos. Considera-se então que K não varia quando o padrão é substituído pela solução do analito. A calibração é realizada geralmente no momento em que pX ou pA para a amostra desconhecida é determinado. Com eletrodos de membrana, a recalibração pode ser necessária se as medidas prosseguem por várias horas em decorrência de variações lentas no potencial de assimetria.

O método de calibração de eletrodo oferece as vantagens associadas à simplicidade, velocidade e aplicabilidade no monitoramento contínuo de pX ou pA. Sofre, contudo, de uma exatidão limitada por causa das incertezas nos potenciais de junção.

Erro Inerente no Procedimento de Calibração de Eletrodos

Uma desvantagem séria do método de calibração de eletrodos é o erro inerente que resulta da consideração que K nas Equações 21-22 e 21-23 permanece constante após a calibração. Esta premissa raramente pode ser considerada verdadeiramente exata porque a composição eletrolítica da solução desconhecida difere quase inevitavelmente daquela da solução de calibração. O termo referente ao potencial de junção contido em K varia ligeiramente como conseqüência desse fato, mesmo quando uma ponte salina é utilizada. Esse erro é freqüentemente da ordem de 1 mV ou mais. Infelizmente, em decorrência da natureza da relação potencial/atividade, essa incerteza tem um efeito amplificado na exatidão da análise.

A grandeza do erro na concentração do analito pode ser estimada diferenciando-se a Equação 21-22 enquanto se considera $E_{\text{célula}}$ como constante.

$$-\log_{10} e\frac{da_1}{a_1} = -0{,}434\frac{da_1}{a_1} = -\frac{dK}{0{,}0592/n}$$

$$\frac{da_1}{a_1} = \frac{ndK}{0{,}0257} = 38{,}9\ ndK$$

Quando substituímos da_1 e dK por incrementos finitos e multiplicamos ambos os lados da equação por 100%, obtemos

$$\begin{aligned}\text{erro relativo porcentual} &= \frac{\Delta a_1}{a_1} \times 100\% = 38{,}9n\Delta K \times 100\% \\ &= 3{,}89 \times 10^3 n\Delta K\% \approx 4.000n\Delta K\%\end{aligned}$$

A quantidade $\Delta a_1/a_1$ é o erro relativo em a_1, associado à incerteza absoluta ΔK em K. Se, por exemplo, ΔK é $\pm 0{,}001$ V, um erro relativo na atividade de cerca de $\pm 4n\%$ pode ser esperado. *É importante verificar que esse erro é característico de todas as medidas envolvendo células que contenham uma ponte salina e que esse erro não pode ser eliminado mesmo por meio da mais cuidadosa medida do potencial da célula ou do uso de dispositivos mais sensíveis e precisos.*

Atividade versus *Concentração*

A resposta do eletrodo está relacionada à atividade do analito em vez da sua concentração. Apesar disso, geralmente estamos interessados na concentração e a determinação dessa grandeza a partir de medidas potenciométricas requer dados de coeficientes de atividade. Os coeficientes de atividade raramente estão disponíveis porque a força iônica da solução tanto pode ser desconhecida quanto pode ser tão elevada que a equação de Debye-Hückel não pode ser aplicada.

A diferença entre atividade e concentração é ilustrada na Figura 21-19, na qual a resposta de um eletrodo de cálcio é representada na forma de gráfico contra a função logarítmica da concentração de cloreto de cálcio. A não-linearidade é conseqüência do aumento da força iônica que ocorre com a elevação da concentração eletrolítica e a conseqüente diminuição da atividade dos íons cálcio. A curva superior é obtida quando essas concentrações são convertidas em atividades. Essa linha reta tem uma inclinação teórica de 0,0296 (0,0592/2).

Os coeficientes de atividade de espécies monovalentes são menos afetados por variações na força iônica que os coeficientes de atividade de íons com múltiplas cargas. Assim, o efeito mostrado na Figura 21-19 é menos pronunciado para os eletrodos que respondem a H^+, Na^+ e outros íons monovalentes.

Em medidas potenciométricas de pH, o pH da solução tampão empregada na calibração baseia-se geralmente na atividade dos íons hidrogênio. Portanto, os resultados também são dados na escala de atividade. Se a amostra desconhecida tem uma força iônica elevada, a *concentração* dos íons hidrogênio vai diferir apreciavelmente da atividade medida.

Uma maneira óbvia de converter medidas potenciométricas envolvendo atividade para concentração consiste em fazer uso de uma curva de calibração empírica, como a curva inferior indicada na Figura 21-19. Para que essa abordagem tenha sucesso, é necessário fazer que a composição iônica dos padrões seja essencialmente a mesma da solução contendo o analito. Igualar as forças iônicas dos padrões às das amostras é normalmente difícil, particularmente para aquelas que são quimicamente complexas.

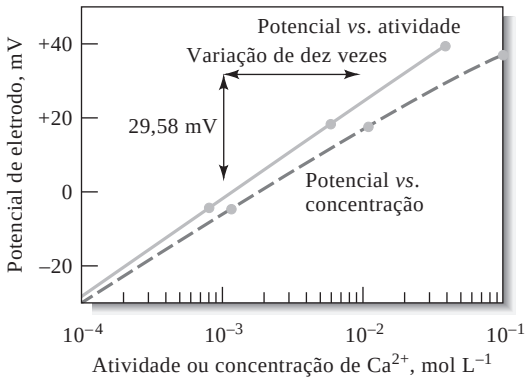


Figura 21-19 Resposta de um eletrodo de membrana líquida a variações na concentração e atividade dos íons cálcio. (Cortesia de Thermo Electron Corp., Beverly, MA.)

Quando as concentrações eletrolíticas não são muito elevadas, é freqüentemente útil enriquecer tanto as amostras quanto os padrões com um excesso conhecido de um eletrólito inerte. O efeito eletrolítico da matriz da amostra torna-se negligenciável sob essas circunstâncias e a curva de calibração empírica gera resultados em termos da concentração. Essa estratégia tem sido empregada, por exemplo, em determinações de íons fluoreto em amostras de água potável. Tanto as amostras quanto os padrões são diluídos com uma solução contendo cloreto de sódio, um tampão acetato e um tampão citrato; o diluente é suficientemente concentrado para que amostras e padrões tenham essencialmente forças iônicas idênticas. Esse método representa uma maneira rápida para se medir concentrações de fluoreto na faixa de partes por milhão com uma exatidão relativa de cerca de 5%.

◄ Muitas reações químicas de importância fisiológica dependem da atividade dos íons do metal em vez de sua concentração.

Um **tampão de ajuste total da força iônica (TISAB)** é empregado para controlar a força iônica e o pH de amostras e padrões em medidas com eletrodos seletivos a íons.

21F-3 O Método da Adição de Padrão

O método da adição de padrão (ver Seção 8C-3) envolve a determinação do potencial do sistema de eletrodos antes e depois da adição de um volume medido de um padrão a um volume conhecido da solução contendo o analito. Adições múltiplas também podem ser feitas. Normalmente, um excesso de um eletrólito é incorporado à solução do analito logo no início para prevenir qualquer variação significativa na força iônica que possa acompanhar a adição do padrão. Também é necessário considerar que o potencial de junção permanece constante durante a realização da medida.

EXEMPLO 21-1

Uma célula que consiste em um eletrodo de calomelano saturado e um eletrodo seletivo a íons chumbo desenvolveu um potencial de $-0{,}4706$ V quando imersa em 50,00 mL de uma amostra. A adição de 5,00 mL de um padrão de chumbo 0,02000 mol L^{-1} fez que o potencial se alterasse para $-0{,}4490$ V. Calcule a concentração em mol por litro de chumbo na amostra.

Podemos considerar que a atividade do Pb^{2+} seja aproximadamente igual a $[Pb^{2+}]$ e podemos aplicar a Equação 21-22. Assim,

$$\text{pPb} = -\log [Pb^{2+}] = -\frac{E'_{\text{célula}} - K}{0{,}0592/2}$$

(continua)

em que $E'_{\text{célula}}$ é o potencial medido inicialmente (−0,4706 V).

Após a adição da solução padrão, o potencial torna-se $E''_{\text{célula}}$ (−0,4490 V), e

$$-\log \frac{50{,}00 \times [Pb^{2+}] + 5{,}00 \times 0{,}0200}{50{,}00 + 5{,}00} = -\frac{E''_{\text{célula}} - K}{0{,}0592/2}$$

$$-\log(0{,}9091[Pb^{2+}] + 1{,}818 \times 10^{-3} = -\frac{E''_{\text{célula}} - K}{0{,}0592/2}$$

Subtraindo essa equação da primeira, temos

$$-\log \frac{[Pb^{2+}]}{0{,}09091[Pb^{2+}] + 1{,}818 \times 10^{-3}} = \frac{2(E''_{\text{célula}} - E'_{\text{célula}})}{0{,}0592}$$

$$= \frac{2[-0{,}4490 - (-0{,}4706)]}{0{,}0592}$$

$$= 0{,}7297$$

$$\frac{[Pb^{2+}]}{0{,}09091[Pb^{2+}] + 1{,}818 \times 10^{-3}} = \text{antilog}(-0{,}7297) = 0{,}1863$$

$$[Pb^{2+}] = 4{,}08 \times 10^{-4}\,\text{mol L}^{-1}$$

21F-4 Medidas Potenciométricas do pH com o Eletrodo de Vidro[11]

O eletrodo de vidro é, inquestionavelmente, o eletrodo indicador mais importante para os íons hidrogênio. É conveniente de se usar e sujeito a poucas das interferências que afetam outros eletrodos sensíveis ao pH.

O sistema de eletrodos vidro/calomelano é uma ferramenta reconhecidamente versátil para a medida do pH sob muitas condições. Pode ser utilizado sem interferência em soluções contendo oxidantes fortes, redutores fortes, proteínas e gases; o pH de fluidos viscosos ou mesmo de semi-sólidos pode ser determinado. Eletrodos para aplicações especiais também estão disponíveis. Entre estes estão os pequenos eletrodos para a medida do pH em uma gota (ou menos) de solução, em cavidades dentárias, ou no suor do corpo; microeletrodos que permitem a medida do pH dentro de uma célula viva; eletrodos robustos para inserção em correntes de líquidos para monitorar continuamente o pH; e pequenos eletrodos que possam ser engolidos, para as medidas da acidez do conteúdo estomacal. (O eletrodo de calomelano é retido na boca.)

Erros que Afetam as Medidas de pH

A ubiqüidade do pHmetro e a aplicabilidade geral do eletrodo de vidro tendem a iludir o químico e a levá-lo a crer que qualquer medida obtida com esse equipamento seja sempre correta. O leitor precisa estar alerta ao fato de que existem limitações referentes ao eletrodo, algumas das quais foram discutidas em seções anteriores:

1. *O erro alcalino*. O eletrodo de vidro comum torna-se de alguma forma sensível a íons de metais alcalinos e fornece leituras mais baixas em valores de pH superiores a 9.
2. *O erro ácido*. Valores registrados pelo eletrodo de vidro tendem a ser mais elevados quando o pH é menor que 0,5.

[11]Para uma discussão detalhada sobre as medidas potenciométricas de pH, ver R. G. Bates, *Determination of pH*, 2. ed. Nova York: Wiley, 1973.

3. *Desidratação*. A desidratação pode provocar o desempenho errático do eletrodo.
4. *Erros em soluções com baixa força iônica*. Tem sido observado que erros significativos (da ordem de uma ou duas unidades de pH) podem ocorrer quando o pH de amostras de baixa força iônica, como de lagos ou de riachos, é medido com um sistema de eletrodos vidro/calomelano.[12] A principal fonte desses problemas tem mostrado ser a falta de reprodutibilidade dos potenciais de junção, que aparentemente resultam do entupimento do contato ou fibra porosa que é empregado para restringir o fluxo de líquido da ponte salina para a solução do analito. Para superar esse problema, têm sido desenvolvidas junções livres de difusão de vários tipos e uma delas está sendo produzida comercialmente.

◀ Um cuidado especial precisa ser tomado na medida do pH de soluções próximas da neutralidade e não tamponadas como amostras de lagos e riachos.

5. *Variações no potencial de junção.* Uma fonte fundamental de incerteza para a qual uma correção não pode ser aplicada é a variação do potencial de junção que resulta de diferenças na composição de padrões e de soluções das amostras.
6. *Erro no pH da solução padrão do tampão.* Qualquer inexatidão na preparação do tampão utilizado para a calibração ou qualquer variação em sua composição durante o armazenamento provocam erros nas medidas de pH subseqüentes. A ação de bactérias sobre os componentes orgânicos do tampão é uma causa comum de deterioração.

A Definição Operacional do pH

◀ Talvez a técnica analítica instrumental mais comum seja a medida do pH.

A utilidade do pH como uma medida da acidez e alcalinidade de meios aquosos, a ampla disponibilidade comercial dos eletrodos de vidro e a proliferação relativamente recente de pHmetros com eletrônica de estado sólido de baixo preço talvez tenham feito das medidas potenciométricas de pH a técnica analítica mais comum em toda a ciência. Portanto, é extremamente importante que o pH seja definido de uma maneira que seja facilmente reproduzida em vários momentos e em vários laboratórios ao redor do mundo. Para satisfazer esses requisitos, é necessário definir o pH em termos operacionais – isto é, pela forma como a medida é realizada. Apenas então o pH medido por um analista será o mesmo que aquele medido por outro.

◀ Por definição, o pH é o que você mede com um eletrodo de vidro e um pHmetro. É aproximadamente igual à definição teórica do $pH = -\log a_{H^+}$.

A definição operacional do pH, endossada pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia norte-americano (NIST), organizações similares em outros países e pela IUPAC, baseia-se na calibração direta do medidor com soluções padrão cuidadosamente prescritas, seguida pela determinação potenciométrica do pH de soluções desconhecidas.

Considere, por exemplo, um dos pares de eletrodos de vidro/referência da Figura 21-9. Quando esses eletrodos são imersos em um tampão padrão, a Equação 21-22 se aplica e podemos escrever

$$\mathrm{pH_S} = \frac{E_\mathrm{T} - K}{0{,}0592}$$

em que E_T é o potencial da célula quando os eletrodos estão mergulhados no tampão. Similarmente, se o potencial da célula é E_D quando os eletrodos estão imersos em uma solução de pH desconhecido, temos

$$\mathrm{pH_U} = \frac{E_\mathrm{D} - K}{0{,}0592}$$

Subtraindo-se a primeira equação da segunda e resolvendo a equação em termos de $\mathrm{pH_D}$, obtemos

$$\mathrm{pH_D} = \mathrm{pH_T} - \frac{(E_\mathrm{D} - E_\mathrm{T})}{0{,}0592} \qquad (21\text{-}26)$$

[12]Ver W. Davison e C. Woof, *Anal. Chem.*, v. 57, p. 2567, 1985; T. R. Harbinson e W. Davison, *Anal. Chem.*, v. 59, p. 2450, 1987; A. Kopelove, S. Franklin e G. M. Miller, *Amer. Lab.*, v. 21, n. 6, p. 40, 1989.

► Uma definição operacional estabelece a grandeza em termos de como ela é medida.

A Equação 21-26 tem sido adotada em todo o mundo como *a definição operacional do pH.*

Os técnicos do NIST e de outros locais têm empregado células sem junções líquidas para estudar extensivamente os tampões utilizados como padrões primários. Algumas das propriedades desses tampões são discutidas em outros trabalhos.[13] Observe que os tampões do NIST são descritos pelas suas concentrações em mol de soluto por quilograma do solvente para melhorar a exatidão e a precisão da sua preparação. Para uso geral, os tampões podem ser preparados a partir de reagentes de laboratório relativamente baratos; para um trabalho cuidadoso, contudo, os tampões certificados devem ser adquiridos do NIST.

Deve ser enfatizado que a abrangência da definição operacional do pH é aquela que fornece uma escala coerente para a determinação da acidez ou alcalinidade. Não se pode esperar que os valores de pH medidos possam gerar uma fotografia detalhada da composição de uma solução que seja totalmente consistente com a teoria das soluções, todavia. Essa incerteza é fruto de nossa falta de habilidade fundamental de medir as atividades de íons monovalentes. Isto é, a definição operacional do pH não fornece o pH exato como definido pela equação

$$\text{pH} = -\log \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$$

21G TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

Uma **titulação potenciométrica** envolve medidas do potencial de um eletrodo indicador adequado em função do volume do titulante. A informação fornecida por uma titulação potenciométrica não é a mesma daquela obtida a partir de uma medida potenciométrica direta. Por exemplo, a medida direta de soluções 0,100 mol L^{-1} de ácido clorídrico e ácido acético deveria gerar duas concentrações de íons hidrogênio substancialmente diferentes porque o último se dissocia apenas parcialmente. Em contraste, a titulação potenciométrica de volumes iguais dos dois ácidos requer a mesma quantidade da base padrão porque ambos os solutos têm o mesmo número de prótons tituláveis.

As titulações potenciométricas fornecem dados que são mais confiáveis que aqueles gerados por titulações que empregam indicadores químicos e elas são particularmente úteis com soluções coloridas ou turvas e na detecção da presença de espécies insuspeitas. As titulações potenciométricas têm sido automatizadas em uma variedade de diferentes maneiras e tituladores comerciais estão disponíveis no mercado. As titulações potenciométricas manuais, entretanto, sofrem da desvantagem de consumirem mais tempo que aquelas envolvendo indicadores.

► Os *tituladores* automáticos para a realização de titulações potenciométricas estão disponíveis a partir de diversos fabricantes. O operador do aparelho simplesmente adiciona a amostra ao frasco de titulação e aperta um botão para iniciar a titulação. O instrumento adiciona o titulante, registra o potencial *versus* o volume e analisa os dados para determinar a concentração da solução desconhecida.

As titulações potenciométricas oferecem vantagens adicionais sobre a potenciometria direta. Como a medida é baseada no volume de titulante que provoca uma *variação* rápida no potencial próximo do ponto de equivalência, as titulações potenciométricas não são dependentes da medida de valores absolutos de E_{cel}. Isso torna a titulação relativamente livre das incertezas do potencial de junção, pois este permanece relativamente constante durante a titulação. Por outro lado, os resultados dependem muito do uso de um titulante com uma concentração exatamente conhecida. O instrumento potenciométrico sinaliza meramente o ponto final e comporta-se, portanto, de modo idêntico a um indicador químico. Os problemas com o recobrimento da superfície do eletrodo ou com a produção de respostas não-nernstianas não são tão sérios quando o sistema de eletrodos é empregado para monitorar uma titulação. Da mesma forma, o potencial do eletrodo de referência não precisa ser exatamente

[13] R. G. Bates, *Determination of pH,* 2. ed., Cap. 4. Nova York: Wiley, 1973.

conhecido e estável nas titulações potenciométricas. Outra vantagem da titulação é que o resultado é a concentração do analito, embora o eletrodo responda à atividade. Por essa razão, os efeitos da força iônica não são importantes em procedimentos titulométricos.

As Figuras 21-18 e 21-20 ilustram um aparato típico para a realização de titulações potenciométricas manuais. Seu emprego envolve a medida e o registro do potencial da célula (em unidades de milivolts ou pH, conforme for apropriado) após cada adição do reagente. O titulante é adicionado inicialmente em incrementos grandes que são reduzidos à medida que se aproxima do ponto final (indicado por grandes variações na resposta por unidade de volume).

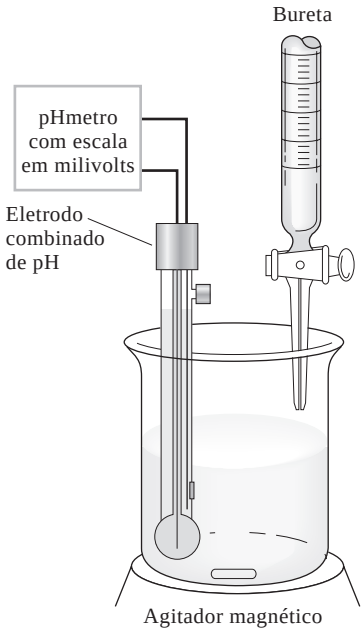


Figura 21-20 Aparato para uma titulação potenciométrica.

21G-1 Detecção do Ponto Final

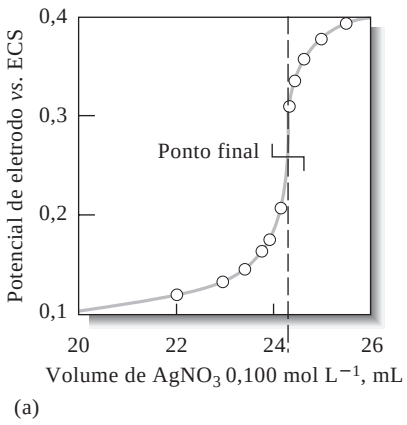
Diversos métodos podem ser utilizados para determinar o ponto final de uma titulação potenciométrica. O mais simples envolve um gráfico direto do potencial em função do volume de reagente. Na Figura 21-21a, fizemos um gráfico dos dados da Tabela 21-4, estimamos visualmente o ponto de inflexão na porção mais vertical da curva e o tomamos como o ponto final.

Uma segunda abordagem para a detecção do ponto final consiste em calcular a variação do potencial por unidade de titulante (isto é, $\Delta E/\Delta V$); ou seja, estimamos a primeira derivada numérica da curva de titulação. Um gráfico dos dados da primeira derivada (Tabela 21-4, coluna 3), em função do volume médio V, produz uma curva com um máximo que corresponde ao ponto de inflexão, como mostrado na Figura 21-21b. Alternativamente, essa razão pode ser avaliada durante a titulação e registrada, em vez do potencial. A partir desse gráfico, pode ser visto que o máximo ocorre no volume de titulante de cerca de 24,30 mL. Se a curva de titulação é simétrica, o ponto de máxima inclinação coincide com o ponto de equivalência. Para as curvas de titulação assimétricas, que são observadas quando as semi-reações do titulante e do analito envolvem números diferentes de elétrons, um pequeno erro de titulação ocorre se o ponto de inclinação máxima for empregado.

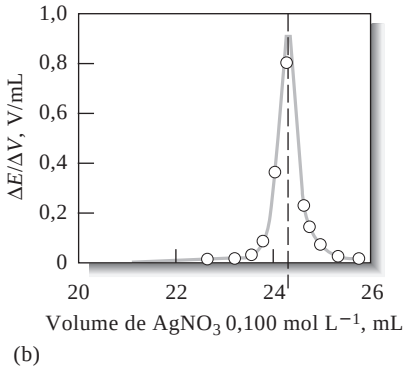
TABELA 21-4

Dados de Titulação Potenciométrica de 2,433 mmol de Cloreto com Nitrato de Prata 0,1000 mol L^{-1}

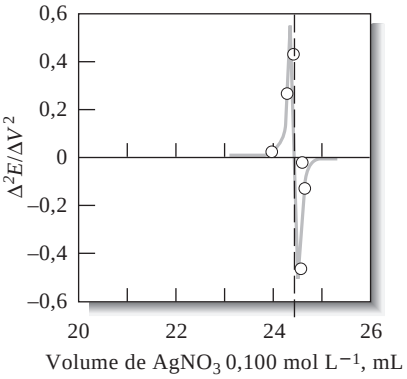
Volume de $AgNO_3$, mL	E vs. ECS, V	$\Delta E/\Delta V$, V/mL	$\Delta^2E/\Delta V^2$, V^2/mL^2
5,00	0,062		
15,00	0,085	0,002	
20,00	0,107	0,004	
22,00	0,123	0,008	
23,00	0,138	0,015	
23,50	0,146	0,016	
23,80	0,161	0,050	
24,00	0,174	0,065	
24,10	0,183	0,09	
24,20	0,194	0,11	2,8
24,30	0,233	0,39	4,4
24,40	0,316	0,83	−5,9
24,50	0,340	0,24	−1,3
24,60	0,351	0,11	−0,4
24,70	0,358	0,07	
25,00	0,373	0,050	
25,50	0,385	0,024	
26,00	0,396	0,022	
28,00	0,426	0,015	



(a)



(b)



(c)

Figura 21-21 Titulação de 2,433 mmol de íons cloreto com nitrato de prata 0,1000 mol L^{-1}. (a) Curva de titulação. (b) Curva da primeira derivada. (c) Curva da segunda derivada.

A Figura 21-21c mostra que a segunda derivada dos dados altera o sinal no ponto de inflexão. Essa mudança é empregada como sinal analítico em alguns tituladores automáticos. O ponto no qual a segunda derivada passa pelo zero é o ponto de inflexão, que é tomado como ponto final da titulação; este pode ser localizado de maneira bastante precisa.

Todos os métodos de detecção do ponto final discutidos nos parágrafos anteriores baseiam-se na consideração de que a curva de titulação seja simétrica nas proximidades do ponto de equivalência e que a inflexão da curva corresponda a esse ponto. Essa consideração é válida se o analito e o titulante reagirem em uma razão 1:1 e se a reação de eletrodo for reversível. Muitas reações redox tais como a reação do ferro(II) com permanganato não ocorrem de acordo com essa relação equimolar. Mesmo assim, essas curvas de titulação normalmente são tão inclinadas no ponto final que um erro muito pequeno é introduzido quando se considera que as curvas sejam simétricas.

21G-2 Titulações de Formação de Complexos

Tanto os eletrodos metálicos quanto os de membrana têm sido utilizados para detectar pontos finais em titulações potenciométricas envolvendo a formação de complexos. Os eletrodos de mercúrio são úteis em titulações com EDTA de cátions que formam complexos que são menos estáveis que HgY^{2-}. Ver a Seção 21D-1 para as semireações envolvidas e a Equação 21-5 para a expressão de Nernst que descreve o comportamento do eletrodo. Os eletrodos de mercúrio de gota pendente e de filme de mercúrio apropriados para as titulações com EDTA estão disponíveis no mercado. Como sempre, se o mercúrio é utilizado em experimentos como esses, precisamos tomar todas as precauções para evitar seu vazamento e ele precisa ser armazenado em uma capela bem ventilada ou em um armário especial para a remoção de vapores tóxicos do metal líquido. Antes de trabalhar com mercúrio, assegure-se de ler as fichas MSDS (*Materials Safety Data Sheet*, Ficha de Informação sobre Segurança dos Materiais) e de seguir todos os procedimentos de segurança adequados.

21G-3 Titulações de Neutralização

As curvas de titulação de neutralização experimentais se aproximam bastante das curvas teóricas descritas nos Capítulos 14 e 15. Normalmente, as curvas experimentais são, de alguma forma, deslocadas em relação às curvas teóricas ao longo do eixo do pH porque concentrações, ao invés das atividades, são utilizadas em sua obtenção. Esse deslocamento tem pouco efeito na determinação dos pontos finais e assim as titulações potenciométricas de neutralização são muito úteis na análise de misturas de ácidos ou de ácidos polipróticos. O mesmo é verdadeiro para as bases.

Determinação de Constantes de Dissociação

Um valor numérico aproximado para a constante de dissociação de ácidos ou bases fracos pode ser estimado a partir de curvas de titulação potenciométricas. Essa grandeza pode ser calculada a partir do pH em

qualquer ponto ao longo da curva, porém um ponto muito conveniente é o ponto de meia-titulação. Nesse ponto, na curva

$$[HA] \approx [A^-]$$

Portanto,

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cancel{[A^-]}}{\cancel{[HA]}} = [H_3O^+]$$

$$pK_a = pH$$

É importante observar que o uso da concentração em vez da atividade pode fazer que o valor de K_a seja diferente do valor encontrado nos livros por um fator de 2 ou mais. Uma forma mais correta para expressar a constante de dissociação para HA é

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+}a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+}\gamma_{A^-}\cancel{[A^-]}}{\gamma_{HA}\cancel{[HA]}} = \frac{a_{H_3O^+}\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad (21\text{-}27)$$

Dado que o eletrodo de vidro fornece uma boa aproximação para $a_{H_3O^+}$, o valor medido de K_a difere do valor termodinâmico pela razão dos dois coeficientes de atividade. O coeficiente de atividade no denominador da Equação 21-27 não se altera significativamente à medida que a força iônica aumenta porque HA é uma espécie neutra. O coeficiente de atividade para A^-, por outro lado, diminui conforme a concentração do eletrólito aumenta. Isso significa que a atividade dos íons hidrogênio observada deve ser numericamente maior que a constante de dissociação termodinâmica.

EXEMPLO 21-2

Para determinar K_1 e K_2 para o H_3PO_4 a partir de dados de titulação, medidas cuidadosas do pH precisam ser feitas após a adição de 0,5 e 1,5 mol de base para cada mol de ácido. Considera-se que as atividades dos íons hidrogênio calculadas a partir desses dados sejam idênticas às constantes de dissociação desejadas. Calcule o erro relativo introduzido pela consideração de que a força iônica seja igual a 0,1 no momento da medida. (Do Apêndice 3, K_1 e K_2 para o H_3PO_4 são $7{,}11 \times 10^{-3}$ e $6{,}34 \times 10^{-8}$, respectivamente.)

Se rearranjamos a Equação 21-27, descobrimos que

$$K_a(\text{exp}) = a_{H_3O^+} = K\left(\frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}\right)$$

O coeficiente de atividade para o H_3PO_4 é aproximadamente igual a 1, uma vez que o ácido não dissociado não tem carga. Na Tabela 10-1 temos que o coeficiente de atividade para o $H_2PO_4^-$ é 0,78 e que para o HPO_4^{2-} é 0,36. Quando substituímos esses valores nas equações para K_1 e K_2, encontramos que

$$K_1(\text{exp}) = 7{,}11 \times 10^{-3}\left(\frac{1{,}00}{0{,}78}\right) = 9{,}1 \times 10^{-3}$$

$$\text{erro} = \frac{9{,}1 \times 10^{-3} - 7{,}11 \times 10^{-3}}{7{,}11 \times 10^{-3}} \times 100\% = 28\%$$

(continua)

$$K_2(\text{exp}) = 6{,}34 \times 10^{-8}\left(\frac{0{,}78}{0{,}36}\right) = 1{,}37 \times 10^{-7}$$

$$\text{erro} = \frac{1{,}37 \times 10^{-7} - 6{,}34 \times 10^{-8}}{6{,}34 \times 10^{-8}} \times 100\% = 116\%$$

É possível identificar um ácido puro desconhecido realizando-se uma única titulação para se determinar sua massa equivalente (massa molar se o ácido for monoprótico) e sua constante de dissociação.

21G-4 Titulações de Oxidação-Redução

Um eletrodo indicador inerte construído de platina é normalmente utilizado para detectar pontos finais em titulações de oxidação-redução. Ocasionalmente, outros metais inertes tais como prata, paládio, ouro e mercúrio podem ser utilizados. Geralmente são obtidas curvas de titulação similares àquelas construídas na Seção 19D, embora elas possam se deslocar ao longo do eixo dos potenciais (eixo vertical) como conseqüência de forças iônicas mais elevadas. Os pontos finais são determinados pelos métodos descritos anteriormente neste capítulo.

21H DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

Os valores numéricos para as constantes do produto de solubilidade, de dissociação e de formação são avaliadas de maneira conveniente por meio de medidas de potenciais de células. Uma virtude importante dessa técnica é que a medida pode ser realizada sem afetar apreciavelmente qualquer equilíbrio que possa estar presente na solução. Por exemplo, o potencial de um eletrodo de prata em uma solução contendo íons prata, íons cianeto e o complexo formado entre ambos, depende das atividades das três espécies. É possível medir esse potencial com uma corrente desprezível. Dado que as atividades dos participantes não se alteram durante a medida, a posição do equilíbrio

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

não deverá ser perturbada.

EXEMPLO 21-3

Calcule a constante de formação K_f para o $Ag(CN)_2^-$:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

se a célula

$$\text{ECS} \,\|\, Ag(CN)_2^-(7{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}),\ CN^-(0{,}0250\ \text{mol L}^{-1}) \,|\, Ag$$

desenvolve um potencial de $-0{,}625$ V.

Procedendo como nos exemplos anteriores, temos

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = +0{,}799\ V$$
$$-0{,}625 = E_{direita} - E_{esquerda} = E_{Ag^+} - 0{,}244$$
$$E_{Ag^+} = -0{,}625 + 0{,}244 = -0{,}381\ V$$

Então aplicamos a equação de Nernst para o eletrodo de prata para encontrar que

$$-0{,}381 = 0{,}799 - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$
$$\log[Ag^+] = \frac{-0{,}381 - 0{,}799}{0{,}0592} = -19{,}93$$
$$[Ag^+] = 1{,}2 \times 10^{-20}$$
$$K_f = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = \frac{7{,}50 \times 10^{-3}}{(1{,}2 \times 10^{-20})(2{,}5 \times 10^{-2})^2}$$
$$= 1{,}0 \times 10^{21} \approx 1 \times 10^{21}$$

Em teoria, qualquer sistema de eletrodo no qual participam os íons hidrogênio pode ser utilizado para avaliar as constantes de dissociação de ácidos e bases.

EXEMPLO 21-4

Calcule a constante de dissociação K_{HP} para o ácido fraco HP se a célula

$$ECS \| HP(0{,}010\ mol\ L^{-1}), NaP(0{,}040\ mol\ L^{-1}) | Pt, H_2\ (1{,}00\ atm)$$

desenvolve um potencial de $-0{,}591$ V.

O diagrama dessa célula indica que o eletrodo de calomelano saturado é o da esquerda. Portanto,

$$E_{célula} = E_{direita} - E_{esquerda} = E_{direita} - 0{,}244 = -0{,}591\ V$$
$$E_{direita} = -0{,}591 + 0{,}244 = -0{,}347\ V$$

Então aplicamos a equação de Nernst para o eletrodo de hidrogênio para descobrir que

$$-0{,}347 = 0{,}000 - \frac{0{,}0592}{2} \log - \frac{1{,}00}{[H_3O^+]^2}$$
$$= 0{,}000 - \frac{2 \times 0{,}0592}{2} \log[H_3O^+]$$
$$\log[H_3O^+] = \frac{-0{,}347 - 0{,}000}{0{,}0592} = -5{,}86$$
$$[H_3O^+] = 1{,}38 \times 10^{-6}$$

Substituindo esse valor da concentração dos íons hidrônio bem como as concentrações do ácido fraco e de sua base conjugada na expressão da constante de dissociação, obtemos

$$K_{HP} = \frac{[H_3O^+][P^-]}{HP} = \frac{(1{,}38 \times 10^{-6})(0{,}040)}{0{,}010} = 5{,}5 \times 10^{-6}$$

EXERCÍCIOS NA WEB

Utilize um programa de busca como o Google para encontrar *sites* sobre tituladores automáticos. Essa pesquisa deve resultar em companhias tais como Spectralab, Analyticon, Fox Scientific, Brinkmann, Metrohm, Mettler-Toledo e Thermo Electron. Acesse um ou dois *sites* e explore os tipos de tituladores que estão disponíveis no comércio. Nos *websites* de dois fabricantes diferentes, encontre notas de aplicações ou boletins relacionados à determinação de dois analitos por titulação potenciométrica. Para cada um deles, liste o analito, o instrumento e os reagentes que são necessários para a determinação e as exatidões e precisões esperadas para os resultados. Descreva detalhadamente os aspectos relacionados com a química de cada determinação assim como o procedimento experimental.

QUESTÕES E PROBLEMAS

21-1. Descreva ou defina brevemente
*(a) eletrodo indicador.
(b) eletrodo de referência.
*(c) eletrodo do primeiro tipo.
(d) eletrodo do segundo tipo.

21-2. Descreva ou defina brevemente
*(a) potencial de junção líquida.
(b) potencial de interface.
(c) potencial de assimetria.

***21-3.** Descreva como um eletrodo de mercúrio poderia funcionar como
(a) um eletrodo do primeiro tipo para Hg(II).
(b) um eletrodo do segundo tipo para EDTA.

21-4. Qual o significado do termo comportamento nernstiano para um eletrodo indicador?

***21-5.** Descreva as fontes de dependência do pH de um eletrodo de membrana de vidro.

21-6. Por que é necessário que a membrana de vidro de um eletrodo sensível ao pH seja bastante higroscópica?

***21-7.** Liste várias fontes de incertezas em medidas de pH feitas com um sistema de eletrodos vidro/calomelano.

21-8. Que fatores experimentais limitam o número de algarismos significativos na resposta de um eletrodo de membrana?

***21-9.** Descreva o erro alcalino na medida do pH. Sob quais circunstâncias esse erro é significativo? Como as medidas de pH são afetadas pelo erro alcalino?

21-10. Como as sondas sensíveis a gases diferem de outros eletrodos de membrana?

21-11. Quais as fontes do
*(a) potencial de assimetria em um eletrodo de membrana?
(b) potencial de interface em um eletrodo de membrana?
*(c) potencial de junção em um sistema de eletrodos vidro/calomelano?
(d) potencial de um eletrodo de membrana cristalina empregado para determinar a concentração de F^-?

***21-12.** Como a informação fornecida por uma medida potenciométrica direta do pH difere daquela obtida por uma titulação potenciométrica ácido-base?

21-13. Apresente as vantagens de uma titulação potenciométrica sobre uma medida potenciométrica direta.

21-14. Qual a "definição operacional do pH"? Por que ela é utilizada?

***21-15.** (a) Calcule E^0 para o processo

$$AgIO_3(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + IO_3^-$$

(b) Utilize a notação simplificada para descrever uma célula, que consiste em um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo indicador de prata, que poderia ser empregada para medir pIO_3.
(c) Desenvolva uma equação que relacione o potencial da célula descrita em (b) para pIO_3.

(d) Calcule pIO_3 se a célula do item (b) apresentasse um potencial de 0,294 V.

21-16. (a) Calcule E^0 para o processo

$$PbI_2(s) + e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2I^-$$

(b) Use a notação simplificada para descrever uma célula, que consiste em um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo indicador de chumbo, que poderia ser empregada para medir pI.

(c) Gere uma equação que relacione o potencial dessa célula a pI.

(d) Calcule pI se essa célula apresentasse um potencial de −0,348 V.

21-17. Utilize a notação simplificada para descrever uma célula composta por um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo indicador de prata para a medida de

(a) pSCN.

*(b) pI.

(c) pSO_3.

*(d) pPO_4.

21-18. Gere uma equação que relacione pÂnion a $E_{célula}$ para cada uma das células do Problema 21-17. (Para Ag_2SO_3, $K_{ps} = 1,5 \times 10^{-14}$; para Ag_3PO_4, $K_{ps} = 1,3 \times 10^{-20}$.)

21-19. Calcule

*(a) pSCN se a célula do Problema 21-17(a) tivesse um potencial de 0,194 V.

(b) pI se a célula do Problema 21-17(b) tivesse um potencial de −211 mV.

*(c) pSO_3 se a célula do Problema 21-17(c) tivesse um potencial de 267 mV.

(d) pPO_4 se a célula do Problema 21-17(d) tivesse um potencial de 0,244 V.

***21-20.** A célula

$$ECS \| Ag_2CrO_4(\text{saturado}), CrO_4^{2-}(x \text{ mol } L^{-1}) | Ag$$

é empregada na determinação de $pCrO_4$. Calcule $pCrO_4$ quando o potencial da célula for 0,336 V.

***21-21.** A célula

$$ECS \| H^+ \ (a = x) | \text{eletrodo de vidro}$$

tem um potencial de 0,2094 V quando a solução no compartimento do lado direito é um tampão de pH 4,006. Os seguintes potenciais são obtidos quando o tampão é substituído por soluções desconhecidas: (a) −0,2910 V e (b) +0,2011 V. Calcule o pH e a atividade dos íons hidrogênio para cada uma das soluções desconhecidas. (c) Considerando-se uma incerteza de 0,002 V no potencial de junção, qual a faixa de atividade dos íons hidrogênio na qual se espera que esteja inserido o valor verdadeiro?

***21-22.** Uma amostra de 0,5788 g de um ácido orgânico purificado foi dissolvida em água e titulada potenciometricamente. Um gráfico dos dados revelou um único ponto final alcançado após a introdução de 23,29 mL de NaOH 0,0994 mol L^{-1}. Calcule a massa molar do ácido.

21-23. Calcule o potencial de um eletrodo indicador de prata *versus* um eletrodo de calomelano saturado, após a adição de 5,00; 15,00; 25,00; 30,00; 35,00; 39,00; 39,50; 39,60; 39,70; 39,80; 39,90; 39,95; 39,99; 40,00; 40,01; 40,05; 40,10; 40,20; 40,30; 40,40; 40,50; 41,00; 45,00; 50,00; 55,00; e 70,00 mL de $AgNO_3$ 0,1000 mol L^{-1} a 50,00 mL de KSeCN 0,0800 mol L^{-1}. Construa uma curva de titulação e um gráfico com a primeira e segunda derivadas desses dados. (K_{ps} para o AgSeCN = $4,20 \times 10^{-16}$.)

21-24. Uma alíquota de 40,00 mL de HNO_2 0,05000 mol L^{-1} é diluída a 75,00 mL e titulada com Ce^{4+} 0,0800 mol L^{-1}. O pH da solução é mantido em 1,00 durante a titulação; o potencial formal do sistema cério é 1,44 V.

*(a) Calcule o potencial do eletrodo indicador, em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado após a adição de 5,00; 10,00; 15,00; 25,00; 40,00; 49,00; 49,50; 49,60; 49,70; 49,80; 49,90; 49,95; 49,99; 50,00; 50,01; 50,05; 50,10; 50,20; 50,30; 50,40; 50,50; 51,00; 60,00; 75,00 e 90,00 mL de cério(IV).

(b) Construa uma curva de titulação para esses dados.

(c) Gere curvas da primeira e segunda derivadas para os dados. O volume no qual a segunda derivada passa pelo zero corresponde ao ponto de equivalência teórico? Por que sim ou por que não?

21-25. A titulação de Fe(II) com permanganato gera uma curva de titulação particularmente assimétrica por causa dos diferentes números de elétrons envolvidos nas semireações. Considere a titulação de 25,00 mL de Fe(II) 0,1 mol L^{-1} com MnO_4^- 0,1 mol L^{-1}. A concentração de H^+ é mantida em 1,0 mol L^{-1} durante a titulação. Utilize

uma planilha eletrônica de cálculo para gerar uma curva de titulação teórica e gráficos da primeira e segunda derivadas. Os pontos de inflexão obtidos pelo ponto máximo da primeira derivada ou pelo ponto que passa pelo zero na segunda derivada correspondem ao ponto de equivalência? Explique por que sim ou por que não.

***21-26.** A concentração de Na^+ de uma solução foi determinada por medidas realizadas com um eletrodo seletivo ao íon sódio. O sistema de eletrodos desenvolveu um potencial de $-0{,}2331$ V quando imerso em 10,00 mL da solução de concentração desconhecida. Após a adição de 1,00 mL de NaCl $2{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, o potencial variou para $-0{,}1846$ V. Calcule a concentração de Na^+ na solução original.

21-27. A concentração de F^- de uma solução foi determinada por medidas realizadas com um eletrodo de membrana líquida. O sistema de eletrodos desenvolveu um potencial de 0,4965 V quando imerso em 25,00 mL da solução da amostra e 0,4117 V após a adição de 2,00 mL de NaF $5{,}45 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}. Calcule pF para a amostra.

21-28. Um eletrodo seletivo a íon para lítio forneceu os potenciais listados na tabela para as seguintes soluções padrão de LiCl e para duas amostras de concentrações desconhecidas.

Solução (a_{Li})	Potencial *vs.* SCE, mV
0,100 mol L^{-1}	+1,0
0,050 mol L^{-1}	−30,0
0,010 mol L^{-1}	−60,0
0,001 mol L^{-1}	−138,0
Amostra 1	−48,5
Amostra 2	−75,3

(a) Desenhe uma curva de calibração com o potencial do eletrodo *versus* log a_{Li^+} e determine se o eletrodo obedece à equação de Nernst.
(b) Utilize um procedimento de linearização baseado em mínimos quadrados para determinar as concentrações das duas amostras.

21-29. Um eletrodo para fluoreto foi empregado para determinar a quantidade de fluoreto em amostras de água potável. Os resultados exibidos na tabela foram obtidos para quatro padrões e duas amostras. A força iônica e o pH foram mantidos constantes.

Solução contendo F^-	Potencial *vs.* ESC, mV
$5{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}	0,02
$1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}	41,4
$5{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}	61,5
$1{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}	100,2
Amostra 1	38,9
Amostra 2	55,3

(a) Construa um gráfico da curva de calibração do potencial *versus* log[F^-]. Estabeleça se o sistema de eletrodos apresenta uma resposta nernstiana.
(b) Determine as concentrações desconhecidas de F^- nas duas amostras por meio de um procedimento de linearização por mínimos quadrados.

21-30. **Problema Desafiador**. Em trabalho recente, Ceresa, Pretsch e Bakker[14] investigaram três eletrodos seletivos a íons (ESIs) para a determinação da concentração de cálcio. Os três eletrodos empregaram a mesma membrana, porém diferiram na composição da solução interna. O eletrodo 1 era um ESI com uma solução de $CaCl_2$ $1{,}00\ x\ 10^{-3}$ mol L^{-1} e 0,10 mol L^{-1} de NaCl. O eletrodo 2 (baixa atividade de Ca^{2+}) tinha uma solução interna contendo a mesma concentração analítica de $CaCl_2$, mas com EDTA $5{,}0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} com pH ajustado para 9,0 com NaOH $6{,}0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}. O eletrodo 3 (alta atividade de Ca^{2+}) tinha uma solução interna de $Ca(NO_3)_2$ 1,00 mol L^{-1}.
(a) Determine a concentração de Ca^{2+} na solução interna do eletrodo 2.
(b) Estabeleça a força iônica da solução do eletrodo 2.
(c) Utilize a equação de Debye-Hückel e determine a atividade do Ca^{2+} no eletrodo 2. Empregue 0,6 nm para o valor de α_X para o Ca^{2+}.
(d) O eletrodo 1 foi utilizado em uma célula com um eletrodo de calomelano saturado para medir soluções padrão de cálcio com atividades variando de 0,001 mol L^{-1} a $1{,}00 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}. Os seguintes dados foram obtidos.

Atividade de Ca^{2+}, mol L^{-1}	Potencial da Célula, mV
$1{,}0 \times 10^{-3}$	93
$1{,}0 \times 10^{-4}$	73
$1{,}0 \times 10^{-5}$	37
$1{,}0 \times 10^{-6}$	2
$1{,}0 \times 10^{-7}$	−23
$1{,}0 \times 10^{-8}$	−51
$1{,}0 \times 10^{-9}$	−55

[14]A. Ceresa, E. Pretsch e E. Bakker, *Anal. Chem.*, v. 72, p. 2054, 2000.

Construa um gráfico do potencial da célula *versus* pCa e determine o valor de pCa onde o gráfico desvia significativamente da linearidade. Para a porção linear, estipule a inclinação e o intercepto do gráfico. O gráfico obedece à Equação 21-24, como esperado?

(e) Para o eletrodo 2, os seguintes resultados foram obtidos.

Atividade de Ca^{2+} mol L^{-1}	**Potencial da Célula, V**
$1{,}0 \times 10^{-3}$	228
$1{,}0 \times 10^{-4}$	190
$1{,}0 \times 10^{-5}$	165
$1{,}0 \times 10^{-6}$	139
$5{,}6 \times 10^{-7}$	105
$3{,}2 \times 10^{-7}$	63
$1{,}8 \times 10^{-7}$	36
$1{,}0 \times 10^{-7}$	23
$1{,}0 \times 10^{-8}$	18
$1{,}0 \times 10^{-9}$	17

Novamente, construa um gráfico do potencial *versus* pCa e estabeleça a faixa de linearidade para o eletrodo 2. Determine a inclinação e o intercepto para a porção linear. Esse eletrodo obedece à Equação 21-24 para atividades mais elevadas de Ca^{2+}?

(f) Diz-se que o eletrodo 2 é supernernstiano para as concentrações entre 10^{-7} mol L^{-1} e 10^{-6} mol L^{-1}. Por que esse termo é empregado? Se você tem acesso a uma biblioteca que assine o periódico *Analytical Chemistry* ou se tem acesso ao website do periódico, leia o artigo. Diz-se que esse eletrodo incorpora Ca^{2+}. O que isso significa e como pode explicar sua resposta?

(g) O eletrodo 3 forneceu os seguintes resultados.

Atividade de Ca^{2+} mol L^{-1}	**Potencial da Célula, mV**
$1{,}0 \times 10^{-3}$	175
$1{,}0 \times 10^{-4}$	150
$1{,}0 \times 10^{-5}$	123
$1{,}0 \times 10^{-6}$	88
$1{,}0 \times 10^{-7}$	75
$1{,}0 \times 10^{-8}$	72
$1{,}0 \times 10^{-9}$	71

Construa o gráfico do potencial *versus* pCa e estipule a faixa de linearidade. Novamente, determine a inclinação e o intercepto. Esse eletrodo obedece à Equação 21-24?

(h) Diz-se que o eletrodo 3 libera Ca^{2+}. A partir do artigo, explique esse termo e descreva como isso pode justificar a resposta.

(i) O artigo fornece alguma explicação alternativa para os resultados experimentais obtidos? Em caso afirmativo, descreva essas alternativas.

CAPÍTULO 22

Eletrólise Completa:[1] Eletrogravimetria e Coulometria

A eletrólise é amplamente utilizada comercialmente para produzir coberturas metálicas atraentes para objetos como: pára-choques de caminhões, que são recobertos com cromo; e talheres, que normalmente são recobertos com prata e jóias, que podem ser recobertas com vários metais preciosos. Outro exemplo de um material recoberto eletroliticamente é o Oscar, que é oferecido aos premiados pela Academia de Cinema de Hollywood. Cada Oscar mede cerca de 35 cm, não incluída a base, e pesa 3,8 kg. A estatueta é feita à mão em brintânio, uma liga feita de estanho, cobre e antimônio, em um molde de aço. Então o molde é eletroliticamente recoberto com cobre. O recobrimento eletrolítico com níquel é aplicado para selar os poros do metal. Depois a estatueta recebe um banho de prata, que adere muito bem ao ouro. Finalmente, após o polimento, a estatueta é recoberta eletroliticamente com ouro 24 quilates e depois recebe um acabamento com uma laca. A quantidade de ouro depositada no Oscar poderia ser determinada pesando-se a estatueta antes e após a etapa final de eletrólise. Essa técnica, chamada eletrogravimetria, é um dos tópicos deste capítulo. Alternativamente, a corrente gerada durante o processo de recobrimento eletrolítico poderia ser integrada para se determinar a quantidade total de carga requerida para recobrir eletroliticamente o Oscar. Então, o número de mols de elétrons necessário poderia ser empregado para calcular a massa de ouro depositada. Esse método, conhecido como coulometria, também é um dos assuntos deste capítulo.

Neste capítulo descrevemos dois métodos eletroanalíticos quantitativos: eletrogravimetria e coulometria.[2] Em contraste aos métodos potenciométricos descritos nos Capítulos 18 a 21, os métodos aqui apresentados são eletrolíticos, com uma corrente líquida e uma reação líquida de célula. A eletrogravimetria e a coulometria são métodos correlatos nos quais a eletrólise é realizada por um tempo suficiente para assegurar a oxidação ou redução completa do analito a um produto de composição conhecida. Na eletrogravimetria, o objetivo consiste em se determinar a quantidade de analito presente por meio da sua conversão eletrolítica a um produto que é pesado na forma de um depósito sobre um dos eletrodos. Em procedimentos coulométricos, estabelecemos a quantidade de analito pela medida da quantidade de carga elétrica necessária para convertê-lo completamente a um dado produto.

► Freqüentemente, a eletrogravimetria e a coulometria podem exibir exatidões na faixa de poucas partes por mil.

[1]NRT: A expressão "eletrólise completa" é aqui utilizada no lugar da expressão inglesa *bulk electrolysis* para designar os métodos eletroquímicos nos quais a eletrólise é empregada para converter quantitativamente todo o analito presente na amostra em uma espécie que pode ser pesada (eletrogravimetria) ou aqueles (coulometria), nos quais um reagente é gerado de acordo com a relação estequiométrica entre o número de elétrons empregados no processo eletrolítico e o número de mols do analito. De modo alternativo, um reagente pode ser gerado para se combinar com toda a quantidade de analito presente na amostra.
A palavra "completa" refere-se, normalmente, a uma redução a 10^{-4} da concentração inicial da espécie.

[2]Para informações adicionais a respeito dos métodos contidos neste capítulo, veja A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed., Capítulo 11, Nova York: Wiley, 2001; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14, p. 14, 93-14, 133, Nova York: McGraw-Hill, 1995.

A eletrogravimetria e a coulometria são moderadamente sensíveis e estão entre as técnicas mais exatas e precisas disponíveis aos químicos. Assim como as técnicas gravimétricas discutidas no Capítulo 12, a eletrogravimetria não requer calibrações preliminares contra padrões químicos porque a relação funcional entre a grandeza medida e a concentração do analito pode ser estipulada a partir da teoria e dados de massa atômica.

Uma vez que esse tópico ainda não foi discutido, ou seja, o que ocorre quando a corrente está presente em uma célula eletroquímica, iniciaremos com uma discussão a esse respeito. Os métodos eletrolíticos quantitativos são apresentados com algum detalhe. Os métodos voltamétricos descritos no Capítulo 23 também requerem uma corrente líquida na célula, mas empregam eletrodos com áreas muito inferiores de forma que não ocorram variações da concentração total em solução.

◀ André Marie Ampère (1775-1836), um matemático e físico francês, foi o primeiro a aplicar a matemática no estudo da corrente elétrica. Consiste com a definição de cargas positivas e negativas de Benjamin Franklin, Ampère definiu uma corrente positiva como sendo o sentido do fluxo de cargas positivas. Embora saibamos hoje em dia que elétrons negativos carregam corrente em metais, a definição de Ampère sobreviveu até os dias atuais. A unidade de corrente, o ampère, foi assim nomeada em sua homenagem.

22A O EFEITO DA CORRENTE NO POTENCIAL DA CÉLULA

Quando existe uma corrente líquida em uma célula eletroquímica, o potencial medido entre os dois eletrodos não corresponde mais simplesmente à diferença entre os dois potenciais de eletrodo, da maneira como calculado pela equação de Nernst. Dois fenômenos adicionais, a **queda *IR*** e a **polarização**, devem ser considerados quando uma corrente se faz presente. Por causa desses fenômenos, potenciais superiores aos potenciais termodinâmicos são necessários para operar uma célula eletrolítica. Quando presentes em uma célula galvânica, a queda *IR* e a polarização resultam no desenvolvimento de potenciais menores que aqueles previstos.

Vamos examinar esses dois fenômenos detalhadamente. Como exemplo, considere a seguinte célula eletrolítica para a determinação de cádmio(II) em soluções de ácido clorídrico por eletrogravimetria ou coulometria:

$$\mathrm{Ag|AgCl}(s),\mathrm{Cl^-}(0{,}200\ \mathrm{mol\ L^{-1}}),\mathrm{Cd^{2+}}(0{,}00500\ \mathrm{mol\ L^{-1}})|\mathrm{Cd}$$

Células similares podem ser utilizadas para determinar Cu(II) e Zn(II) em soluções ácidas. Nessa célula, o eletrodo do lado direito é um eletrodo de metal que foi recoberto com uma camada de cádmio. Como este é o eletrodo no qual ocorre a redução de íons Cd^{2+}, esse **eletrodo de trabalho** funciona como cátodo. À esquerda encontra-se o eletrodo de prata/cloreto de prata cujo potencial de eletrodo se mantém mais ou menos constante durante a análise. O eletrodo da esquerda é, portanto, o **eletrodo de referência**. Observe que este é um exemplo de uma célula sem junção líquida. Como mostrado no Exemplo 22-1, essa célula, da maneira como escrita, tem um potencial termodinâmico de $-0{,}734$ V. Aqui o sinal negativo da célula indica que a reação espontânea *não* é a redução do Cd^{2+}, à direita, nem a oxidação de Ag, à esquerda. Para reduzir Cd^{2+} a Cd, precisamos construir uma célula eletrolítica e *aplicar* um potencial um pouco mais negativo que $-0{,}734$ V. Essa célula pode ser vista na Figura 22-1a. Com essa célula, forçamos o eletrodo de Cd a se tornar o cátodo para que a reação líquida mostrada na Equação 22-1 ocorra na direção da esquerda para a direita.

Corrente é a grandeza do fluxo de carga em um circuito ou solução. Um ampère de corrente refere-se a um fluxo de carga de um coulomb por segundo ($1\ A = 1\ Cs^{-1}$). **Voltagem**, a diferença de potencial elétrico, é a energia potencial que resulta da separação das cargas. Um volt de potencial elétrico resulta quando um joule de energia potencial é requerido para separar um coulomb de cargas ($1\ V = 1\ J^{-1}$).

$$\mathrm{Cd^{2+}} + 2\mathrm{Ag}(s) + 2\mathrm{Cl^-} \rightleftharpoons \mathrm{Cd}(s) + 2\mathrm{AgCl}(s) \qquad (22\text{-}1)$$

Observe que essa célula é reversível; assim, na ausência da fonte de voltagem externa exposta na figura, a reação espontânea da célula é aquela da direita para a esquerda, no sentido da oxidação do Cd(*s*) para Cd^{2+}.

Se permitirmos que a reação espontânea ocorra promovendo um curto-circuito na célula galvânica, o eletrodo de Cd se torna o anodo.

22A-1 Potencial Ôhmico; Queda *IR*

Células eletroquímicas, como os condutores metálicos, resistem à passagem de carga. A lei de Ohm descreve o efeito dessa resistência na grandeza da corrente na célula. O produto da resistência R de uma célula em ohms (Ω) pela corrente I em ampères (A) é chamado potencial ôhmico ou queda IR da célula. Na Figura 22-1b, empregamos um resistor R para representar a resistência da célula na Figura 22-1a. Para gerar uma corrente de I ampères nessa célula, precisamos aplicar um potencial que seja IR mais negativo que o potencial termodinâmico da célula, $E_{célula} = E_{direita} - E_{esquerda}$. Isto é,

▶ Lei de Ohm: $E = IR$ ou $I = E/R$. A unidade de resistência é o ohm (Ω). Um ohm é igual a um volt por ampère. Portanto, o produto IR tem unidade de ampères × volts/ampère = volts.

$$E_{aplicado} = E_{célula} - IR \tag{22-2}$$

Normalmente tentamos minimizar a queda IR empregando uma célula com resistência muito pequena (força iônica elevada) ou pelo uso de uma **célula de três eletrodos** especial (veja a Seção 22C-2), na qual a corrente passa entre o eletrodo de trabalho e um **eletrodo auxiliar**, ou **contra-eletrodo**. Com esse arranjo, apenas uma corrente muito pequena passará entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, o que minimiza a queda IR.

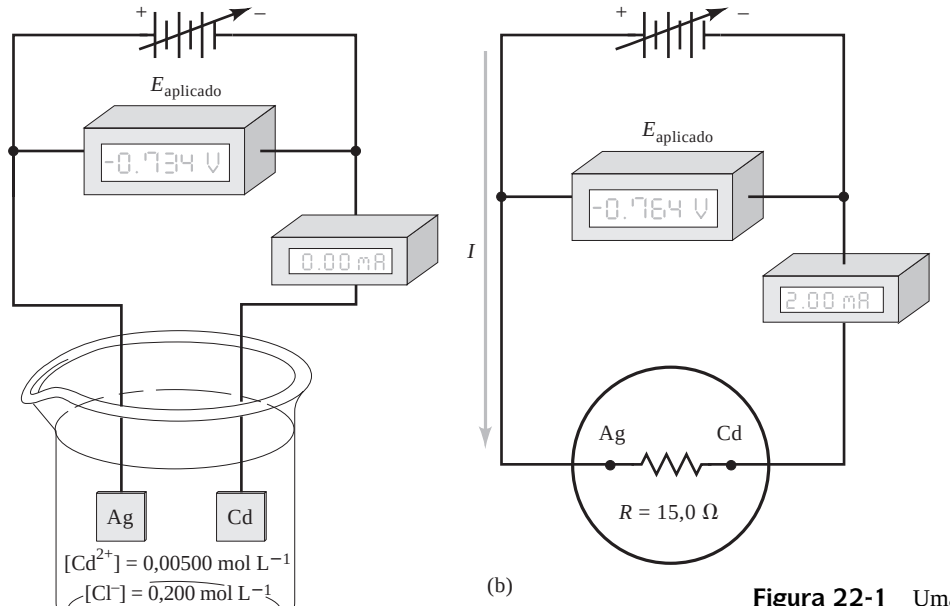


Figura 22-1 Uma célula eletrolítica para a determinação de Cd^{2+}. (a) Corrente = 0,00 mA. (b) Representação esquemática da célula (a) com uma resistência interna da célula representada por um resistor de 15,0 Ω e $E_{aplicado}$ aumentado para gerar uma corrente de 2,00 mA.

EXEMPLO 22-1

A célula mostrada a seguir foi utilizada na determinação de cádmio na presença de íons cloreto tanto por eletrogravimetria quanto por coulometria

$$Ag|AgCl(s),Cl^-(0{,}200\ mol\ L^{-1}),Cd^{2+}(0{,}00500\ mol\ L^{-1})|Cd$$

Calcule o potencial que (a) precisa ser aplicado para prevenir que a corrente se desenvolva na célula quando os dois eletrodos forem conectados e aquele que (b) precisa ser aplicado para provocar o desenvolvimento de uma corrente eletrolítica de 2,00 mA. Considere que a resistência interna da célula seja 15,0 Ω.

(a) No Apêndice 5, encontramos os seguintes potenciais padrão de redução:

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^0 = -0{,}403\ V$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0 = 0{,}222\ V$$

O potencial do eletrodo de cádmio é

$$E_{direita} = -0{,}403 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{0{,}00500} = -0{,}471\ V$$

e para o eletrodo de prata é

$$E_{esquerda} = 0{,}222 - 0{,}0592 \log (0{,}200) = 0{,}263\ V$$

Corrente contínua (cc) é a corrente que está sempre em uma direção; é unidirecional. A direção da **corrente alternada (ca)** se inverte periodicamente. Também podemos falar de fontes de voltagem que são unidirecionais (cc) ou de polaridade alternada (ca). Os termos ca e cc também são empregados para descrever fontes de energia, circuitos e componentes projetados para operação alternada ou unipolar, respectivamente. Freqüentemente, às fontes de voltagem cc são dados os símbolos com as polaridades + e − indicadas, como mostrado na Figura 22-1. Uma seta através da bateria indica que a fonte de voltagem é variável e pode ser controlada de forma a se obter diversos valores de vcc.

Visto que a corrente deve ser igual a 0,00 mA, da Equação 22-2 descobrimos que,

$$\begin{aligned} E_{aplicado} &= E_{célula} = E_{direita} - E_{esquerda} \\ &= -0{,}471 - 0{,}263 = -0{,}734\ V \end{aligned}$$

Uma vez mais, para prevenir a passagem de corrente nessa célula, precisamos aplicar uma voltagem de −0,734 V, como mostrado na Figura 22-1a. Note que para obter uma corrente de 0,00 mA, a voltagem aplicada precisa ser exatamente equivalente ao potencial da célula. Esta é a base para uma medida do potencial da célula galvânica feita de forma comparativa de nulo, com uma elevada precisão. Empregamos uma fonte de voltagem padrão variável para gerar a voltagem aplicada e ajustamos sua saída até que a corrente de 0,00 mA seja obtida. Nesse *ponto de nulo*, a voltagem padrão é lida no voltímetro para obter o valor do $E_{célula}$. Dado que não há corrente no ponto de nulo, esse tipo de medida de voltagem previne o erro de carga discutido na Seção 21E.

(b) Para calcular o potencial aplicado necessário para desenvolver uma corrente de 2,00 mA, ou $2{,}00 \times 10^{-3}$ A, substituímos na Equação 22-2 para dar

$$\begin{aligned} E_{aplicado} &= E_{célula} - IR \\ &= -0{,}734 - 2{,}00 \times 10^{-3}\ A \times 15\ \Omega \\ &= -0{,}734 - 0{,}030 = -0{,}764\ V \end{aligned}$$

Assim, para obter uma corrente de 2,00 mA como na Figura 22-1b, é necessário um potencial aplicado de −0,764 V.

22A-2 Efeitos de Polarização

Se resolvermos a Equação 22-2 em termos da corrente *I*, obtemos

$$I = \frac{E_{célula} - E_{aplicado}}{R} = -\frac{E_{aplicado}}{R} + \frac{E_{célula}}{R} \qquad (22\text{-}3)$$

Note que um gráfico da corrente em uma célula eletrolítica *versus* o potencial aplicado deve ser uma linha reta com uma inclinação igual ao recíproco negativo da resistência, $-1/R$, e um intercepto igual a $E_{célula}/R$.

Como pode ser visto na Figura 22-2, o gráfico é linear para correntes baixas. Nesse experimento, as medidas foram feitas em um tempo suficientemente curto para que nenhum dos potenciais de eletrodo variasse significativamente como conseqüência da reação eletrolítica. À medida que a voltagem aplicada aumenta, a corrente finalmente começa a se desviar da linearidade.

A **polarização** é o desvio do potencial do eletrodo de seu valor teórico com base na equação de Nernst sob a passagem de corrente. A **sobrevoltagem** é a diferença de potencial entre o potencial teórico da célula da Equação 22-2 e do potencial verdadeiro da célula a um determinado nível de corrente.

O termo polarização refere-se ao desvio do potencial de eletrodo do valor previsto pela equação de Nernst sob a passagem de corrente. As células que apresentam comportamentos não-lineares sob correntes elevadas exibem polarização e o grau de polarização é dado por uma **sobrevoltagem**, ou **sobrepotencial**, o qual é simbolizado por Π na figura. Observe que a polarização requer a aplicação de um potencial maior que o valor teórico para fornecer uma corrente de grandeza esperada. Assim, o sobrepotencial requerido para alcançar uma corrente de 7,00 mA na célula eletrolítica da Figura 22-2 é de cerca de -0,23 V. Então, para uma célula eletrolítica afetada pela sobrevoltagem, a Equação 22-2 torna-se

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{célula}} - IR - \Pi \qquad (22\text{-}4)$$

► Fatores que influenciam a polarização incluem (1) tamanho, forma e composição do eletrodo; (2) composição da solução eletrolítica; (3) temperatura e velocidade de agitação; (4) nível de corrente; e (5) estado físico da espécie envolvida na reação da célula.

A polarização é um fenômeno de eletrodo que pode afetar um ou os dois eletrodos em uma célula. O grau de polarização de um eletrodo varia amplamente. Em alguns casos, se aproxima de zero, mas em outros pode ser tão grande que a corrente na célula torna-se independente do potencial. Sob essa circunstância, a polarização é considerada completa. Fenômenos de polarização podem ser divididos em duas categorias: **polarização de concentração** e **polarização cinética.**

A **transferência de massa** é o movimento de material, por exemplo, de íons, de um lugar para outro.

Polarização de Concentração

A polarização de concentração ocorre por causa da velocidade finita de transferência de massa da solução para a superfície do eletrodo. A transferência de elétrons entre uma espécie reativa em uma solução e um eletrodo pode ter lugar apenas na região de interface localizada imediatamente adjacente à superfície do eletrodo; essa região é apenas uma fração de um nanômetro em espessura e contém um número limitado de íons ou moléculas reativas. Para que exista uma corrente estável em uma célula, a região de interface precisa ser continuamente reabastecida com o reagente a partir do seio da solução.

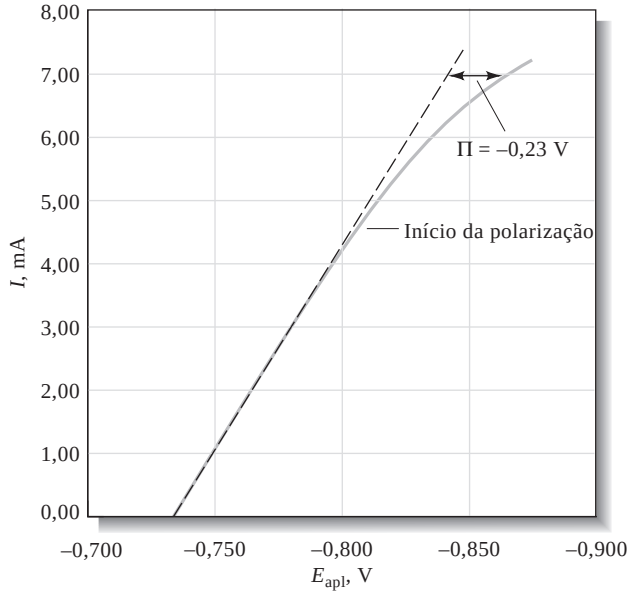


Figura 22-2 Curva experimental corrente/voltagem para a operação da célula mostrada na Figura 22-1. A linha pontilhada representa a curva teórica considerando a inexistência de polarização. A sobrevoltagem Π é a diferença de potencial entre as curvas teórica e a experimental.

Isto é, à medida que íons ou moléculas do reagente são consumidos na reação eletroquímica, mais material precisa ser transportado para a camada da superfície a uma velocidade que seja suficiente para manter a corrente. Por exemplo, para se ter uma corrente de 2,0 mA na célula descrita na Figura 22-1b, é necessário transportar íons cádmio para a superfície do cátodo a uma velocidade de cerca de 1×10^{-8} mol/s ou 6×10^{15} íons cádmio por segundo. De maneira similar, íons prata precisam ser removidos da superfície do ânodo a uma velocidade de 2×10^{-8} mol/s.[3]

A polarização de concentração ocorre quando as espécies reagentes não chegam à superfície do eletrodo ou quando as espécies produzidas não deixam a superfície do eletrodo de maneira suficientemente rápida para manter a corrente desejada. Quando isso acontece, a corrente é limitada a valores menores que os previstos pela Equação 22-2.

◀ Reagentes são transportados para o eletrodo e os produtos são transportados para longe do eletrodo por (1) difusão, (2) migração e (3) convecção.

Reagentes são transportados para a superfície de um eletrodo por três mecanismos: (1) difusão, (2) migração e (3) convecção. Os produtos são removidos da superfície do eletrodo das mesmas maneiras.

Difusão Quando há uma diferença de concentração entre duas regiões de uma solução, os íons ou as moléculas movem-se a partir da região mais concentrada para a região mais diluída. Esse processo é chamado **difusão** e leva, em última instância, ao desaparecimento do gradiente de concentração. A velocidade de difusão é diretamente proporcional à diferença de concentração. Por exemplo, quando íons cádmio são depositados em um eletrodo de cádmio, como ilustrado na Figura 22-3a, a concentração de Cd^{2+} na superfície do eletrodo $[Cd^{2+}]_0$ torna-se menor que aquela do seio da solução. A diferença entre a concentração na superfície e a concentração na solução, $[Cd^{2+}]$, cria um *gradiente* de concentração que provoca a difusão dos íons cádmio do seio da solução para a camada da superfície próxima ao eletrodo (ver Figura 22-3b).

Difusão é o movimento de uma espécie sob a influência de um gradiente de concentração. É o processo que provoca o movimento de íons ou moléculas de uma parte mais concentrada da solução para uma região mais diluída.

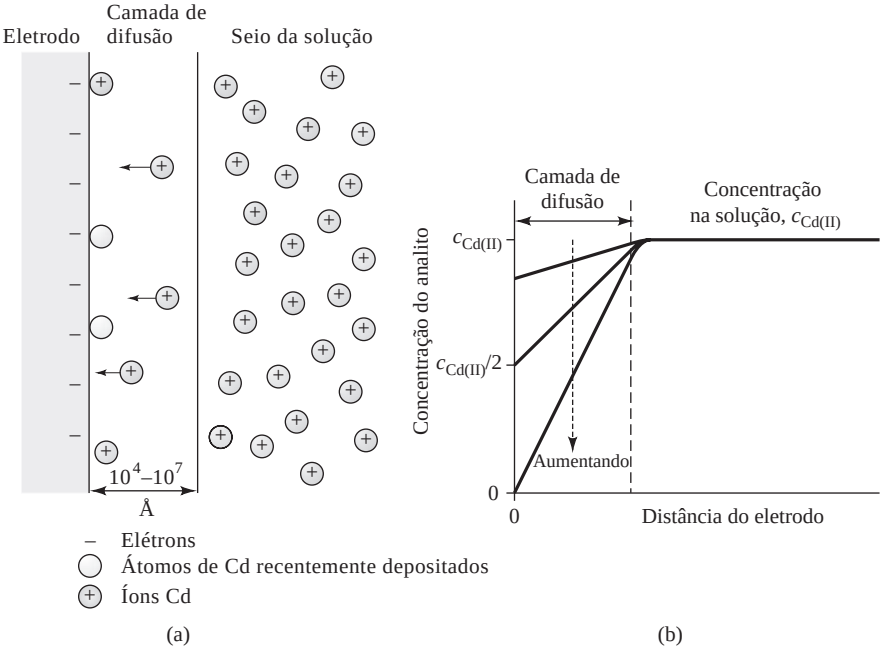


Figura 22-3 Diagrama representativo (a) e gráfico da concentração *versus* distância (b) mostrando variações na concentração na superfície de um eletrodo de cádmio. À medida que íons Cd^{2+} são reduzidos a átomos de Cd na superfície do eletrodo, a concentração de íons Cd^{2+} na superfície torna-se menor que aquela no seio da solução. Então os íons difundem da solução para a superfície como resultado do gradiente de concentração. Quanto maior a corrente, maior o gradiente de concentração, até que a concentração na superfície caia a zero, seu menor valor possível. Nesse ponto, a máxima corrente possível, chamada corrente limite, é obtida.

[3]Para mais detalhes, veja D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed. Belmont, CA, Brooks/Cole/Thomson, p. 622-623, 1998.

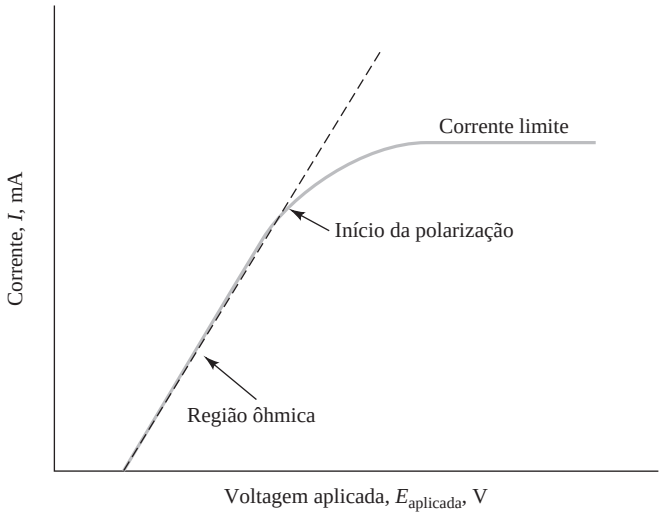


Figura 22-4 Curva corrente-potencial para uma eletrólise mostrando a região linear ou ôhmica, o início da polarização e o platô da corrente limite. Na região da corrente limite, diz-se que o eletrodo está completamente polarizado, uma vez que seu potencial pode variar amplamente sem afetar a corrente.

A velocidade de difusão é dada por

$$\text{velocidade de difusão para a superfície do cátodo} = k'([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_0) \qquad (22\text{-}5)$$

na qual $[Cd^{2+}]$ é a concentração do reagente no seio da solução, $[Cd^{2+}]_0$ é sua concentração de equilíbrio na superfície do eletrodo e *k'* é uma constante de proporcionalidade ou velocidade. O valor de $[Cd^{2+}]_0$ a qualquer instante é dado pelo potencial do eletrodo e pode ser calculado pela equação de Nernst. Neste exemplo, encontramos a concentração de íons cádmio na superfície do eletrodo a partir da relação

$$E_{\text{cátodo}} = E^0_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]_0}$$

em que $E_{\text{cátodo}}$ é o potencial aplicado ao cátodo. À medida que o potencial aplicado se torna mais e mais negativo, $[Cd^{2+}]_0$ passa a ser cada vez menor. O resultado é que a velocidade de difusão e a corrente tornam-se correspondentemente maiores até que a concentração na superfície caia a zero e a corrente máxima, ou **corrente limite**, é atingida, como ilustrado na Figura 22-4.

A **migração** envolve o movimento de íons por meio de uma solução como resultado da atração eletrostática entre estes e os eletrodos.

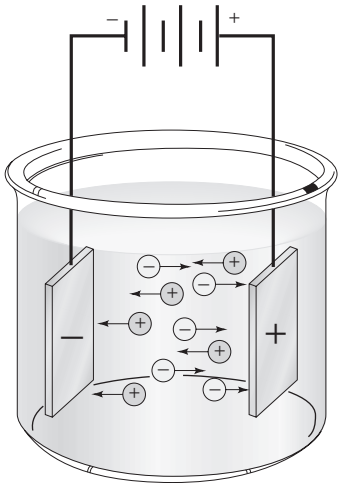


Figura 22-5
O movimento de íons ao longo de uma solução em razão da atração eletrostática entre os íons e os eletrodos é chamado migração.

Migração O processo eletrostático por meio do qual os íons se movem sob a influência de um campo elétrico é chamado **migração**. Esse processo, representado de maneira esquemática na Figura 22-5, é a principal causa da transferência de massa no seio da solução de uma célula. A velocidade na qual os íons migram para a superfície do eletrodo ou para longe dela geralmente sobe à medida que o potencial do eletrodo aumenta. Esse movimento de cargas constitui-se em uma corrente, que também se eleva com o potencial. A migração faz que os ânions sejam atraídos para o eletrodo positivo e os cátions para o eletrodo negativo. A migração de espécies do analito é indesejável na maioria dos processos eletroquímicos. Queremos reduzir os ânions, bem como os cátions, em um eletrodo de polaridade negativa e oxidar os cátions, assim como os ânions, em um eletrodo positivo. A migração de espécies do analito pode ser minimizada pelo uso de elevadas concentrações de um eletrólito inerte, denominado **eletrólito de suporte**,

presente na célula. Então a corrente na célula ocorre principalmente em razão das cargas transportadas pelos íons do eletrólito de suporte. O eletrólito de suporte também serve para reduzir a resistência da célula, que diminui a queda *IR*.

Convecção Reagentes podem ser transferidos para ou de um eletrodo por um processo mecânico. A **convecção forçada**, por exemplo, a agitação, tende a reduzir a espessura da camada de difusão na superfície de um eletrodo e, portanto, a diminuir a polarização de concentração. A **convecção natural** resultante de diferenças de temperatura ou densidade também contribui para o transporte de moléculas e íons da solução para o eletrodo e vice-versa.

Convecção é o transporte de íons ou moléculas por meio de uma solução como resultado da agitação, vibração ou de gradientes de temperatura.

A Importância da Polarização de Concentração Como observado anteriormente, a polarização de concentração ocorre quando os efeitos de difusão, migração e convecção são insuficientes para transportar um reagente para a superfície de um eletrodo, ou removê-lo dali, a uma velocidade que produza uma corrente de grandeza dada pela Equação 22-2. A polarização de concentração requer que sejam aplicados potenciais maiores que aqueles calculados a partir dessa equação, para manter uma determinada corrente em uma célula eletrolítica (ver Figura 22-2). De maneira similar, o fenômeno faz com que o potencial de uma célula galvânica seja menor que o valor previsto com base no potencial teórico e da queda *IR*.

◄ As variáveis experimentais que influenciam o grau da polarização de concentração são: (1) concentração do reagente, (2) concentração total do eletrólito, (3) agitação mecânica e (4) tamanho do eletrodo.

A polarização de concentração é importante em vários métodos eletroanalíticos. Em algumas aplicações, seus efeitos são indesejáveis e existem etapas destinadas à sua eliminação. Em outras, ela é essencial ao método analítico e as condições são ajustadas para garantir sua ocorrência.

Polarização Cinética

Na polarização cinética, a grandeza da corrente é limitada pela velocidade de uma ou das duas reações do eletrodo – isto é, a velocidade de transferência de elétrons entre os reagentes e o eletrodo. Para contrabalançar a polarização cinética, um potencial adicional, ou sobrevoltagem, é requerido para superar a energia de ativação da semi-reação.

◄ Em uma célula cineticamente polarizada, a corrente é controlada pela velocidade de transferência de elétrons em vez da velocidade de transporte de massa.

A polarização cinética é mais pronunciada para os processos de eletrodo que geram produtos gasosos, porque a cinética de processos de evolução de gases é complexa e freqüentemente lenta. A polarização cinética pode ser desprezível para as reações que envolvam a deposição de metais tais como Cu, Ag, Zn, Cd e Hg. Também pode ser significativa, entretanto, para as reações envolvendo metais de transição, como Fe, Cr, Ni e Co. Normalmente, os efeitos cinéticos diminuem com o aumento da temperatura e com a diminuição da densidade de corrente. Esses efeitos também dependem da composição do eletrodo e são mais pronunciados com metais mais moles, como chumbo, zinco e, particularmente, o mercúrio. A grandeza dos efeitos de sobrevoltagem não pode ser prevista a partir da teoria atual e sim apenas estimada a partir de informações empíricas contidas na literatura.[4] Assim como a queda *IR*, os efeitos da sobrevoltagem requerem a aplicação de voltagens superiores àquelas calculadas para operar uma célula eletrolítica a uma determinada corrente. A polarização cinética também faz que o potencial de uma célula galvânica seja menor que aquele calculado a partir da equação de Nernst e da queda *IR* (ver Equação 22-2).

A **densidade de corrente** é a corrente por unidade de área superficial de um eletrodo (A/cm^2).

Polarização cinética é mais comumente encontrada quando o reagente ou produto de uma célula eletroquímica for um gás.

[4]Dados a respeito de sobrevoltagem para várias espécies gasosas em diferentes superfícies de eletrodo foram compilados em J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14. p. 14, 96-14, 97. Nova York: Mc Graw-Hill, 1995.

As sobrevoltagens associadas à formação de hidrogênio e oxigênio são, geralmente, de 1 V ou mais e são bastante importantes, pois essas moléculas são produzidas, freqüentemente, por intermédio de reações eletroquímicas. A elevada sobrevoltagem do hidrogênio em relação aos metais, como cobre, zinco, chumbo e mercúrio, é especialmente interessante. Esses metais e vários outros podem, portanto, ser depositados sem interferência da evolução do hidrogênio. Em teoria, não é possível depositar zinco em uma solução aquosa neutra uma vez que o hidrogênio é formado em um potencial que é consideravelmente menor que aquele necessário para a deposição do zinco. De fato, o zinco pode ser depositado em um eletrodo de cobre sem formação significativa de hidrogênio, porque a velocidade na qual o gás é formado tanto no cobre quanto no zinco é desprezível, como evidenciado pela elevada sobrevoltagem associada a esses metais.

DESTAQUE 22-1

Sobrevoltagem e Baterias de Chumbo/Ácido

Se não fosse pela elevada sobrevoltagem do hidrogênio em eletrodos de chumbo e de óxido de chumbo, as baterias de chumbo/ácido encontradas nos automóveis e caminhões (Figura 22D-1) não operariam em virtude da formação de hidrogênio no cátodo tanto durante a etapa de carga quanto durante o uso. Certos metais traço presentes no sistema diminuem essa sobrevoltagem e levam à formação de hidrogênio, o que limita o tempo de vida da bateria. A diferença fundamental entre uma bateria com garantia de 48 meses e uma de 72 meses é a concentração desses metais traço no sistema. A reação global da célula, quando a célula está descarregando, é

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$

A bateria de chumbo/ácido comporta-se como uma célula galvânica durante a descarga e como uma célula eletrolítica quando está sendo carregada. Essas baterias que funcionam como células galvânicas foram utilizadas no passado como fontes de tensão em eletrólise. Nos dias atuais seu emprego foi superado pelas fontes de energia modernas ligadas à rede elétrica.

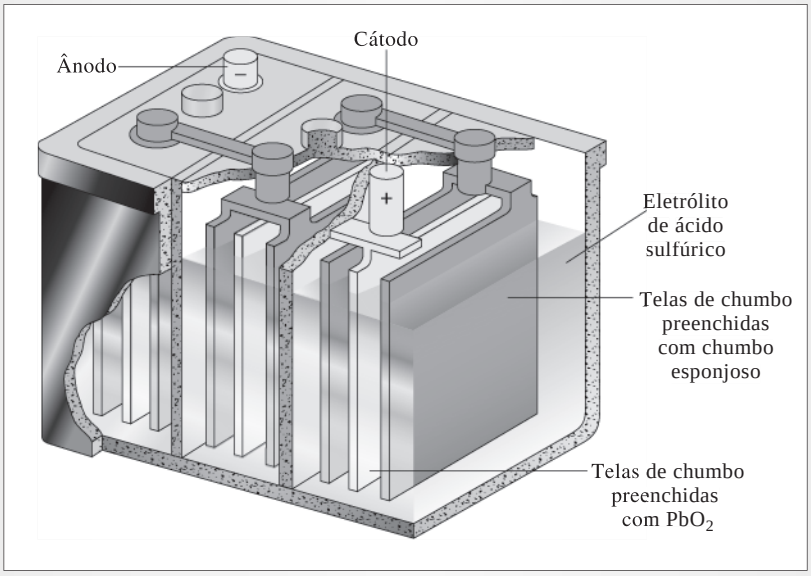


Figura 22D-1 A bateria de chumbo/ácido.

22B A SELETIVIDADE DOS MÉTODOS ELETROLÍTICOS

Em princípio, os métodos eletrolíticos oferecem uma forma relativamente seletiva de separar e determinar inúmeras espécies iônicas. A viabilidade dos mesmos e as condições teóricas para o alcance de uma dada separação podem ser obtidas a partir dos potenciais padrão de eletrodo das espécies de interesse, como ilustrado no Exemplo 22-2.

EXEMPLO 22-2

Uma separação quantitativa de Cu^{2+} e Pb^{2+} pela deposição eletrolítica é exeqüível? Em caso afirmativo, que faixa de potenciais do cátodo, em relação ao eletrodo saturado de calomelano (ESC), poderia ser empregada? Considere que a solução contendo a amostra tem uma concentração inicial de 0,1000 mol L^{-1} de cada íon e que a remoção quantitativa de um deles é obtida quando apenas 1 parte em 10.000 permanece em solução (não depositada).

No Apêndice 5, encontramos que

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = 0{,}337\ V$$
$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) \qquad E^0 = -0{,}126\ V$$

Note que, com base nos potenciais padrão, o cobre começará a depositar em voltagens aplicadas mais positivas que o chumbo. Primeiro calculamos o potencial requerido para reduzir a concentração de Cu^{2+} a 10^{-4} de sua concentração original (isto é, a $1{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}). Substituindo na equação de Nernst, obtemos

$$E = 0{,}337 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{1{,}00 \times 10^{-5}} = 0{,}189\,V$$

De maneira similar, podemos determinar o potencial no qual o chumbo começa a se depositar:

$$E = -0{,}126 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{0{,}1000} = -0{,}156\,V$$

Portanto, se o potencial do cátodo for mantido entre 0,189 e $-0{,}156$ V, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), podemos obter uma separação quantitativa. Agora podemos converter esses valores a potenciais medidos em relação ao eletrodo saturado de calomelano pela subtração de E_{ESC}:

$$E_{célula} = E_{cátodo} - E_{ESC} = 0{,}189 - 0{,}244 = -0{,}055\ V \qquad \text{para a deposição do Cu}$$

e

$$E_{célula} = E_{cátodo} - E_{ESC} = -0{,}156 - 0{,}244 = -0{,}400\ V \qquad \text{para a deposição do Pb}$$

Esses resultados indicam que o potencial do cátodo deve ser mantido entre $-0{,}055$ e $-0{,}400$ V, contra o ESC, para depositar Cu sem que quantidades apreciáveis de Pb sejam depositadas.

Cálculos como os do Exemplo 22-2 permitem-nos encontrar as diferenças em potenciais padrão de eletrodo teoricamente necessárias para determinar um íon sem a interferência do outro. Essas diferenças variam de cerca de 0,04 V para íons trivalentes a aproximadamente 0,24 V para as espécies iônicas monovalentes.

Esses limites de separação teóricos podem ser obtidos apenas mantendo-se o potencial do eletrodo de trabalho (geralmente o cátodo, no qual o metal se deposita) no nível requerido. Entretanto, o potencial desse eletrodo pode ser controlado apenas pela variação do potencial aplicado à célula. A Equação 22-4 indica que variações no E_{aplicado} afetam não apenas o potencial do cátodo, mas também o do ânodo, a queda *IR* e o sobrepotencial. Como conseqüência, a única maneira prática de realizar a separação de espécies cujos potenciais de eletrodo diferem de alguns décimos de um volt é medindo o potencial do cátodo continuamente contra um eletrodo de referência cujo potencial seja conhecido. Então, o potencial de célula aplicado pode ser ajustado para manter o potencial do cátodo em um nível desejado. Uma análise realizada dessa forma é chamada **eletrólise a potencial controlado**. Métodos de potencial controlado são discutidos nas Seções 22C-2 e 22D-4.

22C MÉTODOS ELETROGRAVIMÉTRICOS

A deposição eletrolítica tem sido empregada por mais de um século na determinação gravimétrica de metais. Na maioria das aplicações, o metal é depositado em um cátodo de platina previamente pesado e o aumento da massa é determinado. Alguns métodos empregam a deposição anódica, por exemplo, a determinação de chumbo como dióxido de chumbo em platina ou cloreto como cloreto de prata em prata.

Um **eletrodo** de trabalho é aquele no qual a reação analítica ocorre.

Um **método potenciostático** é um procedimento eletrolítico no qual o potencial no eletrodo de trabalho é mantido em um nível constante contra um eletrodo de referência, como o ESC.

Existem dois tipos gerais de métodos eletrogravimétricos. Em um deles, não é exercido qualquer controle no potencial do eletrodo de trabalho e o potencial de célula aplicado é mantido em um nível mais ou menos constante, o que fornece uma corrente suficientemente alta para completar a eletrólise em um intervalo de tempo razoável. O segundo tipo é um método de potencial controlado, ou **método potenciostático**.

22C-1 Eletrogravimetria sem Controle do Potencial

Os procedimentos eletrolíticos nos quais nenhum esforço é realizado no sentido de controlar o potencial do eletrodo de trabalho utilizam equipamentos simples e de baixo custo e requerem pouca atenção do operador. Nesses procedimentos, o potencial aplicado à célula é mantido em um nível mais ou menos constante durante a eletrólise.

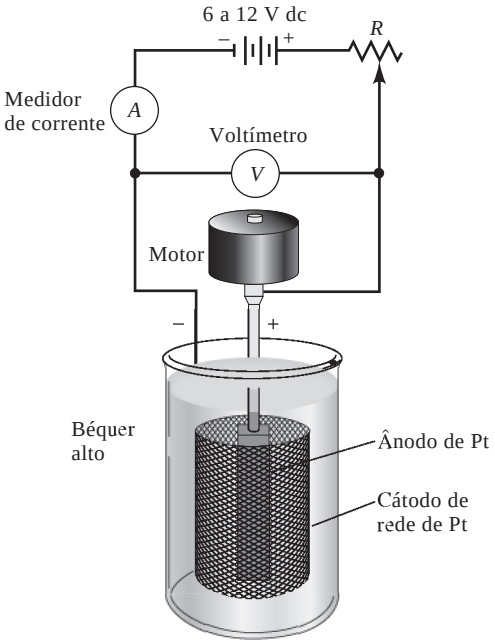


Figura 22-6 Equipamento para a eletrodeposição de metais sem controle do potencial do cátodo. Note que esta é uma célula com dois eletrodos.

Instrumentação

Como mostrado na Figura 22-6, o equipamento para a eletrodeposição analítica sem controle do potencial do cátodo consiste em uma célula adequada e uma bateria de corrente contínua de 6 a 12 V. A voltagem aplicada à célula é controlada por um resistor variável, *R*. Um medidor de corrente e um voltímetro indicam a corrente aproximada e a tensão aplicada. Para realizar uma eletrólise analítica com esse sistema, a tensão aplicada é ajustada com o potenciômetro *R* para fornecer uma corrente de vários décimos de ampère. Então, a voltagem é mantida próxima do nível inicial até que se considere a deposição completa.

Células de Eletrólise

A Figura 22-6 mostra uma célula típica para a deposição de um metal em um eletrodo sólido. Normalmente, o eletrodo de trabalho tem uma área suficientemente grande na forma de uma rede cilíndrica de platina de 2 ou 3 cm de diâmetro e cerca de 6 cm de comprimento. Os cátodos na forma de redes de platina e de várias ligas também têm sido empregados. Geralmente, como mostrado, o ânodo toma a forma de uma barra de agitação sólida de platina que se localiza dentro do cátodo e é conectada a ele por meio do circuito externo.

Propriedades Físicas de Precipitados Eletrolíticos

Idealmente, um metal depositado eletroliticamente deve ser fortemente aderente, denso e uniforme, podendo ser lavado, seco e pesado sem perda mecânica ou por reação com o ar atmosférico. Bons depósitos metálicos são finamente granulados e têm um brilho metálico. Precipitados esponjosos, na forma de pó ou flocos, são freqüentemente menos puros e menos aderentes que depósitos finamente granulados.

Os principais fatores que influenciam as características físicas de depósitos são a densidade de corrente, a temperatura e a presença de agentes complexantes. Em geral, os melhores depósitos são formados sob densidades baixas de corrente, tipicamente menores que 0,1 mA cm^{-2}. Uma agitação suave normalmente melhora a qualidade do depósito. Os efeitos da temperatura são imprevisíveis e precisam ser determinados empiricamente.

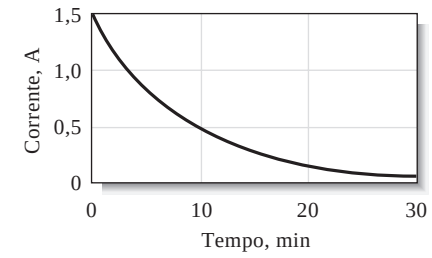
Geralmente, quando os metais são depositados a partir de soluções de complexos metálicos, eles formam filmes mais uniformes e aderentes que quando são depositados a partir de íons simples. Complexos de cianeto e amônia normalmente fornecem os melhores depósitos. As razões para esse efeito não são óbvias.

Aplicações de Métodos Eletrogravimétricos

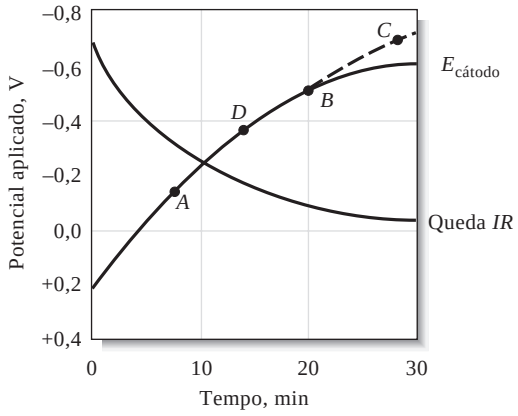
Na prática, a eletrólise sob um potencial de célula constante limita-se à separação de cátions facilmente reduzíveis daqueles que são mais difíceis de ser reduzidos que o íon hidrogênio ou o íon nitrato. A razão para essa limitação é apresentada na Figura 22-7, que mostra as variações de corrente, a queda *IR* e o potencial do cátodo durante a eletrólise que ocorre na célula exibida na Figura 22-6. Aqui o analito são os íons Cu(II) presentes em uma solução contendo um excesso de ácido sulfúrico ou ácido nítrico. Inicialmente, *R* é ajustado de forma que o potencial aplicado à célula seja de cerca de $-2{,}5$ V, o qual, conforme se pode ver na Figura 22-7a, leva a correntes de aproximadamente 1,5 A. Então, a deposição eletrolítica de cobre se completa sob esse potencial aplicado.

Como mostra a Figura 22-7b, a queda *IR* diminui continuamente à medida que a reação ocorre. A razão para esse decréscimo é, principalmente, a polarização de concentração do cátodo, o que limita a velocidade na qual os íons cobre são levados para a superfície do eletrodo e, portanto, a corrente. A partir da Equação 22-4, é evidente que o decréscimo de *IR* precisa ser suplantado por um aumento no potencial do cátodo, dado que o potencial da célula é constante.

Finalmente, a diminuição da corrente e o aumento no potencial do cátodo são menores no ponto *B*, em razão da



(a)



(b)

Figura 22-7 (a) Corrente; (b) variações na queda *IR* e no potencial do cátodo durante a deposição eletrolítica de cobre sob um potencial de célula aplicado constante. A corrente (a) e a queda *IR* (b) diminuem constantemente com o tempo. O potencial do cátodo desloca-se negativamente para compensar a diminuição da queda *IR* (b). No ponto *B*, o cátodo torna-se despolarizado pela redução dos íons hidrogênio. Metais que se depositam nos pontos *A* e *D* interferem no cobre por causa da co-deposição. Um metal que se deposita no ponto *C* não interfere.

redução dos íons hidrogênio. Como a solução contém grande excesso de ácido, agora a corrente não está mais limitada pela polarização de concentração e a co-deposição de cobre e hidrogênio prossegue simultaneamente até que os íons cobre remanescentes sejam depositados. Nessas condições, diz-se que o cátodo está despolarizado pelos íons hidrogênio.

Considere agora o destino de alguns íons metálicos, como o chumbo(II), que começa a se depositar no ponto *A* na curva de potencial do cátodo. O chumbo(II) se co-depositaria bem antes de a deposição do cobre se completar e, portanto, deveria interferir na determinação do cobre. Em contraste, um íon metálico como o cobalto(II), que reage em um potencial do cátodo correspondente ao do ponto *C* mostrado na curva, não deveria interferir porque a despolarização pelo gás hidrogênio previne o cátodo de alcançar este potencial.

A co-deposição do hidrogênio durante a eletrólise freqüentemente leva à formação de depósitos de fraca adesão. Normalmente, eles não são satisfatórios do ponto de vista dos propósitos analíticos. Esse problema pode ser resolvido pela introdução de outra espécie que seja reduzida em um potencial mais negativo que os íons hidrogênio e que não afete de maneira adversa as propriedades físicas do depósito. Um **despolarizador** desse tipo é o íon nitrato. A hidrazina e a hidroxilamina também são comumente empregadas para esse fim.

Um **despolarizador** é uma espécie química facilmente reduzida (ou oxidada). Ele ajuda a manter o potencial do eletrodo de trabalho em um valor relativamente baixo e constante e previne a ocorrência de reações interferentes sob condições mais redutoras ou oxidantes.

Os métodos eletrolíticos desenvolvidos sem controle do potencial do eletrodo, embora limitados pela sua falta de seletividade, têm inúmeras aplicações de importância prática. A Tabela 22-1 lista os elementos comumente determinados por esse tipo de procedimento.

22C-2 Eletrogravimetria de Potencial Controlado

Na discussão que segue, consideramos que o eletrodo de trabalho é um cátodo em que o analito é depositado como um metal. Entretanto, os princípios podem ser estendidos a um eletrodo de trabalho anódico em que são formados depósitos não metálicos. A determinação de Br^- pela formação de AgBr e de Mn^{2+} pela formação de MnO_2 são exemplos de deposições anódicas.

Instrumentação

Para separar as espécies com potenciais de eletrodo que diferem apenas por uns poucos décimos de um volt, precisamos empregar uma abordagem mais sofisticada que aquela que descrevemos há pouco. A menos que alguma coisa seja feita, a polarização de concentração que ocorre no cátodo faz que o potencial do eletrodo torne-se tão negativo que a co-deposição de outras espécies presentes se inicie antes de o analito ser completamente depositado (ver Figura 22-7). Um grande deslocamento negativo no potencial do cátodo pode ser evitado pelo uso do sistema de três eletrodos mostrado na Figura 22-8, em vez do sistema de dois eletrodos apresentado na Figura 22-6.

TABELA 22-1

Algumas Aplicações da Eletrogravimetria sem Controle de Potencial

Analito	Pesado como	Cátodo	Ânodo	Condições
Ag^+	Ag	Pt	Pt	Solução alcalina de CN^-
Br^-	AgBr (no ânodo)	Pt	Ag	
Cd^{2+}	Cd	Cu em Pt	Pt	Solução alcalina de CN^-
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	Solução de H_2SO_4/HNO_3
Mn^{2+}	MnO_2 (no ânodo)	Pt	Pt placa	Solução de HCOOH/HCOONa
Ni^{2+}	Ni	Cu em Pt	Pt	Solução amoniacal
Pb^{2+}	PbO_2 (no ânodo)	Pt	Pt	Solução de HNO_3
Zn^{2+}	Zn	Cu em Pt	Pt	Solução de ácido tartárico

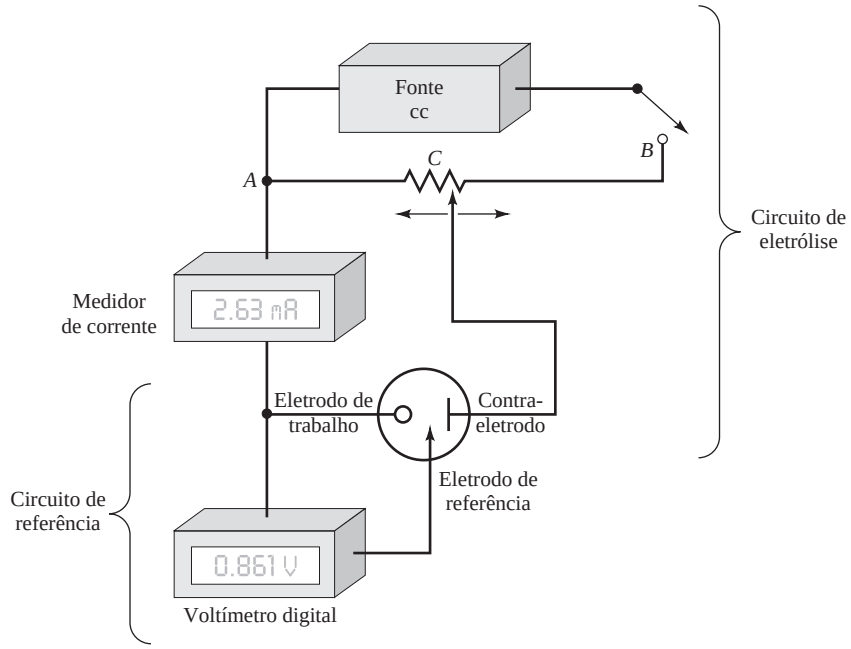


Figura 22-8 Arranjo para eletrólise com potencial controlado. O voltímetro digital monitora o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo varia pelo ajuste do contato do potenciômetro mostrado em *C*, para manter o eletrodo de trabalho (neste caso o cátodo) sob um potencial constante contra o eletrodo de referência. A corrente no eletrodo de referência permanece essencialmente igual a zero durante todo o tempo. Os potenciostatos modernos são completamente automáticos e normalmente controlados por computador. Os símbolos dos eletrodos mostrados (—○ Trabalho, → Referência, —| Contra) representam as notações correntemente aceitas.

O sistema com potencial controlado exposto na Figura 22-8 é constituído por dois circuitos elétricos independentes que compartilham um eletrodo em comum, o eletrodo de trabalho no qual o analito é depositado. O circuito de eletrólise consiste em uma fonte cc, um potenciômetro (ACB) que permite que a tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo varie continuamente e um medidor de corrente. O circuito de controle consiste no eletrodo de referência (geralmente o ESC), um voltímetro digital de alta resistência e do eletrodo de trabalho. A resistência elétrica do circuito de controle é tão grande que o circuito de eletrólise fornece essencialmente toda a corrente para a eletrólise. O circuito de controle monitora continuamente a voltagem entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e a mantém sob um valor controlado.

◀ A corrente de eletrólise flui entre o eletrodo de trabalho e um **contra-eletrodo**. O contra-eletrodo não tem efeito na reação que ocorre no eletrodo de trabalho.

Um **potenciostato** mantém o potencial do eletrodo de trabalho em um valor constante em relação ao eletrodo de referência.

◀ Seria esperado que o Pb^{2+} interferisse na eletrólise mostrada na Figura 22-9? Por quê?

As variações de corrente e do potencial da célula que ocorrem em uma eletrólise a potencial controlado são ilustradas na Figura 22-9. Note que o potencial de célula aplicado tem de decrescer continuamente

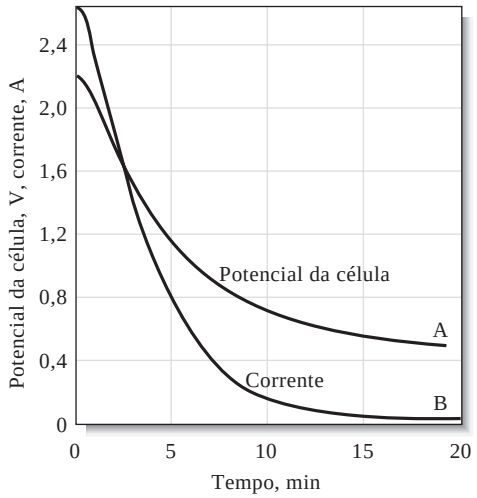


Figura 22-9 Variações no potencial da célula (A) e na corrente (B) durante a deposição de potencial controlado de cobre. O cátodo é mantido a −0,36 V (*vs.* ESC) durante o experimento. (Dados de J. J. Lingane, *Anal. Chem. Acta*, 2, p. 590, 1948.)

durante a eletrólise. O ajuste manual do potencial é tedioso (particularmente no início) e, acima de tudo, demorado. As eletrólises de potencial controlado modernas são realizadas com instrumentos chamados **potenciostatos**, os quais mantêm automaticamente o potencial do eletrodo de trabalho em um valor controlado em relação ao eletrodo de referência.

Células de Eletrólise

As células de eletrólise são similares àquelas mostradas na Figura 22-6. Normalmente são empregados béqueres altos e geralmente as soluções são agitadas mecanicamente para minimizar a polarização de concentração; freqüentemente, o ânodo gira de maneira a funcionar como um agitador mecânico.

Em geral o eletrodo de trabalho consiste em uma malha cilíndrica metálica, como mostrado na Figura 22-6. Normalmente, os eletrodos são construídos com platina, embora o cobre, o latão e outros metais encontrem uso ocasional. Alguns metais como o bismuto, o zinco e o gálio não podem ser depositados diretamente sobre a platina sem causar danos permanentes ao eletrodo. Em decorrência dessa incompatibilidade, uma camada protetora de cobre é depositada no eletrodo de platina antes da eletrólise desses metais.

O Cátodo de Mercúrio

O cátodo de mercúrio, como pode ser visto na Figura 22-10, é particularmente útil para remover elementos facilmente reduzíveis em uma etapa preliminar de uma análise. Por exemplo, cobre, níquel, cobalto, prata e cádmio são prontamente separados nesse eletrodo de íons como alumínio, titânio, metais alcalinos, sulfatos e fosfatos.

Os metais depositados dissolvem-se no mercúrio com pouca evolução de hidrogênio, porque, mesmo a potenciais aplicados elevados, a formação do gás é prevenida pela elevada sobrevoltagem em mercúrio. Os metais se dissolvem no mercúrio para formar amálgamas que são importantes em várias formas de voltametria (ver Seção 23B-2). Normalmente, os metais depositados não são determinados após a eletrólise, sendo meramente removidos da solução do analito.

Aplicações da Eletrogravimetria de Potencial Controlado

O método do potencial controlado é uma ferramenta potente para a separação e determinação de espécies metálicas que tenham potenciais padrão que diferem por apenas alguns décimos de volt. Por exemplo, cobre, bismuto, chumbo, cádmio, zinco e estanho podem ser determinados em misturas por deposições sucessivas dos metais em um cátodo de platina previamente pesado. Os três primeiros elementos depositam-se a partir de soluções praticamente neutras contendo íons tartarato para complexar o estanho(IV) e assim prevenir sua deposição. O cobre é o primeiro a ser reduzido quantitativamente pela manutenção do

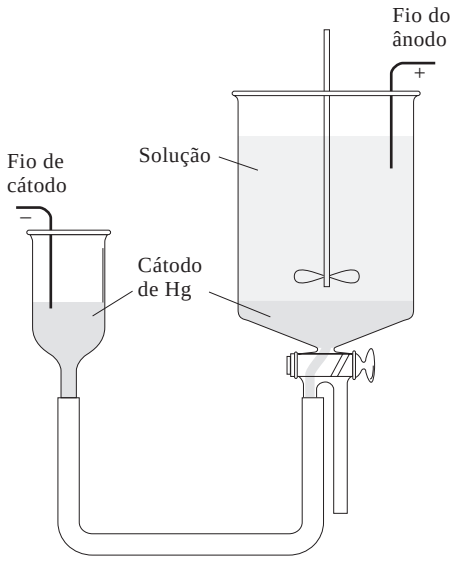


Figura 22-10 Um cátodo de mercúrio para a remoção eletrolítica de íons metálicos de uma solução.

potencial do cátodo em −0,2 V em relação ao ESC. Após ser pesado, o cátodo recoberto com cobre retorna para a solução e o bismuto é removido em um potencial de −0,4 V. Então o chumbo é depositado quantitativamente pelo aumento do potencial do cátodo para −0,6 V. Quando a deposição do chumbo se completa, adiciona-se um excesso de amônia e o cálcio e o zinco são sucessivamente depositados em −1,2 e −1,5 V. Finalmente, a solução é acidificada para decompor o complexo estanho/tartarato pela formação de ácido tartárico não dissociado. Então o estanho é depositado em um potencial do cátodo de −0,65 V. Aqui, um cátodo limpo precisa ser empregado, pois o zinco redissolve-se nessas condições. Um procedimento como este é particularmente atraente para o uso em potenciostatos controlados por computador, porque requer pouco tempo do operador para realizar a análise.

A Tabela 22-2 lista algumas outras separações realizadas via eletrólise de potencial controlado. Em virtude da baixa sensibilidade e do tempo necessário para a lavagem, secagem e pesagem dos eletrodos, muitos métodos eletrogravimétricos têm sido substituídos pelos métodos coulométricos discutidos na próxima seção.

TABELA 22-2

Algumas Aplicações da Eletrólise a Potencial Controlado*

Metal	Potencial *versus* ESC	Eletrólito	Outros Elementos que Podem Estar Presentes
Ag	+ 0,10	Ácido acético/tampão acetato	Cu e metais pesados
Cu	− 0,30	Tartarato + hidrazina + Cl^-	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	− 0,40	Tartarato + hidrazina + Cl^-	Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	− 0,35	HCl + hidrazina a 70 °C	Pb, Sn
Sn	− 0,60	HCl + hidroxilamina	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	− 0,60	Tartarato + hidrazina	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	− 0,80	HCl + hidroxilamina	Zn
Ni	− 1,10	Tartarato amoniacal + sulfito de sódio	Zn, Al, Fe

*De J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry,* 2. ed., Nova York: Interscience, p. 413, 1958. Esse material é utilizado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

22D MÉTODOS COULOMÉTRICOS

Os métodos coulométricos são realizados por meio da medida da quantidade de carga elétrica requerida para converter uma amostra de um analito quantitativamente a um diferente estado de oxidação. Os métodos coulométricos e gravimétricos compartilham a vantagem comum de que a constante de proporcionalidade entre a quantidade medida e a massa do analito tem origem a partir de constantes físicas exatamente conhecidas, as quais podem eliminar a necessidade de calibração com padrões químicos. Em contraste aos métodos gravimétricos, os procedimentos coulométricos são geralmente rápidos e não requerem que o produto da reação eletroquímica seja um sólido passível de ser pesado. Os métodos coulométricos são tão exatos quanto os procedimentos gravimétricos e volumétricos convencionais e, além disso, são facilmente automatizados.[5]

22D-1 Determinação da Carga Elétrica

A carga elétrica é a base de outras grandezas elétricas – corrente, voltagem e potência. A carga de um elétron (e próton) é definida como $1{,}6022 \times 10^{-19}$ coulombs (C). A intensidade do fluxo de carga igual a

O coulomb (C) é a quantidade de carga elétrica necessária para produzir 0,00111800 g de prata metálica a partir de íons prata. Um coulomb = 1 ampère × 1 s = 1 A s.

[5]Para informações adicionais sobre métodos coulométricos veja J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook,* Seção 14, Nova York: McGraw-Hill, p. 14118-14133, 1995; D. J. Curran, em *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,* 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, Eds., Nova York: Marcel Dekker, p. 739-768, 1996; J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry,* Capítulo 12. Nova York: Wiley, 1982.

um coulomb por segundo é definida como um ampère (A) de corrente. Portanto, um coulomb pode ser considerado como a carga transportada por uma corrente constante de um ampère por um segundo. A carga Q que resulta de uma corrente constante de I ampère operada por t segundos é

► Na descrição da corrente elétrica, é comum empregar a letra maiúscula *I* para uma corrente estática ou direta (cc). Uma corrente variável ou alternada (ca) é comumente indicada pela letra minúscula *i*. Da mesma forma, voltagens cc e ca são representadas pelas letras *E* e *e*, respectivamente.

$$Q = It \tag{22-6}$$

Para correntes variáveis i, a carga é dada pela integral

$$Q = \int_0^t i\,dt \tag{22-7}$$

► Os valores completos das constantes para as grandezas fundamentais estão disponíveis no site do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), em http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index·html. O valor para o faraday de 1998 é 96.485,3415 C mol^{-1} com uma incerteza padrão de 0,0039 C mol^{-1}. O valor para a carga do elétron é 1,602176462 $\times$ 10^{-19} C com uma incerteza padrão de 0,000000063 $\times$ 10^{-19} C. Uma descrição detalhada dos dados e das análises que levaram aos valores pode ser encontrada em P. J. Mohr e B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.*, 72, p. 351, 2000.

O faraday (F) é a quantidade de carga que corresponde a um mol, ou 6,022 $\times$ 10^{23} elétrons. Como cada elétron tem uma carga de 1,6022 $\times$ 10^{-19} C, o faraday é igual a 96,485 C.

A lei de Faraday relaciona o número de mols do analito n_A com a carga

$$n_A = \frac{Q}{nF} \tag{22-8}$$

em que n é o número de mols de elétrons na semi-reação de interesse. Como mostrado no Exemplo 22-3, podemos utilizar essas definições para calcular a massa de uma espécie química que é formada em um eletrodo por uma corrente de grandeza conhecida.

EXEMPLO 22-3

Uma corrente constante de 0,800 A é empregada para depositar cobre no cátodo e oxigênio no ânodo de uma célula eletrolítica. Calcule a massa de cada produto formada após 15,2 min, considerando a inexistência de outra reação redox.

As duas semi-reações são

► Michael Faraday (1791-1867) foi um dos químicos e físicos mais importantes de sua época. Entre suas mais importantes descobertas está a lei de Faraday da eletrólise. Faraday, um homem simples que não tinha conhecimentos de matemática sofisticada, foi um experimentalista soberbo e um professor e palestrante inspirador. O nome da quantidade de carga igual a um mol de elétrons foi dado em sua homenagem.

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$2H_2O \rightarrow 4\,e^- + O_2(g) + 4H^+$$

Assim, 1 mol de cobre é equivalente a 2 mols de elétrons e 1 mol de oxigênio corresponde a 4 mols de elétrons.

Substituindo na Equação 22-6, temos

$$Q = 0{,}800\ \text{A} \times 15{,}2\ \text{min} \times 60\ \text{s/min} = 729{,}6\ \text{A·s} = 729{,}6\ \text{C}$$

Podemos obter o número de mols de Cu e O_2 a partir da Equação 22-8:

$$n_{Cu} = \frac{729{,}6\ \cancel{C}}{2\ \cancel{\text{mol e}^-}/\text{mol Cu} \times 96{,}485\ \cancel{C}/\cancel{\text{mol e}^-}} = 3{,}781 \times 10^{-3}\ \text{mol Cu}$$

$$n_{O_2} = \frac{729{,}6\ \cancel{C}}{4\cancel{\text{mol e}^-}/\text{mol O}_2 \times 96{,}485\ \cancel{C}/\cancel{\text{mol e}^-}} = 1{,}890 \times 10^{-3}\ \text{mol O}_2$$

As massas de Cu e O_2 são dadas por

$$\text{massa Cu} = 3{,}781 \times 10^{-3}\cancel{\text{mol}} \times \frac{63{,}55 \text{ g Cu}}{\cancel{\text{mol}}} = 0{,}240 \text{ g Cu}$$

$$\text{massa } O_2 = 1{,}890 \times 10^{-3}\cancel{\text{mol}} \times \frac{32{,}00 \text{ g } O_2}{\cancel{\text{mol}}} = 0{,}0605 \text{ g } O_2$$

22D-2 Caracterização dos Métodos Coulométricos

Dois métodos foram desenvolvidos com base na medida da quantidade de carga: **coulometria a potencial controlado (potenciostático)** e **coulometria a corrente controlada**, normalmente denominada **titulação coulométrica**. Os métodos potenciostáticos são realizados de maneira bastante semelhante aos métodos gravimétricos de potencial controlado, com o potencial do eletrodo de trabalho sendo mantido a um valor constante, em relação ao eletrodo de referência, durante a eletrólise. Na coulometria de potencial controlado, contudo, a corrente de eletrólise é registrada como uma função do tempo para fornecer uma curva similar à curva B na Figura 22-9. Então a análise se completa pela integração da curva corrente-tempo (ver Equação 22-7) para se obter a carga e, a partir da lei de Faraday, a quantidade do analito (ver Equação 22-8).

◀ A **coulometria a corrente constante** também é chamada titulação coulométrica.

As titulações coulométricas são similares a outros métodos titulométricos nos quais as análises se baseiam na medida da reação do analito com um reagente padrão. No procedimento coulométrico, o reagente consiste em elétrons e a solução padrão é a corrente constante de grandeza conhecida. Os elétrons são adicionados ao analito (via corrente direta) ou a alguma outra espécie que reage imediatamente com o analito até que o ponto final seja atingido. Nesse ponto, a eletrólise é interrompida. A quantidade de analito é determinada a partir da grandeza da corrente e do tempo requerido para completar a titulação. A grandeza da corrente em ampères é análoga ao volume medido na titulometria convencional.

◀ Os elétrons são os reagentes em uma titulação coulométrica.

22D-3 Requisitos para a Eficiência da Corrente

Um requisito fundamental para todos os métodos coulométricos é que a eficiência da corrente seja igual a 100%; isto é, cada faraday de eletricidade precisa promover uma transformação química no analito equivalente a um mol de elétrons. Note que a eficiência de 100% da corrente pode ser alcançada sem a participação direta do analito na transferência de elétrons no eletrodo. Por exemplo, os íons cloreto podem ser determinados muito facilmente usando a coulometria potenciostática ou empregando a titulação coulométrica com íons prata em um ânodo de prata. Nesse caso, os íons prata reagem com íons cloreto para formar um precipitado, ou depósito, de cloreto de prata. A quantidade de eletricidade requerida para completar a formação de cloreto de prata serve como variável analítica. Neste exemplo, a eficiência de 100% da corrente é alcançada porque o número de mols de elétrons é essencialmente igual ao número de mols de íons cloreto presentes na amostra, a despeito do fato de esses íons não reagirem diretamente na superfície do eletrodo.

Um equivalente de transformação química é a transformação realizada por 1 mol de elétrons. Assim, para as duas semi-reações do Exemplo 22-3, um equivalente de transformação química envolve a produção de $\frac{1}{2}$ mol de Cu ou $\frac{1}{4}$ mol de O_2.

22D-4 Coulometria de Potencial Controlado

Na coulometria de potencial controlado, o potencial do eletrodo de trabalho é mantido em um nível constante de forma que apenas o analito seja responsável pela condução de carga na interface eletrodo/solução.

Então, a carga requerida para converter o analito ao seu produto de reação é determinada registrando-se e integrando-se a curva corrente *versus* tempo, durante a eletrólise.

Instrumentação

A instrumentação necessária para a coulometria potenciostática é composta por uma célula de eletrólise, um potenciostato e um dispositivo para determinar a carga consumida pelo analito.

Células A Figura 22-11 ilustra dois tipos de células que são utilizadas na coulometria potenciostática. A primeira consiste em um eletrodo de trabalho de rede de platina, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de calomelano saturado. O contra-eletrodo está separado da solução do analito por uma ponte salina, que geralmente contém o mesmo eletrólito que a solução que está sendo analisada. Esta ponte é necessária para prevenir que os produtos de reação formados no contra-eletrodo difundam para a solução contendo o analito, interferindo no processo. Por exemplo, o gás hidrogênio é um produto comum formado em um contra-eletrodo catódico. A menos que essa espécie esteja fisicamente isolada da solução por meio da ponte contendo o analito, ela vai reagir com muitos analitos que serão determinados por oxidação no ânodo de trabalho.

A segunda célula, mostrada na Figura 22-11b, é do tipo de poço de mercúrio. Um cátodo de mercúrio é particularmente útil na separação de elementos facilmente reduzíveis em uma etapa preliminar na análise. Além disso, contudo, tem encontrado uma utilidade considerável na determinação coulométrica de vários cátions metálicos que formam metais que são solúveis no mercúrio. Nessas aplicações, pouca ou quase nenhuma evolução de hidrogênio ocorre, mesmo em potenciais aplicados elevados, em virtude da grande sobrevoltagem do hidrogênio sobre o mercúrio. Uma célula coulométrica como a ilustrada na Figura 22-11b também é útil na determinação coulométrica de certos tipos de compostos orgânicos.

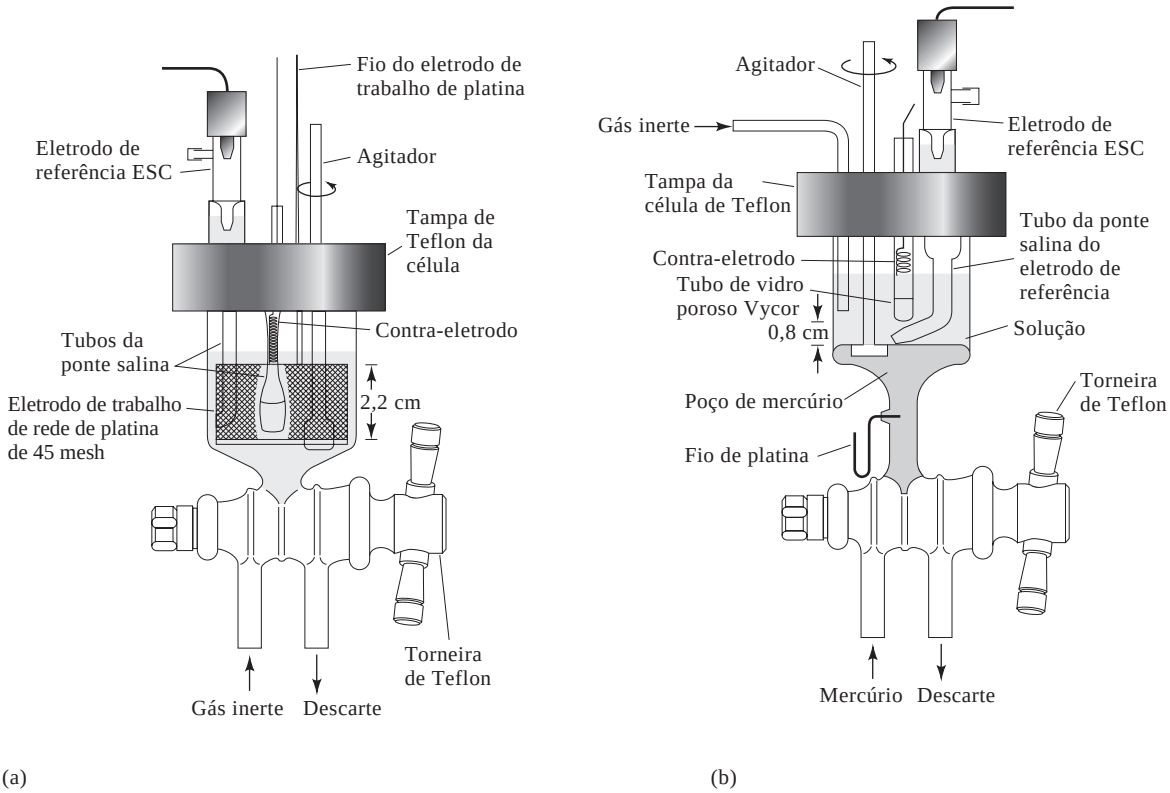


Figura 22-11 Células de eletrólise para coulometria potenciostática. Eletrodo de trabalho: (a) rede de platina, (b) poço de mercúrio. (Reimpresso com permissão de J. E. Harrar e C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.*, 45, p. 57,1973. Copyright da American Chemical Society, 1973.)

Potenciostatos e Coulômetros Para a coulometria de potencial controlado, empregamos um potenciostato similar àquele apresentado na Figura 22-8. Geralmente, entretanto, o potencistato é automatizado e equipado com um computador ou integrador de corrente eletrônica que fornece a carga necessária, em coulombs, para completar a reação, como pode ser visto na Figura 22-12.

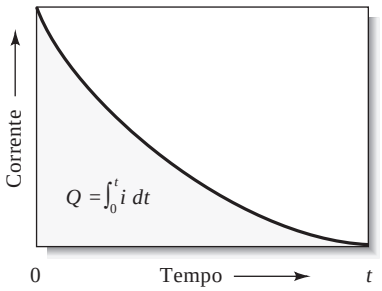


Figura 22-12 Para uma corrente que varia com o tempo, a quantidade de carga Q em um tempo t é a área sombreada sob a curva, obtida pela integração da curva corrente-tempo.

EXEMPLO 22-4

O Fe(III) presente em 0,8202 g de uma amostra foi determinado pela redução coulométrica a Fe(II) em um cátodo de platina. Calcule a porcentagem de $Fe_2(SO_4)_3$ ($\mathcal{M}$ = 399,88 g/mol) na amostra se 103,2775 C foram requeridos para promover a redução.

Dado que 1 mol de $Fe_2(SO_4)_3$ consome 2 mols de elétrons, podemos escrever, a partir da Equação 22-8,

$$n_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{103.2775\ \mathcal{C}}{2\ \text{mol e}^-/\text{mol Fe}_2(SO_4)_3 \times 96{,}485\ \mathcal{C}/\text{mol e}^-}$$
$$= 5{,}3520 \times 10^{-4}\ \text{mol Fe}_2(SO_4)_3$$

$$\text{massa Fe}_2(SO_4)_3 = 5{,}3520 \times 10^{-4}\ \text{mol Fe}_2(SO_4)_3 \times \frac{399{,}88\ \text{g Fe}_2(SO_4)_3}{\text{mol Fe}_2(SO_4)_3}$$
$$= 0{,}21401\ \text{g Fe}_2(SO_4)_3$$

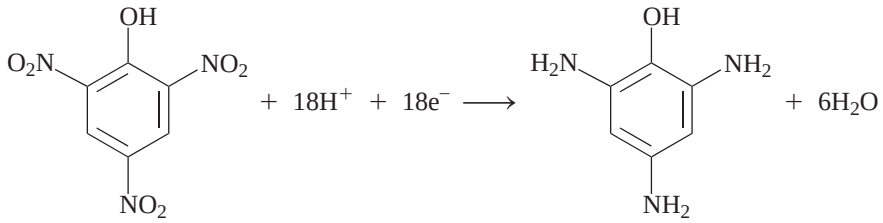
$$\%\text{Fe}_2(SO_4)_3 = \frac{0{,}21401\ \text{g Fe}_2(SO_4)_3}{0{,}8202\ \text{g (amostra)}} \times 100\% = 26{,}09\%$$

Aplicações da Coulometria a Potencial Controlado

Os métodos coulométricos a potencial controlado têm sido empregados na determinação de mais de 55 elementos em compostos inorgânicos.[6] O mercúrio é um cátodo popular; têm sido descritos métodos para a deposição de mais de duas dúzias de metais nesse eletrodo. O método encontrou utilidade no campo da energia nuclear nas determinações relativamente livres de interferência de urânio e plutônio.

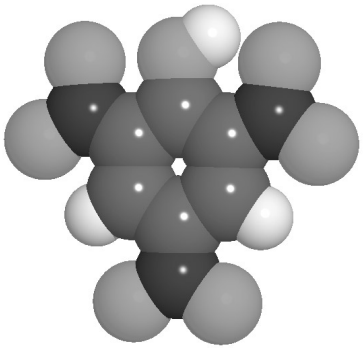
A coulometria de potencial controlado também oferece possibilidades para as determinações eletrolíticas (e sínteses) de compostos orgânicos. Por exemplo, os ácidos tricloroacético e pícrico são quantitativamente reduzidos em um cátodo de mercúrio cujo potencial seja adequadamente controlado:

$$Cl_3CCOO^- + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2HCCOO^- + Cl^-$$



Medidas coulométricas permitem a determinação desses compostos com um erro relativo de poucos décimos de porcentagem.

[6]Para um resumo das aplicações, veja J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14, Nova York: McGraw-Hill, p. 14119-14123, 1995; A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 427-431, 2001.



Modelo molecular do ácido pícrico. O ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) é um parente próximo do trinitrotolueno (TNT). É um composto explosivo e tem aplicações militares. O ácido pícrico também tem sido empregado como corante amarelo e como agente anti-séptico.

22D-5 Titulações Coulométricas[7]

As titulações coulométricas são realizadas com uma fonte de corrente constante, algumas vezes chamada **galvanostato**, que percebe diminuições na corrente de uma célula e responde por meio do aumento do potencial aplicado à célula até que a corrente seja restabelecida ao seu valor inicial. Por causa dos efeitos de polarização de concentração, a eficiência de 100% da corrente, em relação ao analito, pode ser mantida apenas na presença de um grande excesso de um reagente auxiliar que seja oxidado ou reduzido no eletrodo para formar um produto que reaja com o analito. Como exemplo, considere a titulação coulométrica de ferro(II) em um ânodo de platina. No início da titulação, a principal reação anódica consome Fe^{2+} e é

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

À medida que a concentração de ferro(II) diminui, entretanto, os requisitos para uma corrente constante resultam em um aumento no potencial aplicado à célula. Em virtude da polarização de concentração, esse aumento no potencial faz que o potencial do ânodo aumente a um ponto no qual a decomposição da água se torna um processo competitivo:

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

Então, a quantidade de eletricidade necessária para completar a oxidação do ferro(II) excede àquela necessária teoricamente e a eficiência de corrente é menor que 100%. A diminuição na eficiência de corrente é evitada, contudo, pela introdução, no início, de um excesso de cério(III), que é oxidado em potenciais mais baixos que a água:

$$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$$

Sob agitação, o cério(IV) produzido é rapidamente transportado da superfície do eletrodo para o seio da solução, onde oxida uma quantidade equivalente de ferro(II):

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

O efeito líquido é a oxidação eletroquímica de ferro(II) com 100% de eficiência de corrente, embora apenas uma fração dessa espécie seja *diretamente* oxidada na superfície do eletrodo.

Algumas vezes, os geradores de corrente constante são denominados **galvanostatos**.

► Reagentes auxiliares são essenciais em titulações coulométricas.

Detecção do Ponto Final

Titulações coulométricas, assim como as titulações volumétricas, requerem um meio de se determinar quando a reação entre o analito e o reagente se completa. Geralmente, os pontos finais descritos nos capítulos relativos aos métodos volumétricos são aplicáveis também às titulações coulométricas. Portanto, para a titulação do ferro(II) descrita anteriormente, um indicador redox, por exemplo, a 1,10-fenantrolina, pode ser empregado; como alternativa, o ponto final pode ser encontrado potenciometricamente. Os pontos finais potenciométricos ou amperométricos (ver Seção 23B-4) são empregados em titulações Karl Fischer. Algumas titulações coulométricas utilizam um ponto final fotométrico (ver Seção 26A-4).

[7]Para detalhes adicionais sobre essa técnica, veja D. J. Curran, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heineman, Eds., Nova York: Marcel Dekker, p. 750-768, 1996.

Instrumentação

Conforme mostrado na Figura 22-13, o equipamento necessário para realizar uma titulação coulométrica inclui uma fonte de corrente constante que opere na faixa de um a várias centenas de miliampères, uma célula de titulação, uma chave, um cronômetro e um dispositivo para medida da corrente. A mudança da chave para a posição 1 inicia simultaneamente o cronômetro e a corrente na célula de titulação. Quando a chave é colocada na posição 2, a eletrólise e a cronometragem são interrompidas. Com a chave nessa posição, contudo, a corrente continua a ser drenada da fonte e passa através do resistor dummy R_D que tem aproximadamente a mesma resistência elétrica que a célula. Esse arranjo assegura a operação contínua da fonte, que auxilia na manutenção da corrente em um valor constante.

Fontes de Corrente A fonte de corrente constante para a titulação coulométrica é um dispositivo eletrônico capaz de manter uma corrente de 200 mA ou mais, que seja constante em alguns centésimos de porcentagem. Tais fontes de corrente constantes estão disponíveis no mercado, a partir de diversos fabricantes. O tempo da eletrólise pode ser medido de maneira bastante exata com um cronômetro digital ou com um sistema baseado em um computador.

Células para as Titulações Coulométricas A Figura 22-14 exibe uma célula de titulação coulométrica típica, que consiste em um eletrodo de trabalho no qual o reagente é produzido e um contra-eletrodo (eletrodo auxiliar) para completar o circuito. O eletrodo de trabalho empregado para gerar reagentes *in situ* é freqüentemente denominado eletrodo gerador. Geralmente é um retângulo de platina, uma folha, um fio enrolado, ou uma rede cilíndrica com uma área superficial relativamente alta para minimizar os efeitos de polarização. Normalmente o contra-eletrodo é isolado do meio reacional por um disco sinterizado ou algum outro meio poroso, para prevenir suas interferências nos produtos de reação. Por exemplo, algumas vezes o hidrogênio é liberado nesse eletrodo. Dado que o hidrogênio é um agente redutor, um erro sistemático positivo pode ocorrer, a menos que o gás seja produzido em um compartimento separado.

Uma alternativa para o isolamento do contra-eletrodo é a geração do reagente externamente por meio de um dispositivo similar àquele exposto na Figura 22-15. A célula geradora externa é montada de maneira que um fluxo do eletrólito continue brevemente após a corrente ser desligada, o que introduz o reagente residual no frasco de titulação. Obeserve que o dispositivo gerador mostrado na Figura 22-15 fornece tanto hidrogênio quanto íons hidróxido, dependendo do braço utilizado. As células geradoras externas também têm sido empregadas na geração de outros reagentes tais como iodo.

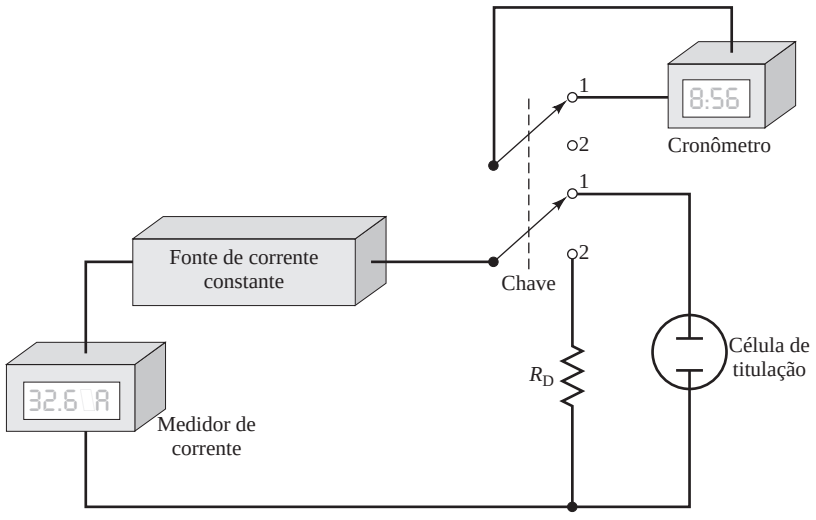


Figura 22-13 Diagrama representativo de um aparato de titulação coulométrica. Os tituladores coulométricos comerciais são totalmente eletrônicos e, freqüentemente, controlados por computador.

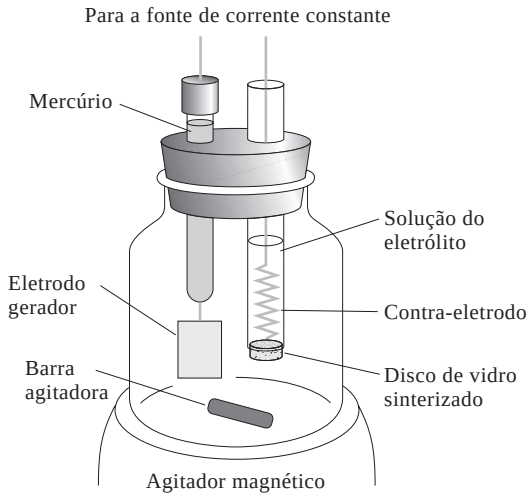


Figura 22-14 Célula de titulação coulométrica típica.

► Os métodos coulométricos são tão exatos e precisos quanto os métodos volumétricos.

Comparação das Titulações Coulométricas com as Convencionais

Os vários componentes do titulador apresentado na Figura 22-13 têm seus similares nos reagentes e aparatos necessários para uma titulação volumétrica. A fonte de corrente constante de grandeza conhecida tem a mesma função da solução padrão em um método volumétrico. O cronômetro digital e a chave correspondem à bureta e à sua torneira, respectivamente. A eletricidade passa através da célula por intervalos de tempo relativamente longos a partir do início de uma titulação coulométrica, mas os intervalos de tempo vão se tornando cada vez menores à medida que a equivalência química se aproxima. Note que essas etapas são análogas à operação de uma bureta em uma titulação convencional.

As titulações coulométricas oferecem diversas vantagens significativas quando comparadas com os procedimentos volumétricos. A principal, entre outras, é a eliminação de problemas associados com a preparação, padronização e armazenamento das soluções padrão. Essa vantagem é particularmente significativa com reagentes como cloro, bromo e íons titânio(III), que são bastante instáveis em soluções aquosas e que limitam seriamente sua utilização como reagentes volumétricos. Seu emprego em uma determinação coulométrica é, contudo, direto, uma vez que eles são consumidos tão logo sejam gerados.

Os métodos coulométricos também são vantajosos quando pequenas quantidades de amostra precisam ser tituladas porque diminutas quantidades de reagentes são geradas de maneira fácil e exata pela escolha apropriada da corrente. Nas titulações convencionais, é difícil e normalmente pouco exato empregar soluções muito diluídas e pequenos volumes.

Uma vantagem adicional dos procedimentos coulométricos é que uma única fonte de corrente constante fornece reagentes para as titulações de precipitação, formação de complexos, neutralização e de oxidação-redução. Finalmente, as titulações coulométricas são mais facilmente automatizadas, visto que é mais fácil controlar a corrente elétrica que a vazão de um fluido.

As medidas de corrente *versus* tempo requeridas nas titulações coulométricas são inerentemente tão ou mais exatas que as medidas de volume/molaridade de um método volumétrico convencional, particularmente quando pequenas quantidades de reagentes estão envolvidas. Quando a exatidão de uma titulação é limitada pela sensibilidade do ponto final, os dois métodos titulométricos apresentam exatidões comparáveis.

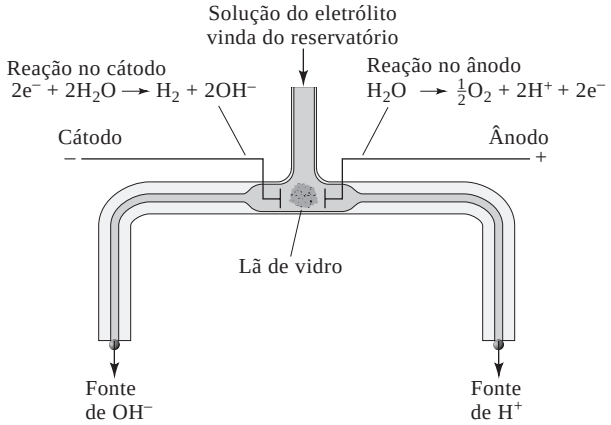


Figura 22-15 Uma célula para geração externa de ácido e base.

Aplicações das Titulações Coulométricas

As titulações coulométricas têm sido empregadas em todos os tipos de reações volumétricas.[8] Algumas aplicações são descritas nesta seção.

Titulações de Neutralização Os íons hidróxido podem ser gerados na superfície de um cátodo de platina imerso em uma solução contendo o ácido a ser determinado:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$$

O ânodo de platina precisa estar isolado por um diafragma para eliminar potenciais interferências dos íons hidrogênio produzidos pela oxidação anódica da água. Como uma alternativa conveniente, um fio de prata pode ser utilizado no lugar do ânodo de platina, desde que íons cloreto ou brometo sejam adicionados à solução do analito. Então, a reação no ânodo torna-se

$$Ag(s) + Br^- \rightarrow AgBr(s) + e^-$$

O brometo de prata não interfere na reação de neutralização.

As titulações coulométricas de ácidos são muito menos suscetíveis ao erro em razão do carbonato observado nos métodos volumétricos (ver Seção 16A-3). O erro pode ser evitado se o dióxido de carbono for removido da solução por meio da sua fervura ou pelo borbulhamento de um gás inerte, como por exemplo o nitrogênio, através da solução por um curto período.

Os íons hidrogênio gerados na superfície de um ânodo de platina podem ser empregados na titulação coulométrica de bases fortes e fracas:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Aqui, o cátodo precisa estar isolado da solução do analito para prevenir interferências dos íons hidróxido.

Reação de Precipitação e Formação de Complexos As titulações coulométricas com EDTA são realizadas pela redução do quelato amino mercúrio(II) EDTA no cátodo de mercúrio:

$$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2NH_3 + HY^{3-} \qquad (22\text{-}9)$$

Como o quelato de mercúrio é mais estável que o complexo correspondente de cátions, tais como cálcio, zinco, chumbo ou cobre, a complexação desses íons ocorre apenas após o ligante ter sido liberado pelo processo eletródico.

Como mostrado na Tabela 22-3, vários reagentes precipitantes podem ser gerados coulometricamente. Os mais amplamente empregados entre eles são os íons prata, que são gerados no ânodo de prata, como discutido no Destaque 22-2.

TABELA 22-3

Resumo das Titulações Coulométricas Envolvendo Reações de Neutralização, Precipitação e Formação de Complexo

Espécie Determinada	Reação no Eletrodo Gerador	Reação Analítica Secundária
Ácidos	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$
Bases	$H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$
Cl^-, Br^-, I^-	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX(s)$
Mercaptanas (RSH)	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + RSH \rightleftharpoons AgSR(s) + H^+$
Cl^-, Br^-, I^-	$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$	$Hg_2^{2+} + 2X^- \rightleftharpoons Hg_2X_2(s)$
Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s)$
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}	Ver Equação 22-9	$HY^{3-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-} + H^+$ etc.

[8]Para um resumo das aplicações, veja J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14. Nova York: McGraw-Hill, p. 14127-14133, 1995.

Reações de Oxidação-Redução As titulações coulométricas têm sido desenvolvidas para muitas, mas não todas, titulações redox. A Tabela 22-4 revela que uma variedade de reagentes redox pode ser gerada coulometricamente. Por exemplo, a geração coulométrica de bromo representa a base para um grande número de métodos coulométricos. Também são de interesse reagentes como prata(II), manganês(III) e o complexo de cobre(I) com cloreto, que são muito instáveis para ser usados em análises volumétricas convencionais.

TABELA 22-4

Resumo das Titulações Coulométricas Envolvendo Reações Redox

Reagente	Reação no Eletrodo Gerador	Substância Determinada
Br_2	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), I^-, SCN^-, NH_3, N_2H_4, NH_2OH, fenol, anilina, gás mostarda, mercaptanas, 8-hidroxiquinolina, olefinas
Cl_2	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	As(III), I^-, estireno, ácidos graxos
I_2	$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, H_2S, ácido ascórbico
Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I^-, $Fe(CN)_6^{4-}$
Mn^{3+}	$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$	$H_2C_2O_4$, Fe(II), As(III)
Ag^{2+}	$Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{2+} + e^-$	Ce(III), V(IV), $H_2C_2O_4$, As(III)
Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti^{3+}	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
$CuCl_3^{2-}$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$	V(V), Cr(VI), IO_3^-
U^{4+}	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	Cr(VI), Ce(IV)

DESTAQUE 22-2

Titulação Coulométrica de Cloreto em Fluidos Biológicos

O método de referência aceito para a determinação de cloreto em soro sangüíneo, plasma, urina, suor e outros fluidos corpóreos é o procedimento baseado na titulação coulométrica.[9] Nessa técnica, os íons prata são gerados coulometricamente. Então, os íons prata reagem com os íons cloreto para formar o cloreto de prata sólido. O ponto final é detectado, em geral amperometricamente (ver Seção 23B-4) quando ocorre um rápido aumento na corrente em decorrência da geração de um ligeiro excesso de Ag^+. Em princípio, a quantidade absoluta de Ag^+ necessária para reagir quantitativamente com Cl^- pode ser obtida a partir da aplicação da lei de Faraday. Na prática, a calibração é usada. Primeiro, o tempo t_p requerido para titular uma solução padrão de cloreto contendo uma quantidade conhecida de cloreto $(n_{Cl^-})_s$, empregando uma corrente constante I, é medido. A mesma corrente constante é utilizada, em seguida, na titulação da solução contendo a quantidade desconhecida e o tempo t_d é medido. O número de mols de cloreto na amostra $(n_{Cl^-})_d$ é então obtido como segue:

► DESAFIO: Desenvolva a equação mostrada no Destaque 22-2 para o número de mols de íons cloreto presentes na amostra desconhecida. Inicie com a lei de Faraday.

$$(n_{Cl^-})_d = \frac{t_d}{t_p} \times (n_{Cl^-})_s$$

Se os volumes da solução padrão e da solução desconhecida são iguais, as concentrações podem substituir o número de mols nesta equação. Há, por exemplo, um titulador comercial denominado medidor de cloreto que é projetado para determinar íons cloreto em amostras de interesse clínico, tais como soro, urina e suor.

Outros métodos populares para determinar o cloreto são o eletrodo íon-seletivo (ver Seção 21D), titulações fotométricas (ver Seção 26A-4) e a espectrometria de massas de diluição isotópica.

[9]L. A. Kaplan e A. J. Pesce, *Clinical Chemistry: Theory, Analysis, and Correlation*, St. Louis: C. V. Mosby, p. 1060, 1984.

Titulações Coulométricas Automáticas

Vários fabricantes de instrumentos oferecem tituladores coulométricos automáticos; a maioria dos quais emprega o ponto final potenciométrico. Alguns desses instrumentos são do tipo multipropósito e podem ser empregados na determinação de uma variedade de espécies. Outros são projetados para um único tipo de análise. Os exemplos desses últimos são: tituladores para cloreto, nos quais íons prata são gerados coulometricamente; medidores de dióxido de enxofre, em que o bromo produzido anodicamente oxida o analito a íons sulfato; medidores de dióxido de carbono, nos quais o gás, absorvido em monoetanolamina, é titulado com uma base gerada coulometricamente; tituladores de água, nos quais o reagente de Karl Fischer (ver Seção 20C-5) é gerado eletroquimicamente.

EXERCÍCIOS NA WEB

Acesse o endereço **www.thonsomlearning.com.br** e, na página do livro, clique em menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção do Capítulo 22 e clique no *link* para *Bioanalytical Systems*. Investigue os instrumentos eletroquímicos produzidos por essa empresa. Em particular, descreva as características e especificações da célula para eletrólise quantitativa. Use o dispositivo de pesquisa do Google para encontrar empresas que produzam coulômetros. Compare as características de dois instrumentos de dois fabricantes diferentes.

QUESTÕES E PROBLEMAS

Observação: Os dados numéricos representam concentrações analíticas em mol por litro se a fórmula completa da espécie é fornecida. As concentrações em mol por litro no equilíbrio são dadas para as espécies apresentadas na forma de íons.

22-1. Faça uma breve distinção entre
- *(a) polarização de concentração e polarização cinética.
- (b) um galvanostato e um potenciostato.
- *(c) um coulomb e um faraday.
- (d) um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo.
- (e) o circuito de eletrólise e o circuito de controle para os métodos de potencial controlado.

22-2. Defina brevemente
- *(a) densidade de corrente.
- (b) potencial ôhmico.
- *(c) titulação coulométrica.
- (d) eletrólise com potencial controlado.
- *(e) eficiência de corrente.
- (f) um equivalente eletroquímico.

***22-3.** Descreva três mecanismos responsáveis pelo transporte de espécies dissolvidas para a superfície de um eletrodo e a partir dela.

22-4. Como a existência de uma corrente afeta o potencial de uma célula eletroquímica?

***22-5.** Como as polarizações de concentração e cinética se assemelham entre si? Como elas diferem?

22-6. Que variáveis experimentais afetam a polarização de concentração em uma célula eletroquímica?

22-7. O que é o eletrólito de suporte e qual seu papel na eletroquímica?

***22-8.** Descreva as condições que favorecem a polarização cinética em uma célula eletroquímica.

22-9. Como os métodos eletrogravimétrico e coulométrico diferem dos métodos potenciométricos? Considere as correntes, voltagens e instrumentação em sua resposta.

***22-10.** Identifique três fatores que influenciam as características físicas de um depósito eletrolítico.

22-11. Qual é o propósito de um despolarizador?

***22-12.** Qual a função de (a) um galvanostato e (b) um potenciostato?

***22-13.** Evidencie as diferenças entre a coulometria a potencial controlado e a coulometria a corrente constante.

***22-14.** Por que é normalmente necessário isolar o eletrodo de trabalho do contra-eletrodo em uma análise coulométrica a potencial controlado?

22-15. Por que um reagente auxiliar sempre é necessário em uma titulação coulométrica?

22-16. Determine o número de íons produzidos na superfície de um eletrodo durante cada segundo em que uma célula eletroquímica é operada a 0,020 A com 100% de eficiência de corrente e os íons envolvidos são
(a) monovalentes.
*(b) bivalentes.
(c) trivalentes.

22-17. Calcule o potencial teórico, a 25 °C, necessário para iniciar a deposição de
*(a) cobre, a partir de uma solução que é 0,150 mol L^{-1} em Cu^{2+}, tamponada a pH 3,00. O oxigênio é formado no ânodo a 1,00 atm.
(b) estanho, a partir de uma solução que é 0,120 mol L^{-1} em Sn^{2+}, tamponado a pH 4,00. O oxigênio é formado no ânodo a 770 torr.
*(c) brometo de prata em um ânodo de prata, a partir de uma solução que é 0,0864 mol L^{-1} em Br^-, tamponada a pH 3,40. O hidrogênio é formado no cátodo a 765 torr.
(d) Tl_2O_3, a partir de uma solução que é $4{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em Tl^+, tamponada a pH 8,00. A solução também é 0,010 mol L^{-1} em Cu^{2+}, que atua como um despolarizador do cátodo para o processo

$$Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Tl^+ + 6OH^- \qquad E^0 = 0{,}020\ V$$

***22-18.** Calcule o potencial inicial necessário para gerar uma corrente de 0,078 A na célula

$$Co|Co^{2+}(6{,}40 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}) \| Zn^{2+}(3{,}75 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1})|Zn$$

se essa célula tiver uma resistência de 5,00 Ω.

22-19. A célula

$$Sn|Sn^{2+}(8{,}22 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}) \| Cd^{2+}(7{,}50 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1})|Cd$$

tem uma resistência de 3,95 Ω. Calcule o potencial inicial que será necessário para gerar uma corrente de 0,072 A na célula.

***22-20.** O cobre deve ser depositado a partir de uma solução que é 0,200 mol L^{-1} em Cu(II), tamponada a pH 4,00. O oxigênio é formado a partir do ânodo a uma pressão parcial de 740 torr. A célula tem uma resistência de 3,60 Ω; a temperatura é 25 °C. Calcule
(a) o potencial teórico necessário para iniciar a deposição do cobre a partir da solução.
(b) a queda *IR* associada a uma corrente de 0,10 A nessa célula.
(c) o potencial inicial, dado que a sobrevoltagem do oxigênio é de 0,50 V sob essas condições.
(d) o potencial da célula quando $[Cu^{2+}]$ é $8{,}00 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}, considerando que a queda *IR* e o sobrepotencial do O_2 permaneçam inalterados.

22-21. O níquel deve ser depositado em um cátodo de platina (área = 120 cm^2) a partir de uma solução que é 0,200 mol L^{-1} em Ni^{2+}, tamponada a pH 2,00. O oxigênio é formado a partir do ânodo de platina com uma área de 80cm^2, a uma pressão de 1,00 atm. A célula tem uma resistência de 3,15 Ω; a temperatura é de 25 °C. Calcule
(a) o potencial termodinâmico necessário para iniciar a deposição do níquel a partir da solução.
(b) a queda *IR* associada a uma corrente de 1,10 A.
(c) a densidade de corrente no ânodo e no cátodo.
(d) o potencial inicial aplicado, dado que a sobrevoltagem do oxigênio é de 0,52 V sob essas condições.
(e) o potencial aplicado quando a concentração de níquel tiver diminuído para $2{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. (Considere que todas as variáveis, exceto $[Ni^{2+}]$, permanecem constantes.)

***22-22.** A prata deve ser depositada a partir de uma solução que é 0,150 mol L^{-1} em $Ag(CN)_2^-$, 0,320 mol L^{-1} em KCN e é tamponada a pH 10,00. O oxigênio é formado no ânodo a uma pressão parcial de 1,00 atm. A célula tem uma resistência de 2,90 Ω; a temperatura é de 25 °C. Calcule
(a) o potencial teórico necessário para iniciar a deposição da prata a partir da solução.
(b) a queda *IR* associada a uma corrente de 0,12 A nessa célula.
(c) o potencial inicial aplicado, dado que a sobrevoltagem do oxigênio é de 0,80 V.
(d) o potencial da célula quando $[Ag(CN)_2^-]$ é $1{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, considerando que não há variações na queda *IR* e no sobrepotencial do O_2.

22-23. Uma solução é 0,150 mol L^{-1} em Co^{2+} e 0,0750 mol L^{-1} em Cd^{2+}.
(a) Calcule a concentração de Co^{2+} na solução quando o cádmio começa a se depositar.

(b) Calcule o potencial do cátodo necessário para diminuir a concentração de Co^{2+} para $1{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.
(c) Com base nos itens (a) e (b), pode-se separar quantitativamente o Co^{2+} do Cd^{2+}?

***22-24.** Uma solução é 0,0500 mol L^{-1} em BiO^+ e 0,0400 mol L^{-1} em Co^{2+} e tem pH igual a 2,50.
(a) Qual a concentração do cátion mais prontamente reduzido no início da deposição do menos reduzível?
(b) Qual o potencial do cátodo quando a concentração do mais facilmente reduzível for $1{,}00 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}?
(c) Podemos realizar uma separação quantitativa com base nos resultados obtidos em (a) e (b)?

22-25. A análise eletrogravimétrica envolvendo o controle do potencial do cátodo é proposta como meio de separar Bi^{3+} e Sn^{2+} em uma solução que é 0,200 mol L^{-1} em cada um deles e é tamponada a pH 1,50.
(a) Calcule o potencial teórico do cátodo no início da deposição do íon mais facilmente reduzido.
(b) Calcule a concentração residual da espécie mais facilmente reduzida no início da deposição da espécie menos facilmente reduzível.
(c) Proponha uma faixa (*versus* ESC), se possível, na qual o potencial do cátodo deveria ser mantido; considere uma concentração residual menor que 10^{-6} mol L^{-1} como representativa da remoção quantitativa.

***22-26.** Os íons haleto podem ser depositados em um ânodo de prata por meio da reação

$$Ag(s) + X^- \rightarrow AgX(s) + e^-$$

(a) Se $1{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} for empregado como critério para a remoção quantitativa, seria teoricamente viável separar Br^- de I^- por meio do controle do potencial do ânodo em uma solução com concentração inicial de cada íon de 0,250 mol L^{-1}?
(b) A separação do Cl^- do I^- seria teoricamente viável em uma solução com concentração inicial de cada íon de 0,250 mol L^{-1}?
(c) Se a separação for viável tanto em (a) quanto em (b), que faixa de potencial do ânodo (*versus* ESC) deveria ser empregada?

22-27. Uma solução é 0,100 mol L^{-1} em cada um de dois cátions reduzíveis, A e B. A remoção da espécie mais reduzível (A) é considerada completa quando A diminuiu a $1{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. Que diferença mínima nos potenciais de eletrodo padrão permitirá a separação de A sem interferência de B quando

A for	B for
(a) monovalente	monovalente
(b) bivalente	monovalente
(c) trivalente	monovalente
(d) monovalente	bivalente
(e) bivalente	bivalente
(f) trivalente	bivalente
(g) monovalente	trivalente
(h) bivalente	trivalente
(i) trivalente	trivalente

***22-28.** Calcule o tempo necessário para uma corrente de 0,852 A depositar 0,250 g de Co(II) como
(a) cobalto elementar na superfície do cátodo.
(b) Co_3O_4 em um ânodo.
Considere 100% de eficiência da corrente para ambos os casos.

22-29. Calcule o tempo necessário para uma corrente constante de 1,20 A para depositar 0,500 g de
(a) Tl(III) na forma do elemento em um cátodo.
(b) Tl(I) como Tl_2O_3 no ânodo.
(c) Tl(I) na forma do elemento em um cátodo.

***22-30.** Uma amostra de 0,2416 g de um ácido orgânico puro foi neutralizada por íons hidróxido produzidos em 5 min e 24 s por uma corrente constante de 367 mA. Calcule o equivalente-grama do ácido.

22-31. A concentração de CN^- em 10,0 mL de uma solução de galvanização foi estabelecida pela titulação com íons hidrogênio eletrogerados até o ponto final, determinado com vermelho de metila. A mudança de cor ocorreu após 3 min e 22 s com uma corrente de 43,4 mA. Calcule a quantidade em gramas de NaCN por litro de solução, calcule também a concentração em ppm de NaCN na solução.

***22-32.** Um excesso de $HgNH_3Y^{2-}$ foi introduzido a 25,00 mL de água de poço. Expresse a dureza da água em termos de ppm de $CaCO_3$ se o EDTA necessário para a titulação foi gerado em um cátodo de mer-

cúrio (ver Equação 22-9) em 1,05 min por uma corrente constante de 52,7 mA. Considere 100% de eficiência de corrente.

22-33. O I_2 gerado eletroliticamente foi empregado na determinação da quantidade de H_2S em 100,0 mL de água salobra. Após a adição de um excesso de KI, a titulação precisou de uma corrente constante de 36,32 mA por 10,12 min. A reação é

$$H_2S + I_2 \rightarrow S(s) + 2H^+ + 2I^-$$

Expresse os resultados da análise em termos de ppm de H_2S.

***22-34.** O nitrobenzeno presente em 194 mg de uma mistura orgânica foi reduzido a fenil hidroxilamina em um potencial constante de −0,96 V (*versus* ESC), aplicado a um cátodo de mercúrio:

$$C_6H_5NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O$$

A amostra foi dissolvida em 100 mL de metanol; após eletrólise por 30 min, a reação foi considerada completa. Um coulômetro eletrônico conectado em série com a célula indicou que a redução necessitou de 31,23 C. Calcule a porcentagem de $C_6H_5NO_2$ na amostra.

***22-35.** O teor de fenol de uma amostra de água coletada a jusante de uma coquearia foi determinado por meio de análise coulométrica. Uma amostra de 100 mL foi levemente acidificada e um excesso de KBr foi introduzido. Para produzir Br_2 segundo a reação

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow Br_3C_6H_2OH(s) + 2HBr$$

foi necessária uma corrente constante de 0,0313 A por 7 min e 33 s. Expresse os resultados dessa análise em termos de partes de fenol por milhão de partes de água. (Considere a densidade da água como 1,00 g/mL.)

22-36. Sob um potencial de −1,0 V (*versus* ESC), o CCl_4 em metanol é reduzido a $CHCl_3$ em um cátodo de mercúrio:

$$2CCl_4 + 2H^+ + 2e^- + 2Hg(l) \rightarrow 2CHCl_3 + Hg_2Cl_2(s)$$

A −1,80 V, o $CHCl_3$ reage para formar CH_4:

$$2CHCl_3 + 6H^+ + 6e^- + 6Hg(l) \rightarrow 2CH_4 + 3Hg_2Cl_2(s)$$

Várias amostras diferentes de 0,750 g contendo CCl_4, $CHCl_3$ e uma espécie orgânica inerte foram dissolvidas em metanol e eletrolizadas a −1,0 V até que a corrente se aproximasse de zero. Um coulômetro indicou que a carga requerida para completar a reação, conforme indicado na coluna do meio da tabela que segue. Então, o potencial do cátodo foi ajustado para −1,8 V. A carga adicional, mostrada na última coluna da tabela, foi aquela necessária nesse potencial.

Nº da Amostra	Carga requerida a −1,0 V, C	Carga requerida a −1,8 V, C
1	11,63	68,60
2	21,52	85,33
3	6,22	45,98
4	12,92	55,31

Calcule a porcentagem de CCl_4 e $CHCl_3$ presente em cada mistura.

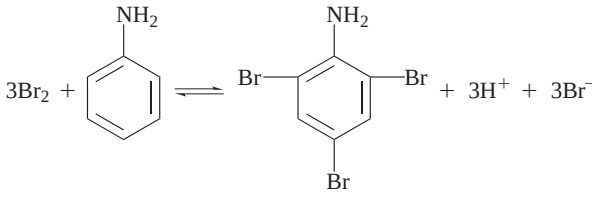
22-37. Uma mistura contendo apenas $CHCl_3$ e CH_2Cl_2 foi dividida em cinco partes para a obtenção de amostras para determinações em réplicas. Cada amostra foi dissolvida em metanol e eletrolizada em uma célula contendo um cátodo de mercúrio; o potencial do cátodo foi mantido constante a −1,80 V (*versus* ESC). Ambos os compostos foram reduzidos a CH_4 (ver as reações no Problema 22-36). Calcule o valor médio das porcentagens de $CHCl_3$ e CH_2Cl_2 presentes na mistura. Encontre os desvios padrão e os desvios padrão relativos.

Amostra	Massa da Amostra, g	Carga Requerida, C
1	0,1309	306,72
2	0,1522	356,64
3	0,1001	234,54
4	0,0755	176,91
5	0,0922	216,05

22-38. Construa uma curva de titulação coulométrica de 100,0 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 contendo Fe(II) titulado com Ce(IV) gerado a partir de 0,075 mol L^{-1} de Ce(III). A titulação é monitorada por potenciometria. A quantidade inicial de Fe(II) presente é 0,05182 mmol. Uma corrente constante de 20,0 mA foi utilizada. Encontre o tempo correspondente ao ponto de equivalência. Então, para cerca de dez valores de tempo antes do ponto de equivalência, empregue a estequiometria da reação para calcular a quan-

tidade de Fe^{3+} produzida e a quantidade de Fe^{2+} remanescente. Utilize a equação de Nernst para obter o potencial do sistema. Encontre o potencial do ponto de equivalência da maneira usual para uma titulação redox. Para cerca de dez vezes após o ponto de equivalência, calcule a quantidade de Ce^{4+} produzida na eletrólise e a quantidade de Ce^{3+} remanescente. Construa a curva do potencial do sistema em função do tempo de eletrólise.

***22-39.** Traços de anilina, $C_6H_5NH_2$, em água potável podem ser determinados pela reação com um excesso de Br_2 gerado eletroquimicamente:



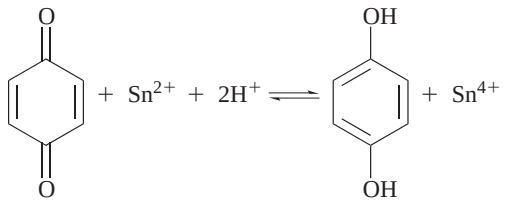
A polaridade do eletrodo de trabalho é então revertida e o excesso de Br_2 é determinado pela titulação coulométrica envolvendo a geração de Cu(I):

$$Br_2 + 2Cu^+ \rightarrow 2Br^- + 2Cu^{2+}$$

Quantidades adequadas de KBr e $CuSO_4$ foram adicionadas a uma amostra de 25,0 mL contendo anilina. Calcule a massa de anilina (em microgramas) na amostra a partir dos seguintes dados:

Eletrodo de Trabalho Funcionando como	Tempo de Geração com Corrente Constante de 1,51 mA, min
Ânodo	3,76
Cátodo	0,270

***22-40.** A quinona pode ser reduzida a hidroquinona com um excesso de Sn(II) gerado eletroliticamente:



A polaridade do eletrodo de trabalho é então revertida e o excesso de Sn(II) é oxidado com Br_2 gerado em uma titulação coulométrica:

$$Sn^{2+} + Br_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2\,Br^-$$

Quantidades apropriadas de $SnCl_4$ e KBr foram adicionadas a 50,0 mL de amostra. Calcule a massa de $C_6H_4O_2$ na amostra a partir dos seguintes dados:

Eletrodo de Trabalho Funcionando como	Tempo de Geração com Corrente Constante de 1,062 mA, min
Cátodo	8,34
Ânodo	0,691

22-41. Problema Desafiador. Os íons sulfeto (S^{2-}) são formados em águas residuais pela ação de bactérias anaeróbias sobre a matéria orgânica. Os sulfetos podem ser prontamente protonados para formar o H_2S, que é volátil e tóxico. Além da toxicidade e do odor desagradável, o sulfeto e o H_2S geram problemas de corrosão porque podem ser facilmente convertidos ao ácido sulfúrico quando as condições mudam para aeróbias. Um método comum de determinação do sulfeto é a titulação coulométrica com geração de íons prata. No eletrodo gerador, a reação é $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$. A reação de titulação é $S^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S(s)$.

(a) Um medidor de cloreto digital foi usado para determinar a massa de sulfeto em uma amostra de água residual. O medidor exibe os resultados diretamente em ng de Cl^-. Nas determinações de cloreto, a mesma reação é empregada, mas a reação de titulação é

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl(s).$$

Desenvolva uma equação que relacione a quantidade desejada, em ng de S^{2-}, com a leitura do medidor de cloreto em ng de Cl^-.

(b) Um dado padrão de água residual forneceu uma leitura de 1.689,6 ng de Cl^-. Qual a carga total em coulombs necessária para gerar Ag^+ suficiente para precipitar o sulfeto nesse padrão?

(c) Os seguintes resultados foram obtidos em amostras de 20,00 mL contendo quantidades desconhecidas de sulfeto (D. T. Pierce, M. S. Applebee, C. Lacher e J. Bessie, *Environ. Sci. Technol*., v. 32, p. 1.734, 1998.) Cada padrão foi analisado em triplicata e a massa de cloreto registrada. Converta cada um dos resultados em cloreto para ng de S^{2-}.

Massa conhecida de S^{2-}, ng	Massa de Cl^- determinada, ng		
6.365	10.447,0	10.918,1	10.654,9
4.773	8.416,9	8.366,0	8.416,9
3.580	6.528,3	6.320,4	6.638,9
1.989	3.779,4	3.763,9	3.936,4
796	1.682,9	1.713,9	1.669,7
699	1.127,9	1.180,9	1.174,3
466	705,5	736,4	707,7
373	506,4	521,9	508,6
233	278,6	278,6	247,7
0	−22,1	−19,9	−17,7

(d) Determine a massa média de S^{2-} em ng, o desvio padrão e o DPR % para cada padrão.

(e) Prepare um gráfico da massa média de S^{2-} determinada (ng) *versus* a massa verdadeira (ng). Estabeleça a inclinação, o intercepto, o erro padrão e o valor de R^2. Comente a respeito do ajuste dos dados a um modelo linear.

(f) Determine o limite de detecção (LD) em ng e em ppm empregando um fator k de 2 (ver Equação 8-22).

(g) Uma amostra desconhecida de água residual forneceu uma leitura média de 893,2 ng Cl^-. Qual a massa de sulfeto em ng? Se 20,00 mL da amostra de água foram introduzidos no frasco de titulação, qual a concentração de S^{2-} em ppm?

CAPÍTULO 23

Voltametria

O envenenamento de crianças por chumbo pode provocar anorexia, vômito, convulsões e danos permanentes ao cérebro. O chumbo pode contaminar a água por meio da lixiviação de soldas empregadas para conectar tubos de cobre. A voltametria de redissolução anódica, discutida neste capítulo, é um dos métodos analíticos mais sensíveis para a determinação de metais pesados tais como o chumbo. A foto exibe uma célula de três eletrodos empregada na voltametria de redissolução anódica. O eletrodo de trabalho é de carbono vítreo no qual foi depositado um filme de mercúrio. Uma etapa de eletrólise é utilizada para depositar chumbo no filme de mercúrio, na forma de um amálgama. Após a etapa de eletrólise, é feita uma varredura anódica na direção de valores positivos para oxidar (redissolver) o metal presente no filme. Níveis tão baixos quanto algumas partes por bilhão podem ser determinados.

Cortesia de: Bioanalytical Systems, Inc.

Os métodos eletroanalíticos que dependem da medida da corrente, em função do potencial aplicado, são chamados **métodos voltamétricos**. Esses métodos empregam condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho. Geralmente, para aumentar a polarização, os eletrodos de trabalho utilizados na voltametria são relativamente pequenos, com áreas superficiais de alguns milímetros quadrados, no máximo e, em algumas aplicações, apenas alguns micrômetros quadrados.

Historicamente, os eletrodos de trabalho com áreas superficiais menores que alguns poucos milímetros quadrados foram denominados **microeletrodos**. Recentemente, esse termo passou a significar eletrodos com áreas na escala de micrômetros. Na literatura mais antiga, os eletrodos com dimensão micrométrica foram geralmente chamados **ultramicroeletrodos**.

A voltametria baseia-se na medida da corrente em uma célula eletroquímica sob condições de completa polarização de concentração, na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo. A voltametria difere da eletrogravimetria e da coulometria, uma vez que nesses últimos métodos tomam-se cuidados para minimizar ou compensar os efeitos da polarização de concentração. Mais do que isso, na voltametria ocorre um consumo mínimo do analito, ao passo que na eletrogravimetria e coulometria essencialmente todo o analito é convertido em produto.

O campo da voltametria desenvolveu-se a partir da **polarografia**, um tipo de voltametria que foi descoberto pelo químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky no início dos anos 1920.[1] A polarografia, que ainda é um ramo importante da voltametria, difere de outros tipos de voltametria porque, nesse caso, um **eletrodo gotejante de mercúrio** (EGM) é empregado como eletrodo de trabalho. A construção e as propriedades únicas desse eletrodo são discutidas na Seção 23B-5.[2]

Métodos voltamétricos baseiam-se na medida da corrente em função do potencial aplicado a um pequeno eletrodo.

Polarografia é a voltametria em um eletrodo gotejante de mercúrio.

A voltametria é amplamente empregada por químicos analíticos, inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para estudos fundamentais de (1) processos de oxidação e redução em vários meios, (2) processos de adsorção às superfícies e (3) mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos. Para fins analíticos, várias formas da voltametria encontram-se em uso atualmente.[3] A voltametria de redissolução é, atualmente, um método relevante na análise de traços, particularmente na determinação de metais em amostras de interesse ambiental. A polarografia de pulso diferencial e a voltametria de varredura rápida são importantes na determinação de espécies de interesse farmacêutico. Os detectores voltamétricos, entre outros, são freqüentemente empregados na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e na eletroforese capilar (ver Seções 32A e 33C). Técnicas amperométricas são amplamente utilizadas na tecnologia de sensores e no acompanhamento de titulações e reações de interesse biológico. Os métodos voltamétricos modernos continuam a ser ferramentas poderosas empregadas por vários tipos diferentes de químicos interessados no estudo e no emprego de processos de oxidação, redução e adsorção.

23A SINAIS DE EXCITAÇÃO

Na voltametria, a voltagem no eletrodo de trabalho varia sistematicamente enquanto a resposta de corrente é medida. Várias funções voltagem-tempo, chamadas **sinais de excitação**, podem ser aplicadas ao eletrodo. A mais simples delas é a varredura linear, na qual o potencial no eletrodo de trabalho muda linearmente com o tempo. Tipicamente, o potencial no eletrodo de trabalho varia em uma faixa de 1 ou 2 V. Outras formas de onda que podem ser aplicadas são as ondas pulsadas e triangulares. As formas de onda de quatro dos sinais de excitação mais comuns empregados na voltametria são mostradas na Figura 23-1. O sinal de excitação voltamétrico clássico corresponde à varredura linear, exposta na Figura 23-1a, na qual uma tensão dc aplicada à célula aumenta linearmente em função do tempo. Então, a corrente que se desenvolve na célula é medida em função da voltagem aplicada.

Dois sinais de excitação do tipo pulso são apresentados na Figura 23-1b e 23.1c. As correntes são medidas em vários instantes durante o tempo de vida dos pulsos, como discutido na Seção 23C. Com a função de onda triangular mostrada na Figura 23-1d, o potencial varia linearmente entre um valor máximo e um valor mínimo. Esse processo pode ser repetido diversas vezes enquanto a corrente é registrada em função do potencial.

Os tipos de voltametria que empregam os vários tipos de sinais de excitação também são listados na Figura 23-1. As três primeiras entre as técnicas exibidas nas partes a-c da Figura 23-1 são discutidas em detalhes nas seções que seguem. A voltametria cíclica tem encontrado aplicação considerável como uma ferramenta de diagnóstico que fornece informações acerca de mecanismos de reações redox realizadas sob várias condições. A voltametria cíclica é discutida na Seção 23D.

---

[1] J. Heyrovsky, *Chem. Listy,* v. 16, p. 256, 1922.

[2] Para um retrospecto sobre polarografia e voltametria, ver A. J. Bard e C. G. Zoski, *Anal. Chem.,* v. 72, p. 346A, 2000.

[3] Para mais informações sobre métodos voltamétricos, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14, p. 14,57-14,93. Nova York: McGraw-Hill, 1995; *Analytical Voltammetry,* M. R. Smyth e F. G. Vos, Eds. Nova York: Elsevier, 1992; A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, 2001; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, Eds. Nova York: Marcel Dekker, 1996.

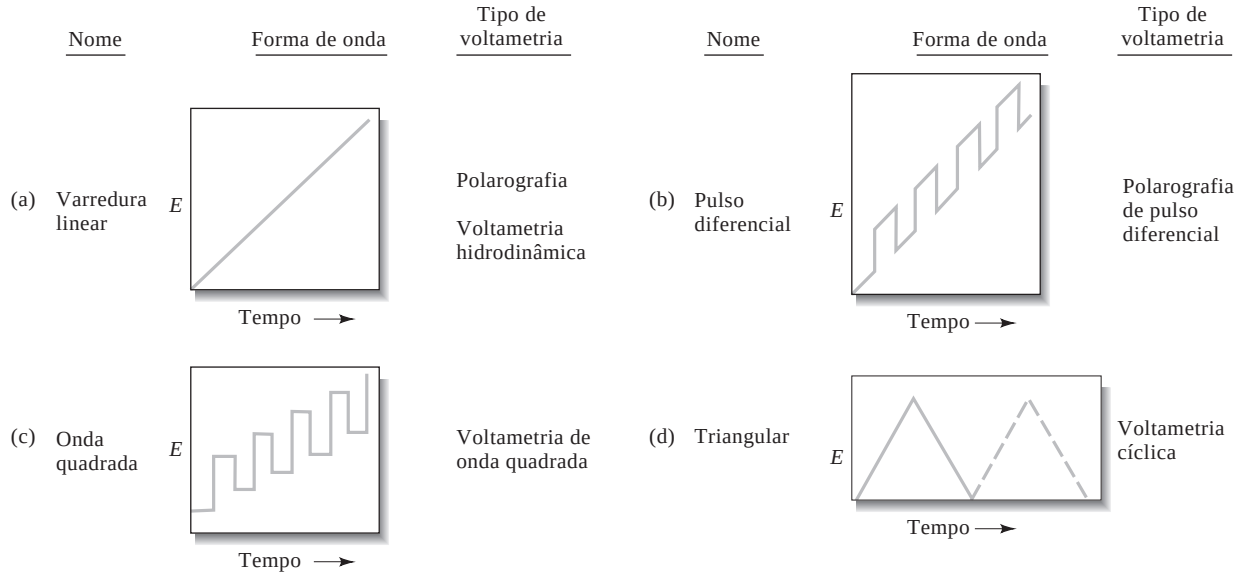


Figura 23-1 Sinais de excitação de tensão *versus* tempos empregados na voltametria.

23B VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

No primeiro e mais simples método voltamétrico, o potencial no eletrodo de trabalho pode ser aumentado ou diminuído a uma velocidade típica de 2 a 5 mV s^{-1}. Então, a corrente, que geralmente está na faixa de micro-ampères, é registrada para fornecer um **voltamograma**, que é um gráfico da corrente em função do potencial aplicado.

Um **eletrólito de suporte** é um sal adicionado em excesso à solução do analito. Mais comumente, é um sal de um metal alcalino que não reage no eletrodo de trabalho nos potenciais que estão sendo empregados. O sal reduz os efeitos da migração e diminui a resistência da solução.

23B-1 Instrumentos Voltamétricos

A Figura 23-2 mostra os componentes de um sistema simples utilizado no desenvolvimento de medidas voltamétricas de varredura linear. A célula é constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de um eletrólito não reativo chamado **eletrólito de suporte**. (Note a similaridade dessa célula com aquela da eletrólise com potencial controlado mostrada na Figura 22-7.) Um dos três eletrodos é o **eletrodo de trabalho**, cujo potencial em relação a um **eletrodo de referência** varia linearmente com o tempo. As dimensões do eletrodo de trabalho são mantidas pequenas para aumentar sua tendência em se tornar polarizado. O eletrodo de referência tem um potencial que permanece constante durante o experimento. O terceiro eletrodo é um **contra-eletrodo**, que freqüentemente é um fio de platina enrolado ou um poço de mercúrio. Na célula, a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.[4] A fonte de sinal é uma fonte cc variável que consiste em uma bateria ligada em série com um resistor variável *R*. O potencial desejado é selecionado movimentando-se o contato *C* para uma posição apropriada no resistor. O voltímetro digital tem uma resistência tão elevada ($>10^{11}$ Ω) que

O **eletrodo de trabalho** é aquele no qual o analito é oxidado ou reduzido. O potencial entre o eletrodo de trabalho e o **eletrodo de referência** é controlado. A corrente de eletrólise flui entre o eletrodo de trabalho e o **contra-eletrodo**.

[4]No início, a voltametria era realizada com o sistema de dois eletrodos em vez de três eletrodos mostrado na Figura 23-2. Com o sistema de dois eletrodos, o segundo tanto pode ser um eletrodo metálico grande, como um poço de mercúrio, ou um eletrodo de referência suficientemente grande para prevenir sua polarização durante um experimento. Esse segundo eletrodo combina as funções de eletrodo de referência e de contra-eletrodo na Figura 23-2. Aqui, considera-se que o potencial neste segundo eletrodo permaneça constante durante a varredura, assim o potencial no microeletrodo é simplesmente a diferença entre o potencial aplicado e o potencial no segundo eletrodo. Com soluções de elevada resistência elétrica, contudo, esta consideração não é válida porque a queda *IR* se torna significativa e aumenta à medida que a corrente se eleva. A conseqüência são voltamogramas distorcidos. Atualmente, quase toda a voltametria é realizada com sistemas de três eletrodos.

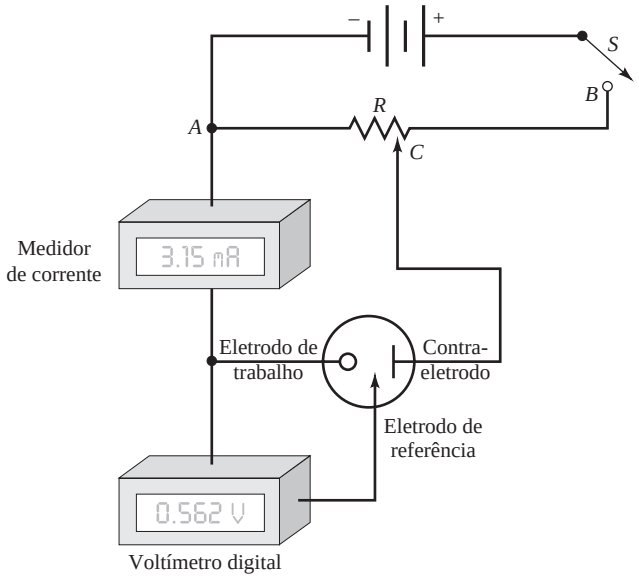


Figura 23-2 Um potenciostato manual para voltametria.

essencialmente não há passagem de corrente pelo circuito contendo o medidor e o eletrodo de referência. Portanto, virtualmente toda a corrente oriunda da fonte flui entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. Um voltamograma é registrado movendo-se o contato *C*, exposto na Figura 23-2, e registrando a corrente resultante em função do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Em princípio, o potenciostato manual da Figura 23-2 poderia ser utilizado para gerar um voltamograma de varredura linear. Nesse experimento, o contato *C* é movido a uma velocidade constante de *A* para *B* para produzir o sinal de excitação mostrado na Figura 23-1a. A corrente e a voltagem são então registradas em intervalos de tempo iguais e consecutivos durante a varredura de potencial (ou tempo). Em instrumentos voltamétricos modernos, entretanto, os sinais de excitação representados na Figura 23-1 são gerados eletronicamente. Esses instrumentos variam o potencial de uma maneira sistemática com relação ao eletrodo de referência e registram a corrente resultante. A variável independente nesse experimento é o potencial no eletrodo de trabalho contra o eletrodo de referência e não o potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Um potenciostato desenhado para a voltametria de varredura linear é descrito no Destaque 23-1.

DESTAQUE 23-1

Instrumentos Voltamétricos Baseados em Amplificadores Operacionais

No Destaque 21-5 descrevemos o emprego de amplificadores operacionais para medir o potencial de células eletroquímicas. Os *op amps* (do inglês *operational amplifiers* – amplificadores operacionais) também podem ser empregados para medir correntes e realizar uma variedade de outras tarefas de controle e de medida. Considere a medida da corrente, como ilustrado na Figura 23D-1.

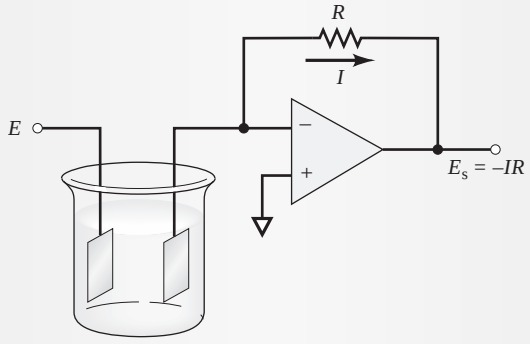


Figura 23D-1 Um circuito com *op amp* para medida da corrente voltamétrica.

Nesse circuito, a fonte de voltagem *E* está ligada a um eletrodo de uma célula eletroquímica que produz uma corrente *I* na célula. Em virtude da elevada resistência de entrada do *op amp*, essencialmente toda a corrente flui através do resistor *R* para a sua saída. A voltagem na saída do *op amp* é dada por $E_s = -IR$, em que o sinal negativo aparece pois a voltagem de saída do amplificador E_s precisa ser

oposta em sinal à queda de voltagem da resistência *R* para que a diferença de potencial entre as entradas do amplificador operacional seja próxima de zero volts. Resolvendo essa equação em relação a *I*, temos:

$$I = \frac{-E_s}{R}$$

Em outras palavras, a corrente na célula eletroquímica é proporcional à voltagem de saída do *op amp*. Então, o valor da corrente pode ser calculado a partir dos valores medidos de E_s e da resistência *R*. Esse circuito é chamado **conversor corrente-voltagem**.

Os *op amps* podem ser utilizados na construção de um potenciostato de três eletrodos automático, como pode ser visto na Figura 23D-2. Observe que o circuito de medida de corrente da Figura 23D-1 está conectado ao eletrodo de trabalho da célula (*op amp* C). O eletrodo de referência está ligado ao seguidor de voltagem (*op amp* B). Como discutido no Destaque 21-4, o seguidor de voltagem monitora o potencial do eletrodo de referência sem drenar qualquer corrente da célula. A saída B do *op amp*, que representa o potencial do eletrodo de referência, é alimentada de volta para a entrada do *op amp* A para completar o circuito. As funções do *op amp* A são (1) fornecer a corrente na célula eletroquímica entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho e (2) manter a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho em um valor fornecido pelo gerador de voltagem de varredura linear.

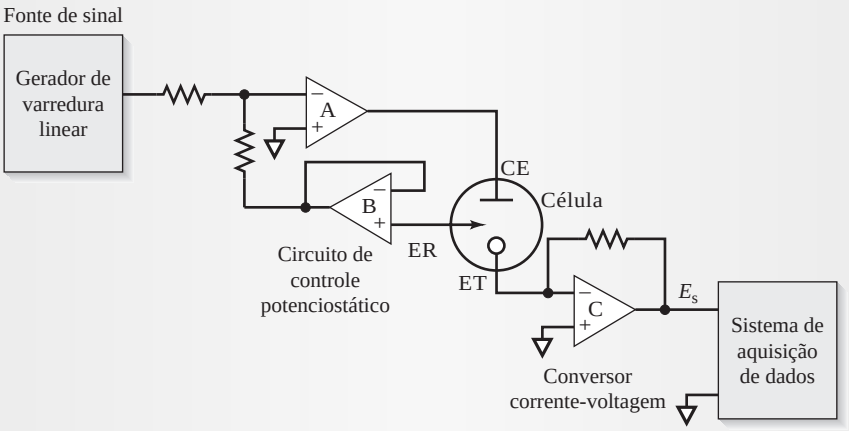


Figura 23D-2 Um potenciostato com *op amp*. A célula com três eletrodos tem um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER) e um contra-eletrodo (CE).

Em operação, o gerador de voltagem de varredura linear varia o potencial entre os eletrodos de referência e de trabalho e a corrente na célula é monitorada pelo *op amp* C. A voltagem de saída do *op amp* B, que é proporcional à corrente *I* na célula, é registrada ou adquirida por um computador para análise dos dados e apresentação.[5]

23B-2 Eletrodos Voltamétricos

Os eletrodos empregados na voltametria possuem uma variedade de desenhos e formas. Geralmente, como mostra a Figura 23-3a, são compostos por pequenos discos planos de um condutor que são presos sob pressão a um tubo de material inerte, por exemplo, Teflon ou Kel-F. Um fio de contato é integrado ao material. O condutor pode ser um metal inerte, como platina ou ouro; grafite pirolítico ou carbono vítreo; um

[5]Para uma discussão completa sobre potenciostatos com *op amp* e de três eletrodos, ver P. T. Kissinger, em *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,* P. T. Kissinger e W. R. Heineman, Eds., p. 165-194. Nova York: Marcel Dekker, 1996.

semicondutor tal como óxido de estanho ou de índio; ou um metal recoberto com um filme de mercúrio. Conforme mostra a Figura 23-4, a faixa de potencial que pode ser utilizada com esses eletrodos, em soluções aquosas, varia e depende não apenas do material do eletrodo, como também da composição da solução na qual ele está imerso. Em geral, as limitações positivas do potencial são provocadas por elevadas correntes que ocorrem por causa da oxidação da água para formar oxigênio. Os limites negativos surgem da redução da água, para formar hidrogênio. Note que os potenciais negativos relativamente elevados podem ser tolerados com os eletrodos de mercúrio, em decorrência da alta sobrevoltagem do hidrogênio nesse metal.

► Os potenciais negativos elevados podem ser empregados com os eletrodos de mercúrio.

Os eletrodos de mercúrio têm sido amplamente empregados na voltametria por diversas razões. Uma delas é a faixa de potencial negativo relativamente ampla descrita anteriormente. Além disso, muitos íons metálicos são reduzidos reversivelmente a amálgamas na superfície de um eletrodo de mercúrio, o que simplifica os aspectos químicos envolvidos. Com os eletrodos de gota de mercúrio, uma superfície metálica nova é prontamente formada pela simples produção de uma nova gota. Os eletrodos de mercúrio tomam várias formas. A mais simples delas é o eletrodo de filme de mercúrio formado pela eletrodeposição do metal em um eletrodo na forma de disco, como aquele mostrado na Figura 23-3a. A Figura 23-3b ilustra um **eletrodo de mercúrio de gota pendente** (EMGP). Esse eletrodo, que está disponível comercialmente, consiste em um tubo capilar muito fino conectado a um reservatório que contém mercúrio. O metal é forçado a passar pelo capilar por um arranjo contendo um pistão, controlado por um parafuso micrométrico. O micrômetro permite a formação de gotas com áreas superficiais que são reprodutíveis em um nível de 5% ou melhor.

Metais que são solúveis no mercúrio formam ligas líquidas conhecidas como **amálgamas**.

A Figura 23-3c mostra um típico eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), que foi empregado em praticamente todos os primeiros experimentos polarográficos. Esse eletrodo é composto por cerca de 10 cm de um tubo capilar (diâmetro interno = 0,05 mm) através do qual o mercúrio é forçado por um volume do metal contido em uma coluna de cerca de 50 cm de altura, acima do capilar. O tamanho do diâmetro do capilar faz que uma nova gota se forme e se quebre a cada 2 a 6 s. O diâmetro da gota é de 0,5 a 1 mm e é bastante reprodutível. Em algumas aplicações, o tempo da gota é controlado por um martelete mecânico que a desprende após um tempo fixo de sua formação.

A Figura 23-3d apresenta um eletrodo de mercúrio disponível comercialmente e que pode ser operado como um eletrodo gotejante de mercúrio ou um eletrodo de gota pendente. O mercúrio está contido em um reservatório recoberto por um plástico localizado cerca de 25 cm acima da extremidade superior do capilar. Uma mola força o êmbolo com ponta de poliuretana contra a cabeça do capilar, prevenindo assim o fluxo de mercúrio. Esse êmbolo é levantado pela ativação do solenóide por meio de um sinal do sistema de controle. O capilar é muito mais largo, em diâmetro (0,15 mm), que outros típicos. Como resultado, a formação da gota é extremamente rápida. Após 50, 100 ou 200 ms, a válvula é fechada, mantendo-se uma gota no lugar até que ela seja destacada do capilar por um martelete mecânico que é construído dentro do bloco de suporte do eletrodo. Esse sistema tem a vantagem de que a gota se forma rapidamente e as medidas da corrente podem ser atrasadas até que a área superficial esteja estável e constante. Esse procedimento elimina significativamente as altas flutuações de corrente encontradas no eletrodo gotejante clássico.

23B-3 Voltamogramas

► A convenção norte-americana de sinais para a voltametria considera as correntes catódicas como positivas e correntes anódicas, negativas. Os voltamogramas são exibidos na forma de gráficos com correntes positivas no hemisfério superior e correntes negativas na parte inferior. Por razões históricas, principalmete o eixo dos potenciais é posicionado de forma que se torne menos positivo (mais negativo), indo da esquerda para a direita.

A Figura 23-5 mostra um voltamograma de varredura linear típico para uma eletrólise envolvendo a redução de um analito A para formar o produto P em um eletrodo de filme de mercúrio. Aqui, considera-se que o eletrodo esteja conectado ao terminal negativo do gerador de varredura linear para que se possa dar sinais negativos dos potenciais aplicados como exibido. Por convenção, as correntes catódicas (de redução) são tratadas como positivas, enquanto às correntes anódicas são atribuídos sinais negativos. Nesse experimento hipotético, a solução é considerada como 10^{-4} mol L^{-1} em A, 0,0 mol L^{-1} em P e

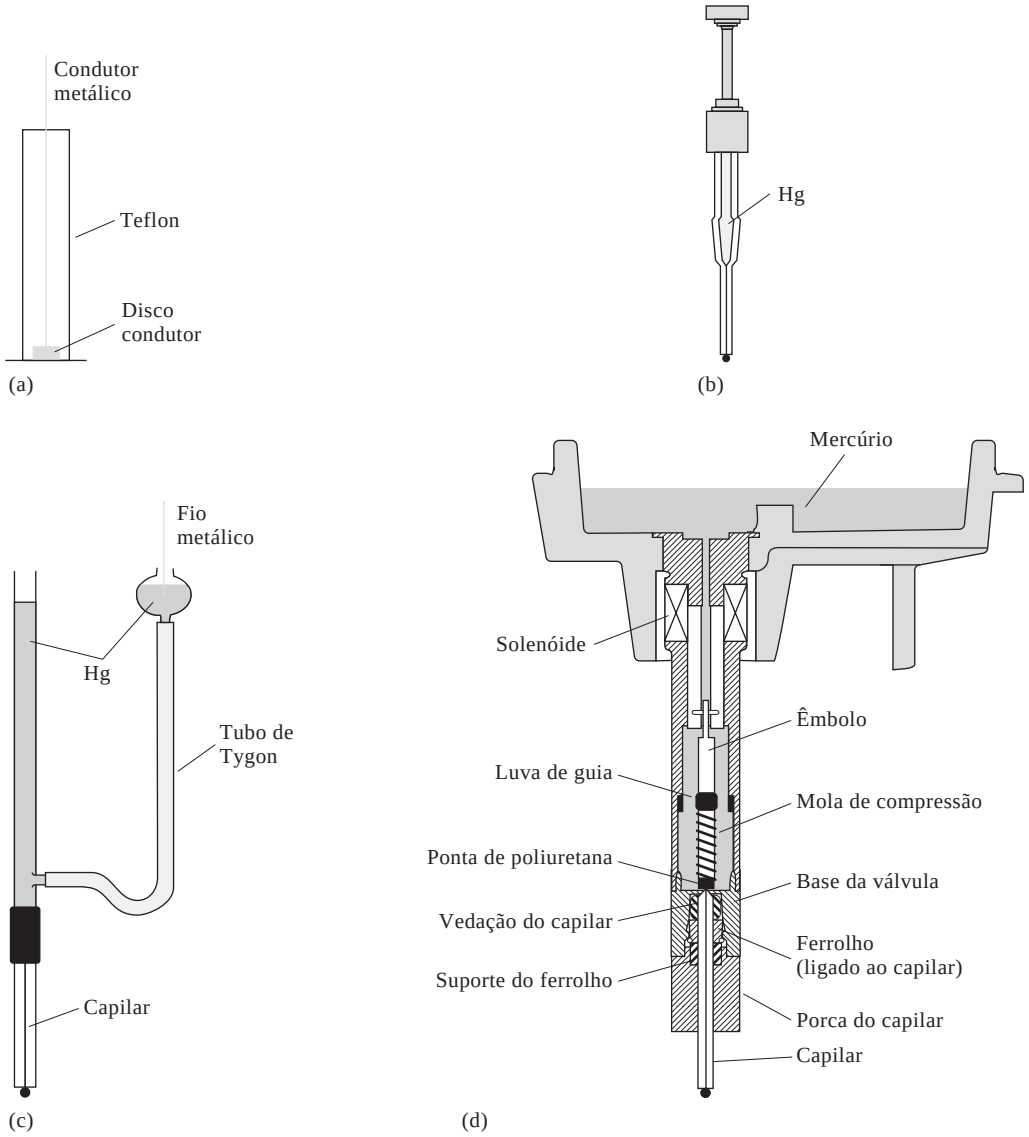


Figura 23-3 Alguns tipos comuns de eletrodos voltamétricos: (a) um eletrodo de disco; (b) um eletrodo de gota pendente de mercúrio; (c) um eletrodo gotejante de mercúrio; (d) um eletrodo de gota estática de mercúrio.

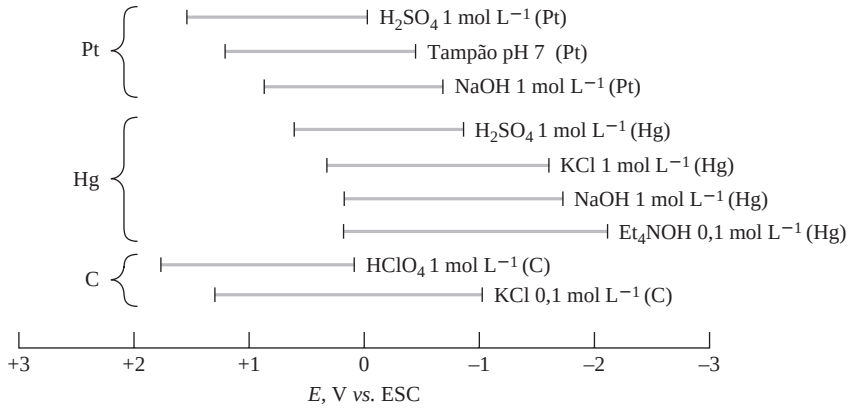


Figura 23-4 Faixas de potenciais para três tipos de eletrodos em vários eletrólitos de suporte. (Adaptado de A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, 2001, contracapa. Esse material está sendo utilizado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

0,1 mol L^{-1} em KCl, que serve como eletrólito de suporte. A semi-reação no eletrodo de trabalho é a reação reversível

$$A + ne^- \rightleftharpoons P$$

Por conveniência, ignoramos as cargas de A e P.

Uma **onda voltamétrica** é aquela na forma de ∫, obtida em gráficos da corrente *versus* voltagem na voltametria.

Na voltametria, a **corrente limite** é o patamar de corrente que é observado no topo da onda voltamétrica. Isso ocorre porque a concentração do analito na superfície cai a zero. Nesse ponto, a velocidade de transferência de massa está em seu valor máximo. O platô da corrente limite é um exemplo de polarização completa de concentração.

O **potencial de meia-onda** ocorre quando a corrente é igual à metade do valor limite.

Os voltamogramas de varredura linear obtidos sob condições de baixa velocidade de varredura (de poucos milivolts por segundo) geralmente têm a forma de uma curva sigmoidal (forma de ∫) chamada de **onda voltamétrica**. A corrente constante observada após o rápido aumento (ponto Z na Figura 23-5) é chamada **corrente limite** i_l, porque é limitada pela velocidade na qual o reagente é conduzido à superfície do eletrodo por processos de transporte de massa. Correntes limite geralmente são diretamente proporcionais às concentrações dos reagentes. Portanto, podemos escrever

$$i_l = kc_A$$

onde c_A é a concentração do analito e k, uma constante. A voltametria de varredura linear quantitativa baseia-se nessa relação.

O potencial no qual a corrente é igual à metade da corrente limite é denominado **potencial de meia-onda** e tem o símbolo $E_{1/2}$. O potencial de meia-onda está aproximadamente relacionado com o potencial padrão para a semi-reação, mas geralmente não é idêntico a essa constante. Algumas vezes os potenciais de meia-onda são úteis na identificação de componentes de uma solução.

Para obter correntes limites reprodutíveis de maneira rápida, tanto (1) a solução quanto o eletrodo precisam estar sob movimento reprodutível e constante ou (2) um eletrodo gotejante de mercúrio deve ser utilizado. A voltametria de varredura linear na qual a solução é agitada ou na qual o eletrodo permanece em rotação é conhecida como **voltametria hidrodinâmica**. A voltametria com o eletrodo gotejante de mercúrio é chamada **polarografia**.

No tipo de voltametria de varredura linear discutido até aqui, o potencial varia de forma suficientemente vagarosa e a transferência de massa é rápida de modo que um estado estacionário possa ser alcançado na superfície do eletrodo. Conseqüentemente, o transporte de massa do analito A para o eletrodo apenas balanceia sua velocidade de redução no eletrodo. De maneira análoga, o transporte de massa de P para

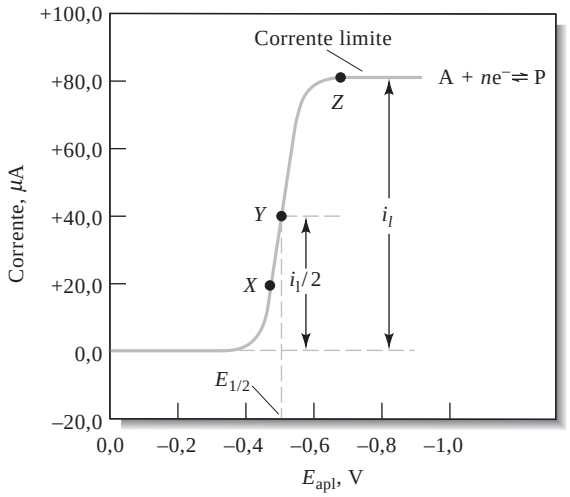


Figura 23-5 Voltamograma de varredura linear para a redução da espécie hipotética A, para formar o produto P. A corrente limite i_l é proporcional à concentração do analito e é empregada na análise quantitativa. O potencial de meia-onda $E_{1/2}$ está relacionado ao potencial padrão para a semi-reação e normalmente é utilizado na identificação qualitativa da espécie. O potencial de meia-onda é aquele aplicado no qual a corrente i é $i_l/2$.

longe do eletrodo é igual a sua velocidade de produção na superfície do eletrodo. Existe outro tipo de voltametria de varredura linear na qual velocidades de varredura rápidas (1V/s ou mais) são empregadas em soluções não agitadas. Nesse tipo de voltametria, um sinal de corrente-tempo na forma de pico é obtido em razão da depleção do analito na solução próxima do eletrodo. A voltametria cíclica (ver Seção 23D) é um exemplo de um processo no qual as varreduras lineares diretas e inversas são aplicadas. Na voltametria cíclica, os produtos formados na varredura direta podem ser detectados na varredura inversa se não foram removidos do eletrodo ou não foram alterados por uma reação química subseqüente

23B-4 Voltametria Hidrodinâmica

A **voltametria hidrodinâmica** é um tipo de voltametria no qual a solução contendo o analito é mantida sob agitação constante.

A voltametria hidrodinâmica é realizada de várias formas. Um método envolve a agitação vigorosa da solução enquanto ela está em contato com um eletrodo fixo. Alternativamente, gira-se o eletrodo a uma velocidade elevada e constante na solução, fornecendo assim a ação de agitação. Outra maneira de se realizar a voltametria hidrodinâmica consiste em permitir que a solução contendo o analito flua através de um tubo no qual o eletrodo de trabalho é montado. Essa última técnica está se tornando amplamente empregada na detecção de analitos oxidáveis ou reduzíveis à medida que eles deixam uma coluna de um sistema cromatográfico líquido (ver Seção 32A-5).

◀ Processos de transporte de massa incluem difusão, migração e convecção.

Como descrito na Seção 22A-2, durante a eletrólise o reagente é transportado para a superfície do eletrodo por meio de três mecanismos: (1) migração sob a influência de um campo elétrico, (2) convecção resultante de agitação ou vibração e (3) difusão em razão de qualquer diferença de concentração entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Na voltametria, todo o esforço é feito para minimizar o efeito da migração pela introdução de um excesso de um eletrólito de suporte inerte. Quando a concentração do eletrólito de suporte excede a do analito por um fator de 50 a 100 vezes, a fração da corrente total carregada pelo analito se aproxima de zero. Como resultado, a velocidade de migração do analito para o eletrodo de carga oposta torna-se essencialmente independente do potencial aplicado.

Perfis de Concentração na Superfície de Eletrodos Voltamétricos durante a Eletrólise

Durante a discussão, consideramos que a reação no eletrodo $A + ne^- \rightleftharpoons P$ ocorra em um eletrodo recoberto com mercúrio em uma solução contendo A, que também contém um excesso de um eletrólito de suporte. Mais uma vez, deixamos de lado as cargas de A e P para termos maior clareza. Além disso, consideramos que a concentração inicial de A seja c_A enquanto a de P, zero, e que P não é solúvel no mercúrio. Finalmente, levamos em conta que a reação de redução seja rápida e reversível de forma que as concentrações de A e P na camada de solução imediatamente adjacente ao eletrodo sejam dadas, a qualquer instante, pela Equação de Nernst:

$$E_{apl} = E_A^0 - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{c_P^0}{c_A^0} - E_{ref} \qquad (23\text{-}1)$$

◀ A eletrólise em um eletrodo voltamétrico pequeno não altera significativamente a concentração do analito no seio da solução, durante o curso de um experimento voltamétrico.

em que E_{apl} é a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, E_A^0 corresponde ao potencial de eletrodo padrão para a semi-reação e c_P^0 e c_A^0 são as concentrações molares de P e A *em uma camada fina de solução muito próxima à superfície do eletrodo.* Também consideramos que, como o eletrodo é muito pequeno, a eletrólise, para pequenos intervalos de tempo, não altera significativamente a concentração da solução. Como resultado, a concentração de A na solução, c_A, é essencialmente constante. Da mesma forma, a concentração de P na solução, c_P, permanece, para todos os efeitos, igual a zero ($c_P \approx 0$).

As correntes voltamétricas dependem do gradiente de concentração que é estabelecido muito próximo do eletrodo durante a eletrólise. Para visualizar esses gradientes, considere os perfis de concentração/distância quando a redução descrita na seção anterior for realizada em um eletrodo planar imerso em uma solução agitada vigorosamente. Para entender esses perfis, primeiro consideramos os diferentes tipos de fluxos de líquidos que possam existir em uma solução mantida sob agitação. Podemos identificar dois tipos de fluxo, dependendo da velocidade média, como mostra a Figura 23-6. O fluxo laminar ocorre a baixas velocidades e apresenta um movimento suave e regular. O fluxo turbulento, ao contrário, acontece em altas velocidades e possui um movimento irregular e flutuante. Em uma célula eletroquímica agitada, temos uma região de fluxo turbulento no seio da solução distante do eletrodo e também uma região de fluxo laminar à medida que se aproxima do eletrodo. Essas regiões são ilustradas na Figura 23-7. Na região do fluxo laminar, as camadas do líquido deslizam umas sobre as outras em uma direção paralela à superfície do eletrodo. Na região muito próxima ao eletrodo, a uma distância δ cm da superfície, forças de atrito resultam em uma região onde a velocidade do fluxo é essencialmente zero. A fina camada de solução nesta região é uma camada estagnada conhecida como **camada de difusão de Nernst**. É apenas nos limites da camada de difusão de Nernst que as concentrações de reagentes e produtos variam em função da distância da superfície do eletrodo e nos quais existe um gradiente de concentração. Isto é, nas regiões de fluxo laminar e de fluxo turbulento, a convecção mantém a concentração de A em seu valor original e a concentração de P em níveis muito baixos.

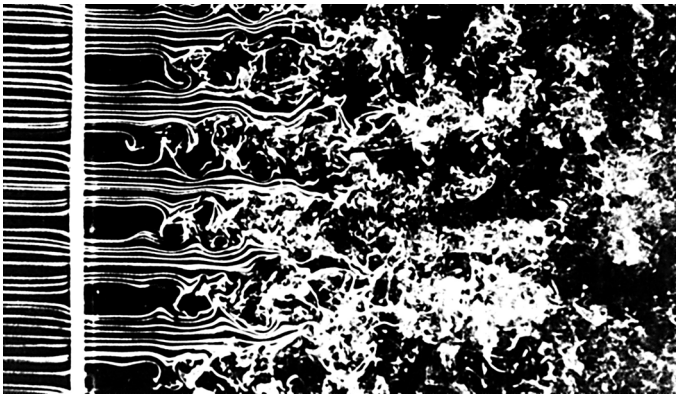


Figura 23-6 Visualização dos padrões de fluxo em uma corrente de fluido. O fluxo laminar, mostrado à esquerda, torna-se um fluxo turbulento à medida que a velocidade do fluido aumenta. No fluxo turbulento, as moléculas se movem de uma forma irregular, em ziguezague e existem redemoinhos e turbilhões no movimento. No fluxo laminar as linhas são estáveis conforme as camadas do líquido deslizam umas sobre as outras de uma forma regular. (De *An Album of Fluid Motion*, montado por Milton Van Dyke, n. 152, fotografia de Thomas Corke e Hassan Nagib, Parabolic Press, Stanford, Califórnia, 1982.)

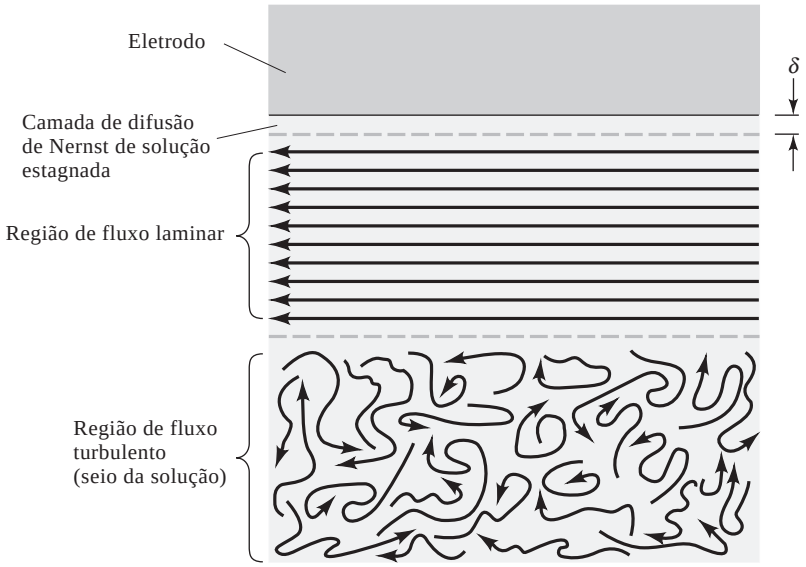


Figura 23-7 Padrões de fluxo e regiões de interesse próximas ao eletrodo de trabalho na voltametria hidrodinâmica.

A Figura 23-8a mostra os perfis de concentração de A em três potenciais denominados *X*, *Y* e *Z* na Figura 23-5. A solução é dividida em duas regiões. Uma delas é o seio da solução, em que o transporte de massa ocorre pela convecção mecânica causada pela agitação. A concentração de A nessa região é c_A. A segunda região corresponde à camada de difusão de Nernst, que está localizada imediatamente adjacente à superfície do eletrodo e que tem uma espessura de δ cm. Tipicamente, δ varia de 0,01 a 0,001 cm, dependendo da eficiência da agitação e da viscosidade do líquido. Na camada de difusão, o transporte de massa tem lugar apenas por difusão. Entretanto, com a agitação, a difusão é limitada a uma camada bastante estreita de líquido e não pode se estender indefinidamente para a solução. Como conseqüência, correntes estáveis, controladas pela difusão, são observadas pouco tempo após a aplicação do potencial.

A Figura 23-8b fornece perfis de concentração para P nos três potenciais, *X*, *Y* e *Z*. Na região de difusão de Nernst, a concentração de P diminui linearmente com o distanciamento da superfície do eletrodo e se aproxima de zero em δ.

Observe nas figuras que, sob o potencial *X*, a concentração de equilíbrio da espécie A na superfície do eletrodo foi reduzida para cerca de 80% de seu valor original, enquanto a concentração de equilíbrio de P aumentou em uma proporção equivalente (isto é, $c_P^0 = c_A - c_A^0$). Sob o potencial *Y*, que corresponde ao potencial de meia-onda, as concentrações de equilíbrio das duas espécies na superfície do eletrodo são aproximadamente as mesmas e são iguais a $c_A/2$. Finalmente, sob o potencial *Z* e após este, a concentração de A na superfície se aproxima de zero, ao passo que a de P se aproxima do valor original da concentração de A, ou seja, c_A. Sob potenciais mais negativos que *Z*, essencialmente todos os íons de A próximos à super-

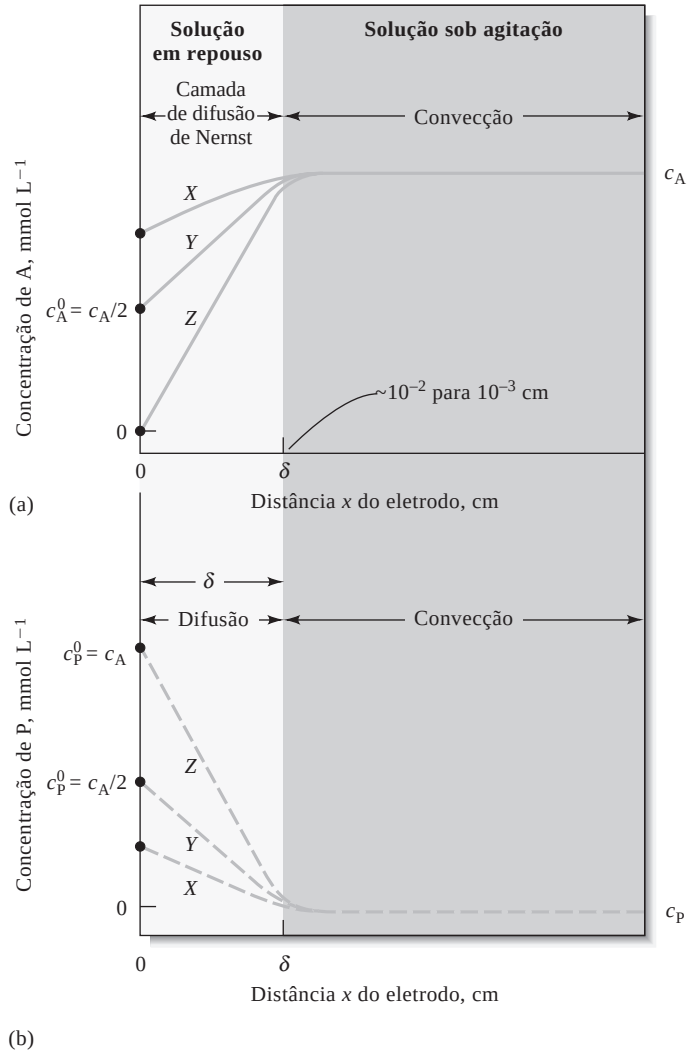


Figura 23-8 Perfis de concentração na interface eletrodo/solução durante a eletrólise $A + ne^- \rightarrow P$ a partir de uma solução de A mantida sob agitação. Ver a Figura 23-5 para potenciais correspondentes às curvas *X*, *Y* e *Z*.

fície do eletrodo são imediatamente reduzidos a P. Os íons P formados dessa maneira difundem rapidamente para o interior da solução, assim a concentração de P na camada superficial permanece constante e igual em c_A.

Correntes Voltamétricas

Em qualquer ponto de um experimento voltamétrico a corrente descrita na Figura 23-5 é determinada por uma combinação da (1) velocidade de transporte de massa de A para o limite da camada de difusão de Nernst por convecção e (2) pela velocidade de transporte de A da parte externa da camada de difusão para a superfície do eletrodo. Como o produto P da eletrólise se difunde para regiões mais distantes da superfície do eletrodo e acaba sendo removido também pela convecção, uma corrente contínua é necessária para manter as concentrações na superfície demandadas pela equação de Nernst. A convecção, contudo, mantém um suprimento constante da espécie A no limite externo da camada de difusão. Assim sendo, resulta uma corrente de estado estacionário que é determinada pelo potencial aplicado.

Nesse experimento voltamétrico, a corrente é uma medida quantitativa de quão rápida a espécie A está sendo conduzida à superfície do eletrodo; esta velocidade é dada por $\partial c_A/\partial x$ em que x é a distância, em centímetros, da superfície do eletrodo. Para um eletrodo planar, pode-se mostrar que a corrente é dada pela expressão

$$i = nFAD_A\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right) \tag{23-2}$$

em que i é a corrente em ampères, n é o número de mols de elétrons por mol de analito reduzido, F é o faraday, A é a área superficial do eletrodo em cm^2, D_A é o coeficiente de difusão de A em cm^2s^{-1} e c_A é a concentração de A em mol cm^{-3}. Observe que $\partial c_A/\partial x$ é a inclinação da parte inicial dos perfis de concentração exibidos na Figura 23-8a; essas inclinações podem ser aproximadas por $(c_A - c_A^0)/\delta$. Portanto, a Equação 23-2 se reduz a

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta}(c_A - c_A^0) = k_A(c_A - c_A^0) \tag{23-3}$$

em que a constante k_A é igual a $nFAD_A/\delta$.

A Equação 23-3 mostra que, à medida que c_A^0 diminui, como resultado de potenciais aplicados mais elevados, a corrente aumenta até que a concentração na superfície se aproxime de zero, ponto no qual a corrente torna-se constante e independente do potencial aplicado. Dessa forma, quando $c_A^0 \rightarrow 0$, a corrente torna-se a corrente limite i_l (ver Figura 23-5) e

$$i_l = \frac{nFAD_A}{\delta}c_A = k_A c_A \tag{23-4}$$

Essa dedução baseia-se em uma simplificação do modelo da camada de difusão, na qual a interface entre as camadas em movimento e estacionária é vista como uma fronteira muito bem definida na qual cessa o transporte por convecção e se inicia o transporte por difusão. Todavia, esse modelo simplificado fornece uma boa aproximação da relação entre a corrente e as variáveis que a afetam.[6]

► DESAFIO: Mostre que as unidades da Equação 23-4 são ampères se as unidades das grandezas contidas na equação são as que seguem:

Grandeza	Unidades
n	mol de elétrons/mol do analito
F	coulomb/mol de elétrons
A	cm^2
D_A	$cm^2\ s^{-1}$
c_A	mol do analito/cm^3
δ	cm

[6]Para um tratamento mais rigoroso, ver A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 137-153, 2001.

Relações Corrente/Voltagem para Reações Reversíveis

Para deduzir uma equação para a curva sigmoidal apresentada na Figura 23-5, podemos substituir o termo i_l da Equação 23.4 por $k_A c_A$ na Equação 23-3 e rearranjá-la, obtendo

◀ Embora nosso modelo seja simplificado, ele fornece um cenário razoavelmente exato dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução.

$$c_A^0 = \frac{i_l - i}{k_A} \tag{23-5}$$

A concentração superficial de P também pode ser expressa em termos da corrente empregando-se uma relação similar à Equação 23-3. Isto é,

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta}(c_P - c_P^0) \tag{23-6}$$

em que o sinal negativo resulta da inclinação negativa do perfil de concentração de P. Observe que agora D_P é o coeficiente de difusão de P. Entretanto, dissemos anteriormente que, durante a eletrólise, a concentração de P aproxima-se de zero na solução e, portanto, quando $c_P \approx 0$,

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta} c_P^0 = k_P c_P^0 \tag{23-7}$$

em que $k_P = -nFAD_P/\delta$. Rearranjando essa última equação, temos

$$c_P^0 = \frac{i}{k_P} \tag{23-8}$$

Se agora substituirmos as Equações 23-5 e 23-8 na Equação 23-1, e rearranjarmos, obtemos

$$E_{apl} = E_A^0 - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} - E_{ref} \tag{23-9}$$

O potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, é definido como aquele aplicado quando a corrente i corresponde à metade da corrente limite. Vemos, a partir da Equação 23-9 que quando $i = i_l/2$, o terceiro termo do lado direito dessa equação torna-se igual a zero. Nesse ponto, $E_{apl} = E_{1/2}$ e

◀ O potencial de meia-onda é um identificador do par redox e relaciona-se intimamente com o potencial padrão de redução.

$$E_{1/2} = E_A^0 - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - E_{ref} \tag{23-10}$$

Se desta vez substituirmos essa expressão na Equação 23-9, obtemos uma equação para o voltamograma mostrado na Figura 23-5;

$$E_{apl} = E_{1/2} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} \tag{23-11}$$

Freqüentemente, a razão k_A/k_P contida na Equação 23-10 aproxima-se da unidade, de modo que, para a espécie A, podemos escrever

$$E_{1/2} \approx E_A^0 - E_{ref} \tag{23-12}$$

Um processo eletroquímico tal como $A + ne^- \rightleftharpoons P$ é dito reversível se a equação de Nernst for obedecida sob as condições do experimento. Em um **sistema totalmente irreversível**, a reação direta ou a inversa é tão lenta que pode ser considerada completamente desprezível. Em um **sistema parcialmente reversível**, a reação em uma direção é muito mais lenta que na outra, mas ela não é insignificante. Um processo que parece reversível em uma escala de tempo lenta pode mostrar sinais de irreversibilidade quando a escala de tempo do experimento for mais rápida.

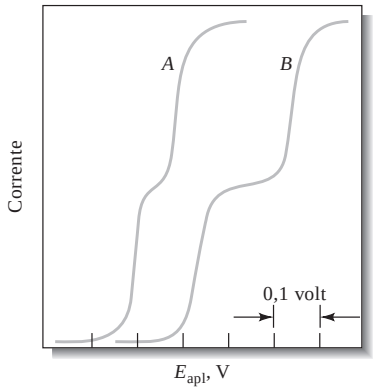


Figura 23-9 Voltamogramas para misturas contendo dois componentes. Os potenciais de meia-onda diferem em 0,1 V na curva *A* e em 0,2 V na curva *B*.

Relações Corrente/Voltagem para Reações Irreversíveis

Muitos processos voltamétricos, particularmente aqueles associados a sistemas orgânicos, são parcial ou totalmente irreversíveis, o que produz curvas mal definidas. A descrição quantitativa de tais ondas requer um termo adicional (envolvendo a energia de ativação da reação) na Equação 23-11 para que seja levada em conta a cinética do processo eletródico. Embora os potenciais de meia-onda para as reações irreversíveis mostrem geralmente alguma dependência com a concentração, normalmente as correntes de difusão permanecem linearmente relacionadas à concentração; muitos processos irreversíveis podem, portanto, ser adaptados às análises quantitativas.

Voltamogramas para Misturas de Reagentes

De forma geral, as espécies eletroativas presentes em uma mistura comportam-se de maneira independente umas das outras em um eletrodo voltamétrico; um voltamograma para uma mistura é, então, simplesmente a soma das ondas dos componentes individuais. A Figura 23-9 mostra os voltamogramas para um par de misturas contendo dois componentes. Os potenciais de meia-onda dos dois reagentes diferem em cerca de 0,1 V na curva *A* e em cerca de 0,2 V na curva *B*. Observe que um único voltamograma pode permitir a determinação quantitativa de duas ou mais espécies desde que haja uma diferença suficiente entre os sucessivos potenciais de meia-onda para permitir a avaliação de correntes de difusão individuais. Geralmente, alguns décimos de volts são necessários para separar as espécies diferentes.

Voltamogramas Anódicos e Mistos Anódicos/Catódicos

As curvas anódicas, assim como as catódicas, são encontradas em voltametria. Um exemplo de uma curva anódica é ilustrado na curva *A* da Figura 23-10, na qual a reação do eletrodo envolve a oxidação de ferro(II) para o ferro(III) na presença de íons citrato. Observe que, por convenção, é atribuído um valor negativo para a corrente anódica. Uma corrente limite é obtida em cerca de +0,1 V, em virtude da semi-reação

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

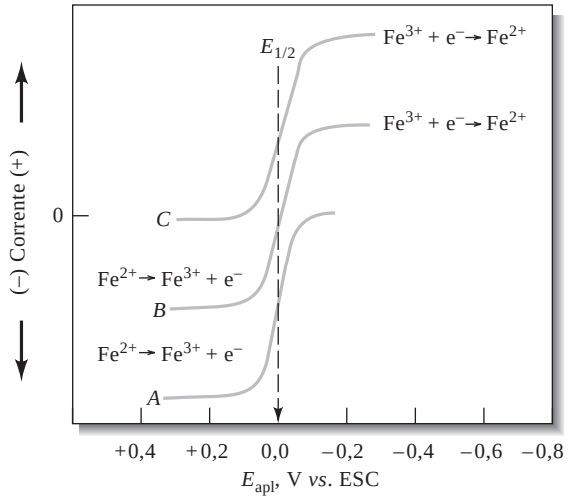


Figura 23-10 Comportamento voltamétrico de ferro(II) e ferro(III) em meio contendo citrato. Curva *A*: onda anódica para uma solução na qual $c_{Fe^{2+}} = 1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Curva *B*: onda anódica/catódica para uma solução na qual $c_{Fe^{2+}} = c_{Fe^{3+}} = 0{,}5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Curva *C*: onda catódica para uma solução na qual $c_{Fe^{3+}} = 1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

À medida que o potencial torna-se mais negativo, ocorre um decréscimo na corrente anódica; em cerca de −0,02 V, a corrente torna-se zero em razão do término do processo de oxidação dos íons ferro(II).

A curva *C* representa o voltamograma para a solução de ferro(III) no mesmo meio. Aqui, uma curva catódica resulta da redução de íons ferro(III) para o estado bivalente. O potencial de meia-onda é idêntico àquele da curva anódica, indicando que a oxidação e a redução das duas espécies de ferro são perfeitamente reversíveis no eletrodo de trabalho.

A curva *B* é o voltamograma de uma mistura equimolar de ferro(II) e ferro(III). A porção da curva abaixo da linha de corrente igual a zero corresponde à oxidação do ferro(II); essa reação cessa em um potencial aplicado igual ao potencial de meia-onda. A porção superior da curva é decorrente da redução do ferro(III).

Ondas do Oxigênio

O oxigênio dissolvido é facilmente reduzido em vários eletrodos; uma solução aquosa saturada com ar exibe duas ondas distintas para o oxigênio, conforme mostra a Figura 23-11. A primeira resulta da redução do oxigênio para formar peróxido

$$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$$

A segunda corresponde à redução posterior do peróxido de hidrogênio

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Como se poderia esperar, as duas ondas têm alturas iguais. A Figura 23-11 mostra a soma dos dois processos nas proximidades da segunda onda.

As medidas voltamétricas fornecem um método conveniente e amplamente utilizado para determinar oxigênio dissolvido em soluções. Na determinação de outras espécies, contudo, geralmente o oxigênio interfere nas medidas. Geralmente a solução é desaerada por vários minutos borbulhando-se um gás inerte de elevada pureza (**purga**). Durante a análise, um fluxo do mesmo gás, normalmente nitrogênio, é mantido acima da superfície para prevenir a reentrada de oxigênio na solução.

A **purga** é um processo por meio do qual gases dissolvidos são removidos de uma solução borbulhando-se um gás inerte, por exemplo, nitrogênio, argônio ou hélio, através da solução.

Aplicações da Voltametria Hidrodinâmica

Atualmente, as utilizações mais importantes da voltametria hidrodinâmica incluem (1) detecção e determinação de espécies químicas à medida que elas deixam colunas cromatográficas ou um sistema de fluxo

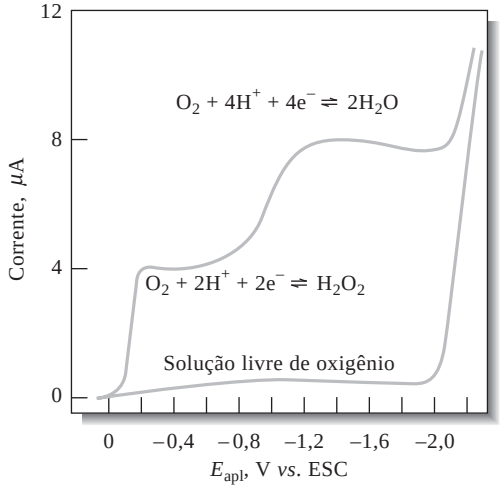


Figura 23-11 Voltamograma para a redução de oxigênio em uma solução de KCl 0,1 mol L^{-1} saturada com ar. A curva inferior é para uma solução na qual o oxigênio foi removido pelo borbulhamento de nitrogênio através da solução.

contínuo; (2) determinação rotineira de oxigênio e certas espécies de interesse bioquímico como glicose, lactato e sacarose; (3) detecção de pontos finais em titulações coulométricas e voltamétricas; e (4) estudos fundamentais de processos eletroquímicos.

Detectores Voltamétricos A voltametria hidrodinâmica tem sido amplamente empregada na detecção e determinação de compostos oxidáveis ou reduzíveis, ou ainda íons, em sistemas em fluxo. Os compostos que tenham sido separados por cromatografia líquida (ver Capítulo 32) ou processados por analisadores em fluxo contínuo, são exemplos típicos.[7] Nessas aplicações, uma célula muito pequena, como a mostrada na Figura 23-12, é empregada. Nessas células, o eletrodo de trabalho é preso na parede de um bloco isolante que fica separado do contra-eletrodo por um espaçador fino, conforme exibido na figura. Tipicamente, o volume dessas células varia entre 0,1 e 1 μL. Aplica-se um potencial correspondente àquele da corrente limite entre um eletrodo metálico ou de carbono vítreo e o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata que fica localizado após o detector. Nesse tipo de aplicação, têm sido alcançados limites de detecção da ordem de 10^{-9} a 10^{-10} mol L^{-1}.

Sensores Amperométricos Inúmeros sistemas voltamétricos são produzidos comercialmente para a determinação de espécies de interesse industrial específico e de pesquisa. Em geral, baseiam-se na medida da corrente limite sob um potencial aplicado constante e relacionam a corrente com a concentração. Freqüentemente, essa técnica é denominada **amperometria**. Dispositivos amperométricos são, algumas vezes, chamados eletrodos, mas, na verdade, são células voltamétricas completas e, assim sendo, são mais bem denominados sensores. Aqui são descritos dois desses dispositivos.

A determinação de oxigênio dissolvido em uma variedade de soluções aquosas, como águas naturais, sangue, águas residuais, efluentes de indústrias químicas e solos, é de grande importância. Um dos dispositivos mais comuns e convenientes para a realização dessas medidas é o **sensor para oxigênio de Clark**, que foi patenteado por L. C. Clark Jr. em 1956.[8] Uma representação esquemática do sensor para oxigênio de Clark é mostrada na Figura 23-13. A célula consiste em um eletrodo catódico de trabalho de disco de platina preso em um isolante cilíndrico

► O sensor para oxigênio de Clark é amplamente empregado em laboratórios de análises clínicas na determinação de O_2 dissolvido em sangue e outros fluidos biológicos.

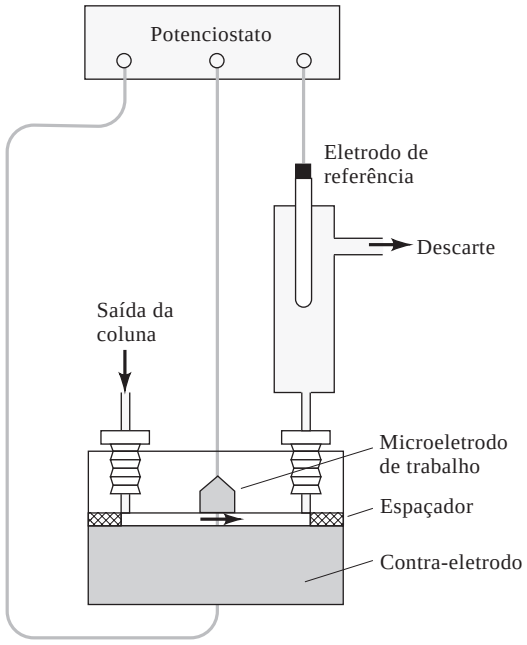


Figura 23-12 Um sistema voltamétrico para a detecção de espécies eletroativas à medida que elas são eluídas de uma coluna. O volume da célula é de 1 μL.

[7]Para uma descrição recente de detectores para cromatografia líquida disponíveis no mercado, ver B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, v. 72, p. 353A, 2000.

[8]Para uma discussão detalhada do sensor para oxigênio de Clark, ver M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, Capítulos 3 a 5. Nova York: Wiley, 1978.

central. Ao redor da parte inferior do isolante localiza-se um ânodo de prata em forma de anel. O isolante tubular e os eletrodos são montados dentro de um segundo cilindro que contém uma solução tampão de cloreto de potássio. Uma fina membrana substituível de Teflon ou polietileno permeável a oxigênio é fixada na base do tubo por um anel de vedação. A espessura da solução do eletrólito entre o cátodo e a membrana é de aproximadamente 10 μm.

Quando o sensor para oxigênio é imerso em uma solução contendo o analito, mantida em fluxo ou sob agitação, o oxigênio difunde através da membrana para a fina camada do eletrólito imediatamente adjacente ao disco do cátodo, no qual difunde para o eletrodo, sendo imediatamente reduzido à água. Dois processos de difusão estão envolvidos – um através da membrana e outro pela solução entre a membrana e a superfície do eletrodo. Para atingir a condição de estado estacionário em um período razoável (10 a 20 s), a espessura da membrana e o filme de eletrólito precisam ter 20 μm ou menos. Sob essas condições, é a velocidade do processo de transferência do oxigênio através da membrana que determina a corrente de estado estacionário que pode ser alcançada. Essa velocidade é diretamente proporcional à concentração de oxigênio dissolvido na solução.

◀ Sensores baseados em enzimas podem ser fundamentados na detecção de peróxido de hidrogênio, oxigênio ou pH, dependendo do analito e da enzima. Sensores voltamétricos são empregados para H_2O_2 e O_2, enquanto um eletrodo potenciométrico para pH é utilizado na determinação de H^+.

Muitos sensores amperométricos baseados em enzimas estão disponíveis no mercado. Um exemplo é o sensor de glicose amplamente empregado em laboratórios clínicos. Esse dispositivo é similar, em construção, ao sensor de oxigênio ilustrado na Figura 23-13. Nesse caso, a membrana é mais complexa e consiste em três camadas. A camada externa é feita de um filme de policarbonato, que é permeável à glicose, mas impermeável a proteínas e outros constituintes do sangue. A camada intermediária é constituída de uma enzima imobilizada, a glicose oxidase. A camada interna é uma membrana de acetato de celulose, que é permeável a moléculas pequenas tais como o peróxido de hidrogênio. Quando esse dispositivo é imerso em uma solução contendo glicose, esta se difunde através da membrana externa para a enzima imobilizada, onde a seguinte reação catalítica ocorre

$$\text{glucose} + O_2 \xrightarrow{\text{glicose oxidase}} \text{ácido glucônico} + H_2O_2$$

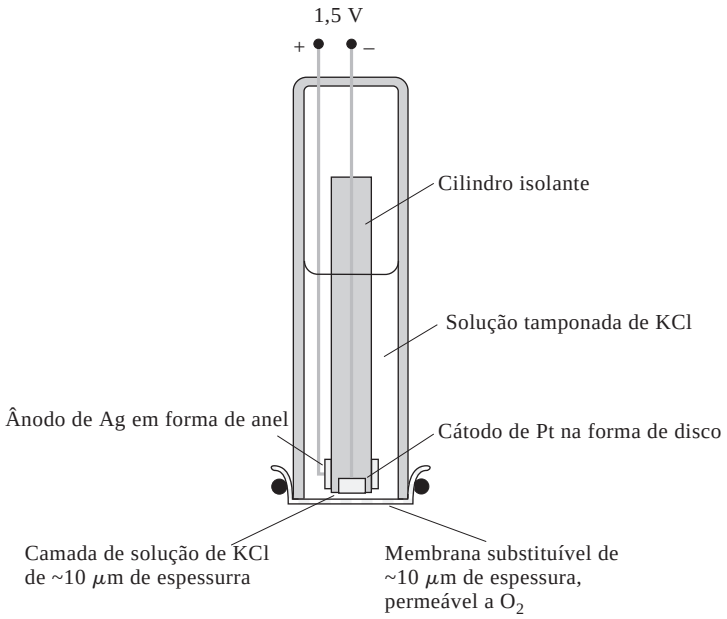
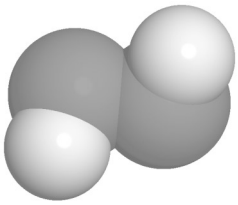


Figura 23-13 O sensor voltamétrico de Clark para oxigênio. Reação catódica: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$. Reação anódica: $Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) + e^-$.



Modelo molecular do peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante forte que desempenha um importante papel em processos biológicos e ambientais. O peróxido de hidrogênio é produzido em reações enzimáticas envolvendo a oxidação de moléculas de açúcar. Os radicais peróxido podem danificar células e tecidos corpóreos (ver Destaque 20-2). Os radicais peróxido ocorrem no *smog* fotoquímico e podem atacar as moléculas oriundas da queima incompleta de combustíveis.

Então o peróxido de hidrogênio difunde através da membrana interna, para a superfície do eletrodo, onde é oxidado para formar oxigênio. Isto é,

$$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 2e^-$$

A corrente resultante é diretamente proporcional à concentração de glicose na solução.

Vários outros sensores baseados em medidas amperométricas de peróxido de hidrogênio, produzido por reações enzimáticas, estão disponíveis no mercado. Os analitos determinados incluem a sacarose, lactose e L-lactato. Naturalmente, cada sistema requer uma enzima diferente para cada espécie de interesse. Em alguns casos, os eletrodos enzimáticos podem ser baseados na medida de oxigênio ou na medida do pH.

Titulações Amperométricas A voltametria hidrodinâmica pode ser empregada para estimar o ponto de equivalência em titulações, desde que pelo menos um dos participantes ou produtos da reação envolvida seja oxidado ou reduzido em um eletrodo. Na região da corrente limite, a corrente em um potencial fixo é medida em função do volume de reagente (ou do tempo se o reagente for gerado por um processo coulométrico de corrente constante). Os gráficos dos dados em ambos os lados do ponto de equivalência são linhas retas com diferentes inclinações. Normalmente, determinamos o ponto final pela extrapolação dessas linhas retas até uma interseção.

Tipicamente, as curvas de titulação amperométricas têm uma das formas mostradas na Figura 23-14. A curva na parte (a) representa uma titulação na qual o analito reage no eletrodo, ao passo que o titulante não reage. A Figura 23-14b é típica de uma titulação na qual o reagente promove uma reação no eletrodo e o analito, não. A Figura 23-14c corresponde a uma titulação na qual tanto o analito quanto o titulante reagem no eletrodo de trabalho.

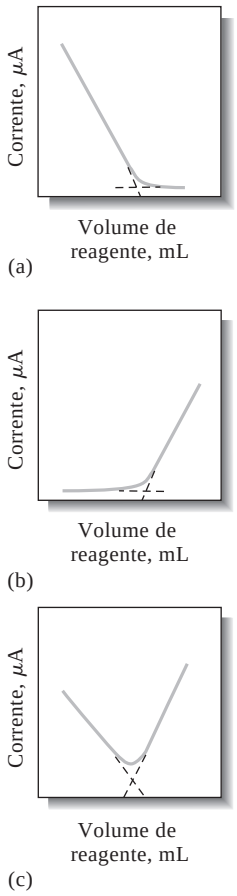


Figura 23-14 Curvas de titulação amperométricas típicas: (a) o analito é reduzido e o reagente não; (b) o reagente é reduzido e o analito não; (c) o reagente e o analito são reduzidos.

Dois tipos de sistemas de eletrodos amperométricos são encontrados. Um emprega um único eletrodo de trabalho polarizável ligado a um eletrodo de referência; o outro utiliza um par de eletrodos de estado sólido imerso em uma solução mantida sob agitação. Para o primeiro, freqüentemente o eletrodo é um disco rotatório de platina conectado a um motor de agitação, como mostra a Figura 23-15. Um eletrodo de fio de platina, construído selando-se um fio de platina na lateral de um tubo de vidro, também é usado. Ocasionalmente, o eletrodo gotejante de mercúrio também é empregado em titulações amperométricas.

As titulações amperométricas com um único eletrodo indicador têm sido, com notável exceção, confinadas àqueles casos nos quais um precipitado ou um complexo estável seja o produto. Os reagentes precipitantes incluem o nitrato de prata, para os haletos, o nitrato de chumbo (II), para o sulfato e diversos reagentes orgânicos tais como a 8-hidroxiquinolina, a dimetilglioxima e o cupferron, para vários íons metálicos que podem sofrer redução em eletrodos voltamétricos. Muitos íons metálicos também têm sido determinados por titulações com soluções padrão de EDTA. A única exceção observada envolve titulações de com-

postos orgânicos, por exemplo, certos fenóis, aminas aromáticas e olefinas; hidrazina; arsênio(III) e antimônio(III) com bromo. O bromo é freqüentemente gerado coulometricamente. O bromo também tem sido formado pela adição de uma solução padrão de bromato de potássio a uma solução ácida do analito que também contém um excesso de brometo de potássio, pela reação

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Esse tipo de titulação tem sido realizada com um eletrodo rotatório de platina ou com dois eletrodos idênticos de platina. Nenhuma corrente é observada antes do ponto de equivalência. Após a equivalência química, um rápido aumento na corrente tem lugar em virtude da redução eletroquímica do excesso de bromo.

O emprego de um par de eletrodos metálicos idênticos para estabelecer o ponto de equivalência em titulações amperométricas oferece as vantagens de simplicidade de equipamento e eliminação da necessidade de preparação e manutenção de um eletrodo de referência. Esse tipo de sistema tem sido incorporado a equipamentos desenhados para determinações automáticas rotineiras de uma única espécie, em geral, com um reagente gerado coulometricamente. Um exemplo desse tipo de sistema é um instrumento para a determinação automática de cloreto em amostras de soro sangüíneo, suor, extratos de tecidos, pesticidas e produtos alimentícios. Nesse equipamento, o reagente é constituido pelos íons prata gerados coulometricamente a partir de um ânodo de prata. O sistema indicador consiste em um par de eletrodos de prata idênticos que são mantidos em um potencial de cerca de 0,1 V. Antes do ponto de equivalência, durante a titulação de íons cloreto, essencialmente não existe corrente porque nenhuma espécie facilmente reduzível está presente na solução. Conseqüentemente, a transferência de elétrons no cátodo é impedida e o eletrodo fica completamente polarizado. Note que o ânodo não fica polarizado porque a reação

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$$

ocorre na presença de um reagente catódico adequado ou de um despolarizador.

Após o ponto de equivalência ter sido ultrapassado, o cátodo torna-se despolarizado em razão da presença de uma quantidade significativa de íons prata, os quais reagem para formar a prata. Isto é,

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$$

Uma corrente surge como resultado dessa semi-reação e a correspondente oxidação da prata no ânodo. A grandeza da corrente, assim como em outros métodos coulométricos, é diretamente proporcional à concentração do excesso de reagente. Assim sendo, a curva de titulação é similar àquela mostrada na Figura 23-14b. No titulador automático mencionado, o sinal de corrente amperométrico faz parar o gerador de corrente coulométrico; então, a concentração de cloreto é calculada a partir da grandeza da corrente e do tempo de geração. Relata-se que o instrumento apresenta uma faixa de trabalho de 1 a 999,9 mmol L^{-1}, uma precisão relativa de 0,1% e uma exatidão relativa de 0,5%. O tempo típico de titulação é de 20 s.

O método de detecção de ponto final mais comum para a titulação de Karl Fischer envolvendo a determinação de água (ver Seção 20C-5) é o método amperométrico com dois eletrodos polarizados. Diversos fabricantes oferecem instrumentos totalmente automáticos para o emprego nessas titulações. Um método muito parecido de detecção do ponto final para as titulações de Karl Fischer mede a diferença de potencial entre dois eletrodos idênticos pelos quais passa uma corrente pequena e constante.

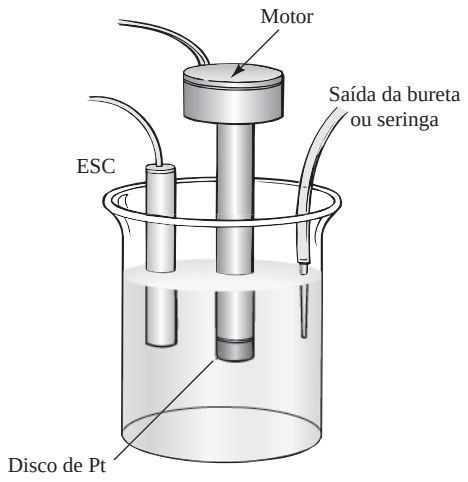


Figura 23-15 Arranjo típico de uma célula para titulações amperométricas empregando um eletrodo de disco rotatório de platina.

23B-5 Polarografia

A polarografia de varredura linear foi o primeiro tipo de voltametria a ser descoberto e empregado. Ela difere da voltametria hidrodinâmica em dois aspectos. Primeiro, não há essencialmente convecção ou migração e, segundo, um eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), como pode ser visto na Figura 23-3c, é empregado como eletrodo de trabalho. Como não há convecção, *apenas a difusão* controla as correntes limite polarográficas. Comparada com a voltametria hidrodinâmica, entretanto, as correntes limite polarográficas são de uma ordem de grandeza menor, dado que a convecção está ausente na polarografia.[9]

► Correntes polarográficas são controladas somente por difusão e não por convecção.

Correntes Polarográficas

A corrente em uma célula contendo um eletrodo gotejante de mercúrio sofre variações periódicas correspondentes em freqüência à velocidade de formação da gota. À medida que uma gota se solta do capilar, a corrente cai para zero, como mostra a Figura 23-16. Conforme a área superficial de uma nova gota aumenta, o mesmo ocorre com a corrente. A corrente de difusão normalmente é amostrada no máximo da variação da corrente. Na literatura mais antiga recomendava-se a medida da *corrente média* porque os instrumentos respondiam lentamente e amorteciam as oscilações. Como pode ser visto na curva *A* da Figura 23-16, alguns polarógrafos modernos têm filtros eletrônicos que permitem que tanto a corrente média quanto a máxima sejam determinadas, desde que o tempo de gota *t* seja reprodutível. Observe o efeito de gotas irregulares na parte superior da curva *A*, provocado provavelmente pela vibração do sistema.

Polarogramas

A Figura 23-16 apresenta dois polarogramas – um para uma solução contendo ácido clorídrico 1,0 mol L^{-1} e $5{,}0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de cádmio (curva *A*) e o segundo apenas para uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol L^{-1} (curva *B*). A onda polarográfica na curva *A* ocorre em decorrência da reação

$$Cd^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)$$

em que Cd(Hg) representa o cádmio elementar dissolvido no mercúrio para formar um amálgama. O rápido aumento na corrente em cerca de -1 V em ambos os polarogramas é provocado pela redução dos íons hidrogênio para formar o hidrogênio. O exame do polarograma obtido apenas para o eletrólito de suporte revela que uma pequena corrente, chamada **corrente residual**, está presente na célula mesmo na ausência de íons cádmio.

Em polarografia, a **corrente residual** é a pequena corrente observada na ausência de uma espécie eletroativa.

Assim como na voltametria hidrodinâmica, as correntes limite são observadas quando a grandeza da corrente é limitada pela velocidade na qual o analito pode ser conduzido à superfície do eletrodo. Na polarografia, contudo, o único mecanismo de transporte de massa é a difusão. Por essa razão, as correntes limite polarográficas são normalmente denominadas **correntes de difusão** e a elas é dado o símbolo i_d. Como mostrado na Figura 23-16, a corrente de difusão é a diferença entre a corrente limite máxima (ou média) e a corrente residual. A corrente de difusão é diretamente proporcional à concentração do analito na solução, como evidenciado no texto.

A **corrente de difusão** é a corrente limite observada na polarografia quando esta é limitada apenas pela velocidade da difusão para a superfície do eletrodo gotejante de mercúrio.

► Em polarografia a corrente de difusão é proporcional à concentração do analito.

[9]Referências sobre polarografia incluem A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed., Capítulo 7. Nova York: Wiley, 2001; R. C. Kapoor e B. S. Aggarwal, *Principles of Polarography.* Nova York: Wiley, 1991; T. Riley e A. Watson, *Polarography and Other Voltammetric Methods.* Nova York: Wiley, 1987; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry.* Nova York: Dekker, 1980; I. M. Kolthoff e J. J. Lingane, *Polarography*, 2. ed. Nova York: Wiley, 1952.

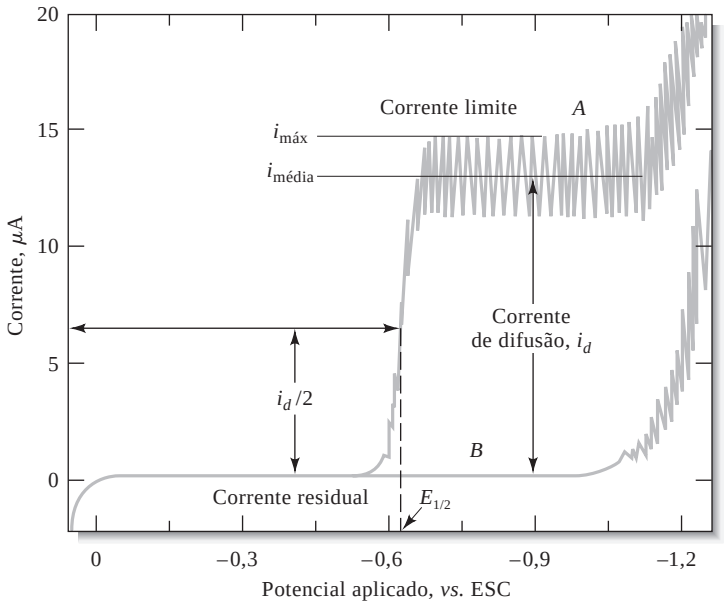


Figura 23-16 Polarogramas para *A*, uma solução de HCl 1,0 mol L^{-1} contendo $5{,}0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de Cd^{2+} e *B*, uma solução de HCl 1,0 mol L^{-1}. (De D. T. Sawyer, A. Sobkowiak e J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 59, 1995. Este material é utilizado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

Correntes de Difusão no Eletrodo Gotejante de Mercúrio

Para desenvolver uma equação para as correntes de difusão polarográficas, precisamos levar em consideração a velocidade de crescimento do eletrodo esférico, que está relacionada com o tempo da gota em segundos, *t*; a velocidade do fluxo de mercúrio por meio do capilar *m* em mg/s e o coeficiente de difusão *D* do analito, em cm^2/s. Essas variáveis são consideradas na equação de Ilkovic:

$$(i_d)_{máx} = 708\, nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \qquad (23\text{-}13)^{10}$$

onde $(i_d)_{máx}$ é a corrente de difusão máxima em μA, e *c* refere-se à concentração do analito, em mmol L^{-1}.

Correntes Residuais

A Figura 23-17 mostra uma curva de corrente residual (obtida sob alta sensibilidade) para uma solução de HCl 0,1 mol L^{-1}. Essa corrente tem duas fontes. A primeira é a redução de traços de impurezas que estão quase inevitavelmente presentes na solução do branco. As contribuições aqui incluem pequenas quantidades de oxigênio dissolvido, íons de metais pesados existentes na água destilada e impurezas contidas no sal empregado como eletrólito de suporte.

◀ Na polarografia, normalmente as correntes são registradas em microampères. A constante 708 na Equação 23-13 engloba unidades tais que a concentração *c* seja dada em milimols por litro quando (i_d) é dado em microampères, *D* é expresso em cm^2/s, *m* em mg/s e *t* é dado em s.

A segunda componente da corrente residual é a chamada **corrente de carga** ou **capacitiva** resultante do fluxo de elétrons que carrega as gotas de mercúrio em relação à solução; essa corrente pode ser tanto negativa quanto positiva. Sob potenciais mais negativos que cerca de −0,4 V, um excesso de elétrons da fonte cc carrega a superfície de cada gota com uma carga negativa. Esse excesso de elétrons é levado com a gota quando ela se destaca; como cada nova gota é carregada à medida que se forma, isso resulta em uma corrente pequena, porém contínua. Sob potenciais menos negativos que cerca de −0,4 V, o mercúrio tende a se tornar mais positivo que a solução. Assim sendo, a cada nova gota formada, os elétrons são repelidos da superfície para o interior do mercúrio e como resultado uma corrente negativa é gerada. Próximo a −0,4 V

[10]Se for tomada a média da corrente de difusão, em vez da corrente máxima, a constante 708 presente na equação de Ilkovic torna-se 607 porque $(i_d)_{médio} = 6/7\ (i_d)_{máx}$.

Uma **corrente faradaica** em uma célula eletroquímica é a corrente que resulta de um processo redox. Uma **corrente não-faradaica** é uma corrente de carga resultante da expansão da gota de mercúrio que precisa ser carregada com o potencial do eletrodo. Carregar eletricamente a dupla camada é similar a carregar um capacitor.

a superfície do mercúrio permanece descarregada e a corrente resultante é igual a zero. Esse potencial é denominado **potencial de carga zero**. A corrente de carga é um tipo de corrente conhecido como **corrente não-faradaica** no sentido de que a carga é transportada na interface eletrodo/solução sem a ocorrência de qualquer processo de oxidação/redução.

Em última instância, a exatidão e a sensibilidade do método polarográfico dependem da grandeza da corrente residual não-faradaica e da exatidão com a qual a correção para esse efeito pode ser realizada.

Comparação entre Eletrodos Gotejante de Mercúrio e Eletrodos Planos Estacionários

Correntes constantes não são obtidas em períodos muito longos com um eletrodo planar em uma solução não agitada, porque os gradientes de concentração que ocorrem fora da superfície do eletrodo variam constantemente com o tempo. Em contraste, o EGM exibe correntes constantes e reprodutíveis quase instantaneamente após o ajuste do potencial aplicado. Esse comportamento representa uma vantagem do EGM que é responsável pelo seu amplo emprego nos primeiros anos da voltametria.

O alcance rápido de correntes constantes advém da natureza altamente reprodutível do processo de formação da gota e, igualmente importante, do fato de a solução presente na área do eletrodo ser homogeneizada cada vez que uma gota é liberada do capilar. Dessa forma, o gradiente de concentração é desenvolvido apenas durante o breve tempo de vida da gota. Como observamos, variações na corrente em razão do aumento da área superficial ocorrem durante cada tempo de vida da gota. As variações no gradiente de concentração dc/dx também ocorrem durante esse período, mas essas variações são altamente reprodutíveis, gerando correntes que também são altamente reprodutíveis.

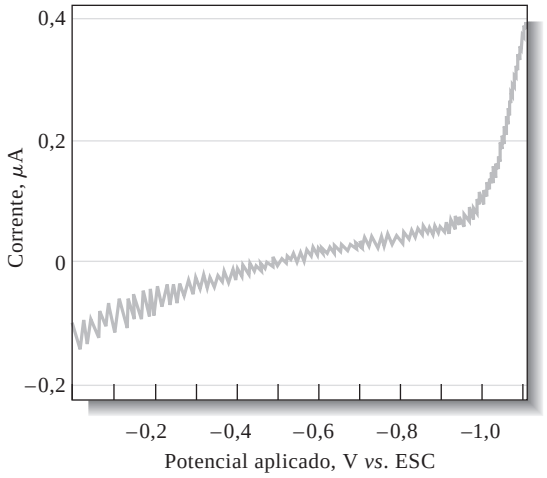


Figura 23-17 Corrente residual para uma solução de HCl 0,1 mol L^{-1}.

TABELA 23-1

Efeito da Presença de Agentes Complexantes nos Potenciais de Meia-Onda Polarográficos($E_{1/2}$, V)

Íon	Ausência de Complexante	KCN 1 mol L^{-1}	KCl 1 mol L^{-1}	NH_3, 1 mol L^{-1} NH_4Cl 1 mol L^{-1}
Cd^{2+}	− 0,59	− 1,18	− 0,64	− 0,81
Zn^{2+}	− 1,00	NR*	− 1,00	− 1,35
Pb^{2+}	− 0,40	− 0,72	− 0,44	− 0,67
Ni^{2+}	− 1,01	− 1,36	− 1,20	− 1,10
Co^{2+}	—	− 1,45	− 1,20	− 1,29
Cu^{2+}	+ 0,02	NR*	+ 0,04 e − 0,22†	− 0,24 e − 0,51†

*Nenhuma redução ocorre antes do envolvimento do eletrólito de suporte.
†A redução ocorre em duas etapas tendo potenciais de eletrodo diferentes.

Efeito da Complexação em Ondas Polarográficas

Já tivemos oportunidade de observar (ver Seção 18C-6) que o potencial para a ocorrência de oxidação ou redução de um íon metálico é fortemente afetado pela presença de espécies que formam complexos com o íon. Não é surpreendente notar que efeitos similares são observados nos potenciais de meia-onda. Os dados contidos na Tabela 23-1 mostram claramente que o potencial de meia-onda para a redução de um complexo metálico é geralmente mais negativo que aquele para a redução do correspondente íon metálico. De fato, esse deslocamento para potenciais mais negativos nos permite determinar a composição do complexo e sua constante de formação *desde que a reação no eletrodo seja reversível*. Portanto, para as reações

$$M^{n+} + ne^- + Hg \rightleftharpoons M(Hg)$$

e

$$M^{n+} + xA^- \rightleftharpoons MA^{(n-x)+}$$

Lingane[11] desenvolveu a seguinte relação entre concentração em mol por litro e um dado ligante c_L e o deslocamento no potencial de meia-onda provocado pela sua presença:

$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = -\frac{0{,}0592}{n} \log K_f - \frac{0{,}0592x}{n} \log c_L \qquad (23\text{-}14)$$

em que $(E_{1/2})_c$ e $E_{1/2}$ são os potenciais de meia-onda para o cátion complexado e não complexado, respectivamente, K_f refere-se à constante de formação para o complexo e x corresponde ao número de mols de ligante que se combina com cada mol do íon metálico.

A Equação 23-14 torna possível avaliar a fórmula do complexo. Dessa forma, um gráfico do potencial de meia-onda em função de log c_L para várias concentrações do ligante fornece uma linha reta com uma inclinação igual a $0{,}0592x/n$. Se n for conhecido, a razão de combinação do ligante em relação ao íon metálico x será prontamente calculada. A Equação 23-14 pode ser empregada para calcular K_f.

O Efeito do pH sobre os Polarogramas

A maioria dos processos eletródicos orgânicos e uns poucos inorgânicos envolve íons hidrogênio. Podemos representar uma reação típica como

$$R + nH^+ + ne^- \rightleftharpoons RH_n$$

na qual R e RH_n são as formas oxidada e reduzida, respectivamente, do reagente. Os potenciais de meia-onda para os compostos deste tipo são, portanto, marcadamente dependentes do pH. Além disso, variações no pH podem resultar em diferentes produtos de reação.

Um processo de eletrodo que consome ou produz íons hidrogênio vai alterar o pH da solução *na superfície do eletrodo*, freqüentemente de maneira drástica, a menos que a solução seja bem tamponada. Essas variações afetam o potencial de redução da reação e deixam as ondas polarográficas com baixa definição. Além disso, onde o processo de eletrodo for alterado pelo pH, são encontrados desvios da linearidade na relação entre a corrente de difusão e a concentração do analito. Assim sendo, o tamponamento é normalmente vital para a geração de potenciais de meia-onda e correntes de difusão reprodutíveis em polarografia envolvendo compostos orgânicos.

Vantagens e Desvantagens do Eletrodo Gotejante de Mercúrio

No passado, o eletrodo gotejante de mercúrio foi o eletrodo mais amplamente utilizado na voltametria em virtude de várias características únicas. A primeira é a elevada sobrevoltagem pouco usual associada à redução dos íons hidrogênio. Como conseqüência, os íons metálicos tais como zinco e cádmio podem ser

[11] J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, v. 29, p. 1, 1941.

► O EGM apresenta uma sobrevoltagem elevada para a redução de H^+ e, também, uma superfície metálica nova a cada gota formada. Correntes reprodutíveis são obtidas rapidamente com o emprego do EGM.

depositados a partir de soluções ácidas, muito embora seus potenciais termodinâmicos sugiram que a deposição desses metais sem a formação de hidrogênio seria impossível. Uma segunda vantagem é que uma nova superfície metálica é gerada continuamente, o que torna o comportamento do eletrodo independente de seu histórico. Em contraste, os eletrodos metálicos sólidos são famosos pelo seu comportamento irregular, que está relacionado à adsorção ou deposição de impurezas. Uma terceira característica pouco comum do EGM, que já foi devidamente descrita, é que correntes reprodutíveis são observadas *imediatamente* em qualquer potencial, não importando se este for alcançado a partir de valores menores ou maiores.

Uma limitação séria do EGM é a facilidade com a qual o mercúrio é oxidado; essa propriedade limita severamente a faixa de potenciais anódicos que pode ser empregada. Sob potenciais superiores a +0,4 V, ocorre a formação de mercúrio(I), que gera uma onda que interfere nas curvas de outras espécies oxidáveis. Na presença de íons que formam precipitados ou complexos com o mercúrio(I), esse comportamento ocorre até mesmo em potenciais mais baixos. Por exemplo, na Figura 23-17 pode ser visualizado o início de uma onda anódica em 0 V, em conseqüência da reação:

$$2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$$

► O limite de detecção na polarografia clássica é de cerca de 10^{-5} mol L^{-1}. Normalmente as determinações de rotina envolvem concentrações na faixa de mmol L^{-1}.

Essa onda anódica pode ser empregada, no entanto, na determinação de íons cloreto.

Outra desvantagem importante do EGM é a corrente residual não-faradaica, ou corrente de carga, que limita a sensibilidade do método clássico a concentrações de cerca de 10^{-5} mol L^{-1}. Em baixas concentrações, a corrente residual pode ser maior que a corrente de difusão, o que não permite a medição exata das correntes de difusão. Como será mostrado nas próximas seções, os métodos atualmente disponíveis melhoram os limites de detecção em uma ou duas ordens de grandeza.

O uso do eletrodo gotejante de mercúrio também pode ser trabalhoso e tende a apresentar problemas de mau funcionamento em razão do entupimento do capilar. Um problema adicional associado à polarografia clássica é a existência de picos em curvas de corrente-voltagem denominados **máximos polarográficos**. Embora não sejam totalmente explicados, os máximos polarográficos são atribuídos à convecção que ocorre nas adjacências da gota de mercúrio crescente. Geralmente a adição de pequenas quantidades de um tensoativo, por exemplo gelatina ou Triton X-100, elimina esses máximos. É preciso ter cuidado com o emprego de grandes quantidades de **supressores de máximos**, pois podem alterar a viscosidade da solução e reduzir a grandeza da corrente de difusão. Essas limitações, associadas à toxicidade do mercúrio, têm sido responsáveis pelo aumento na popularidade de eletrodos sólidos, em detrimento do EGM, na voltametria.

23C MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS E POLAROGRÁFICOS DE PULSO

Nos anos 1960, a polarografia deixou de ser uma ferramenta analítica importante na maioria dos laboratórios. A razão para o declínio no uso dessa técnica, que havia sido considerada popular, ocorreu não apenas em decorrência do aparecimento de vários outros métodos espectroscópicos mais convenientes, mas também em conseqüência das desvantagens inerentes ao método, incluindo a lentidão, a inconveniência dos instrumentos e, particularmente, aos limites de detecção pobres. Essas limitações foram compensadas pelos métodos de pulso e pelo desenvolvimento de eletrodos tais como aqueles mostrados na Figura 23-3d. Aqui discutimos as duas técnicas de pulso mais importantes, a **polarografia de pulso diferencial** e **polarografia de onda quadrada**. Ambos os métodos têm sido aplicados com o uso de eletrodos alternativos ao eletrodo gotejante de mercúrio; nesses casos os procedimentos são chamados voltametria diferencial e de onda quadrada.[12]

[12]Para revisões sobre voltametria de pulso e de onda quadrada, ver G. N. Eccles, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, v. 22, p. 345, 1991; J. Osteryoung, *Accts. Chem. Res.*, v. 26, p. 77, 1993. Ver também A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 275-301, 2001.

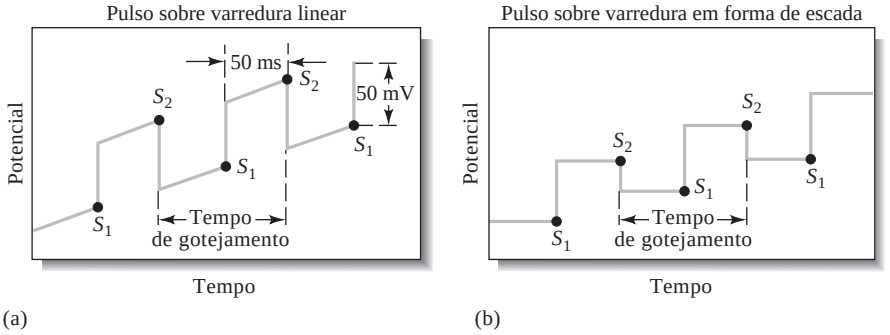


Figura 23-18 Sinais de excitação para a polarografia de pulso diferencial.

23C-1 Polarografia de Pulso Diferencial

A Figura 23-18 exibe os dois sinais de excitação mais comuns empregados em instrumentos comerciais de polarografia de pulso diferencial. Instrumentos analógicos utilizam a forma de onda mostrada na Figura 23-18a, que é obtida pela sobreposição de um pulso periódico em uma varredura linear. Os instrumentos digitais normalmente empregam a forma de onda exposta na Figura 23-18b, que envolve a combinação da aplicação de um pulso sobre uma varredura em forma de escada. Em ambos os casos, um pequeno pulso, tipicamente de 50 mV, é aplicado durante os últimos 50 ms de vida da gota de mercúrio. Novamente, aqui, para sincronizar o pulso com a gota, esta é destacada após um intervalo de tempo apropriado por meio de um dispositivo eletromecânico.

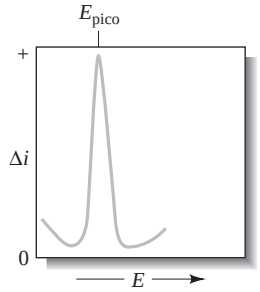


Figura 23-19 Voltamograma de um experimento de polarografia de pulso diferencial. Aqui, $\Delta i = i_{S_2} - i_{S_1}$ (ver Figura 23-18). O potencial de pico, E_{pico}, está relacionado ao potencial de meia-onda polarográfico.

◄ Polarogramas com a forma de derivada geram picos que são convenientes para a identificação qualitativa de analitos com base no potencial de pico, E_{pico}.

Como pode ser visto na Figura 23-18, duas medidas de corrente são feitas alternadamente – uma em S_1 logo antes da aplicação do pulso, e outra em S_2, imediatamente após o final do pulso. A *diferença de corrente por pulso* Δi é registrada em função do aumento linear da voltagem. Como resultado, temos uma curva diferencial com um pico, como mostra a Figura 23-19. A altura do pico é diretamente proporcional à concentração. Para uma reação reversível, o potencial de pico é aproximadamente igual ao potencial padrão para a semi-reação. Uma vantagem do polarograma em forma de derivada é que os picos máximos individuais podem ser observados para substâncias com potenciais de meia-onda que diferem entre 0,04 e 0,05 V; em contraste, a polarografia clássica requer uma diferença de potencial de cerca de 0,2 V para uma boa resolução das curvas.

Outra vantagem é que a polarografia de pulso diferencial geralmente é mais sensível quando comparada com a polarografia normal e apresenta limites de detecção significativamente menores. Essa melhora é ilustrada na Figura 23-20. Note que um polarograma clássico para uma solução contendo 180 mg L^{-1} do antibiótico tetraciclina fornece duas ondas de difícil distinção; a polarografia de pulso diferencial, todavia, gera picos bem definidos em um nível de concentração que é 500 vezes menor que aquele para a curva clássica. Observe também que a escala de corrente para Δ_i está em nanoampères. Geralmente os limites de detecção com a polarografia de pulso diferencial são duas ou três ordens de grandeza menores que aqueles obtidos com a polarografia clássica e estão na faixa entre 10^{-7} e 10^{-8} mol L^{-1}.

◄ Os limites de detecção obtidos na polarografia de pulso diferencial são duas ou três ordens de grandeza menores que aqueles na polarografia clássica.

A maior sensibilidade da polarografia de pulso diferencial pode ser atribuída a duas fontes: uma melhora da corrente faradaica ou uma diminuição na corrente de carga não-faradaica. Para a primeira, considere os eventos que ocorrem na camada superficial em torno do eletrodo à medida que o potencial é repentinamente aumentado em 50 mV. Se uma espécie reativa está presente nessa camada, haverá um pico de corrente que diminui a concentração do reagente ao valor demandado pelo novo potencial. À medida

que a concentração de equilíbrio para aquele potencial é alcançada, entretanto, a corrente decai para um nível suficiente para compensar a difusão (isto é, decai para a corrente controlada pela difusão).

Na polarografia clássica, o pico inicial de corrente não é observado, pois a escala de tempo da medida é longa em relação ao tempo de vida da corrente momentânea. Na polarografia de pulso, todavia, a medida da corrente é feita antes que o pico tenha decaído completamente. Assim, a corrente medida contém tanto a componente controlada pela difusão quanto uma componente que tem a ver com a redução da camada superficial à concentração requerida pela expressão de Nernst; a corrente total é tipicamente várias vezes maior que a corrente de difusão. Quando a gota se destaca, novamente a solução torna-se homogênea em relação ao analito. Dessa forma, em qualquer voltagem, um pico idêntico de corrente acompanha cada pulso de voltagem.

Quando o pulso de potencial é aplicado pela primeira vez ao eletrodo, também ocorre um pico na corrente não-faradaica à medida que a carga na gota aumenta. No entanto, essa corrente decai exponencialmente com o tempo e aproxima-se de zero próximo do final de vida da gota quando sua área superficial está se alterando apenas levemente. Assim, medindo-se as correntes apenas neste momento, a corrente residual não-faradaica é grandemente reduzida e a razão sinal-ruído torna-se maior. O resultado é uma melhora na sensibilidade.

Instrumentos confiáveis para a polarografia de pulso diferencial estão atualmente disponíveis no mercado a preços razoáveis. Esse método tem-se tornado o procedimento polarográfico mais amplamente utilizado.

23C-2 Polarografia e Voltametria de Onda Quadrada[13]

A polarografia de onda quadrada é um tipo de polarografia de pulso que oferece as vantagens de grande velocidade e elevada sensibilidade. Um voltamograma inteiro é obtido em menos de 10 ms. Com um EGM, a varredura é realizada durante os últimos milissegundos do tempo de vida da gota quando a corrente de carga é essencialmente constante. A voltametria de onda quadrada também tem sido utilizada com eletrodos de gota pendente e em detectores para cromatografia líquida.

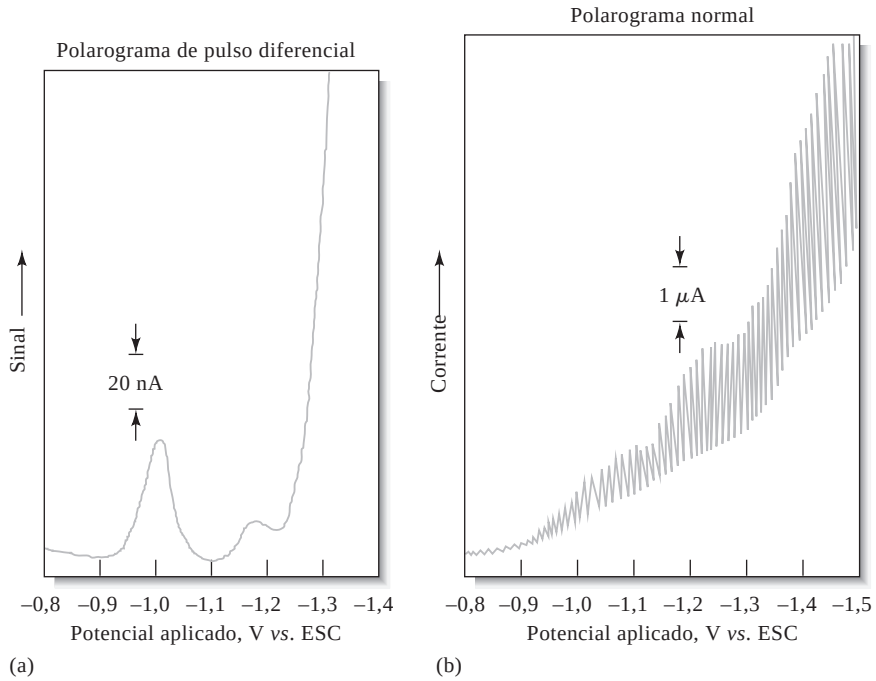


Figura 23-20 (a) Polarograma de pulso diferencial: 0,36 mg L^{-1} de tetraciclina · HCl em tampão acetato 0,1 mol L^{-1}, pH 4, Analisador polarográfico PAR modelo 174, EGM, amplitude de pulso de 50 mV, tempo de gota de 1 s. (b) Polarograma DC: 180 mg L^{-1} de tetraciclina · HCl em tampão acetato 0,1 mol L^{-1}, pH 4, condições similares. (Reimpresso com permissão de J. B. Flato, *Anal. Chem.*, v. 44, p. 75A, 1972. Publicado em 1972, American Chemical Society.)

[13]Para informações adicionais sobre voltametria de onda quadrada, ver J. Osteryoung, *Accts. Chem. Res.*, v. 26, p. 77, 1993; J. Osteryoung e J. J. O'Dea, *Electroanal. Chem.*, v. 14, p. 209, 1986; J. Osteryoung e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, v. 57, p. 101A, 1985.

A Figura 23-21c mostra o sinal de excitação na voltametria de onda quadrada, o qual é obtido pela superposição da seqüência de pulsos exibida na parte (b) sobre o sinal na forma de escada exposto em (a). A largura de cada degrau da escada e o período dos pulsos (τ) são idênticos e, usualmente, de cerca de 5 ms. O potencial de cada degrau da escada ΔE_S é tipicamente de 10 mV. A grandeza do pulso $2E_{OQ}$ geralmente é de 50 mV. Operando sob essas condições, que correspondem a uma freqüência de pulso de 200 Hz, uma varredura de 1 V requer 0,5 s. Para uma reação reversível de redução, o tamanho de um pulso é suficientemente elevado para que a oxidação do produto formado no pulso direto ocorra durante o pulso inverso. Assim, como mostrado na Figura 23-22, o pulso no sentido direto produz uma corrente catódica i_1, enquanto o pulso no sentido inverso gera uma corrente i_2. Normalmente a diferença nessas correntes Δi é colocada em um gráfico para dar origem aos voltamogramas. Essa diferença é diretamente proporcional à concentração. O potencial de pico corresponde àquele de meia-onda polarográfico. Em virtude da velocidade da medida, é possível e viável aumentar a precisão da análise tomando-se a média dos resultados de várias varreduras voltamétricas. Os limites de detecção para a voltametria de onda quadrada são relatados como entre 10^{-7} e 10^{-8} mol L^{-1}.

Instrumentos comerciais de diferentes fabricantes estão disponíveis, atualmente, para análises envolvendo a voltametria de onda quadrada e, como conseqüência, parece que essa técnica deverá ganhar uma utilização considerável na análise de espécies inorgânicas e orgânicas. A voltametria de onda quadrada também tem sido empregada como detector em cromatografia líquida.[14]

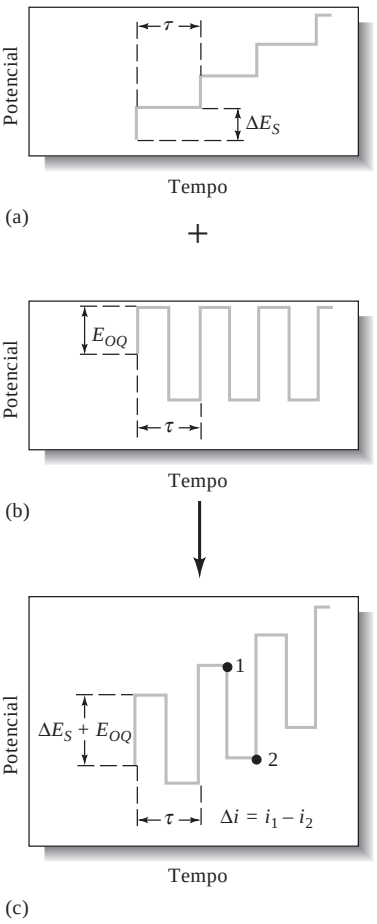


Figura 23-21 Geração de um sinal de excitação em voltametria de onda quadrada. O sinal na forma de escada em (a) é adicionado a uma seqüência de pulsos em (b) para dar o sinal de excitação de onda quadrada mostrado em (c). A resposta de corrente Δi é igual a corrente no potencial 1 menos a corrente no potencial 2.

23C-3 Aplicações da Polarografia de Pulso

No passado, a polarografia de varredura linear foi utilizada na determinação quantitativa de ampla variedade de espécies inorgânicas e orgânicas, incluindo moléculas de interesse biológico e bioquímico. Atualmente, os métodos de pulso têm superado quase completamente o método clássico em razão de sua maior sensibilidade, conveniência e seletividade. Geralmente as aplicações quantitativas baseiam-se em curvas de calibração nas quais as alturas, ou áreas, dos picos são exibidas em um gráfico em função da concentração do analito. Em alguns casos, o método da adição de padrão (ver Seção 8C-3) é empregado no lugar das curvas de calibração. Em ambos os casos, é essencial que a composição dos padrões represente da maneira mais próxima possível a composição da amostra, tanto em termos da concentração de eletrólitos quanto do pH. Quando isso é feito, os desvios padrão relativos e exatidões na faixa de 1% a 3% podem ser freqüentemente alcançados.

◀ As varreduras múltiplas para múltiplas gotas podem ser somadas para melhorar a razão sinal-ruído de um voltamograma de onda quadrada.

◀ Os limites de detecção tanto para a polarografia de pulso diferencial quanto para a voltametria de onda quadrada são da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L^{-1}.

Aplicações Inorgânicas

O método polarográfico é amplamente aplicável na análise de substâncias inorgânicas. A maioria dos cátions metálicos, por exemplo, é reduzida no EGM. Mesmo os metais alcalinos e alcalinoterrosos são

[14]Ver, por exemplo, W. LaCourse, *Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography.* Nova York: Wiley, 1997; S. M. Lunte, C. E. Lunte, e P. T. Kissinger, em *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,* 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, Eds., Capítulo 27. Nova York: Marcel Dekker, 1996.

passíveis de serem reduzidos, desde que o eletrólito de suporte não seja reativo nos altos potenciais requeridos; aqui, os haletos de tetra-alquilamônio são exemplos de eletrólitos úteis por causa dos seus elevados potenciais de redução. A determinação polarográfica bem-sucedida de cátions depende, com freqüência, do eletrólito de suporte empregado. Para auxiliar nessa determinação, as compilações de tabelas contendo dados de potenciais de meia-onda estão disponíveis.[15]

A escolha criteriosa do ânion geralmente melhora a seletividade do método. Por exemplo, com cloreto de potássio como eletrólito de suporte, as ondas do ferro(III) e do cobre(II) interferem uma sobre a outra; em um meio de fluoreto, entretanto, o potencial de meia-onda do primeiro é deslocado de cerca de −0,5 V, ao passo que, para o último, o deslocamento é de apenas alguns centésimos de volt. Assim, a presença de fluoreto resulta no aparecimento de duas ondas bem separadas para os dois íons.

A polarografia de pulso também é aplicada à análise de ânions inorgânicos tais como o bromato, iodato, dicromato, vanadato, selenito e nitrito. Em geral, os polarogramas dessas substâncias são afetados pelo pH da solução porque o íon hidrogênio participa das suas respectivas reduções. Como conseqüência, é necessário tamponar fortemente o meio de reação para a obtenção de dados reprodutíveis.

► Os seguintes grupos funcionais orgânicos produzem ondas polarográficas:

1. Grupos carbonila.
2. Certos ácidos carboxílicos.
3. A maioria dos peróxidos e epóxidos.
4. Grupos nitro, nitroso, óxidos aminos e azo.
5. A maioria dos grupos halógenos.
6. Ligações duplas carbono/carbono.
7. Hidroquinonas e mercaptanas.

Análise Polarográfica Orgânica

Praticamente desde o seu surgimento, a polarografia tem sido empregada na análise de compostos orgânicos. Diversos grupos funcionais comuns são reduzidos no eletrodo gotejante, tornando possível a determinação de ampla variedade de compostos orgânicos.[16]

Em geral, as reações de compostos orgânicos em um eletrodo voltamétrico são mais lentas e mais complexas que aquelas para as espécies inorgânicas. Conseqüentemente, a interpretação teórica dos dados é normalmente mais difícil ou até mesmo impossível. Geralmente, uma atenção muito maior a detalhes é necessária no trabalho quantitativo. Não obstante essas desvantagens, a polarografia orgânica tem-se mostrado útil na determinação de estruturas, na análise quantitativa de misturas e, ocasionalmente, na identificação qualitativa de compostos.

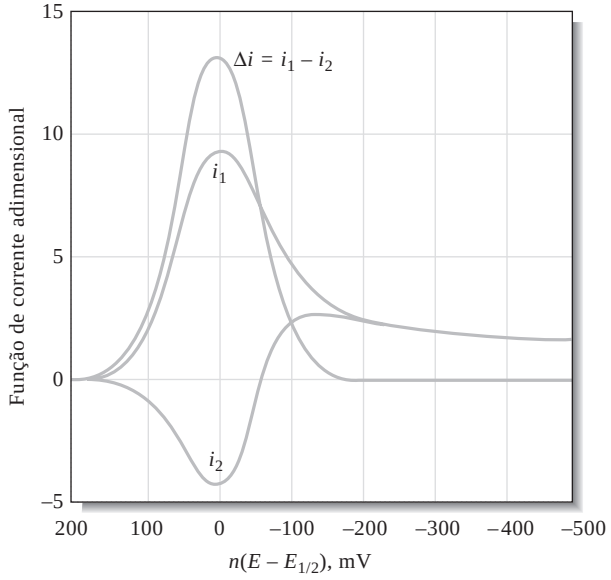


Figura 23-22 Resposta da corrente para uma reação reversível ao sinal de excitação mostrado na Figura 23-21c. Essa resposta teórica é representada em forma de gráfico como uma função adimensional de corrente *versus* uma função do potencial, $n(E - E_{1/2})$, em mV. Aqui, i_1 = corrente direta; i_2 = corrente inversa; $i_1 - i_2$ = diferença de corrente. (De J. J. O'Dea, J. Osteryoung e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, v. 53, p. 695, 1981. Copyright de 1981, da American Chemical Society.)

[15]Por exemplo, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook.* Nova York: McGraw-Hill, p. 14,66-14,70, 1995; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, e J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists,* 2. ed. Nova York: Wiley, p. 100-130, 1995.

[16]Para uma discussão detalhada sobre a análise polarográfica orgânica, ver P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis.* Oxford: Pergamon Press, 1964; W. F. Smyth, *Polarography of Molecules of Biological Significance.* Nova York: Academic Press, 1979.

23D VOLTAMETRIA CÍCLICA[17]

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica importante e amplamente empregada. Embora a VC não seja utilizada com freqüência na análise quantitativa, ela encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Na VC, em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos.

Durante um experimento de VC, a resposta de corrente de um pequeno eletrodo estacionário em uma solução mantida em repouso é excitada na forma de uma onda triangular, como aquela mostrada na Figura 23-23. A onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso. No exemplo da Figura 23-23, primeiramente o potencial varia linearmente de +0,8 V a −0,15 V, em relação ao eletrodo saturado de calomelano, ponto no qual a direção da varredura é invertida e o potencial retorna ao seu valor original de +0,8 V. Em ambas as direções a velocidade de varredura, nesse exemplo, é de 50 mV/s. Normalmente o ciclo é repetido diversas vezes. Os potenciais nos quais a reversão ocorre (nesse caso −0,15 V e +0,8 V) são chamados **potenciais de inversão**. Para um dado experimento, os potenciais de inversão são escolhidos de maneira que possamos observar a oxidação ou redução, controlada por difusão, de uma ou mais espécies. A direção da varredura inicial pode tanto ser negativa, como mostra a figura, quanto positiva, dependendo da composição da amostra. Uma varredura na direção de potenciais mais negativos é denominada **varredura direta**, enquanto uma varredura na direção oposta é chamada **varredura inversa**. Geralmente os tempos de ciclo variam de 1 ms, ou menos, a 100 s ou mais. Nesse exemplo, o tempo de ciclo é de 40 s.

A Figura 23-24 fornece a resposta de corrente quando uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ 6 mmol L^{-1} em KNO_3 1 mol L^{-1} é sujeita a um sinal de excitação cíclico como exposto na Figura 23-23. O eletrodo de trabalho é um eletrodo estacionário de platina cuidadosamente polido e o eletrodo de referência é um eletrodo saturado de calomelano. Observa-se a ocorrência de uma pequena corrente anódica no potencial inicial de +0,8 V, que decai imediatamente para zero à medida que a varredura prossegue. Essa corrente inicial negativa surge da oxidação da água para formar o oxigênio. (Em potenciais mais positivos, essa corrente aumenta rapidamente e torna-se muito elevada em cerca de +0,9 V.) Nenhuma corrente é observada entre um potencial de +0,7 e +0,4 V, pois não há espécie possível de ser oxidada ou reduzida nessa faixa de potencial. Quando o potencial se torna menos positivo que aproximadamente +0,4 V, tem início o

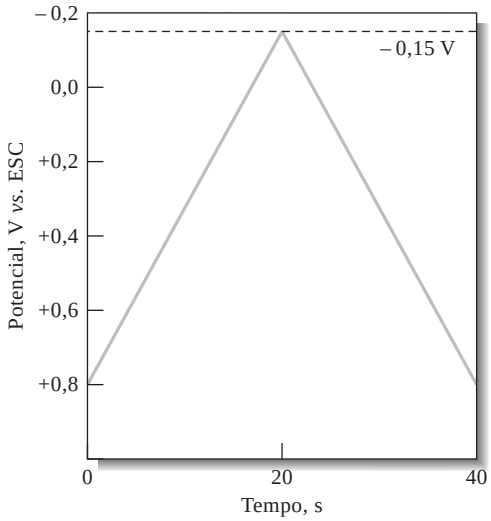


Figura 23-23 Sinal de excitação em voltametria cíclica.

[17]Para mais discussões, ver A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed., Nova York: Wiley, p. 239-246, 2001; P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 702, 1983.

desenvolvimento de uma corrente catódica (ponto B) em virtude da redução do íon ferricianeto a ferrocianato. A reação catódica é

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

Então, ocorre um rápido aumento na corrente nessa região de *B* a *D*, à medida que a concentração de $Fe(CN)_6^{3-}$ torna-se cada vez menor. No pico, a corrente tem duas componentes. Uma componente é a variação de corrente inicial abrupta necessária para ajustar a concentração na superfície do reagente ao seu valor de equilíbrio dado pela equação de Nernst. A segunda é a corrente normal controlada pela difusão. A primeira corrente decai rapidamente (pontos *D* a *F*), à medida que a camada de difusão se estende para as regiões mais e mais distantes da superfície do eletrodo (ver também a Figura 23-7a). No ponto *F* (−0,15 V), a direção da varredura é invertida. A corrente, todavia, continua a ser catódica, embora a varredura seja realizada na direção de potenciais mais positivos, porque os potenciais ainda são suficientemente negativos para provocar a redução do $Fe(CN)_6^{3-}$. À medida que o potencial caminha para a direção positiva, a redução do $Fe(CN)_6^{3-}$ finalmente deixa de ocorrer e a corrente vai para zero e então se torna anódica. A corrente

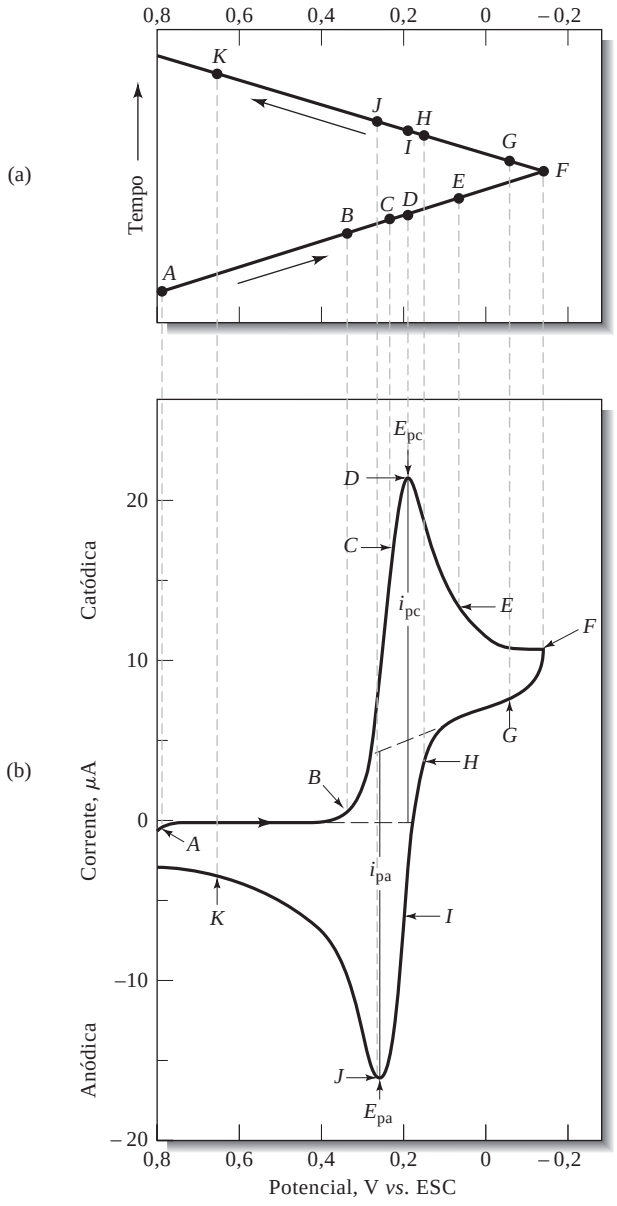


Figura 23-24 (a) Curva potencial *vs*. tempo e (b) voltamograma cíclico para uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ 6 mmol L^{-1} e KNO_3 1 mol L^{-1}. (Utilizado com permissão de P. T. Kissinger e W. H. Heinemann, *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 702, 1983. Copyright de 1983; Divisão de Educação em Química, Inc.)

anódica resulta da reoxidação do $Fe(CN)_6^{4-}$, que se acumulou próximo à superfície durante a realização da varredura no sentido direto. Essa corrente anódica atinge um pico e então diminui conforme o $Fe(CN)_6^{4-}$ acumulado é utilizado na reação anódica.

Os parâmetros importantes em um voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico, E_{pc}, o potencial de pico anódico, E_{pa}, a corrente de pico catódica, i_{pc}, e a corrente de pico anódica, i_{pa}. As definições e medidas desses parâmetros são ilustradas na Figura 23-24. Para uma reação eletródica reversível, os picos de corrente catódico e anódico são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos. Para uma reação eletródica reversível, a 25 °C, a diferença entre os potenciais de pico, ΔE_p, deve ser

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0{,}059/n \tag{23-15}$$

onde n é o número de elétrons envolvido na semi-reação. A irreversibilidade causada por cinéticas lentas de transferência de elétrons resulta em valores de ΔE_p que excedem os valores previstos. Embora uma reação de transferência de elétrons possa parecer reversível sob baixas velocidades de varredura, o aumento dessa velocidade pode levar ao acréscimo dos valores de ΔE_p, o que representa um sinal seguro de irreversibilidade. Dessa forma, para detectar as cinéticas lentas de transferência de elétrons e para obter as constantes de velocidade, ΔE_p é medido em diferentes velocidades de varredura.

As informações quantitativas são obtidas a partir da equação de Randles-Sevcik, que a 25 °C é

$$i_p = 2{,}686 \times 10^5 n^{3/2} AcD^{1/2} v^{1/2} \tag{23-16}$$

onde i_p é a corrente de pico em A, A corresponde à área do eletrodo em cm^2, D refere-se ao coeficiente de difusão em cm^2/s, c equivale à concentração em mol/cm^3 e v é a velocidade de varredura em V/s. A voltametria cíclica oferece uma forma de determinação de coeficientes de difusão se a concentração, a área do eletrodo e a velocidade de varredura forem conhecidas.

A principal utilização da voltametria cíclica se dá no sentido de gerar informações qualitativas sobre processos eletroquímicos sob diferentes condições. Como um exemplo, considere o voltamograma cíclico do inseticida parathion, que é mostrado na Figura 23-25. Aqui, os potenciais de inversão são aproximadamente −1,2 V e +0,3 V. A varredura direta inicial, contudo, teve início em 0,0 V e não em +0,3 V. Três picos são observados. O primeiro pico catódico (*A*) resulta da redução envolvendo quatro elétrons do parathion para formar um derivado da hidroxilamina.

$$\phi NO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow \phi NHOH + H_2O$$

O pico anódico *B* provém da oxidação da hidroxilamina a um derivado nitroso durante a varredura no sentido oposto. A reação eletródica é

$$\phi NHOH \rightarrow \phi NO + 2H^+ + 2e^-$$

O pico catódico em *C* resulta da redução do grupo nitroso para formar hidroxilamina como mostrado pela equação

$$\Phi NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \Phi NHOH$$

Os voltamogramas cíclicos para amostras contendo os dois intermediários puros confirmam as identidades dos produtos responsáveis pelos picos *B* e *C*.

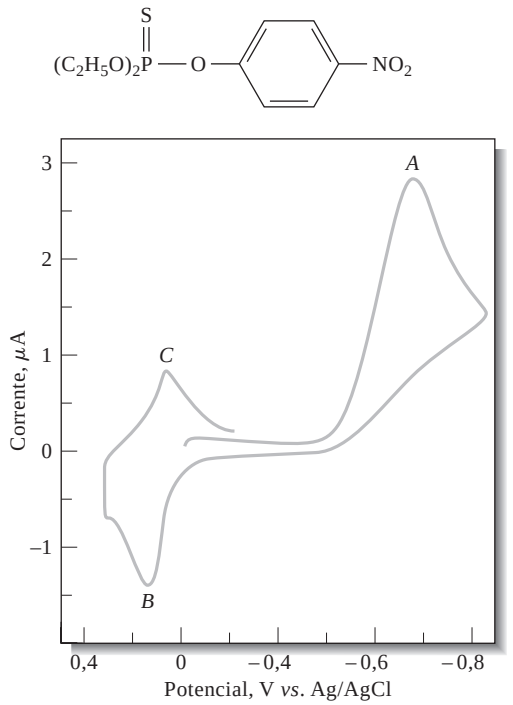


Figura 23-25 Voltamograma cíclico do inseticida parathion em uma solução tampão acetato 0,5 mol L^{-1} e pH 5 em etanol 50%. Eletrodo de gota pendente de mercúrio. Velocidade de varredura: 200 mV/s. (De W. R. Heinemann e P. J. Kissinger, *Amer. Lab.*, n. 11, p. 34, 1982. Copyright de 1982, da International Scientific Communications, Inc. Reimpresso com permissão.)

A voltametria cíclica é amplamente utilizada na química orgânica e inorgânica. Freqüentemente é a primeira técnica selecionada na investigação de um sistema que contém espécies eletroativas. Geralmente os voltamogramas cíclicos deverão revelar a presença de intermediários em reações redox (ver Figura 23-15, por exemplo). Normalmente eletrodos de platina são empregados em voltametria cíclica. Para potenciais negativos, os eletrodos de filme de mercúrio podem ser utilizados. Outros eletrodos de trabalho populares incluem o de carbono vítreo, ouro, grafite e pasta de carbono. Eletrodos quimicamente modificados são discutidos no Destaque 23-2.

DESTAQUE 23-2

Eletrodos Modificados[18]

Uma área de pesquisa ativa na eletroquímica é o desenvolvimento de eletrodos que são produzidos por meio da modificação química de vários substratos condutores. Tais eletrodos podem, em princípio, ser produzidos para desempenhar várias funções. As modificações incluem a presença de substratos adsorvidos irreversivelmente com funcionalidades desejadas, ligação covalente de componentes à superfície e recobrimento do eletrodo com filmes poliméricos de outras substâncias. O processo de ligação covalente é mostrado nas Figuras 23D-3 e 23D-4. Agentes ligantes tais como organossilanos e aminas são fixados à superfície antes da ligação do grupo de interesse. Filmes poliméricos podem ser preparados a partir de polímeros dissolvidos por *dip-coating* (recobrimento por imersão), *spin-coating* (recobrimento por rotação), eletrodeposição e ligação covalente. Também podem ser produzidos a partir do monômero por meio de métodos de polimerização térmicos, por plasma, fotoquímicos, ou eletroquímicos. Biossensores com enzimas imobilizadas, como os sensores amperométricos, descritos na Seção 23B-4, são um tipo de eletrodo modificado. Podem ser preparados por ligação covalente, adsorção ou aprisionamento em gel.

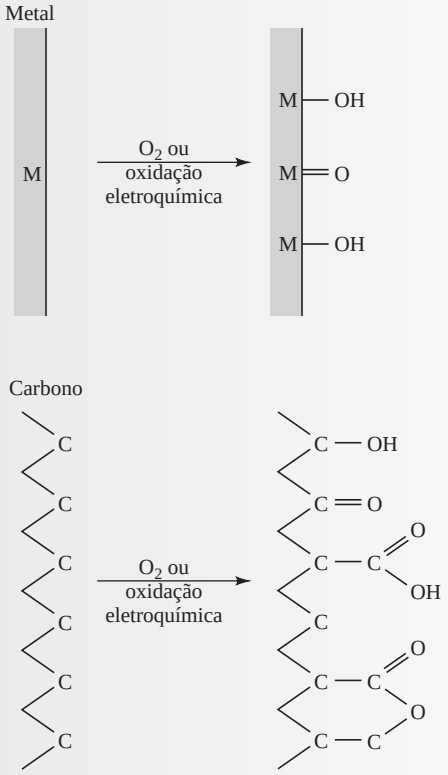


Figura 23D-3 Grupos funcionais formados na superfície de metais, ou carbono, por oxidação. Geralmente os agentes ligantes tais como os organossilanos são ligados à superfície funcionalizada. Os componentes reativos, como ferrocenos, viologenos e complexos de metais com bipiridinas, são então fixados para formar a superfície modificada mostrada na Figura 23D-4. (De A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems.* Nova York: Wiley, 1994. Esse material é utilizado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

[18]Para mais informações, ver R. W. Murray, "Molecular Design of Electrode Surfaces," em *Techniques in Chemistry,* v. XXII, W. Weissberger, Founding Ed. Nova York: Wiley, 1992; A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems.* Nova York: Wiley, 1994.

Os eletrodos modificados apresentam inúmeras aplicações potenciais. Um dos principais interesses tem sido na área de eletrocatálise. Aqui, os eletrodos capazes de reduzir o oxigênio a água têm sido idealizados para utilização em células combustíveis e baterias. Outra aplicação potencial é na produção de dispositivos eletrocrômicos, que mudam de cor pela oxidação ou redução. Esses dispositivos poderiam ser empregados em mostradores ou em *janelas* ou *espelhos inteligentes*. Dispositivos eletroquímicos, que poderiam servir como dispositivos eletrônicos moleculares, como os diodos e transistores, também estão sendo intensamente estudados. Finalmente, o emprego analítico mais importante desses eletrodos se dá na forma de sensores analíticos que são preparados para serem seletivos ante uma determinada espécie ou grupo funcional.

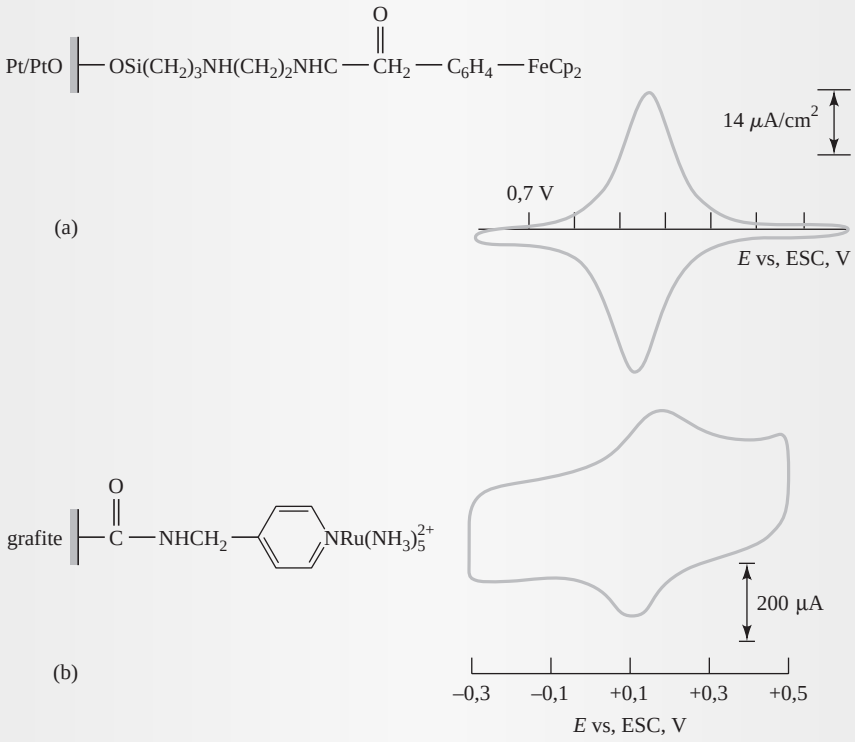


Figura 23D-4 Eletrodos modificados por fixação covalente de vários componentes. À direita são expostos os voltamogramas cíclicos. Em (a), é mostrado um eletrodo de Pt com ferroceno suportado. (Reimpresso com permissão de J. R. Lenhard e R. W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 100, p. 7.870, 1978, Copyright de 1978, da American Chemical Society). Em (b) é apresentado um eletrodo de grafite com py-Ru$(NH_3)_5^{2+}$ suportado. (Reimpresso com permissão de C. A. Koval e F. C. Anson, *Anal. Chem.*, v. 50, p. 223, 1978. Copyright de 1978 da American Chemical Society.)

23E MÉTODOS DE REDISSOLUÇÃO

Os métodos de redissolução abrangem uma variedade de procedimentos eletroquímicos que incluem uma etapa de pré-concentração quantitativa seguida por uma etapa voltamétrica.[19] Em todos esses procedimentos, primeiramente o analito é depositado em um pequeno volume de mercúrio, geralmente a partir de uma solução mantida sob agitação. Uma gota de mercúrio pendente ou um filme fino de mercúrio são utilizados com maior freqüência. Após um tempo de deposição medido com exatidão, a eletrólise é

[19]Para mais discussões sobre métodos voltamétricos de redissolução, ver A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 458-464, 2001. J. Wang, *Stripping Analysis.* Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry,* Capítulo 9. Nova York: Marcel Dekker, 1980.

Nos **métodos de redissolução anódicos**, o analito é depositado por redução e posteriormente analisado por oxidação a partir de um filme ou gota de mercúrio de pequeno volume.

Nos **métodos de redissolução catódicos**, o analito é eletrolizado em um pequeno volume de mercúrio por oxidação e depois redissolvido por redução.

► Uma das principais vantagens da análise envolvendo a redissolução é a capacidade de pré-concentrar eletroquimicamente o analito antes da etapa de medida.

descontinuada, a agitação é interrompida e o analito depositado é determinado por um dos procedimentos voltamétricos descritos nas seções anteriores. Durante essa segunda etapa da análise, o analito é redissolvido ou retirado do eletrodo; daí o nome associado a esses métodos. Nos **métodos de redissolução anódica**, o eletrodo de trabalho funciona como um cátodo durante a etapa de deposição e como um ânodo, na etapa de redissolução, com o analito sendo oxidado de volta à sua forma original. Em um **método de redissolução catódica**, o eletrodo funciona como um ânodo durante a etapa de deposição e como um cátodo, na de redissolução. Como o material é depositado em um volume muito inferior ao de toda a solução, o analito pode ser concentrado por fatores de 100 a 1.000 vezes na etapa de deposição.

A Figura 23-26a exibe o programa para a voltagem de excitação que é seguido em um método de redissolução anódica para a determinação de cádmio e cobre em uma solução aquosa desses íons. Um método voltamétrico de varredura linear é empregado para completar a análise. Inicialmente, um potencial catódico de cerca de -1 V é aplicado ao eletrodo, o que provoca a redução de ambos os íons, cádmio e cobre, que são depositados na forma de amálgamas metálicos. O eletrodo é mantido nesse potencial por vários minutos, até que uma quantidade significativa dos dois metais tenha se acumulado no eletrodo. Então a agitação é interrompida por cerca de 30 s enquanto o eletrodo é mantido a -1 V. Em seguida, o potencial do eletrodo é diminuído linearmente para valores menos negativos enquanto a corrente na célula é registrada em função do tempo. Em um potencial menos negativo que $-0{,}6$ V, o cádmio começa a ser oxidado, provocando um rápido aumento na corrente. À medida que o cádmio depositado é consumido, a corrente atinge um máximo e então decresce para os níveis originais. Um segundo pico, representando a oxidação do cobre, é observado quando o potencial é diminuído para cerca de $-0{,}1$ V. As alturas dos dois picos são proporcionais às massas dos metais depositados.

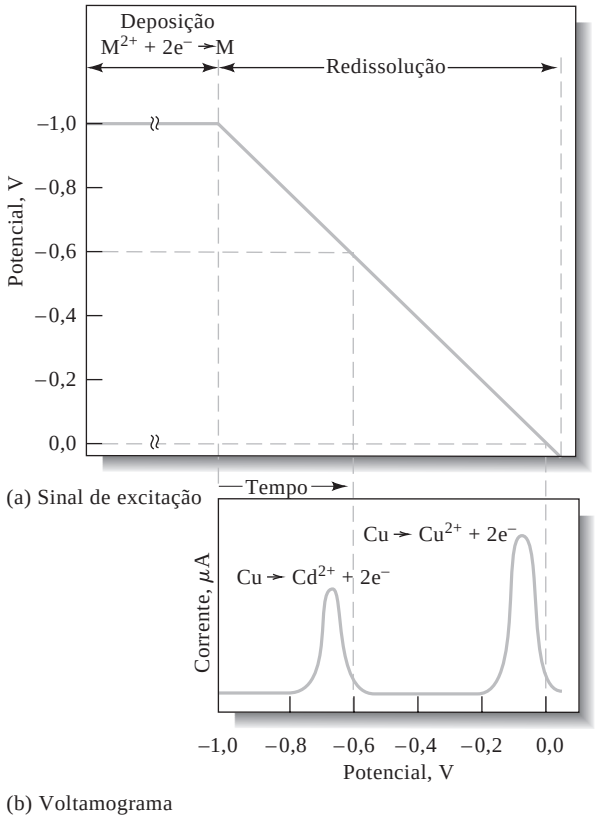


Figura 23-26 (a) Sinal de excitação para a determinação de Cd^{2+} e Cu^{2+}. (b) Voltamograma de redissolução anódica.

Os métodos de redissolução são de vital importância nas análises envolvendo traços porque a etapa de eletrodeposição concentra o analito e permite a determinação de quantidades bastante baixas com razoável exatidão. Dessa forma, analitos na faixa de 10^{-6} a 10^{-9} mol L^{-1} podem ser determinados pelos de métodos de redissolução que empregam procedimentos simples e rápidos.

23E-1 Etapa de Eletrodeposição

Normalmente, apenas uma fração do analito é depositada durante a etapa de eletrodeposição; assim, os resultados quantitativos dependem não apenas do controle do potencial no eletrodo, mas também de fatores como tamanho do eletrodo, tempo de deposição e velocidade de agitação tanto para as amostras quanto para os padrões empregados na calibração.

Os eletrodos para os métodos de redissolução têm sido produzidos a partir de uma variedade de materiais, incluindo mercúrio, ouro, prata, platina e carbono em várias formas. O eletrodo mais popular é o **eletrodo de gota pendente de mercúrio** (EGPM), que consiste em uma única gota de mercúrio em contato com um fio de platina. Os eletrodos de gota pendente disponíveis no mercado têm sido produzidos por diferentes fabricantes. Esses eletrodos são compostos normalmente por uma microsseringa, com um micrômetro, para o controle exato do tamanho da gota. Então a gota é formada na ponta de um capilar pela dispensa do mercúrio contido em uma seringa por meio de um sitema de controle (ver Figura 23-1b). O sistema mostrado na Figura 23-1d também é capaz de produzir um eletrodo de gota pendente.

Para realizar determinações de íons metálicos por meio da redissolução catódica, uma nova gota pendente é formada, inicia-se uma agitação cuidadosa e é aplicado um potencial correspondente a alguns décimos de volt mais negativo que o potencial de meia-onda do íon de interesse. A deposição ocorre durante um intervalo de tempo cuidadosamente medido, podendo variar de um minuto ou menos, para as soluções de concentração da ordem de 10^{-7} mol L^{-1}, ou de 30 min ou mais para as concentrações na faixa de 10^{-9} mol L^{-1}. Esses tempos raramente resultam na remoção completa do analito. O período de eletrólise é determinado pela sensibilidade do método empregado para se completar a análise.

Outro eletrodo amplamente empregado é o de filme de mercúrio, em que o filme é depositado sobre um disco de carbono vítreo ou sobre um disco impregnado com cera. Raramente esses filmes apresentam espessura superior a 10 nm. Os eletrodos de filme de mercúrio têm volumes menores que o EGPM convencional e permitem, dessa forma, determinações com maior sensibilidade. Os eletrodos sólidos têm sido empregados, porém com menor freqüência que os eletrodos de mercúrio.

23E-2 Etapa de Finalização Voltamétrica da Análise

O analito depositado no EGPM ou no filme de mercúrio pode ser determinado por qualquer dos vários procedimentos voltamétricos. Por exemplo, em um procedimento de varredura anódica linear, como aquele descrito no início desta seção, a agitação é interrompida por cerca de 30 s após o término da deposição. Então a voltagem é diminuída em uma velocidade linear constante desde seu valor catódico original e a corrente anódica resultante é registrada em função da voltagem aplicada. Essa varredura linear produz uma curva similar àquela mostrada na Figura 23-26b. Análises desse tipo são geralmente baseadas na calibração com soluções padrão dos cátions de interesse. Tomando-se alguns cuidados, podem ser obtidos desvios padrão relativos de cerca de 2%.

A maioria dos outros procedimentos voltamétricos descritos nas seções anteriores também tem sido aplicada na etapa de redissolução. O mais amplamente empregado, entre eles, parece ser a técnica de pulso diferencial anódico. Normalmente são obtidos picos mais estreitos pela utilização desse procedimento, o que é desejável quando se necessita analisar misturas.

O emprego do eletrodo de filme de mercúrio também produz picos mais estreitos. Como a distância média de difusão entre o filme e a interface com a solução é muito menor que a da gota, o analito pode escapar rapidamente, o que gera picos voltamétricos mais estreitos e maiores. Entretanto, parece que o EGPM gera resultados mais reprodutíveis, especialmente para concentrações mais elevadas do analito. A Figura 23-27 é um polarograma de redissolução anódica de pulso diferencial para uma mistura de cátions presentes em concentrações de 25 μg L^{-1} mostrando boa resolução e uma sensibilidade adequada para vários fins.

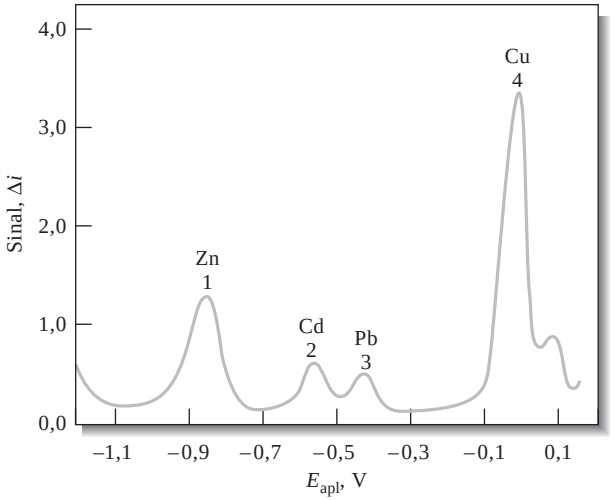


Figura 23-27 Voltamograma de redissolução anódica de pulso diferencial para solução contendo 25 μg L^{-1} de zinco, cádmio, chumbo e cobre. (De W. M. Peterson e R. V. Wong, *Amer. Lab.*, v. 13, n. 11, p. 116, 1981. Copyright da International Scientific Communications, Inc. Reimpresso com permissão.)

Muitas outras variações da técnica de redissolução têm sido desenvolvidas. Por exemplo, vários cátions têm sido determinados pela eletrodeposição em um cátodo de platina. A quantidade de eletricidade requerida para remover o depósito é então medida coulometricamente. Aqui, novamente, o método é particularmente vantajoso na análise de traços. Os métodos de redissolução catódicos também têm sido desenvolvidos para a determinação de haletos, que são primeiramente depositados na forma de sais de mercúrio(I) em um ânodo de mercúrio. Então a redissolução é realizada por meio de uma corrente catódica.

23E-3 Métodos de Redissolução Adsortivos

Os métodos de redissolução adsortivos são bastante similares aos de redissolução anódicos e catódicos que foram considerados há pouco. Aqui, um eletrodo pequeno, mais comumente o de gota pendente de mercúrio, é imerso em uma solução contendo o analito mantida sob agitação por vários minutos. Então a deposição do analito ocorre pela adsorção física na superfície do eletrodo, e não pela deposição eletrolítica. Após o acúmulo de uma quantidade suficiente do analito, a agitação é interrompida e o material depositado é determinado por medidas voltamétricas de pulso ou de varredura linear. A informação quantitativa baseia-se na calibração com soluções padrão que são tratadas da mesma forma que as amostras.

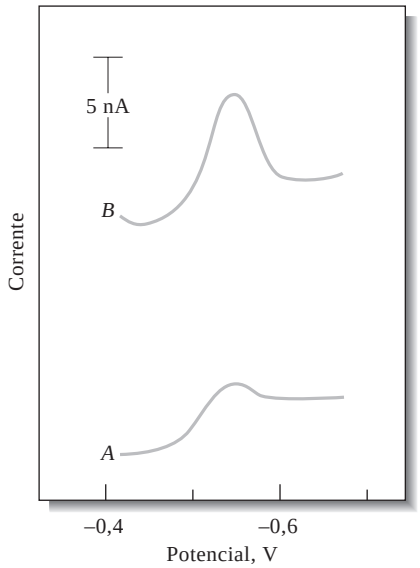


Figura 23-28 Voltamograma de pulso diferencial para uma solução de riboflavina 5×10^{-10} mol L^{-1}. Pré-concentração adsortiva por 5 min (*A*) e 30 min (*B*) em –0,2 V. (De J. Wang, *Amer. Lab.*, n. 5, p. 43, 1985. Copyright da International Scientific Communications, Inc. Reimpresso com permissão.)

Muitas moléculas orgânicas de interesse clínico e farmacêutico apresentam uma forte tendência a ser adsorvidas em superfícies de mercúrio a partir de soluções aquosas, particularmente se a superfície for mantida em cerca de $-0{,}4$ V (*vs.* ESC) quando a carga no mercúrio for zero (ver a página 686). Com boa agitação, a adsorção é rápida e são requeridos apenas de 1 a 5 min para se acumular quantidades suficientes de analito para a análise de soluções com concentração de 10^{-7} mol L^{-1} 10 a 20 min para soluções 10^{-9} mol L^{-1}. A Figura 23-28 ilustra a sensibilidade da voltametria de redissolução adsortiva de pulso diferencial quando aplicada à determinação de riboflavina em uma solução 5×10^{-10} mol L^{-1}. Muitos outros exemplos desse tipo podem ser encontrados na literatura recente.

A voltametria de redissolução adsortiva também tem sido aplicada em determinações de uma variedade de cátions inorgânicos em concentrações muito baixas. Nessas aplicações, geralmente os cátions

reagem com agentes complexantes com superfícies ativas, como dimetilglioxima, catecol e bipiridina. Os limites de detecção relatados estão na faixa de 10^{-10} a 10^{-11} mol L^{-1}.

23F VOLTAMETRIA COM MICROELETRODOS

Ao longo das duas últimas décadas, inúmeros estudos voltamétricos têm sido realizados com microeletrodos que têm dimensões menores em uma ou mais ordens de grandeza que os eletrodos descritos até o momento. O comportamento eletroquímico desses minúsculos eletrodos é significativamente diferente dos eletrodos clássicos e eles oferecem vantagens em certas aplicações analíticas.[20] Algumas vezes esses eletrodos têm sido chamados **eletrodos microscópicos**, ou *ultramicroeletrodos*, para distingui-los dos eletrodos voltamétricos clássicos. As dimensões desses eletrodos são geralmente menores que cerca de 20 μm e podem ser tão pequenos quanto décimos de um micrômetro. Esses microeletrodos em miniatura assumem várias formas. O mais comum é um eletrodo planar, construído prendendo-se uma fibra de carbono com um raio de 5 μm, ou um fio de platina ou ouro com dimensões de 0,3 a 20 μm, em um tubo capilar fino; a fibra ou os fios são então cortados rentes às extremidades dos tubos. Os eletrodos cilíndricos também são utilizados; nestes, uma pequena porção do fio se estende para além do fim do tubo. Existem várias outras formas desses eletrodos.

A instrumentação empregada com microeletrodos, geralmente, é mais simples que aquela mostrada na Figura 23-2, pois não há necessidade de empregar um sistema com três eletrodos. A razão para que o eletrodo de referência possa ser eliminado é que as correntes são tão pequenas (na faixa de picoampères e nanoampères) que a queda *IR* não distorce as curvas voltamétricas da mesma maneira que as correntes na faixa de microampères o fazem.

Uma das razões para o interesse inicial nos eletrodos microscópicos foi a necessidade de se estudar os processos químicos em uma única célula (Figura 23-29) ou processos dentro de órgãos ou espécies vivas, por exemplo, em cérebros de mamíferos.

Uma estratégia para resolver esse problema consiste no emprego de eletrodos que sejam suficientemente pequenos de maneira a não provocar alterações significativas na função do órgão. Também foi observado que microeletrodos apresentam certas vantagens que justificam sua utilização em outros tipos de problemas analíticos. Entre essas vantagens estão as quedas *IR* muito pequenas, que os tornam aplicáveis em solventes que têm baixas constantes dielétricas, como o tolueno. Em segundo lugar, as correntes de carga capacitivas, que normalmente limitam a detecção com eletrodos voltamétricos normais, são reduzi-

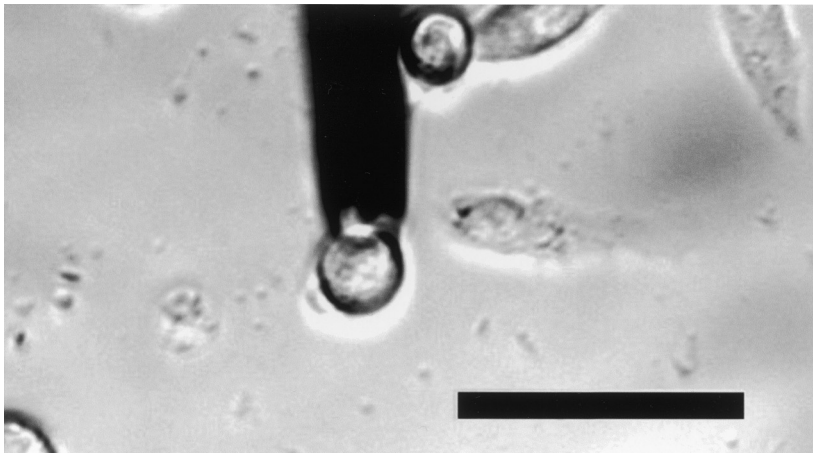


Figura 23-29 Imagem óptica empregando microscopia de campo claro mostrando um microeletrodo de fibra de carbono adjacente a uma célula cromafina da medula adrenal bovina. A solução extracelular é um tampão TRIS 10 mmol L^{-1} contendo 150 mmol L^{-1} de NaCl, 2 mmol L^{-1} de $CaCl_2$; 1,2 mmol L^{-1} de $MgCl_2$; e 5 mmol L^{-1} de glicose. A régua escura tem 50 μm. (De L. Buhler e R. M. Wightman, trabalho não publicado. Com permissão.)

[20]Ver A. C. Michael e R. M. Wightman, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,* 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, Eds., Capítulo 12. Nova York: Marcel Dekker, 1996; C. G. Zoski, in *Modern Techniques in Electroanalysis,* P. Vanysek, Ed., Capítulo 6. Nova York: Wiley, 1996; R. M. Wightman, *Science,* v. 240, p. 415, 1988; S. Pons e M. Fleischmann, *Anal. Chem.,* v. 59, p. 1391A, 1987.

das a proporções insignificantes à medida que o tamanho do eletrodo diminui. Em terceiro, a velocidade de transporte de massa para e a partir de um eletrodo aumenta à medida que o tamanho do eletrodo diminui; como resultado, as correntes de estado estacionário são observadas em soluções mantidas sem agitação em uma fração de microssegundo, e não de milissegundos ou mais, como no caso dos eletrodos clássicos. Essas medidas rápidas permitem o estudo de intermediários em reações eletroquímicas rápidas. Indubitavelmente, o futuro verá muitas outras aplicações dos microeletrodos.

EXERCÍCIOS NA WEB

Utilize o mecanismo de busca do Google para encontrar as empresas que produzem instrumentos que realizam voltametria de redissolução anódica. Em sua pesquisa, você deverá encontrar indicações de empresas tais como ESA, Cypress Systems e Bioanalytical Systems. Para duas delas, compare os eletrodos de trabalho empregados na voltametria de redissolução anódica. Considere os tipos de eletrodos (filme fino, gota pendente de mercúrio etc.), verifique se são eletrodos rotatórios e se apresentam algum risco à saúde. Compare igualmente as especificações dos equipamentos de dois diferentes fabricantes. Avalie, em sua comparação, as faixas de potenciais de deposição, os tempos de deposição disponíveis, as faixas de potenciais de varredura, as velocidades de varredura e os preços.

QUESTÕES E PROBLEMAS

23-1. Diferencie entre
- *(a) voltametria e polarografia.
- (b) polarografia de varredura linear e polarografia de pulso.
- *(c) polarografia de pulso diferencial e polarografia de onda quadrada.
- (d) um eletrodo de gota pendente de mercúrio e um eletrodo gotejante de mercúrio.
- *(e) corrente limite e corrente residual.
- (f) corrente limite e corrente de difusão.
- *(g) fluxo laminar e fluxo turbulento.
- (h) potencial padrão de eletrodo e potencial de meia-onda para uma reação reversível em um eletrodo voltamétrico.

23-2. Por que é empregada uma elevada concentração de um eletrólito de suporte na maioria dos procedimentos eletroanalíticos?

***23-3.** Por que o eletrodo de referência é colocado próximo ao eletrodo de trabalho em uma célula de três eletrodos?

23-4. Defina
- (a) voltamograma.
- (b) voltametria hidrodinâmica.
- (c) camada de difusão de Nernst.
- (d) um eletrodo de filme de mercúrio.
- (e) potencial de meia-onda.

***23-5.** Por que é necessário tamponar as soluções em polarografia orgânica?

23-6. Liste as vantagens e desvantagens do eletrodo gotejante de mercúrio comercial, comparadas com as dos eletrodos de platina ou de carbono.

***23-7.** Sugira como a Equação 23-11 poderia ser empregada na determinação do número de elétrons envolvidos em uma reação reversível em um eletrodo voltamétrico.

23-8. A quinona (Q) sofre uma reação reversível de redução, para formar hidroquinona (H_2Q), em um eletrodo gotejante de mercúrio. A reação é

$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Q$$

- *(a) Considere que os coeficientes de difusão para a quinona e hidroquinona sejam aproximadamente iguais e calcule de forma aproximada o potencial de meia-onda (*vs.* ESC) para a redução da hidroquinona em um eletrodo planar a partir de uma solução tamponada em pH 7,0.
- (b) Repita o cálculo feito em (a) para uma solução tamponada em pH 5,0.

23-9. Quais as fontes da corrente residual na polarografia de varredura linear.

***23-10.** O voltamograma para 20,00 mL de uma solução contendo $3{,}65 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de Cd^{2+} gerou uma curva para esse íon com uma corrente limite de 31,3 μA. Calcule a porcentagem de variação na concentração do íon em solução se a corrente na região da corrente limite for mantida por (a) 5 min; (b) 10 min; e (c) 30 min.

23-11. Calcule a concentração de cádmio (em mg mL^{-1}) na amostra baseando-se nos seguintes dados (corrigidos para a corrente residual):

Volumes Empregados, mL

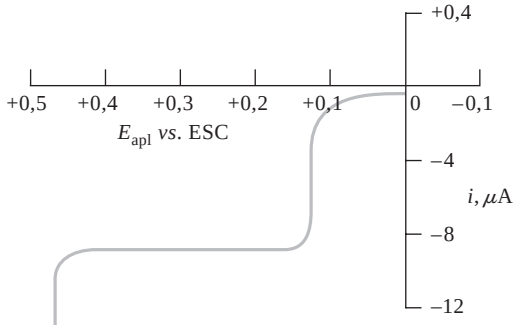
Solução	Amostra	KCl 0,400 mol L^{-1}	Cd^{2+} $2{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}	H_2O	Corrente, μA
*(a)	15,0	20,0	0,00	15,0	79,7
	15,0	20,0	5,00	10,0	95,9
(b)	10,0	20,0	0,00	20,0	49,9
	10,0	20,0	10,0	10,0	82,3
*(c)	20,0	20,0	0,00	10,0	41,4
	20,0	20,0	5,00	5,00	57,6
(d)	15,0	20,0	0,00	15,0	67,9
	15,0	20,0	10,0	5,00	100,3

23-12. A reação seguinte é reversível e tem um potencial de meia-onda de −0,349 V quando realizada em um eletrodo gotejante de mercúrio em uma solução tamponada em pH 2,5.

$$O + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons R$$

Preveja o potencial de meia-onda em pH: (a) 1,0; (b) 3,5; (c) 7,0.

***23-13.** A seguir, é mostrado o polarograma para uma solução 1×10^{-4} mol L^{-1} em KBr e 0,1 mol L^{-1} em KNO_3. Ofereça uma explicação para a onda que ocorre em +0,12 V e para o rápido aumento na corrente que se inicia em cerca de +0,48 V. A onda em 0,12 V teria alguma aplicação analítica? Explique.



Polarograma.

23-14. O íon sulfato pode ser determinado por meio de um procedimento envolvendo titulação amperométrica empregando Pb^{2+} como titulante. Se o potencial de um eletrodo de Hg for ajustado para −1,00 V *vs.* ESC, a corrente pode ser utilizada para monitorar a concentração de Pb^{2+} durante a titulação. Em um experimento de calibração a corrente limite, após a correção em relação às correntes residual e de fundo, foi relacionada à concentração de Pb^{2+} por $i_l = 10c_{Pb^{2+}}$, onde i_l é a corrente limite em μA e $c_{Pb^{2+}}$ é a concentração de Pb^{2+} em mmol L^{-1}. A reação da titulação é

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightleftharpoons PbSO_4(s) \qquad K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-8}$$

Se 25 mL de Na_2SO_4 0,025 mol L^{-1} são titulados com $Pb(NO_3)_2$ 0,040 mol L^{-1}, desenvolva a curva de titulação no formato de uma planilha eletrônica e construa um gráfico da corrente limite *versus* o volume do titulante.

***23-15.** O chumbo foi determinado polarograficamente em um eletrodo gotejante de mercúrio por medidas em HNO_3 1 mol L^{-1}. A corrente limite na curva do Pb(II) foi medida em −0,600 V *vs.* ESC. Nesse potencial, a corrente residual foi 0,12 μA. O método dos padrões externos foi empregado e os seguintes resultados foram obtidos:

Concentração de Pb(II), mmol L^{-1}	Corrente Limite μA
0,50	4,37
1,00	8,67
2,00	17,49
3,00	25,75
4,00	34,35
5,50	47,10
6,50	55,70
Amostra	12,35

Determine a concentração de chumbo na amostra desconhecida e o desvio padrão.

23-16. O cádmio foi determinado por polarografia em um eletrodo gotejante de mercúrio em soluções contendo HCl 1 mol L^{-1}. A corrente limite foi medida em −0,750 V *vs.* ESC. A corrente residual neste potencial foi de 0,21 μA. O método dos padrões externos foi empregado e os seguintes resultados obtidos:

Concentração deCd(II), mmol L^{-1}	Corrente Limite, μA
1,00	4,37
2,00	8,67
3,00	12,87
5,00	21,54
8,00	34,35
12,00	51,25
Amostra	28,53

Determine a concentração de cádmio na amostra desconhecida e o desvio padrão.

23-17. Medidas foram feitas em uma curva polarográfica para determinar se o par O + $n^{e-} \rightleftharpoons$ R é reversível e, em caso afirmativo, o número de elétrons n e o potencial de meia-onda $E_{1/2}$. Os seguintes dados foram obtidos a 25 °C:

E_{apl} *vs.* ESC, V	i, mA
−0,395	0,49
−0,406	0,96
−0,415	1,48
−0,422	1,95
−0,431	2,42
−0,445	2,95

Determine se o par se comporta reversivelmente. Encontre n e $E_{1/2}$.

***23-18.** Por que os métodos de redissolução são mais sensíveis que outros procedimentos voltamétricos?

23-19. Qual o objetivo da etapa de eletrodeposição na análise por redissolução?

23-20. **Problema Desafiador.** Um novo método para a determinação de pequenos volumes (nL) por voltametria de redissolução anódica foi proposto (W. R. Vandaveer e I. Fritsch, *Anal. Chem.*, v. 74, p. 3.575, 2002). Nesse método, um metal é exaustivamente depositado em um eletrodo a partir de um pequeno volume a ser medido. A seguir ele é redissolvido. O volume da solução V_s está relacionado à carga total requerida para redissolver o metal por

$$V_s = \frac{Q}{nFC}$$

em que n é o número de mols de elétrons por mol de analito, F corresponde à constante de Faraday e C refere-se à concentração (em mol L^{-1}) do íon metálico antes da eletrólise.

(a) Iniciando com a lei de Faraday (ver Equação 22-8), desenvolva a equação anterior para V_s.

(b) Em um experimento, o metal depositado foi Ag(*s*) a partir de uma solução de $AgNO_3$ 8,00 mmol L^{-1}. A solução foi eletrolizada por 30 min em um potencial de −0,700 V, *versus* uma camada de ouro como pseudo-referência. Um eletrodo na forma de uma nanobanda tubular foi empregado. Então a prata foi redissolvida anodicamente do eletrodo empregando uma varredura linear de 0,10 V/s. A tabela a seguir representa os resultados da redissolução anódica. Por integração, determine a carga total requerida para redissolver a prata do eletrodo tubular. Você pode realizar uma integração manual da regra de Simpson ou realizar a integração utilizando o Excel. Partindo da carga, determine o volume da solução a partir do qual a prata foi depositada.

Potencial, V	Corrente, nA	Potencial, V	Corrente, nA
−0,50	0,000	−0,123	−1,10
−0,45	−0,001	−0,115	−1,00
−0,40	−0,02	−0,10	−0,80
−0,30	−0,10	−0,09	−0,65
−0,25	−0,20	−0,08	−0,52
−0,22	−0,30	−0,065	−0,37
−0,20	−0,44	−0,05	−0,22
−0,18	−0,67	−0,025	−0,12
−0,175	−0,80	0,00	−0,05
−0,168	−1,00	0,05	−0,03
−0,16	−1,18	0,10	−0,02
−0,15	−1,34	0,15	−0,005
−0,135	−1,28		

(c) Você poderia sugerir experimentos para mostrar se todo o Ag^+ foi reduzido a Ag(*s*) na etapa de deposição?

(d) Seria importante se a gota não tivesse a forma hemisférica? Por que sim ou por que não?

(e) Descreva um método alternativo contra o qual você poderia testar o método proposto.

PARTE V

Análise Espectroquímica

Capítulo 24
Introdução aos Métodos Espectroquímicos

Capítulo 25
Instrumentos para Espectrometria Óptica

Capítulo 26
Espectrometria de Absorção Molecular

Capítulo 27
Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Capítulo 28
Espectroscopia Atômica

Uma conversa com *Gary M. Hieftje*

Gary Hieftje tem muitas histórias para contar: sobre como brincar com compostos perigosos, quando criança; mexer na linha de gás no porão da casa de sua família; ou sobre como levar pessoas a fugir de edifícios quando esqueceu-se de acompanhar suas reações químicas. Ele diz que sua facilidade de comunicação vem dos seus dias na universidade, quando vendia sapatos para manter sua família. Também diz que nunca fez um planejamento de vida, mas que os lugares nos quais foi parar têm sido tão bons para ele, que parece estar vivendo um longo sonho. O motivo é que tem trabalhado duro, porém em problemas que considera fascinantes.

Hieftje é professor do departamento de química da Universidade de Indiana desde 1969, onde é reconhecido como Distinguished Professor *e* Mann Chair. *Como pesquisador, sua meta é a de tornar as técnicas e os instrumentos melhores. Ele investiga os mecanismos fundamentais em emissão atômica, absorção, fluorescência e análise espectrométrica e está continuamente desenvolvendo métodos de análise atômicos. Está interessado em: encontrar um método de controle on-line de instrumentação química e de experimentos; utilizar processos luminescentes resolvidos no tempo em análise; aplicar a teoria da informação em química analítica, espectrometria de massas analítica e análise por refletância no infravermelho próximo; e empregar processos estocásticos para extrair informações químicas básicas e cinéticas. Dentre seus inúmeros prêmios, inclui-se o de ser nomeado* Fellow *pela Associação Americana para o Avanço da Ciência e os prêmios em Química Analítica, ourtogados pela Sociedade Americana de Química (*American Chemical Society *– ACS), e de Excelência em Ensino da Divisão de Química Analítica da ACS.*

P: O que o atraiu inicialmente para a área da química?

R: Minha vida foi profundamente influenciada por Marvin Overway, um professor de química da universidade que morava do outro lado da rua. Foi ele quem despertou meu interesse pela ciência. A maioria dos químicos gostou de luzes brilhantes, cores, *flashes* e explosões quando crianças. Eu brincava com um conjunto *Gilbert* de química e rapidamente aprendi como produzir pólvora. Minha mãe ficava muito zangada com o mau cheiro terrível de dióxido de enxofre e então substituí o enxofre por canela, o que resultou em um cheiro muito bom, mas não queimava muito bem. Então o professor de química me falou sobre a natureza dos agentes oxidantes. Portanto, fiz a minha própria pólvora empregando perclorato de potássio – o qual é extremamente perigoso – em vez de nitrato de potássio, canela no lugar de enxofre e pó de carvão. Essa era a fórmula. Eu poderia atirar uma bolinha de gude pelo quarteirão!

Quando tinha quase 13 anos, eu queria soprar vidro usando meu conjunto de química, porém a chama do álcool era muito fria para o vidro Pyrex. Nesse caso, decidi que precisava de um bico de Bunsen e o professor que morava do outro lado da rua deu-me um. Meu tio era encanador, portanto obtive dele um cano. Meu pai ficou louco seis meses depois quando descobriu que eu tinha montado uma linha de gás! Meu tio verificou a linha e constatou que estava montada corretamente. Meus pais sempre apoiaram meu interesse pela ciência, mesmo quando eu fazia coisas estúpidas como fabricar pólvora.

P: Como foram seus anos de graduação?

R: Já na universidade, eu tinha uma família. Para sustentá-la, trabalhava no turno da noite como técnico de laboratório em uma indústria química local e também vendia sapatos. Eu vivia próximo ao Hope College em Holland, Michigan. Hope é uma pequena universidade de artes que apresenta três áreas de destaque: química era uma delas, e por isso escolhi minha área. Iniciei minhas atividades de pesquisa com o chefe do departamento de química, que era um químico orgânico sintético. Certa vez eu estava fazendo uma reação de Grignard combinando tiofeno com diferentes aldeídos insaturados. Deixei a reação em andamento enquanto estava na sala de cálculo, no entanto, alguém fechou a torneira d'água. O resultado esvaziou o prédio da química por inteiro!

P: E sobre a sua experiência na pós-graduação?

R: Depois da graduação, eu tinha a intenção de conseguir um emprego em química orgânica, mas o chefe do departamento convenceu-me a me inscrever na pós-graduação. Escolhi a Universidade de Illinois, porém o custo de vida era cinco vezes mais alto que nas proximidades de Holland. Então, por um ano, trabalhei como físico-químico no Levantamento Geográfico do Estado e à noite vendia sapatos. Durante aquele ano encontrei

Howard Malmstadt. Ele exerceu uma enorme influência sobre mim e ainda exerce. Convenceu-me de que eu era realmente um químico analítico. Não era o fenômeno físico que me intrigava tanto quanto como saber medir as coisas corretamente. Iniciei a pós-graduação em 1965 e sustentei minha família com uma bolsa da Fundação Nacional de Ciência. Trabalhei no grupo de Malmstadt que proporcionava um ambiente produtivo e estimulante. Todos trabalhavam arduamente porque não queríamos parecer mal aos olhos de Malmstadt ou aos olhos dos outros.

Eu fico seguindo os afluentes interessantes, que às vezes se tornam mais importantes que o próprio rio. A coisa supreendente é que quanto mais desses afluentes você acompanha, mais pode ver como eles se interligam.

P: Como finalmente escolheu sua carreira acadêmica?

R: Malmstadt me encorajou a procurar por um trabalho na academia. No final, consegui uma posição acadêmica, mas pressentia desde o início que não seria efetivado. Eu pensava que após cinco anos de diversão, iriam me chutar para fora e eu iria para a indústria para ganhar duas vezes mais! Surpreendentemente, fui efetivado e tenho estado na Universidade de Indiana desde essa época.

P: Você está mais interessado nos fundamentos ou em aplicações?

R: Eu sempre estive mais interessado em coisas fundamentais que em aplicações. Para mim é mais excitante descobrir por que as coisas acontecem, como produzir melhores técnicas e instrumentos e como obter melhores medidas. Se vejo uma nova área que é interessante, brincamos com ela por algumas semanas. Se formos bem-sucedidos, escrevemos um projeto para trabalhar nesta área e vamos lá. Eu fico seguindo os afluentes interessantes, que às vezes se tornam mais importantes que o próprio rio. A coisa surpreendente é que quanto mais desses afluentes você acompanha, mais pode ver como eles se interligam.

P: Que tipo de trabalho você tem feito para entender os plasmas?

R: Empregamos os princípios fundamentais da física de plasma para entender os mecanismos de interferência em espectrometria atômica. Um dos projetos é estudar os plasmas, tais como o plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*), com muito mais detalhe do que foi possível até o momento. Nos plasmas, os elétrons zunem a velocidades enormes. Provocamos um choque de um feixe de laser em um plasma para medir o efeito Doppler na radiação espalhada dos elétrons. Isso nos diz quantos elétrons existem ali – quanto mais, maior o espalhamento – e a distribuição de energia dos elétrons (isto é, suas velocidades). Podemos obter essas informações em base resolvida no tempo e no espaço por causa do laser pulsado; seu pulso é de poucos nanossegundos de forma que podemos medir nessa escala de tempo. Empregando o espalhamento Rayleigh, também podemos medir a concentração de argônio no plasma, da qual conseguimos a temperatura cinética do gás. Sabemos que, da lei dos gases ideais, se a temperatura for alta, há poucas espécies em um volume, e o espalhamento é fraco. A coisa interessante é que as temperaturas do gás e do elétron são diferentes. Isso nos diz que o ICP é controlado pela cinética e não pela termodinâmica. Essa observação levanos a todo tipo de novas direções!

P: Quais outros tópicos você está estudando?

R: Temos também uma nova fonte de luz com características interessantes. Ela tem apenas 20 mícrons de tamanho e produz pulsos de luz tão curtos como 10 picossegundos, com uma taxa de repetição de centenas de milhões por segundo. O feixe é incrivelmente estável. Ela não precisa de alimentação porque usa um radionuclídeo, uma fonte que contém energia, e um meio de conversão para produzir feixes de fótons a partir de pulsos de radiação beta ou alfa. Nós a empregamos para estudar eventos ultra-rápidos, como as características cinéticas rápidas de vários processos químicos e físicos.

Desenvolvemos um espectrômetro de massas ICP baseado em tempo de vôo que é agora um instrumento comercial. Temos também um novo dispositivo, um espectrômetro de massas de duplo foco com um arranjo de detectores para monitorar muitos elementos diferentes ao mesmo tempo. O terceiro novo tipo de geometria para espectrômetros de massas consiste em um instrumento de tempo de vôo que emprega duas fontes simultaneamente. Um terço das proteínas contêm átomos metálicos e esperamos separá-las com eletroforese capilar e então utilizar esse espectrômetro para caracterizar as proteínas e medir seus átomos metálicos ao mesmo tempo.

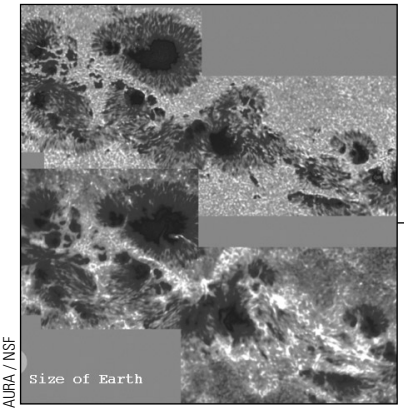
P: Qual a sua opinião com relação ao ensino?

R: Há dois aspectos importantes no ensino para os estudantes de graduação e para os de pós-graduação: um deles está na sala de aula e o outro no laboratório de pesquisa. No laboratório você aprende a natureza da ciência e a da química analítica. Há um excitamento incrível em descobrir algo que ninguém sabia antes! Não existem muitas outras coisas que sejam tão compensadoras. A única coisa que chega perto é ver o brilho nos olhos dos estudantes quando aprendem algo que não sabiam antes.

Para desenvolver uma pesquisa original, uma pessoa deve se concentrar (focar), mas existe um grande perigo em se tornar muito focada. Para se tornar um bom solucionador de problemas, todo cientista tem de passar por uma ampla gama de experiências. Muitas descobertas são feitas por pessoas que juntaram coisas. No meu grupo de pesquisa os estudantes têm uma extensa gama de atividades e trabalham lado a lado. Cada cientista faz progressos em uma área específica para graduar-se, mas ao mesmo tempo aprende coisas com as outras pessoas a sua volta. Atualmente, os estudantes podem fazer muito mais por causa da sofisticação da instrumentação; como resultado, eles são mais bem treinados. ■

CAPÍTULO 24

Introdução aos Métodos Espectroquímicos



M. Sigwarth, J. Elrod, K.S. Balasubramaniam, S. Fletcher / NSO / AURA / NSF

Esta imagem composta de uma mancha solar foi coletada com o telescópio solar Dunn no Observatório do Pico Sacramento no Novo México em março de 2001. A parte inferior, que consiste em quatro quadros, foi coletada no comprimento de onda de 393,4 nm, e a parte superior foi coletada a 430,4 nm. A imagem inferior representa a concentração de íons cálcio, com a intensidade da cor proporcional à quantidade desse íon na mancha solar. A imagem acima mostra a presença de moléculas CH. Empregando dados como esses, é possível determinar a localização e a abundância de praticamente qualquer espécie química no universo visível. Observe que a Terra poderia se encaixar no núcleo da mancha solar negra mostrada na parte superior de cada uma das imagens compostas.

As medidas baseadas na luz ou outras formas de radiação eletromagnética são amplamente empregadas em química analítica. As interações da radiação com a matéria são o objeto de estudo da ciência da espectroscopia. Os métodos **espectroscópicos** de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse.[1] Podemos classificar os métodos espectroscópicos de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida. As regiões espectrais que têm sido empregadas incluem os raios γ, os raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelha (IV), microondas e radiofreqüência (RF). De fato, o uso corrente estende mais ainda o significado da espectroscopia de forma a incluir técnicas que nem mesmo envolvem o uso de radiação eletromagnética, como a espectroscopia acústica, de massas e de elétrons.

► Outros tipos de radiação eletromagnética incluem os raios γ, os raios X, as microondas e a radiação RF (radiofreqüência). Os métodos espectroscópicos ópticos envolvem a radiação UV, visível ou infravermelha.

A espectroscopia tem desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento da teoria atômica moderna. Além disso, os **métodos espectroquímicos** têm provido talvez as ferramentas mais amplamente empregadas para a elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos.

Neste capítulo iremos discutir os princípios básicos que são necessários para se entender as medidas feitas com a radiação eletromagnética, particularmente aquelas que lidam com a absorção da radiação UV, visível e IV. A natureza da radiação eletromagnética e suas interações com a matéria são

[1]Para estudos complementares, ver F. Settle, Ed., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry,* Seções III e IV. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997; J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis.* Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry,* 2. ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, e I. M. Kolthoff, Eds., Parte I, vol. 7, Capítulos 1-3. Nova York: Wiley, 1981; J. E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry.* Nova York: Academic Press, 1978.

enfatizadas. Os próximos quatro capítulos são devotados aos instrumentos espectroscópicos (Capítulo 25), espectroscopia de absorção molecular (Capítulo 26), espectroscopia de fluorescência molecular (Capítulo 27) e espectroscopia atômica (Capítulo 28).

24A PROPRIEDADES DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A **radiação eletromagnética** é uma forma de energia que é transmitida através do espaço a velocidades enormes. Denominamos a radiação eletromagnética nas regiões do UV/visível e algumas vezes no infravermelho (IV) **luz**, embora estritamente falando, o termo deveria se referir somente à radiação visível. A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda com propriedades como comprimento de onda, freqüência, velocidade e amplitude. Em contraste com as ondas sonoras, a luz não requer nenhum meio de suporte para a sua transmissão; assim, ela facilmente passa pelo vácuo. A luz também se propaga cerca de um milhão de vezes mais rapidamente que o som.

O modelo ondulatório falha quando se considera os fenômenos associados com a absorção e emissão de energia radiante. Para esses processos, a radiação eletromagnética pode ser tratada como pacotes discretos de energia ou partículas chamadas **fótons** ou **quanta**. Essas formas de visualizar a radiação como partículas e como ondas não são mutuamente excludentes, mas sim complementares. De fato, como veremos, a energia de um fóton é diretamente proporcional a sua freqüência. De forma similar, essa dualidade se aplica aos feixes de elétrons, prótons e outras partículas elementares, as quais podem produzir efeitos de interferência e difração que são tipicamente associados a um comportamento ondulatório.

24A-1 Propriedades das Ondas

Quando se lida com fenômenos como a reflexão, refração, interferência e difração, a radiação eletromagnética é modelada de forma conveniente como ondas constituídas de um campo elétrico e um campo magnético oscilantes e perpendiculares entre si, como mostrado na Figura 24-1a. O campo elétrico para uma dada freqüência oscila de forma senoidal no espaço e no tempo, como exposto na Figura 24-1b. Aqui, o campo elétrico é representado como um vetor cujo comprimento é proporcional à intensidade do campo. O eixo *x* nesse gráfico pode representar o tempo quando a radiação passa por um ponto fixo no espaço ou a distância para um tempo fixo. Observe que a direção na qual o campo oscila é perpendicular àquela na qual a radiação se propaga.

◀ *Atualmente sabemos como os elétrons e fótons se comportam. Mas como poderíamos chamar isto? Se disser que se comportam como partículas, eu darei a impressão errada; assim como se disser que se comportam como ondas. Eles se comportam em sua própria inimitável forma, que poderia ser chamada de forma mecânico-quântica. Eles se comportam de uma forma que não se parece com nada que você já tenha visto.* — R. P. Feynman.[2]

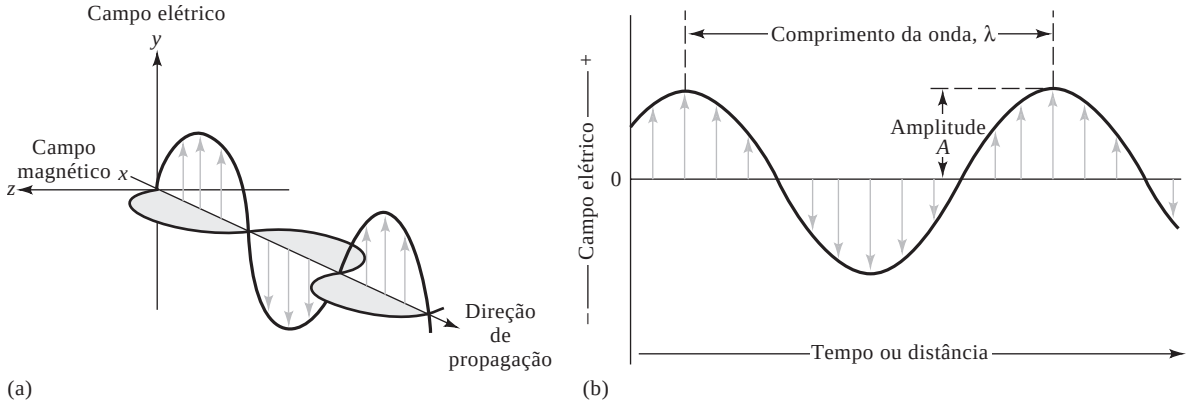


Figura 24-1 A natureza ondulatória de um feixe de radiação com uma única freqüência. Em (a), uma onda plano-polarizada é apresentada propagando-se ao longo do eixo *x*. O campo elétrico oscila em um plano perpendicular ao campo magnético. Se a radiação não fosse polarizada, um componente do campo elétrico seria visto em todos os planos. Em (b), somente as oscilações do campo elétrico são mostradas. A amplitude da onda é o comprimento do vetor de campo elétrico no ponto máximo da onda, enquanto o comprimento da onda é a distância entre dois máximos sucessivos.

[2] R. P. Feynman, *The Character of Physical Law,* p. 122. Nova York: Random House, 1994.

A **amplitude** de uma onda eletromagnética é uma quantidade vetorial que fornece a medida da intensidade do campo elétrico ou magnético no ponto de máximo da onda.

O **período** de uma onda eletromagnética é o tempo em segundos necessário para que dois máximos ou mínimos sucessivos passem por um determinado ponto no espaço.

A **freqüência** de uma onda eletromagnética é o número de oscilações que ocorrem em um segundo.

A unidade de freqüência é o **hertz** (Hz), que corresponde a um ciclo por segundo. Isto é, 1 Hz = 1 s^{-1}. A freqüência de um feixe de radiação eletromagnética não se altera quando este atravessa diferentes meios.

► A velocidade e o comprimento de onda da radiação decrescem quando esta passa do vácuo ou do ar para um meio mais denso. A freqüência permanece constante.

► Note que na Equação 24-1, v (distância/tempo) = ν (ondas/tempo) × λ (distância/onda).

► Para até três algarismos significativos, a Equação 24-2 pode ser aplicada igualmente para o ar ou o vácuo.

O **índice de refração** η de um meio mede a extensão da interação entre a radiação eletromagnética e o meio através do qual ela passa. Ele é definido como $\eta = c/v$. Por exemplo, o índice de refração da água à temperatura ambiente é de 1,33, o que significa que a radiação passa pela água a uma razão $c/1{,}33$ ou $2{,}26 \times 10^{10}$ cm s^{-1}. Em outras palavras, a luz se move 1,33 vezes mais lentamente na água do que o faz no vácuo. A velocidade e o comprimento de onda da radiação tornam-se proporcionalmente menores à medida que a radiação passa do vácuo ou do ar para um meio mais denso, enquanto a sua freqüência permanece constante.

TABELA 24-1

Unidade de Comprimento de Onda para Várias Regiões Espectrais

Região	Unidade	Definição
Raio X	Angstrom, Å	10^{-10} m
Ultravioleta/visível	Nanometro, nm	10^{-9} m
Infravermelho	Micrometro, μm	10^{-6} m

Características das Ondas

Na Figura 24-1b, a **amplitude** da onda senoidal é apresentada, e o comprimento de onda é definido. O tempo em segundos necessário para a passagem de dois máximos sucessivos ou dois mínimos por um ponto fixo no espaço é denominado **período**, p, da radiação. A **freqüência**, ν, é o número de oscilações do vetor campo elétrico por unidade de tempo e é igual a $1/p$.

A freqüência da onda de luz, ou de qualquer onda de radiação eletromagnética, é determinada pela fonte que a emite e permanece constante independentemente do meio que esta atravessa. Em contraste, a **velocidade**, v, da frente de onda que atravessa um meio depende de ambos o meio e a freqüência. O **comprimento de onda**, λ, é a distância linear entre dois máximos ou mínimos sucessivos de uma onda, como mostrado na Figura 24-1b. A multiplicação da freqüência (em ondas por unidade de tempo) pelo comprimento de onda (em distância por onda) fornece a velocidade da onda, em distância por unidade de tempo (cm s^{-1} ou m s^{-1}), como pode ser visto na Equação 24-1. Observe que ambos, a velocidade e o comprimento de onda, dependem do meio.

$$v = \nu\lambda \tag{24-1}$$

A Tabela 24-1 fornece as unidades de comprimento de onda para várias regiões espectrais.

A Velocidade da Luz

No vácuo, a luz move-se com sua velocidade máxima. Essa velocidade, à qual é dada o símbolo especial c, é igual a $2{,}99792 \times 10^8$ m s^{-1}. A velocidade da luz no ar é somente cerca de 0,03% menor que sua velocidade no vácuo. Assim, para o vácuo ou para o ar, a Equação 24-1 fornece convenientemente a velocidade da luz.

$$c = \nu\lambda = 3{,}00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} = 3{,}00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \tag{24-2}$$

Em um meio contendo matéria, a luz move-se com velocidades menores que c por causa da interação entre o campo eletromagnético e os elétrons dos átomos ou moléculas do meio. Uma vez que a freqüência da radiação é constante, o comprimento de onda deve diminuir quando a luz passa do vácuo para um meio contendo matéria (ver Equação 24-2). Esse efeito é ilustrado pela Figura 24-2 para um feixe de radiação visível. Observe que o efeito é bastante significativo.

O **número de onda** $\bar{\nu}$ é uma outra forma de se descrever a radiação eletromagnética. É definido como o número de ondas por centímetro e é igual a $1/\lambda$. Por definição, $\bar{\nu}$ tem unidade de cm^{-1}.

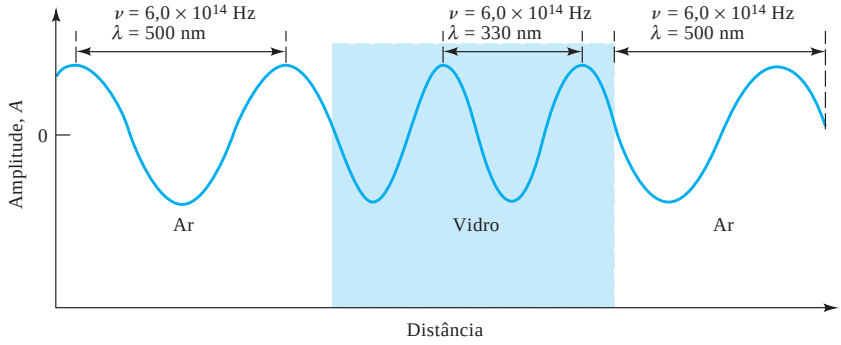


Figura 24-2 Alteração do comprimento de onda quando a radiação passa do ar para um vidro denso e volta ao ar. Observe que o comprimento de onda se reduz de aproximadamente 200 nm, ou mais que 30%, quando a radiação passa pelo vidro; uma alteração inversa ocorre quando a radiação entra novamente no ar.

EXEMPLO 24-1

Calcule o número de onda de um feixe de radiação infravermelha de comprimento de onda de 5,00 μm.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{5{,}00\ \mu\text{m} \times 10^{-4}\ \text{cm}/\mu\text{m}} = 2.000\ \text{cm}^{-1}$$

Intensidade e Potência Radiantes

A **potência radiante** P em watts (W) é a energia de um feixe que atinge uma determinada área por unidade de tempo. A **intensidade** é a potência radiante por unidade de ângulo sólido.[3] Ambas as quantidades são proporcionais ao quadrado da amplitude do campo elétrico (ver Figura 24-1b). Embora não seja estritamente correto, a "potência radiante" e a "intensidade" são freqüentemente empregadas como sinônimos.

O **número de onda** $\bar{\nu}$ em cm^{-1} (Kayser) é empregado com maior freqüência para descrever a radiação na região do infravermelho. A parte mais útil do espectro infravermelho para detecção e determinação de espécies orgânicas vai de 2,5 a 15 mm, que corresponde à faixa de número de onda de 4.000 a 667 cm^{-1}. O número de onda de um feixe de radiação eletromagnética é diretamente proporcional à sua energia e, portanto, à sua freqüência.

24A-2 A Natureza de Partícula da Luz: Fótons

Em muitas interações entre radiação e matéria, é mais útil considerar a luz como constituída por fótons ou quanta. Podemos relacionar a energia de um fóton com seu comprimento de onda, freqüência e número de onda por

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \qquad (24\text{-}3)$$

em que h é a constante de Planck (6,63 $\times$ 10^{-34} J s). Observe que o número de onda e a freqüência, em contraste com o comprimento de onda, são diretamente proporcionais à energia do fóton. O comprimento de onda é inversamente proporcional à energia. A potência radiante de um feixe de radiação é diretamente proporcional ao número de fótons por segundo.

Um **fóton** é uma partícula de radiação eletromagnética que tem massa zero e energia $h\nu$.

A Equação 24-3 fornece a energia da radiação em unidades SI de **joules**, em que um joule (J) é o trabalho realizado por uma força de um newton (N) atuando sobre uma distância de um metro.

◀ A freqüência e o número de onda são proporcionais à energia do fóton.

EXEMPLO 24-2

Calcule a energia em joules de um fóton da radiação descrita no Exemplo 24-1. Aplicando a Equação 24-3, escrevemos

$$E = hc\bar{\nu} = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\cancel{\text{s}} \times 3{,}00 \times 10^{10}\ \frac{\cancel{\text{cm}}}{\cancel{\text{s}}} \times 2000\ \cancel{\text{cm}}^{-1}$$
$$= 3{,}98 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

◀ Algumas vezes, falamos de "um mol de fótons", significando 6,022 $\times$ 10^{23} partículas de radiação de um determinado comprimento de onda. A energia de um mol de fótons com comprimento de 5,00 μm é, portanto, 6,022 $\times$ 10^{23} fótons/mol de fótons $\times$ 3,98 $\times$ 10^{-20} J/fóton = 24,0 kJ/mol^{-1} fótons.

[3]O ângulo sólido é a projeção tridimensional no vértice de um cone, medida como a área interceptada pelo cone em uma esfera unitária cujo centro está no vértice. O ângulo é medido em estereorradianos (er).

24B INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Os tipos de interação mais interessantes em espectroscopia envolvem transições entre diferentes níveis energéticos das espécies químicas. Outros tipos de interações, como a reflexão, refração, espalhamento elástico, interferência e difração, são freqüentemente mais relacionados com alterações das propriedades globais dos materiais do que com os níveis energéticos de moléculas ou átomos específicos. Embora essas interações globais sejam também de interesse da espectroscopia, aqui limitaremos nossa discussão àquelas que envolvem transições de níveis energéticos. Os tipos específicos de interações que observamos dependem fortemente da energia da radiação empregada e o modo de detecção.

TABELA 24-2
Regiões do espectro de UV, Visível e IV

Região	Faixa de Comprimento de Onda
UV	180–380 nm
Visível	380–780 nm
IV-Próximo	0,78–2,5 μm
IV-Médio	2,5–50 μm

► Você pode se lembrar das cores no espectro visível por meio do mnemônico **VELA VAIV**, que abrevia **V**ermelho, **L**aranja, **A**marelo, **V**erde, **A**zul, **Í**ndigo e **V**ioleta.

A **região visível** do espectro se estende de aproximadamente 400 nm a 700 nm.

24B-1 O Espectro Eletromagnético

O espectro eletromagnético cobre uma faixa enorme de energias (freqüências) e, portanto, de comprimentos de onda (Tabela 24-2). As freqüências úteis variam de 10^{19} Hz (raios γ) a 10^{3} Hz (ondas de rádio). Um fóton de raio X ($\nu \approx 3 \times 10^{18}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-10}$ m), por exemplo, é aproximadamente 10.000 vezes mais energético que um fóton emitido por uma lâmpada comum ($\nu \approx 3 \times 10^{14}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-6}$ m) e 10^{15} vezes mais energético que um fóton de radiofreqüência ($\nu \approx 3 \times 10^{3}$ Hz, $\lambda \approx 10^{5}$ m).

As divisões principais do espectro são mostradas em cores no caderno colorido ao final deste livro. Observe que a parte visível, a qual nossos olhos respondem, é somente uma parte diminuta do espetro total. Os tipos de radiação como os raios γ ou ondas de rádio diferem da luz visível somente com relação à energia (freqüência) dos seus fótons.

A Figura 24-3 apresenta as regiões do espectro eletromagnético que são empregadas em análises espectroscópicas. Também estão expostos os tipos de transições atômicas e moleculares que resultam das interações da radiação com a amostra. Observe que a radiação de baixa energia empregada na ressonância nuclear magnética (RNM) e

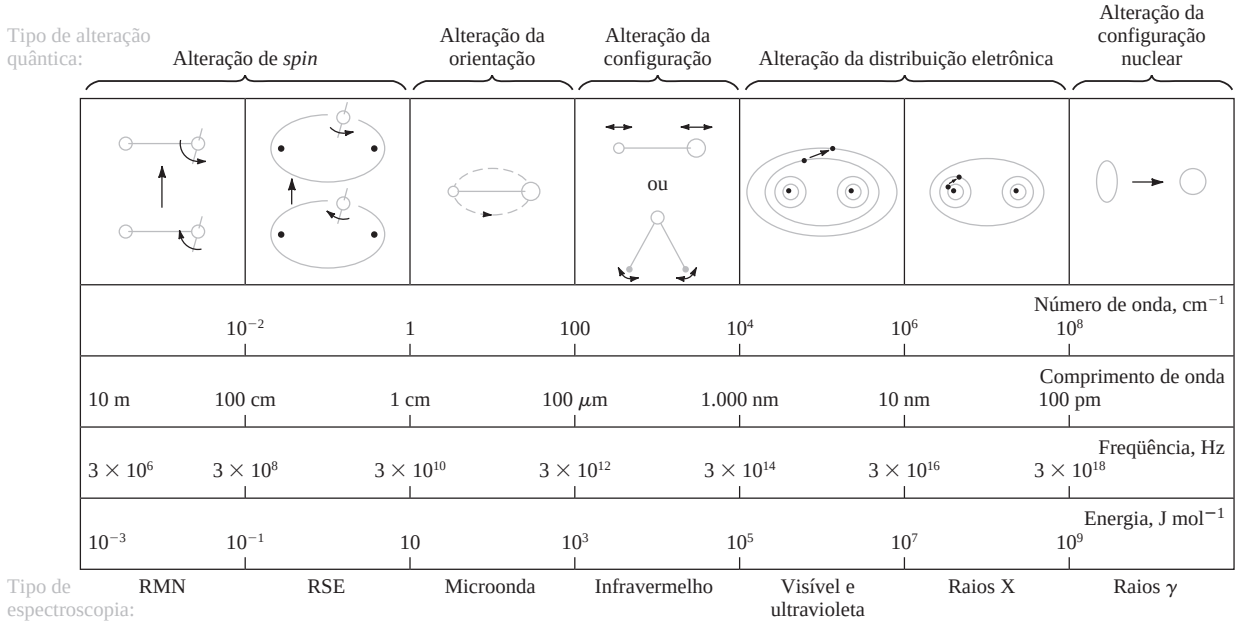


Figura 24-3 As regiões do espectro eletromagnético. A interação de um analito com a radiação eletromagnética pode resultar nos tipos de alterações mostradas. Observe que as alterações na distribuição eletrônica ocorrem na região UV/visível. O número de onda, comprimento de onda, freqüência e energia são características que descrevem a radiação eletromagnética. (De C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3. ed., p. 7. Nova York: McGraw-Hill, 1983.)

ressonância de *spin* eletrônica (RSE) causam alterações sutis, tais como mudanças de *spin*; a radiação de alta energia empregada na espectroscopia de raios γ pode produzir efeitos muito mais drásticos, como alterações na configuração nuclear.

Observe que os métodos espectroquímicos, que utilizam não somente a radiação visível, como também a ultravioleta e a infravermelha, são freqüentemente denominados **métodos ópticos**, mesmo a despeito do fato de que o olho humano não seja sensível a nenhum dos dois últimos tipos de radiação. Essa terminologia, que é algo ambíguo, é o resultado de dois fatos: as características comuns dos instrumentos para as três regiões espectrais e as similaridades na forma na qual visualizamos as interações dos três tipos de radiação com a matéria.

Os **métodos ópticos** são métodos espectroscópicos baseados na radiação ultravioleta, visível e infravermelho.

24B-2 Medidas Espectroscópicas

Os espectroscopistas empregam as interações da radiação com a matéria para obter informações sobre uma amostra. Muitos elementos químicos foram descobertos por meio da espectroscopia (ver Destaque 24-1). De alguma forma, a amostra é geralmente estimulada aplicando-se energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por uma reação química. Antes de se aplicar o estímulo, o analito se encontra predominantemente em seu estado de energia mais baixo ou **estado fundamental**. O estímulo então resulta que algumas das espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia ou **estado excitado**. Obtemos informações sobre o analito medindo-se a radiação eletromagnética emitida quando este retorna ao estado fundamental ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação.

Um exemplo familiar de **quimiluminescência** é o da luz emitida pelo vaga-lume. Na reação promovida pelo vaga-lume, a enzima luciferase catalisa a fosforilação oxidativa da luciferina com o trifosfato de adenosina para produzir a oxiluciferina, diôxido de carbono, monofosfato de adenosina e luz. A quimiluminescência envolvendo as reações biológicas ou enzimáticas é freqüentemente denominada **bioluminescência**. Os populares bastões luminosos constituem outro exemplo familiar de quimiluminescência

A Figura 24-4 ilustra o processo envolvido na espectroscopia de emissão e de quimiluminescência. Aqui, o analito é estimulado por calor ou energia elétrica ou por uma reação química. A **espectroscopia de emissão** envolve geralmente métodos nos quais o estímulo é o calor ou a energia elétrica, enquanto a **espectroscopia de quimiluminescência** refere-se à excitação do analito por meio de uma reação química. Em ambos os casos, a medida da potência radiante emitida quando o analito retorna ao estado fundamental pode fornecer informações sobre a sua identidade e concentração. Os resultados dessas medidas são freqüentemente expressos por meio do **espectro**, que se refere a um gráfico da radiação emitida em função da freqüência ou do comprimento de onda.

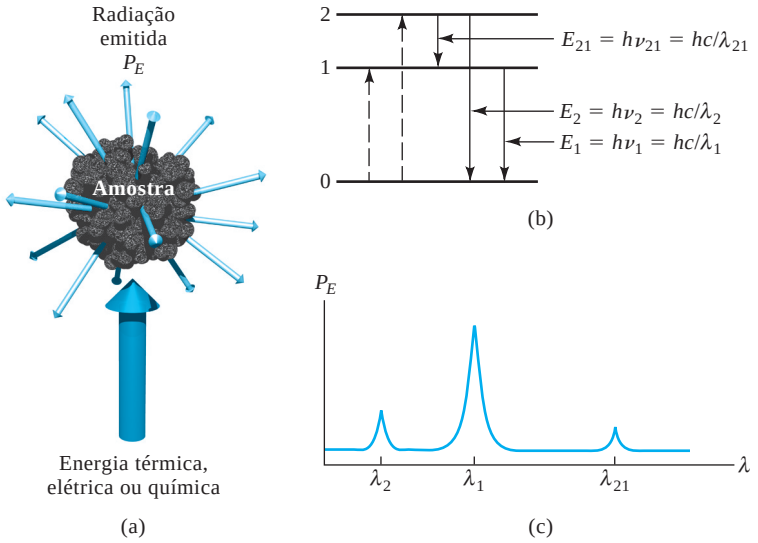


Figura 24-4 Processos de emissão ou de quimiluminescência. Em (a), a amostra é excitada pela aplicação de energia térmica, elétrica ou química. Esses processos não envolvem energia radiante e, portanto, são chamados processos não-radiativos. No diagrama de níveis energéticos (b), as linhas pontilhadas com setas apontadas para cima simbolizam esses processos de excitação não-radiativos, enquanto as linhas sólidas com setas apontadas para baixo indicam que o analito perde sua energia pela emissão de um fóton. Em (c), o espectro resultante é mostrado como uma medida da potência radiante emitida P_E em função do comprimento de onda, λ.

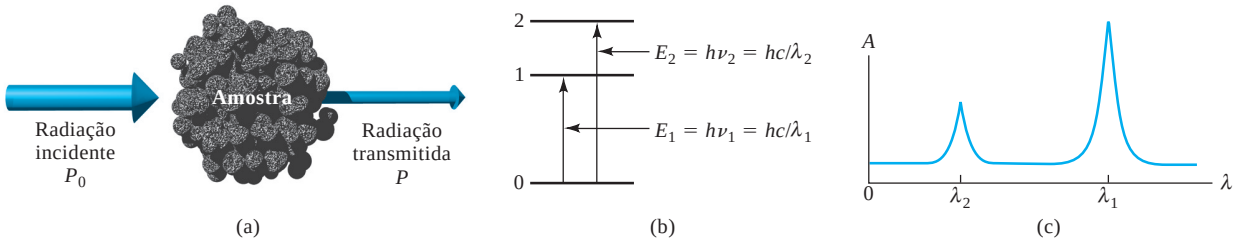


Figura 24-5 Métodos de absorção. A radiação com potência radiante incidente igual a P_0 pode ser absorvida pelo analito, resultando em um feixe transmitido de menor potência P. Para que a absorção ocorra, a energia do feixe incidente deve corresponder a uma das diferenças de energia mostradas em (b).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

Quando a amostra é estimulada pela aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, muitos processos são possíveis de ocorrer. Por exemplo, a radiação pode ser espalhada ou refletida. O que é importante para nós é que uma parte da radiação incidente pode ser absorvida e promover algumas das espécies do analito para um estado excitado, como pode ser visto na Figura 24-5. Na **espectroscopia de absorção**, medimos a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto as informações qualitativas como quantitativas sobre a amostra. Na **espectroscopia de fotoluminescência** (Figura 24-6), a emissão de fótons é medida após a absorção. As formas mais importantes de fotoluminescência para os propósitos analíticos são as **espectroscopias de fluorescência e fosforescência**.

Vamos enfocar aqui a espectroscopia de absorção na região UV/visível do espectro porque esta é largamente empregada em química, biologia, ciências forenses, engenharia, agricultura, análises clínicas, dentre muitos outros campos. Observe que o processo apresentado na Figura 24-6 pode ocorrer em qualquer região do espectro eletromagnético; os diferentes níveis energéticos podem ser níveis nucleares, eletrônicos, vibracionais ou de *spin*.

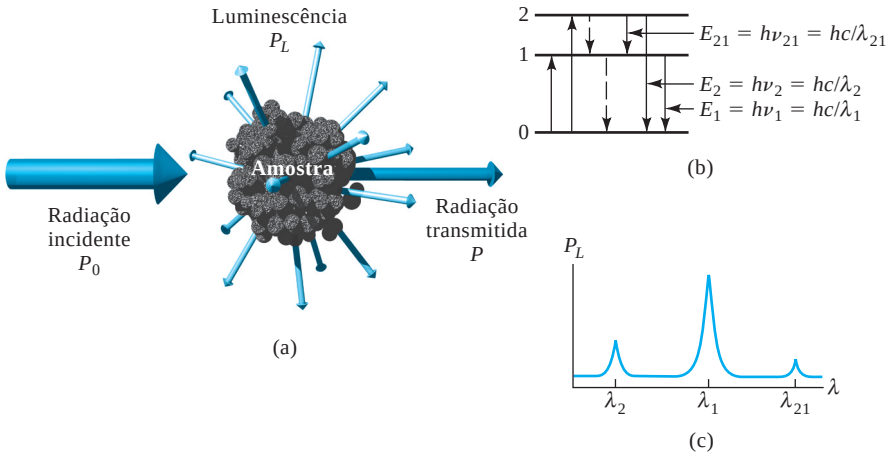


Figura 24-6 Métodos de fotoluminescência (fluorescência e fosforescência). A fluorescência e a fosforescência resultam da absorção da radiação eletromagnética e da dissipação de energia por emissão de radiação (a). Em (b), a absorção pode causar a excitação do analito para os estados 1 ou 2. Uma vez excitado, o excesso de energia pode ser perdido por emissão de um fóton (luminescência, mostrada por uma linha sólida) ou por processos não-radiativos (linhas interrompidas). A emissão ocorre em todos os ângulos, e os comprimentos de onda emitidos (c) correspondem às diferenças de energia entre os níveis. A principal diferença entre a fluorescência e fosforescência está na escala de tempo da emissão, com a fluorescência sendo muito rápida e a fosforescência mais lenta.

DESTAQUE 24-1

A Espectroscopia e a Descoberta dos Elementos

A era moderna da espectroscopia começou com a observação do espectro solar feita por Sir Isaac Newton em 1672. No experimento de Newton, os raios do sol passaram por uma pequena abertura para dentro de uma sala escura, na qual encontraram um prisma e se dispersaram nas cores do espectro. A primeira descrição das características do espectro além da simples observação de suas cores foi atribuída a Wollaston em 1802, ao notar as linhas escuras em uma imagem fotográfica do espectro solar. Estas linhas, juntamente com outras mais de 500 – as quais são mostradas no espectro solar da Figura 24D-1 –, foram descritas posteriormente em detalhes por Fraunhofer. Com base nas suas observações, a primeira das quais foi feita em 1817, Fraunhofer atribuiu letras às linhas mais proeminentes, começando com "A" na extremidade do vermelho do espectro.

Ficou, contudo, para Gustav Kirchhoff e Robert Wilhelm Bunsen, em 1859 e 1860, a explicação da origem das linhas Fraunhofer. Bunsen inventou o seu famoso queimador (Figura 24D-2) poucos anos antes, o que tornou possível as observações espectrais do fenômeno de emissão e absorção em uma chama quase transparente. Kirchhoff concluiu que as linhas "D" de Fraunhofer eram decorrentes do sódio presente na atmosfera solar e as linhas "A" e "B" eram conseqüência do potássio. Ainda chamamos as linhas de emissão do sódio linhas "D". Estas são responsáveis pela coloração observada nas chamas contendo sódio ou nas lâmpadas de vapor de sódio. A ausência de linhas de lítio no espectro solar levou Kirchhoff a concluir que havia pouco lítio existente no sol. Durante esses estudos, Kirchhoff também desenvolveu as suas famosas leis relacionando a absorção e a emissão de luz pelos corpos e em interfaces. Juntamente com Bunsen, Kirchhoff observou que diferentes elementos poderiam produzir diferentes cores de chamas e gerar espectros que exibiam diferentes bandas coloridas ou linhas. Kirchhoff e Bunsen são considerados os descobridores do uso da espectroscopia na análise química. O método foi rapidamente empregado para muitas outras finalidades práticas, incluindo a descoberta de novos elementos. Em 1860, os elementos césio e rubídio foram descobertos, seguidos em 1861 pelo tálio e em 1864 pelo índio. A era da análise espectroscópica tinha claramente se iniciado.

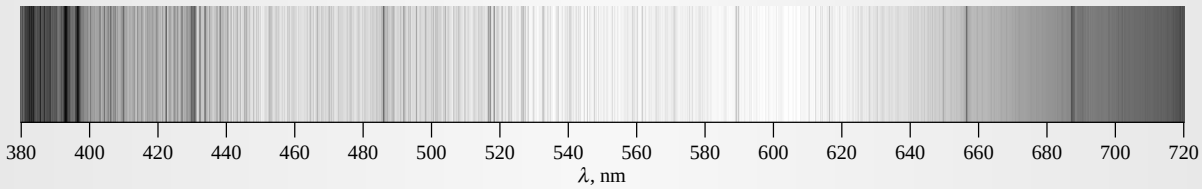


Figura 24D-1 O espectro solar. As linhas verticais escuras são as linhas de Fraunhofer. Ver a figura 18 do caderno colorido para uma versão completa do espectro. Imagens criadas pelo Dr. Donald Mickey, da University of Hawaii Institute for Astronomy, dos dados espectrais do National Solar Observatory. Os dados NSOS/Kitt Peak FTS empregados foram produzidos pelo NSF/NOAO.

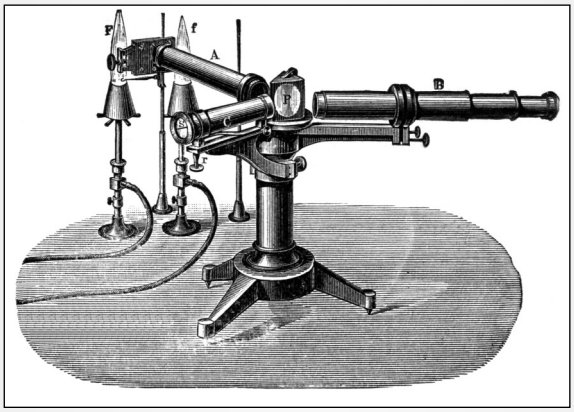


Figura 24D-2 Queimador de Bunsen do tipo empregado nos primórdios dos estudos espectroscópicos com um espectroscópio de prisma do tipo usado por Kirchhoff. (Obtido de H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*. Stuttgart, Alemanha: S. Hirzel Verlag GmbH & Co., 1900.)

24C ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO

Em espectroscopia, **atenuar** significa diminuir a energia por área unitária de um feixe de radiação. Em termos do modelo de fótons, atenuar significa diminuir o número de fótons por segundo presentes no feixe.

Cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias freqüências características da radiação eletromagnética, como descrito na Figura 24-5. Esse processo transfere energia para a molécula e resulta em um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente. Dessa forma, a absorção da radiação **atenua** o feixe de acordo com a lei da absorção que será descrita posteriormente.

24C-1 O Processo de Absorção

A lei de absorção, também conhecida como **lei de Beer-Lambert** ou somente como **lei de Beer**, nos diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa (caminho óptico[4]), mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação.

O termo **radiação monocromática** refere-se à radiação de uma única cor; isto é, um único comprimento de onda ou freqüência. Na prática, é virtualmente impossível produzir-se luz de uma única cor. Discutiremos os problemas práticos de se produzir radiação monocromática no Capítulo 25.

A Figura 24-7 mostra a atenuação de um feixe paralelo de radiação monocromática quando este passa por uma solução absorvente de espessura de b cm e de concentração igual a c mols por litro. Em virtude das interações entre os fótons e as partículas absorventes (lembre-se da Figura 24-5), a potência radiante do feixe decresce de P_0 a P. A **transmitância** T da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução, como mostrado na Equação 24-4. A transmitância é freqüentemente expressa como uma porcentagem denominada **porcentagem de transmitância**.

$$T = P/P_0 \tag{24-4}$$

► A porcentagem de transmitância $= \%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$.

Absorbância

A absorbância A de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, como mostrado na Equação 24-5. Observe que quando a absorbância de uma solução aumenta, a transmitância diminui. A relação entre transmitância e absorbância é ilustrada pela planilha de cálculo de conversão apresentada na Figura 24-8. As escalas nos instrumentos antigos eram lineares em transmitância; os instrumentos modernos apresentam escalas lineares de absorbância ou um computador que calcula a absorbância a partir das quantidades medidas.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \tag{24-5}$$

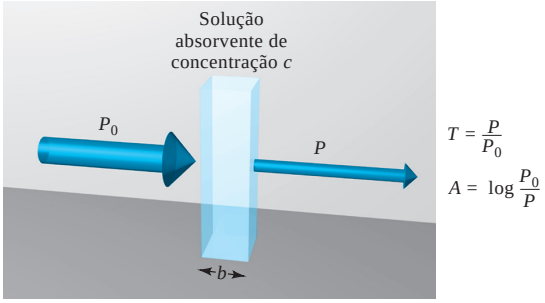


Figura 24-7 Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente. A seta larga representando o feixe incidente significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução. O caminho óptico da solução absorvente é igual a b, e sua concentração, igual a c.

[4] NRT: Os autores da edição em inglês empregam "comprimento do caminho atravessado pela luz". Esta tradução utilizará o termo "caminho óptico" com o mesmo significado e cujo uso em português já se encontra muito bem estabelecido.

	A	B	C	D	E
1	**Cálculo da absorbância a partir da transmitância**				
2	**T**	**%T**	**A**	**A**	
3	0.001	0.1	3.000	3.000	
4	0.010	1.0	2.000	2.000	
5	0.050	5.0	1.301	1.301	
6	0.075	7.5	1.125	1.125	
7	0.100	10.0	1.000	1.000	
8	0.200	20.0	0.699	0.699	
9	0.300	30.0	0.523	0.523	
10	0.400	40.0	0.398	0.398	
11	0.500	50.0	0.301	0.301	
12	0.600	60.0	0.222	0.222	
13	0.700	70.0	0.155	0.155	
14	0.800	80.0	0.097	0.097	
15	0.900	90.0	0.046	0.046	
16	1.000	100.0	0.000	0.000	
17					
18	**Documentação da Planilha**				
19	Cell B3=100*A3				
20	Cell C3=-LOG10(A3)				
21	Cell D3=2-LOG10(B3)				

Figura 24-8 Planilha de cálculo de conversão estabelecendo a relação entre a transmitância *T*, porcentagem de transmitância %*T* e a absorbância *A*. Os dados de transmitância a ser convertidos devem ser inseridos nas células de A3 até A16. A porcentagem de transmitância é calculada na células B3 pela fórmula mostrada na seção de documentação, célula A19. Essa fórmula é copiada para as células de B4 até B16. A absorbância é calculada pelo –log *T* nas células C3 a C16 e de 2 –log %*T* nas células D3 até D16. As fórmulas para a primeira células nas coluna C e D são mostradas nas células A20 e A21.

Medida da Transmitância e da Absorbância

Ordinariamente, a transmitância e a absorbância, como definidas nas Equações 24-4 e 24-5 e descritas pela Figura 24-7, não podem ser medidas como mostrado, considerando-se que a solução a ser estudada deva estar contida em algum tipo de recipiente (células ou cubeta). Perdas por reflexão ou espalhamento podem ocorrer nas paredes das células, como pode ser observado na Figura 24-9. Essas perdas podem ser substanciais. Por exemplo, cerca de 8,5% de um feixe de luz amarela é perdido por reflexão quando este passa por uma célula de vidro. A luz pode também ser espalhada em todas as direções a partir da superfície de moléculas grandes ou de partículas (como poeira) presentes no solvente, e esse espalhamento pode causar uma atenuação adicional do feixe quando este passa através da solução.

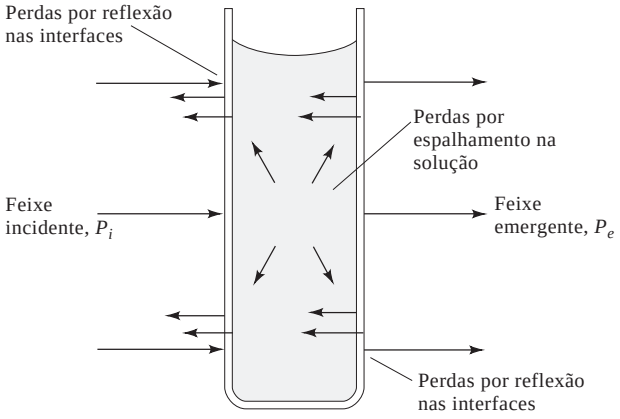


Figura 24-9 Perdas por reflexão e espalhamento com uma solução contida em uma célula de vidro típica. As perdas por reflexão podem ocorrer em todas as fronteiras entre os diferentes materiais. Nesse exemplo, a luz passa pelas seguintes fronteiras, denominadas interfaces, ar-vidro, vidro-solução, solução-vidro e vidro-ar.

Para compensar para esses efeitos, a potência do feixe, transmitida através de uma célula com a solução do analito, é comparada com a potência que atravessa uma célula idêntica contendo somente o solvente ou o branco dos reagentes. Uma absorbância experimental que se aproxima muito da absorbância verdadeira da solução é assim obtida; isto é,

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}} \tag{24-6}$$

Os termos P_0 e P vão daqui para a frente se referir à potência de um feixe que tenha passado por uma célula contendo o branco (solvente) e o analito, respectivamente.

Lei de Beer

De acordo com a lei de Beer, a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e ao caminho óptico b do meio absorvente, como expresso pela Equação 24-7.

$$A = \log (P_0/P) = abc \tag{24-7}$$

► A absortividade molar de uma espécie em um máximo de absorção é característica daquela espécie. As absortividades molares de pico para muitos compostos orgânicos se situam na faixa de 10 a 10.000 ou maiores. Alguns complexos de metais de transição apresentam absortividades molares de 10.000 a 50.000. As absortividades molares altas são desejáveis em análises quantitativas porque levam a uma alta sensibilidade analítica.

Aqui, a é a constante de proporcionalidade denominada **absortividade**. Uma vez que a absorbância é uma grandeza adimensional (sem unidade), a absortividade deve ter unidades que cancelam as unidades de b e c. Se, por exemplo, c tiver unidades de g L^{-1} e b, as unidades de cm, a absortividade terá as unidades de L g^{-1} cm^{-1}.

Quando expressamos a concentração na Equação 24-7 em mols por litro e b em centímetros, a constante de proporcionalidade é chamada absortividade molar, à qual é dado o símbolo especial, ε. Assim,

$$A = \varepsilon bc \tag{24-8}$$

em que ε possui as unidades de L mol^{-1} cm^{-1}.

DESTAQUE 24-2

Derivação da Lei de Beer[5]

Para derivarmos a lei de Beer, consideramos um bloco de matéria absorvente (sólido, líquido ou gasoso) mostrado na Figura 24D-3. Um feixe de radiação paralelo e monocromático com potência igual a P_0 atinge o bloco perpendicularmente à sua superfície; após passar por um caminho de comprimento b do material, o qual contém n partículas absorventes (átomos, íons ou moléculas), sua potência é reduzida para P como resultado da absorção. Considere agora uma seção transversal do bloco de área S e de espessura infinitesimal dx. Dentro dessa secção existem dn partículas absorventes; associada com cada partícula, podemos imaginar uma superfície na qual ocorre a captura de fótons. Isto é, se um fóton atinge aleatoriamente uma dessas áreas, a absorção vai ocorrer imediatamente. A área total projetada dessas superfícies de captura dentro da secção é designada como dS; a razão da área de captura para a área total é, então, dS/S. Na média estatística, essa razão representa a probabilidade de captura de fótons dentro da secção.

[5] Para derivações da lei de Beer, ver F. C. Strong, *Anal. Chem.*, v. 24, p. 338, 1952; D. J. Swinehart, *J. Chem. Ed.*, 1972, 32, p. 333, 1972 e J. D. Ingle, Jr., S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 34-35. Upper Saddle River, N. J.: Prentice-Hall, 1988.

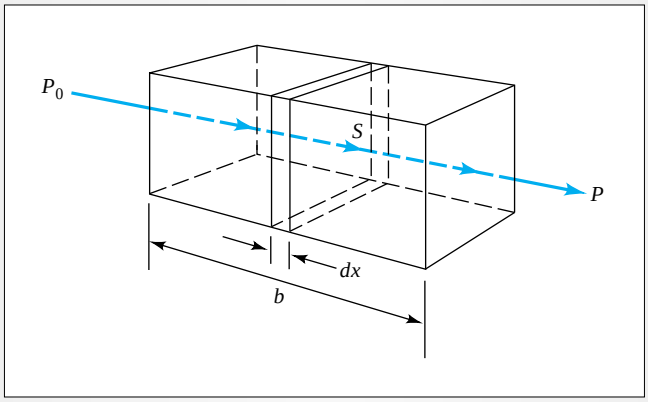


Figura 24D-3 Atenuação da potência inicial P_0 por uma solução contendo c mol L^{-1} de soluto absorvente e um caminho óptico de b cm ($P < P_0$).

A potência do feixe que penetra na secção, P_x, é proporcional ao número de fótons por centímetro quadrado por segundo e dP_x representa a quantidade removida por segundo dentro da secção; a fração absorvida é, então, $-dP_x/P_x$, e essa razão é também igual à probabilidade média de captura. O sinal negativo é dado ao termo para indicar que P sofre um decréscimo. Assim,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \tag{24-9}$$

Lembre-se de que dS é a soma das áreas de captura das partículas dentro da secção; deve ser, portanto, proporcional ao número de partículas, ou

$$dS = a\,dn \tag{24-10}$$

em que dn é o número de partículas e a é uma constante de proporcionalidade, a qual é denominada *secção transversal de captura*:[6] Combinando as Equações 24-9 e 24-10 e integrando sobre o intervalo entre 0 e n, obtemos

$$-\int_{P_0}^{P}\frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a\,dn}{S}$$

a qual, quando integrada, fornece

$$-\ln\frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

Então convertemos para logaritmo na base 10, invertemos a fração para mudarmos o sinal e obtemos

$$\log\frac{P_0}{P} = \frac{an}{2{,}303\,S} \tag{24-11}$$

(continua)

[6]NRT: O termo mais empregado em português para este parâmetro é “secção de choque”.

em que n é o número total de partículas dentro do bloco mostrado na Figura 24D-3. A secção transversal de área S pode ser expressa em termos do volume do bloco V em cm^3 e seu comprimento b em cm. Assim,

$$S = \frac{V}{b}\ \text{cm}^2$$

Substituindo-se essa quantidade na Equação 24-11, encontramos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2{,}303\ V} \tag{24-12}$$

Observe que n/V tem unidades de concentração (isto é, número de partículas por centímetro cúbico); podemos facilmente converter n/V para mols por litro. Assim, o número de mols é dado por

$$\text{número de moles} = \frac{n\ \text{partículas}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{partículas/mol}}$$

e c em mol L^{-1} é dado por

$$c = \frac{n}{6{,}022 \times 10^{23}}\ \text{mol} \times \frac{1.000\ \text{cm}^3\text{/L}}{V\ \text{cm}^3}$$

$$= \frac{1000\ n}{6{,}022 \times 10^{23}\ V}\ \text{mol/L}$$

Combinando-se essa relação com a Equação 24-12, obtemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ abc}{2{,}303 \times 1.000}$$

Finalmente, as constantes nessa equação podem ser combinadas em um único termo ε para fornecer

$$\log \frac{P_0}{P} = \varepsilon bc = A \tag{24-13}$$

que é a lei de Beer.

Termos Empregados na Espectrometria de Absorção

Além dos termos que temos introduzido para descrever a absorção de energia radiante, você pode encontrar outros termos na literatura ou associados a instrumentos antigos. Os termos, símbolos e definições encontrados na Tabela 24-3 são recomendados pela American Society for Testing Materials, bem como pela American Chemical Society. A terceira coluna contém os nomes e símbolos antigos. Considerando que uma nomenclatura padrão seja altamente desejável para evitar ambigüidades, aconselhamos fortemente que você aprenda e empregue os termos e símbolos recomendados e evite o uso dos termos antigos.

TABELA 24-3

Termos e Símbolos Importantes empregados em Medidas de Absorção

Termo e Símbolo*	Definição	Nome e Símbolo Alternativo
Potência radiante incidente, P_0	Potência radiante em watts incidente na amostra	Intensidade incidente, I_0
Potência radiante transmitida, P	Potência transmitida pela amostra	Intensidade transmitida, I
Absorbância, A	$\log(P_0/P)$	Densidade óptica, D; extinção, E
Transmitância, T	P/P_0	Transmissão, T
Caminho óptico amostra, b	Comprimento sobre o qual a atenuação ocorre	l, d
Absortividade,† a	$A/(bc)$	Coeficiente de extinção, k
Absortividade molar,‡ ε	$A/(bc)$	Coeficiente de extinção molar

*Terminologia recomendada pela American Chemical Society (*Anal. Chem.*, n. 62, p. 91, 1990.).
†c pode ser expressa em g L^{-1} ou em outras unidades específicas de concentração; b pode ser expresso em cm ou outras unidades de distância.
‡c é expressa em mol L^{-1}; b é expresso em cm.

Utilização da Lei de Beer

A lei de Beer, como expressa pelas Equações 24-6 e 24-8, pode ser empregada de diversas formas. Podemos calcular as absortividades molares das espécies se a concentração for conhecida, como mostrado no Exemplo 24-3. Podemos utilizar o valor medido de absorbância para obter a concentração se a absortividade e o caminho óptico forem conhecidos. As absortividades, no entanto, são funções de variáveis como o tipo de solvente, a composição da solução e da temperatura. Por causa da variação da absortividade com esses parâmetros, nunca é muito prudente tornar-se dependente de valores tabelados na literatura para realizar uma análise quantitativa. Portanto, uma solução padrão do analito no mesmo solvente e à temperatura similar é empregada para se obter a absortividade no momento da análise. Com mais freqüência, empregamos uma série de soluções padrão do analito para construir uma curva de calibração, ou curva de trabalho, de A *versus* c (ver Capítulo 26, Figura 23-6) ou para obter uma equação linear por regressão (ver Capítulo 8). Pode ser necessário também que a composição global da solução padrão do analito tenha de ser reproduzida de forma a se tornar a mais próxima possível daquela da amostra, para compensar os efeitos de matriz. Alternativamente, o método da adição de padrão (ver Seções 8C-3 e 26A-4) é empregado com o mesmo propósito.

EXEMPLO 24-3

Uma solução $7{,}25 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} de permanganato de potássio apresenta uma transmitância de 44,1% quando medida em uma célula de 2,10 cm no comprimento de onda de 525 nm. Calcule (a) a absorbância dessa solução; (b) a absortividade molar do $KMnO_4$.

(a) $A = -\log T = -\log 0{,}441 = -(-0{,}3554) = 0{,}355$
(b) Da Equação 24-8,

$$\varepsilon = A/bc = 0{,}3554/(2{,}10 \text{ cm} \times 7{,}25 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1})$$

$$= 2{,}33 \times 10^{3} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Aplicação da Lei de Beer para Misturas

A lei de Beer aplica-se também para soluções contendo mais de um tipo de substância absorvente. Se não houver interações entre as várias espécies, a absorbância total para um sistema multicomponente em um determinado comprimento de onda é a soma das absorbâncias individuais. Em outras palavras,

► As absorbâncias são aditivas se as espécies absorventes não interagem entre si.

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \cdots + \varepsilon_n b c_n \quad (24\text{-}14)$$

em que os subscritos referem-se aos componentes absorventes 1,2, ... , *n*.

24C-2 Espectros de Absorção

Um **espectro de absorção** é um gráfico da absorbância *versus* o comprimento de onda, como ilustrado na Figura 24-10. A absorbância pode também ser apresentada em forma de gráfico contra o número de onda ou a freqüência. Muitos espectrofotômetros modernos de varredura produzem os espectros de absorbância diretamente. Os instrumentos antigos muitas vezes indicam a transmitância e produzem os gráficos de *T* ou *%T versus* o comprimento de onda. Ocasionalmente, os gráficos que empregam o *log A* como ordenada são utilizados. O eixo logaritmo leva a uma perda de detalhes espectrais, mas é conveniente para se comparar soluções com amplas diferenças de concentrações. Um gráfico da absortividade molar **E** em função do comprimento de onda é independente da concentração. Esse tipo de gráfico espectral é característico para uma dada molécula e algumas vezes é empregado para auxiliar na atribuição ou confirmação da identidade de uma espécie em particular. A cor de uma solução está relacionada com seu espectro de absorção (ver Destaque 24-3).

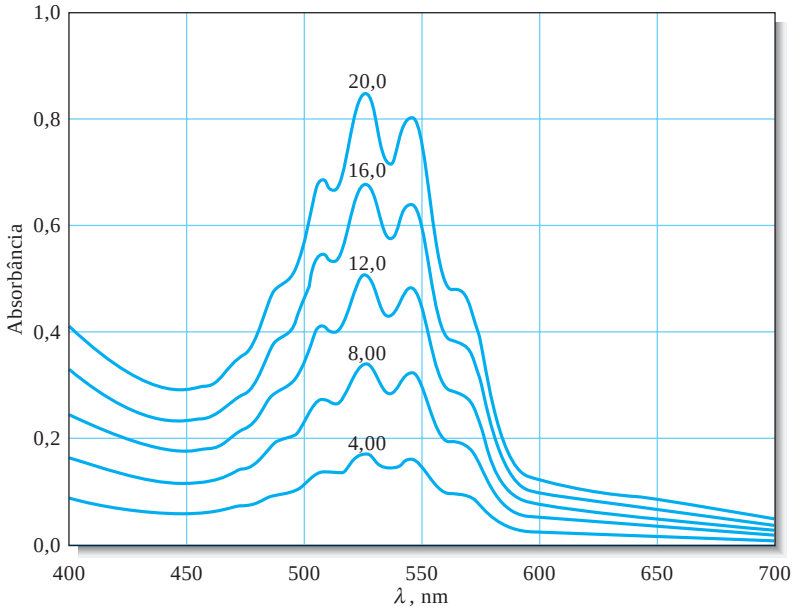


Figura 24-10 Espectros de absorção típicos do permanganato de potássio a diferentes concentrações. Os números adjacentes às curvas indicam a concentração de manganês em *ppm*. A espécie absorvente é o íon permanganato, MnO_4^-; o caminho óptico *b* da célula é de 1 cm. Um gráfico da absorbância no comprimento de onda de máximo a 525 nm *versus* a concentração de permanganato é linear e, dessa forma, o absorvente segue a lei de Beer.

DESTAQUE 24-3

Por que uma Solução Vermelha é Vermelha?

Uma solução contendo $Fe(SCN)^{2+}$ é vermelha não porque o complexo adiciona radiação vermelha ao solvente, mas porque absorve o verde da radiação branca que penetra no frasco e transmite o componente vermelho de forma inalterada. (Figura 24D-4). Assim, em uma determinação colorimétrica de ferro baseada no seu complexo com tiocianato, o máximo de variação na absorbância com a concentração ocorre com a radiação verde; a variação da absorbância com a radiação vermelha é desprezível. Em geral, a radiação empregada em uma análise colorimétrica deve ser a cor complementar da solução do analito. A tabela seguinte mostra essa relação para várias partes do espectro visível.

O Espectro Visível

Região de Comprimento de Onda Absorvida, nm	Cor da Luz Absorvida	Cor Complementar Transmitida
400–435	Violeta	Amarela-esverdeada
435–480	Azul	Amarela
480–490	Azul-esverdeada	Laranja
490–500	Verde-azulada	Vermelha
500–560	Verde	Púrpura
560–580	Amarela-esverdeada	Violeta
580–595	Amarela	Azul
595–650	Laranja	Azul-esverdeada
650–750	Vermelha	Verde-azulada

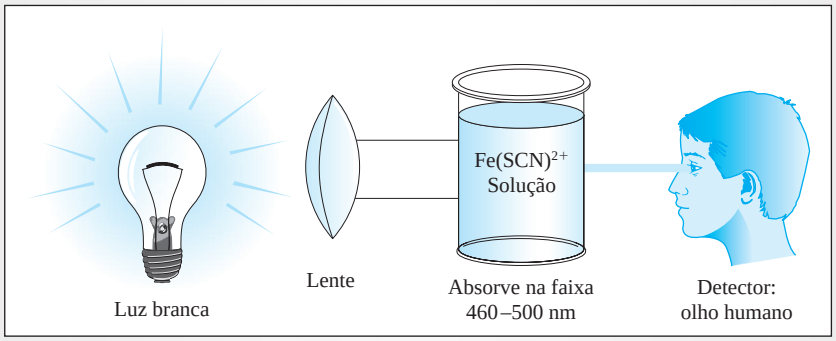


Figura 24D-4 A cor de uma solução. A luz branca de uma lâmpada ou do sol atinge a solução de $Fe(SCN)^{2+}$. O espectro de absorção largo mostra um máximo de absorbância na faixa de 460-500 nm. A cor complementar vermelha é transmitida.

Absorção Atômica

Quando um feixe de radiação policromática ultravioleta ou visível passa através de um meio contendo átomos no estado gasoso, somente poucas freqüências são atenuadas por absorção. Quando registrado em um espectrofotômetro de alta resolução verifica-se que o espectro consiste em certo número de linhas de absorção muito estreitas.

A Figura 24-11 mostra um diagrama parcial de energia para o sódio explicitando as principais transições de absorção atômicas. As transições, mostradas como setas entre os níveis, envolvem a excitação do único elétron externo do sódio de seu orbital do estado fundamental à temperatura ambiente, 3*s*, para os orbitais 3*p*, 4*p* e 5*p*. Estas excitações são promovidas pela absorção de fótons de radiação cujas ener-

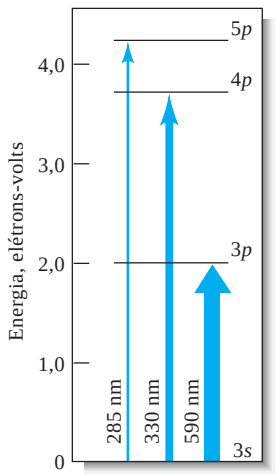


Figura 24-11 Diagrama parcial de energia para o sódio, mostrando as transições resultantes da absorção a 590, 330 e 285 nm.

O **elétron-volt** (eV) é uma unidade de energia. Quando um elétron com carga $q = 1{,}60 \times 10^{-19}$ coulombs é movido por meio de uma diferença de potencial de 1 volt = 1 joule/coulomb, a energia necessária (ou liberada) é igual a $E = qV = (1{,}60 \times 10^{-19}$ coulombs) (1 joule/coulomb) $= 1{,}60 \times 10^{-19}$ joule = 1 eV.

$$\begin{aligned} 1\ \text{eV} &= 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{J} \\ &= 3{,}83 \times 10^{-20}\ \text{calorias} \\ &= 1{,}58 \times 10^{-21}\ \text{L atm} \end{aligned}$$

Uma **transição eletrônica** envolve a transferência de um elétron de um orbital para outro. Tanto os átomos (orbitais atômicos) como as moléculas (orbitais moleculares) podem sofrer esse tipo de transição.

► As transições vibracionais e rotacionais ocorrem em espécies poliatômicas porque somente essas espécies possuem estados vibracionais e rotacionais com diferentes energias.

► O estado fundamental de uma espécie atômica ou molecular é aquele de menor energia da espécie. À temperatura ambiente, muitas espécies estão em seus estados fundamentais.

gias se igualam exatamente às diferenças de energia entre os estados excitados e o estado fundamental 3*s*. As transições entre dois diferentes orbitais são denominadas **transições eletrônicas**. O espectro de absorção atômica não é ordinariamente registrado por causa das dificuldades instrumentais. Ao contrário, a absorção atômica é medida em um único comprimento de onda usando uma fonte muito estreita e quase monocromática (ver Seção 28D).

EXEMPLO 24-4

A diferença de energia entre os orbitais 3*s* e 3*p* na Figura 24-11 é de 2,107 eV. Calcule o comprimento de onda da radiação que será absorvida ao se excitar um elétron de um orbital 3*s* para o estado 3*p* (1 eV = $1{,}60 \times 10^{-19}$ J). Rearranjando a Equação 24-3 obtém-se

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{hc}{E} \\ &= \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J}\,\cancel{\text{s}} \times 3{,}00 \times 10^{10}\ \cancel{\text{cm}}/\cancel{\text{s}} \times 10^{7}\ \text{nm}/\cancel{\text{cm}}}{2{,}107\ \cancel{\text{eV}} \times 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{J}/\cancel{\text{eV}}} \\ &= 590\ \text{nm} \end{aligned}$$

Absorção Molecular

As moléculas sofrem três tipos diferentes de transições quantizadas quando excitadas pela radiação ultravioleta, visível e infravermelha. Para a radiação ultravioleta e visível, a excitação envolve a promoção de elétrons presentes em um orbital molecular ou atômico de baixa energia para um orbital de maior energia. Temos frisado que a energia do fóton $h\nu$ deve ser igual à diferença de energia entre os dois orbitais.

Além das transições eletrônicas, as moléculas exibem dois tipos adicionais de transições induzidas por radiação: **transições vibracionais** e **transições rotacionais**. As transições vibracionais ocorrem porque a molécula apresenta um número muito grande de níveis energéticos quantizados (ou estados vibracionais) associados com as ligações que mantêm a molécula unida.

A Figura 24-12 é um diagrama parcial de energia que mostra alguns processos que ocorrem quando uma espécie poliatômica absorve a radiação infravermelha, visível e ultravioleta. As energias E_1 e E_2, dois dos muitos estados eletrônicos excitados de uma molécula, são mostradas em relação à energia do estado fundamental E_0. Além disso, as energias relativas para poucos dos muitos estados vibracionais associados com cada estado eletrônico são indicadas pelas linhas suaves horizontais.

Você pode ter uma idéia da natureza dos estados vibracionais imaginando uma ligação em uma molécula como uma mola vibrando com os átomos ligados às suas duas extremidades. Na Figura 24-13a, dois tipos de vibração de estiramento são apresentados. Em cada vibração, os átomos primeiro se aproximam e depois se afastam um do outro. A energia potencial desse sistema a qualquer instante depende da extensão com a

qual a mola foi estirada ou comprimida. Para uma mola comum, a energia do sistema varia continuamente e atinge um máximo quando a mola se encontra completamente estirada ou comprimida. Em contraste, a energia de um sistema de mola de dimensões atômicas pode assumir somente certas energias discretas denominadas níveis energéticos vibracionais.

A Figura 24-13b mostra quatro outros tipos de vibrações moleculares. As energias associadas a cada um desses estados vibracionais geralmente diferem um do outro e das energias associadas com as vibrações de estiramento. Alguns desses níveis energéticos vibracionais associados com cada um dos estados eletrônicos da molécula são apontados pelas linhas indicadas pelos números 1, 2, 3 e 4 na Figura 24-12. (O nível vibracional mais baixo é indicado por um 0). Observe que as diferenças de energia entre os estados vibracionais são significativamente menores que entre os níveis energéticos dos estados eletrônicos (tipicamente, uma ordem de grandeza menor). Embora não estejam sendo mostrados, a molécula possui uma quantidade enorme de estados rotacionais que são associados à movimentação rotacional da molécula ao redor do seu centro de gravidade. Esses estados rotacionais são superpostos a cada estado vibracional apresentados no diagrama de energia. As diferenças de energia entre esses estados são menores que aquelas existentes entre os estados vibracionais por uma ordem de grandeza. A energia total E associada com uma molécula é então dada por

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \qquad (24\text{-}15)$$

em que $E_{\text{eletrônica}}$ é a energia associada com os elétrons nos vários orbitais externos da molécula; $E_{\text{vibracional}}$, a energia da molécula como um todo devido às vibrações interatômicas; e $E_{\text{rotacional}}$ considera a energia associada com a rotação da molécula em torno do seu centro de gravidade.

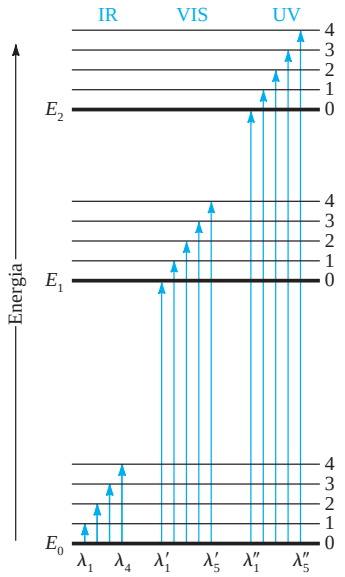


Figura 24-12 Diagrama de níveis energéticos mostrando algumas mudanças que ocorrem durante a absorção da radiação infravermelha (IR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) por espécies moleculares. Observe que para certas moléculas, a transição de E_0 para E_1 pode requerer a radiação UV em vez da visível. Com outras moléculas, a transição E_0 para E_2 pode ocorrer com a radiação visível em vez da UV.

Absorção no Infravermelho A radiação infravermelha geralmente não é suficientemente energética para causar transições eletrônicas, porém pode induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados

◀ A radiação infravermelha não é suficientemente energética para promover as transições eletrônicas.

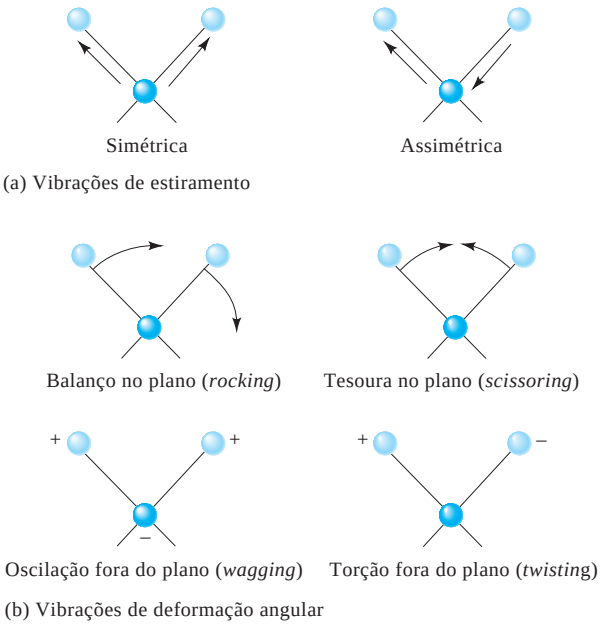


Figura 24-13 Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; o sinal negativo significa a movimentação na direção oposta.

com o estado eletrônico fundamental da molécula. Quatro dessas transições são expostas na parte inferior à esquerda da Figura 24-12 (λ_1 a λ_4). Para que a absorção ocorra, a fonte tem de emitir radiação nas freqüências correspondentes exatamente às energias indicadas pela extensão das quatro setas.

Absorção da Radiação Ultravioleta e Visível As setas centrais na Figura 24-12 sugerem que as moléculas consideradas absorvem a radiação visível de cinco comprimentos de onda, dessa forma promovendo os elétrons para os cinco níveis vibracionais do nível eletrônico excitado E_1. Os fótons ultravioletas, mais energéticos, são necessários para produzir a absorção indicada pelas cinco setas à direita.

Como sugerido pela Figura 24-12, a absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível consiste em **bandas de absorção** constituídas por linhas próximas entre si. Uma molécula real apresenta muito mais níveis energéticos que aqueles mostrados aqui; assim, uma banda de absorção típica consiste em um número muito grande de linhas. Em uma solução, a espécie absorvente é circundada pelo solvente e a natureza da banda da absorção molecular torna-se indistinta, pois as colisões tendem a desdobrar as energias dos estados quânticos, originando picos de absorção suavizados e contínuos.

A Figura 21-14 mostra alguns espectros na região do visível da 1,2,4,5-tetrazina que foram obtidos sob diferentes condições: em fase gasosa, em fase líquida e em solução aquosa. Observe que na fase gasosa as moléculas individuais da tetrazina estão suficientemente separadas umas das outras para vibrarem e girarem livremente, portanto, muitos picos de absorções individuais que resultam de transições entre os vários estados vibracionais e rotacionais aparecem no espectro. No estado líquido, e em solução, contudo, as moléculas da tetrazina não conseguem girar livremente, assim, não vemos uma estrutura fina no espectro. Além disso, as colisões freqüentes e as interações entre a tetrazina e as moléculas de água causam uma modificação energética irregular nos níveis vibracionais e geram um espectro com o formato de uma banda única e larga. As tendências mostradas nos espectros da tetrazina nessa figura são típicas dos espectros de outras moléculas obtidos sob condições similares.

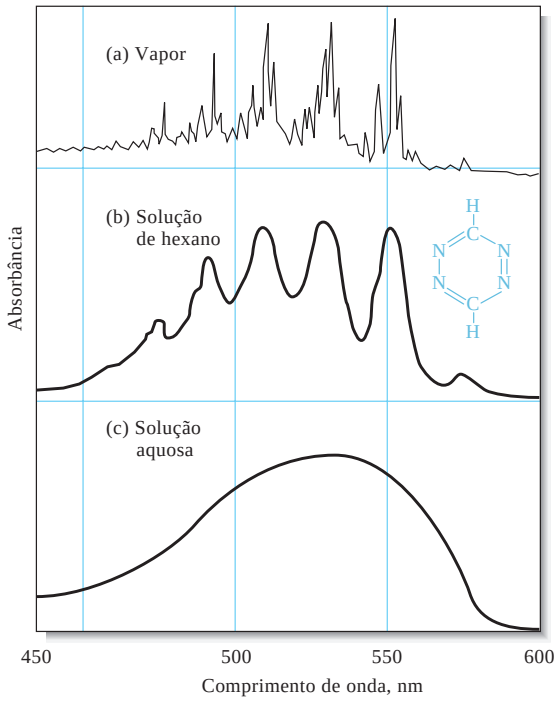


Figura 24-14 Espectros de absorção típicos na região visível. O composto é a 1,2,4,5-tetrazina. Em (a), o espectro é o da fase gasosa, no qual muitas linhas em razão das transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais são distinguíveis. Em um solvente não-polar (b), as transições eletrônicas podem ser observadas, contudo a estrutura vibracional e rotacional é perdida. Em um solvente polar (c), as forças de interação intermoleculares levam os picos eletrônicos a se fundirem para fornecer uma única absorção contínua. (De S. F. Mason, *J. Chem. Soc*., p. 1265, 1959.)

24C-3 Os Limites da Lei de Beer

Existem poucas exceções para o comportamento linear entre a absorbância e o caminho óptico a uma concentração fixa. Contudo, freqüentemente observamos os desvios da proporcionalidade direta entre a absorbância e a concentração, quando o caminho óptico *b* é mantido constante. Alguns desses desvios, denominados **desvios reais**, são fundamentais e representam limitações reais da lei de Beer. Outros são resultantes do método que empregamos para efetuar as medidas de absorbância (**desvios instrumentais**) ou resultantes de alterações químicas que ocorrem com a variação da concentração (**desvios químicos**).

Limitações Reais da Lei de Beer

A lei de Beer descreve o comportamento da absorção somente para soluções diluídas e nesse sentido é uma **lei limite**. Para concentrações que excedem 0,01 mol L^{-1}, a distância média entre os íons ou moléculas da espécie absorvente diminui a ponto de que cada partícula afeta a distribuição de carga, e assim a extensão da absorção, dos seus vizinhos. Uma vez que a extensão dessa interação depende da concentração, a ocorrência desse fenômeno causa desvios da relação linear entre a absorbância e a concentração. Um efeito similar ocorre algumas vezes em soluções diluídas de absorventes que contêm altas concentrações de outras espécies, particularmente eletrólitos. Quando os íons estão muito próximos uns aos outros, a absortividade molar do analito pode ser alterada em razão de interações eletrostáticas. Isso leva a um afastamento da lei de Beer.

◀ Leis-limite em ciência são aquelas válidas sob certas condições-limite como para as soluções diluídas. Além da lei de Beer, outras leis-limite em química incluem a lei de Debye-Hückel (ver Capítulo 10) e a lei da migração independente, a qual descreve a condutância elétrica por íons.

Desvios Químicos

Como mostrado no Exemplo 24-5, os desvios da lei de Beer aparecem quando a espécie absorvente sofre associação, dissociação ou reação com o solvente para gerar produtos que absorvem de forma diferente do analito. A extensão desses desvios pode ser prevista a partir das absortividades molares das espécies absorventes e das constantes de equilíbrio envolvidas. Infelizmente, uma vez que nem sempre estamos cientes de que esses processos estão afetando o analito, não há oportunidade de se corrigir a medida de absorbância. Os equilíbrios típicos que dão origem a esse efeito incluem o equilíbrio monômero-dímero, equilíbrio de complexação de metal quando um ou mais agentes complexantes estão presentes, equilíbrio ácido-base e equilíbrio de associação entre o solvente e o analito.

EXEMPLO 24-5

As soluções contendo diversas concentrações de um indicador ácido HIn ($K_a = 1{,}42 \times 10^{-5}$) foram preparadas em HCl 0,1 mol L^{-1} e em NaOH 0,1 mol L^{-1}. Em ambos os meios, os gráficos da absorbância tanto em 430 nm como em 570 nm contra a concentração total do indicador não são lineares; contudo, a lei de Beer é obedecida em ambos os comprimentos de onda de 430 e 570 nm pelas espécies individuais HIn e In^-. Portanto, se soubéssemos as concentrações de equilíbrio de HIn e In^-, poderíamos compensar a dissociação do HIn. Geralmente, no entanto, as concentrações individuais não são conhecidas, mas apenas a concentração total $c_{total} = [HIn] + [In^-]$.

Calcule a absorbância para uma solução com $c_{total} = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. A grandeza da constante de dissociação do ácido sugere que do ponto de vista prático, o indicador se encontra totalmente na sua forma não dissociada (HIn) em solução de HCl e completamente dissociado como In^- em NaOH. As absortividades molares nos dois comprimentos de onda foram determinadas como

	ε_{430}	ε_{570}
HIn (em solução de HC1)	$6{,}30 \times 10^2$	$7{,}12 \times 10^3$
In^- (em solução deNaOH)	$2{,}06 \times 10^4$	$9{,}60 \times 10^2$

(continua)

Gostaríamos, agora, de encontrar as absorbâncias (em uma célula de 1,00 cm) das soluções não-tamponadas do indicador na faixa de concentração de $2{,}00 \times 10^{-5}$ a $16{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. Primeiro, encontre a concentração de HIn e In^- na solução $2{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} não-tamponada. Da equação química da reação de dissociação, sabemos que $[H^+] = [In^-]$. Além disso, a expressão do balanço de massas para o indicador nos diz que $[In^-] + [HIn] = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. A substituição dessas relações na expressão do K_a fornece

$$\frac{[In^-]^2}{2{,}00 \times 10^{-5} - [In^-]} = 1{,}42 \times 10^{-5}$$

a qual pode ser resolvida para fornecer $[In^-] = 1{,}12 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e $[HIn] = 0{,}88 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. As absorbâncias nos dois comprimentos de onda são obtidas pela substituição dos valores de ε, b e c na Equação 24-13. O resultado é que $A_{430} = 0{,}236$ e $A_{570} = 0{,}073$. Podemos de forma similar calcular A para muitos outros valores de c_{total}. Os dados adicionais, obtidos da mesma forma, são mostrados na Tabela 24-4. A Figura 24-15 exibe um gráfico nos dois comprimentos de onda e que foi construído a partir de dados obtidos da mesma forma.

DESAFIO: Faça cálculos para confirmar que $A_{430} = 0{,}596$ e que $A_{570} = 0{,}401$ para uma solução cuja concentração analítica de HIn seja de $8{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

Os gráficos da Figura 24-15 ilustram os tipos de desvio da lei de Beer que ocorrem quando o sistema absorvente sofre dissociação ou associação. Observe que a direção da curvatura é oposta nos dois comprimentos de onda.

TABELA 24-4

Dados de Absorbância para Várias Concentrações do Indicador do Exemplo 24-5

c_{HIn}, mol L^{-1}	[HIn]	$[In^-]$	A_{430}	A_{570}
$2{,}00 \times 10^{-5}$	$0{,}88 \times 10^{-5}$	$1{,}12 \times 10^{-5}$	0,236	0,073
$4{,}00 \times 10^{-5}$	$2{,}22 \times 10^{-5}$	$1{,}78 \times 10^{-5}$	0,381	0,175
$8{,}00 \times 10^{-5}$	$5{,}27 \times 10^{-5}$	$2{,}73 \times 10^{-5}$	0,596	0,401
$12{,}0 \times 10^{-5}$	$8{,}52 \times 10^{-5}$	$3{,}48 \times 10^{-5}$	0,771	0,640
$16{,}0 \times 10^{-5}$	$11{,}9 \times 10^{-5}$	$4{,}11 \times 10^{-5}$	0,922	0,887

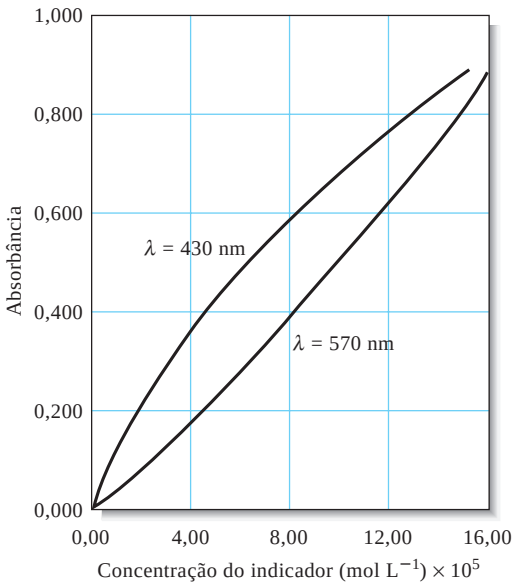


Figura 24-15 Desvios químicos da lei de Beer para soluções não-tamponadas de um indicador HIn. Os valores de absorbância foram calculados para várias concentrações do indicador, como mostrado no Exemplo 24-5. Observe que existe um desvio positivo em 430 nm e um desvio negativo em 570 nm. A 430 nm, a absorbância é devido primariamente a forma ionizada do indicador In^- e é, de fato, proporcional à fração ionizada. A fração ionizada varia de forma não-linear com a concentração total. Em concentrações totais baixas ($[HIn] + [In^-]$), a fração ionizada é maior que em altas concentrações totais e um erro positivo ocorre. A 570 nm, a absorbância é devido principalmente a forma ácida associada a HIn. A fração nessa forma é inicialmente pequena e aumenta de forma não-linear com a concentração total, causando o desvio negativo mostrado.

Desvios Instrumentais: Radiação Policromática

◀ Desvios da lei de Beer ocorrem com freqüência quando a radiação policromática é empregada na medida da absorbância.

A lei de Beer se aplica estritamente somente quando as medidas forem feitas com a radiação monocromática. Na prática, as fontes policromáticas que apresentam uma distribuição contínua de comprimentos de onda são utilizadas em conjunto com uma rede ou um filtro para isolar uma banda bastante simétrica de comprimentos de onda ao redor do comprimento de onda a ser empregado (ver Seção 25A-3).

A derivação seguinte mostra o efeito da radiação policromática na lei de Beer. Considere um feixe de radiação constituído de somente dois comprimentos de onda, λ' e λ''. Pressupondo que a lei de Beer se aplique estritamente a cada um dos comprimentos de onda, podemos escrever para λ'

$$A' = \log \frac{P'_0}{P'} = \varepsilon' bc$$

ou

$$\frac{P'_0}{P'} = 10^{\varepsilon' bc}$$

em que P'_0 é a potência incidente e P', a potência resultante em λ'. Os símbolos b e c são, respectivamente, o caminho óptico e a concentração do absorvente e ε' é a absortividade molar em λ'. Então

$$P' = P'_0 10^{-\varepsilon' bc}$$

De forma similar para λ''

$$P'' = P''_0 10^{-\varepsilon'' bc}$$

◀ Geralmente quanto melhor for o instrumento, menos provável é a ocorrência de desvios da lei de Beer devido à radiação policromática.

Quando uma medida de absorbância é feita com a radiação composta por ambos os comprimentos de onda, a potência do feixe emergente da solução é a soma das potências emergentes nos dois comprimentos de onda $P' + P''$. Da mesma forma, a potência total incidente é a soma das $P'_0 + P''_0$. Portanto a absorbância medida A_m é

$$A_m = \log\left(\frac{P'_0 + P''_0}{P' + P''}\right)$$

Então substituímos P' e P'' e descobrimos que

$$A_m = \log\left(\frac{P'_0 + P''_0}{P'_0 10^{-\varepsilon' bc} + P''_0 10^{-\varepsilon'' bc}}\right)$$

ou

$$A_m = \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 10^{-\varepsilon' bc} + P''_0 10^{-\varepsilon'' bc})$$

Podemos ver que quando $\varepsilon' = \varepsilon''$, essa equação pode ser simplificada para

$$\begin{aligned} A_m &= \log(P'_0 + P''_0) - \log[(P'_0 + P''_0)(10^{-\varepsilon' bc})] \\ &= \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 + P''_0) - \log(10^{-\varepsilon' bc}) \\ &= \varepsilon' bc = \varepsilon'' bc \end{aligned}$$

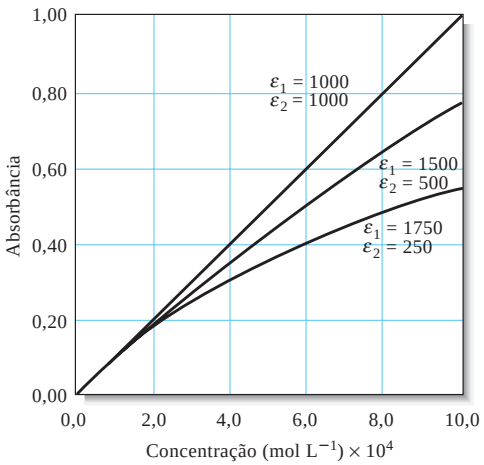


Figura 24-16 Desvios da lei de Beer com a radiação policromática. O absorvente tem as absortividades molares indicadas nos dois comprimentos de onda λ' e λ''.

Luz policromática, literalmente uma luz multicolorida, é a luz constituída de muitos comprimentos de onda, como aquela produzida por um filamento de tungstênio em uma lâmpada. A luz monocromática pode ser produzida pela filtragem, difração ou refração da luz policromática (ver Capítulo 25, Seção 25A-3).

e a lei de Beer é obedecida. Como mostrado na Figura 24-16, contudo, a relação entre A_m e a concentração não é mais linear quando as absortividades molares são diferentes. Além disso, à medida que a diferença entre ε' e ε'' aumenta, o desvio da linearidade cresce. Essa derivação pode ser expandida de forma a incluir outros comprimentos de onda adicionais; o efeito permanece o mesmo.

Se a banda de comprimentos de onda selecionada para as medidas espectrofotométricas corresponder a uma região do espectro de absorção na qual a absortividade molar do analito for essencialmente constante, os desvios da lei de Beer serão mínimos. Muitas bandas moleculares na região do UV/visível e muitas na região do infravermelho se mostram como nessa descrição. Para estas, a lei de Beer é obedecida, como demonstrado para a banda *A* na Figura 24-17. Contudo, algumas bandas de absorção na região UV/visível e muitas na região do infravermelho são muito estreitas e os desvios da lei de Beer são comuns, como ilustrado para a banda *B* na Figura 24-17. Dessa forma, para se evitar os desvios é recomendado que se selecione um comprimento de onda próximo ao máximo de absorção, em que a absortividade do analito se altera pouco com o comprimento de onda. As linhas de absorção atômica são tão estreitas que requerem fontes especiais para se obter a concordância com a lei de Beer, como será discutido no Capítulo 25, Seção 25A-2.

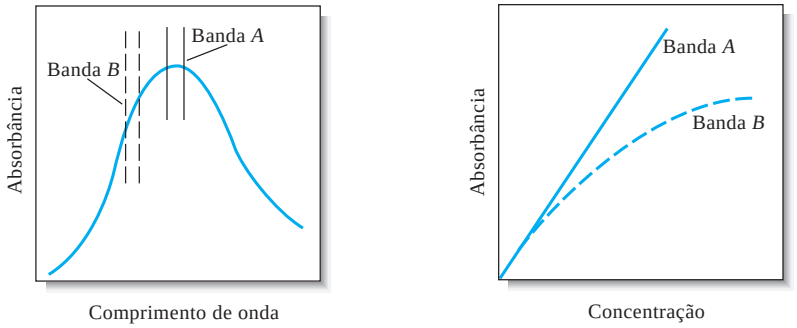


Figura 24-17 Efeito da radiação policromática sobre a lei de Beer. No espectro de absorção da figura acima, a absortividade do analito é praticamente constante sobre a banda *A* da fonte. Observe no gráfico da lei de Beer na figura acima que o uso da banda *A* estabelece uma relação linear. No espectro, a banda *B* coincide com uma região sobre a qual a absortividade do analito se altera. Note o desvio significante da lei de Beer resultante no gráfico.

Desvios Instrumentais: Luz Espúria

A radiação espúria, comumente chamada **luz espúria**, é definida como a radiação do instrumento que está fora da banda de comprimento de onda nominal escolhida para uma determinação. Essa radiação espúria freqüentemente resulta do espalhamento e reflexões das superfícies das redes, lentes ou espelhos, filtros e janelas. Quando as medidas são feitas na presença de luz espúria, a absorbância observada é dada por

$$A' = \log \frac{P_0 + P_e}{P + P_e}$$

em que P_e é a potência radiante da luz espúria. A Figura 24-18 mostra um gráfico da absorbância aparente A' *versus* a concentração para vários níveis de P_e relativos a P_0. A luz espúria sempre leva a absorbância aparente a ser menor que a absorbância verdadeira. Os desvios decorrentes da luz espúria são mais significativos para os valores altos de absorbância. Considerando que a radiação espúria possa ser tão alta como 0,5% em instrumentos modernos, os níveis de absorbância maiores que 2,0 raramente são medidos a menos que as precauções especiais sejam tomadas ou sejam empregados instrumentos especiais com níveis de luz espúria extremamente baixos. Alguns instrumentos de filtro de baixo custo mostram desvios da lei de Beer para os valores de absorbância relativamente baixos como 1,0 por causa dos altos níveis de radiação espúria ou pela presença de luz policromática.

Células desiguais

Outro desvio da lei de Beer quase trivial, mas importante, é causado pelo uso de células desiguais. Se as células que contêm o analito e o branco não apresentam o mesmo caminho óptico e não são equivalentes em suas características ópticas, uma interseção vai ocorrer na curva de calibração e a equação real será $A = \varepsilon bc + k$ em vez da Equação 24-8. Esse erro pode ser evitado utilizando-se células muito parecidas ou empregando-se um procedimento de regressão linear para se calcular ambos, a inclinação e o intercepto, da curva de calibração. Em muitos casos, esta é a melhor estratégia porque um intercepto pode também ocorrer se a solução do branco não compensar totalmente as interferências. Outra forma de se evitar o problema das células desiguais com instrumentos de feixe único é empregar a mesma célula mantendo-a na mesma posição para as medidas do branco e para as do analito. Depois de se obter a leitura para o branco, a célula é esvaziada por aspiração, lavada e preenchida com a solução do analito.

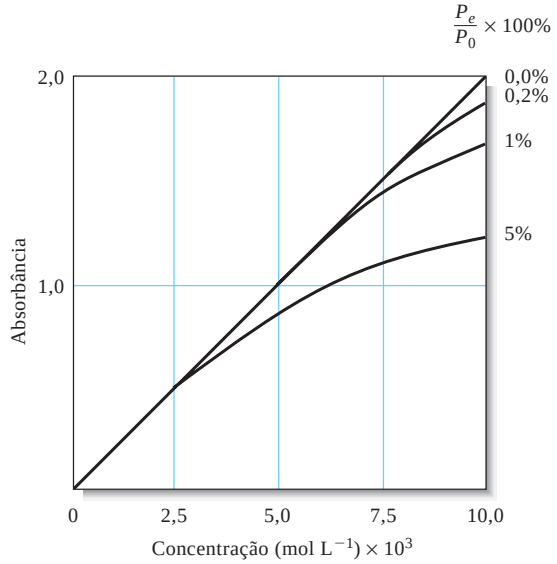


Figura 24-18 Desvios da lei de Beer causados por vários níveis de luz espúria. Observe que a absorbância começa a se distanciar da linearidade com a concentração a altos níveis de luz espúria. A luz espúria sempre limita o valor máximo de absorbância que pode ser medido porque quando a absorção é alta, a potência da radiação que atravessa a amostra se torna comparável ou até mesmo menor que o nível da luz espúria.

24D EMISSÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Os átomos, os íons e as moléculas podem ser excitados para um ou mais níveis de maior energia por meio de diversos processos, incluindo o bombardeamento com elétrons ou outras partículas elementares, expo-

► As espécies químicas podem ser levadas a emitir luz por (1) bombardeamento com elétrons; (2) aquecimento em um plasma, em uma chama ou arco elétrico; ou (3) irradiação com um feixe de luz.

sição a plasmas de altas temperaturas, chama, arco elétrico ou exposição a uma fonte de radiação eletromagnética. O tempo de vida de uma espécie excitada é geralmente transitório (10^{-9} a 10^{-6} s) e a relaxação para um nível de energia mais baixo ou para o estado fundamental ocorre com a liberação do excesso de energia na forma de radiação eletromagnética, de calor ou talvez de ambos.

24D-1 Espectro de Emissão

A radiação de uma fonte é convenientemente caracterizada por meio de um espectro de emissão, o qual normalmente tem a forma de um gráfico da potência relativa da radiação emitida em função do comprimento de onda ou freqüência. A Figura 24-19 ilustra um espectro de emissão típico, o qual foi obtido aspirando-se uma solução de sal de cozinha (salmoura) para uma chama de hidrogênio-oxigênio. Três tipos de espectro estão sobrepostos na figura: um espectro de linhas, um espectro de bandas e um espectro contínuo. O espectro de linhas é formado por uma série de picos agudos e bem-definidos resultantes da excitação de átomos isolados. O espectro de bandas é composto de diversos grupos de linhas tão próximas que não podem ser completamente resolvidas. A fonte das bandas são as moléculas ou radicais presentes na chama. Finalmente, o espectro contínuo, mostrado como uma linha interrompida cinza, é responsável pelo aumento da intensidade de fundo que surge acima 350 nm. Os espectros de linhas e de bandas encontram-se sobrepostos a esse contínuo. A fonte do espectro contínuo é descrita nas páginas 736 e 737.

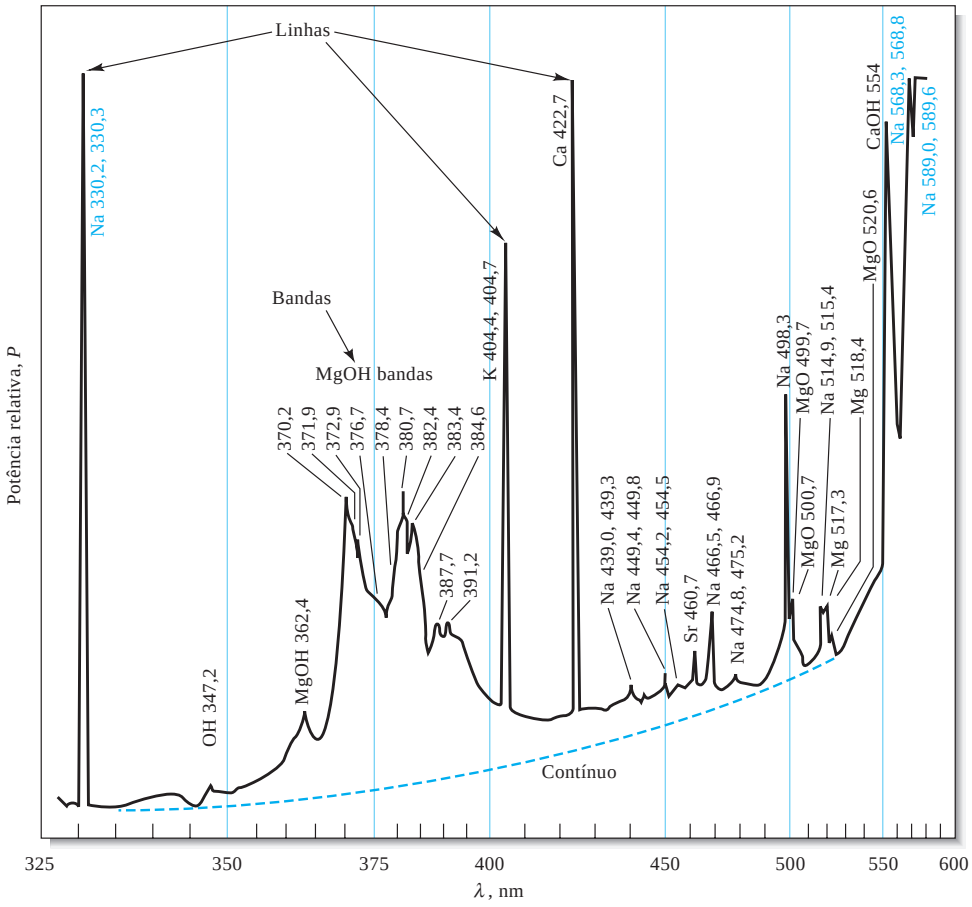


Figura 24-19 Espectro de emissão de uma amostra de salmoura obtida em uma chama de hidrogênio-oxigênio. O espectro consiste em espectros sobreposto de linhas, de bandas e contínuo dos constituintes da amostra. Os comprimentos de onda característicos das espécies que contribuem para o espectro são listados ao lado de cada ocorrência. (De R. Hermann and C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2. ed., p. 484. Nova York: Interscience, 1979.)

Espectro de Linhas

Os espectros de linhas ocorrem quando as espécies radiantes são constituídas de partículas atômicas isoladas e que se encontram bem separadas, como em um gás. As partículas individuais em um meio gasoso se comportam independentemente umas das outras e o espectro na maioria dos meios é constituído de uma série de linhas agudas com larguras de 10^{-1} a 10^{-2} Å (10^{-2} a 10^{-3} nm). Na Figura 24-19, as linhas para o sódio, potássio, estrôncio, cálcio e magnésio são identificadas.

◀ As larguras das linhas de átomos em um meio, como em uma chama, são da ordem de 0,1 a 0,01 Å. Os comprimentos de onda das linhas atômicas são únicos para cada elemento e são freqüentemente empregados em análises qualitativas.

O diagrama de níveis de energia da Figura 24-20 mostra a fonte de três das linhas que aparecem no espectro de emissão da Figura 24-19. A linha horizontal, rotulada 3*s* na Figura 24-20, corresponde à menor energia do átomo ou ao seu estado fundamental E_0. As linhas horizontais rotuladas por 3*p*, 4*p* e 4*d* representam três níveis eletrônicos de energias mais altas do sódio. Observe que cada um dos estados *p* e *d* são desdobrados em dois outros níveis de energia bastante próximos em função do *spin* do elétron. O único elétron externo no orbital do estado 3*s* do átomo de sódio pode ser excitado para qualquer um destes níveis por absorção de energia térmica, elétrica ou radiante. Os níveis energéticos E_{3p} e E'_{3p} representam, então, as energias do átomo quando seu elétron é promovido para os dois estados 3*p* por absorção. A promoção para esses estados é indicada pela linha cinza entre os níveis 3*s* e os dois níveis 3*p* na Figura 24-20. Poucos nanossegundos depois da excitação, o elétron retorna do estado 3*p* para o estado fundamental, emitindo um fóton cujo comprimento de onda é dado pela Equação 24-5.

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_{3p} - E_0)} = 589{,}6 \text{ nm}$$

De uma forma similar, a relaxação a partir do estado 3*p*′ para o estado fundamental fornece um fóton com $\lambda_2 = 589{,}0$ nm. Esse processo de emissão é mostrado mais uma vez pela linha cinza entre os níveis 3*s* e

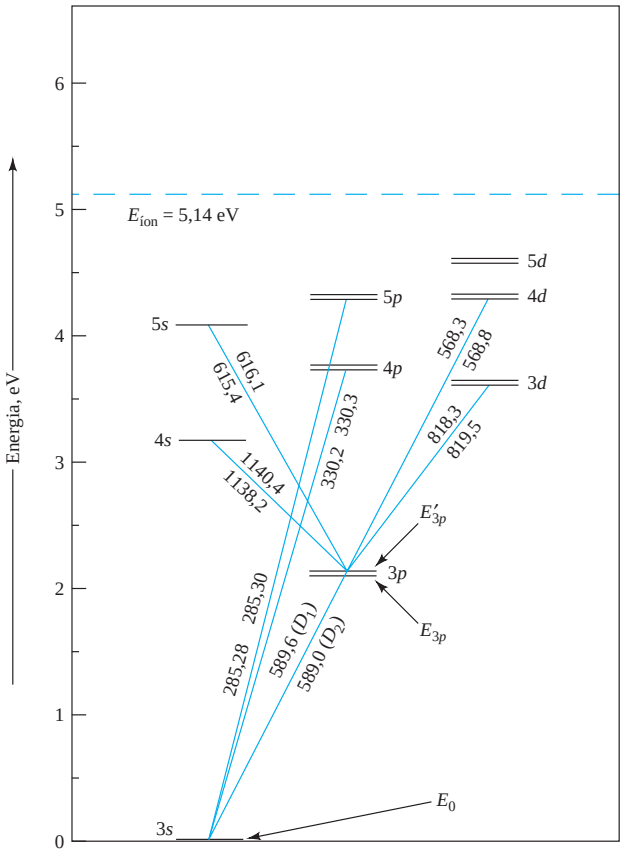


Figura 24-20 Diagrama de níveis de energia para o sódio no qual as linhas horizontais representam os orbitais atômicos, os quais são identificados pelas suas respectivas notações. A escala vertical é a energia do orbital dada em elétron-volts (eV) e as energias dos estados excitados relativas ao orbital do estado fundamental 3*s* podem ser lidas a partir do eixo vertical. A linhas de cor cinza mostram as transições permitidas que resultam em emissão de diversos comprimentos de onda (em nm) indicados próximo às linhas. A linha horizontal interrompida representa a energia de ionização do sódio. (Adaptado de J. D. Ingle, Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 206. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.)

3*p* na Figura 24-20. O resultado é que o processo de emissão a partir de dois níveis 3*p* muito próximos produz duas linhas correspondentes também muito próximas no espectro de emissão denominadas **dubleto**. Essas linhas, indicadas pelas transições rotuladas de D_1 e D_2 na Figura 24-2, são as famosas linhas "D" de Fraunhofer discutidas no Destaque 24-1. Elas são tão intensas que aparecem completamente fora da escala no canto superior direito do espectro de emissão na Figura 24-19.

A transição a partir do estado mais energético 4*p* para o estado fundamental (ver a Figura 24-20) produz um segundo *dubleto* em comprimento de onda mais curto. A linha que aparece próxima de 330 nm na Figura 24-19 resulta dessas transições. A transição 4*d* para 3*p* fornece um terceiro *dubleto* em cerca de 568 nm. Observe que todos os três *dubletos* aparecem no espectro de emissão da Figura 24-19 como uma única linha. Isso é o resultado da resolução limitada do espectrômetro empregado para produzir o espectro, como discutido nas Seções 25A-3 e 28A-1. É importante notar que os comprimentos de onda mostrados na Figura 24-20 são idênticos aos comprimentos de onda de pico de absorção do sódio (ver Figura 24-11) uma vez que as transições envolvidas ocorrem entre os mesmos pares de estados.

À primeira vista, pode parecer que a radiação poderia ser absorvida e emitida por átomos entre quaisquer pares de estados apresentados na Figura 24-20, porém, de fato, somente certas transições são permitidas enquanto outras são proibidas. As transições que são permitidas ou proibidas de produzirem linhas nos espectros atômicos dos elementos são determinadas pelas leis da mecânica quântica na qual são denominadas **regras de seleção**. Essas regras estão além do escopo da nossa discussão.[7]

Espectros de Bandas

Os espectros de bandas são produzidos com freqüência em fontes espectrais devido à presença de radicais gasosos ou pequenas moléculas. Por exemplo, na Figura 24-19, bandas de OH, MgOH e MgO são apontadas e consistem em uma série de linhas muito próximas que não podem ser resolvidas completamente pelo instrumento utilizado na obtenção do espectro. As bandas se originam de numerosos níveis vibracionais quantizados que se sobrepõem ao nível energético do estado fundamental da molécula. Para uma discussão complementar a respeito de espectros de bandas ver a Seção 28B-3.

► Um espectro de emissão contínuas de bandas é constituído por muitas linhas próximas que são muito difíceis de ser resolvidas.

Espectros Contínuos

Como pode ser observado na Figura 24-21, espectros verdadeiramente contínuos são produzidos quando sólidos, como o carbono e o tungstênio, são aquecidos à incandescência. A radiação térmica desse tipo, a qual é denominada radiação de corpo negro, é mais característica da temperatura da superfície emissora que do material que a constitui. A radiação de corpo negro é produzida por um sem-número de oscilações atômicas e moleculares excitadas por energia térmica em um sólido condensado. Observe que a energia dos picos na Figura 24-21 se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da temperatura. Como mostra a figura, uma temperatura muito alta é necessária para levar uma fonte termicamente excitada a emitir uma fração substancial da sua energia como radiação ultravioleta.

► Os espectros de emissão não apresentam qualquer característica de linhas e geralmente são produzidos pelo aquecimento de sólidos a altas temperaturas.

Parte do fundo de radiação contínua do espectro de uma chama, como mostrado na Figura 24-19, é produzida, provavelmente, por partículas incandescentes presentes na chama. Note que esse fundo diminui rapidamente à medida que o comprimento de onda se aproxima da região ultravioleta do espectro.

Os sólidos aquecidos são importantes fontes de radiação infravermelha, visível e ultravioleta de comprimento de onda mais longo, em instrumentos analíticos, como veremos no Capítulo 25.

---

[7] J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 205. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

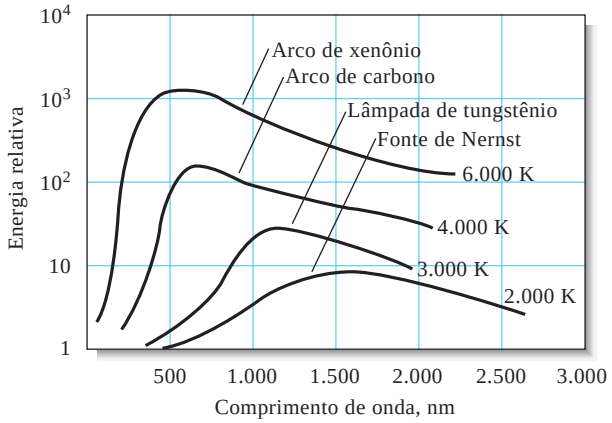


Figura 24-21 Curvas de radiação de corpo negro para várias fontes de luz. Observe o deslocamento dos picos com a variação da temperatura das fontes.

Efeito da Concentração em Espectros de Linhas e de Bandas

A potência radiante P de uma linha ou banda depende diretamente do número de átomos ou moléculas excitados, o que por sua vez é proporcional à concentração da espécie presente na fonte. Então, podemos escrever

$$P = kc \tag{24-16}$$

em que k é uma constante de proporcionalidade. Essa relação é a base da espectroscopia quantitativa de emissão, a qual será descrita em mais detalhe na Seção 28C.

◀ Em 1900, Max Plank (1858-1947) descobriu a fórmula (agora denominada com freqüência de lei de radiação de Plank) que modelou quase que perfeitamente curvas como aquelas mostradas na Figura 24-21. Ele fez acompanhar esta descoberta do desenvolvimento de uma teoria que fez duas suposições marcantes em relação aos átomos e moléculas oscilantes em um corpo negro. Ele assumiu (1) que estas espécies poderiam ter somente energias discretas e (2) que elas poderiam absorver ou emitir energia em unidades discretas ou quanta. Estas suposições, as quais estão implícitas na Equação 24-3, forneceram os fundamentos para o desenvolvimento da teoria quântica e eventualmente lhe conferiu o Prêmio Nobel de Física em 1918.

24D-2 Emissão por Fluorescência e Fosforescência

A fluorescência e a fosforescência são processos de emissão analiticamente importantes nos quais os átomos ou moléculas são excitados pela absorção de um feixe de radiação eletromagnética. A espécie excitada então relaxa para o estado fundamental fornecendo seu excesso de energia como fótons. A fluorescência ocorre muito mais rapidamente que a fosforescência e se completa em cerca de 10^{-5} s (ou menos) depois do momento da excitação. A emissão por fosforescência pode se estender por minutos ou mesmo por horas depois do final da irradiação. Nossas discussões serão focadas mais no fenômeno de fluorescência, pois, em química analítica, esta é consideravelmente mais importante que a fosforescência.

Fluorescência Atômica

Os átomos gasosos fluorescem quando são expostos à radiação com um comprimento de onda que se iguala exatamente a uma das linhas de absorção (ou emissão) do elemento em questão. Por exemplo, os átomos de sódio gasosos são promovidos ao estado excitado de energia E_{3p}, como mostrado na Figura 24-20, por meio da absorção de radiação de 589 nm. A relaxação pode então ocorrer por reemissão de radiação fluorescente de comprimento de onda idêntico. Quando os comprimentos de onda de excitação e de emissão são os mesmos, a emissão resultante é chamada **fluorescência ressonante**. Os átomos de sódio poderiam também exibir a fluorescência ressonante quando expostos à radiação de 330 nm ou 285 nm. Além disso, contudo, o elemento poderia também produzir fluorescência não-ressonante relaxando inicialmente para o nível de energia E_{3p} por uma série de colisões não radiativas com outras espécies presentes no meio. Uma relaxação posterior para o estado fundamental pode então ocorrer, quer por emissão de um fóton de 589 nm ou por desativação por meio de novas colisões.

A **fluorescência ressonante** é a radiação idêntica em comprimento de onda à radiação que excitou a fluorescência.

Fluorescência Molecular

A fluorescência é um processo fotoluminescente no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética, como exposto na Figura 24-22a. A espécie excitada então relaxa voltando ao estado fundamental, rendendo seu excesso de energia como fótons. Como observamos na Seção 24D, o tempo de vida de uma espécie excitada é breve porque existem diversos mecanismos pelos quais um átomo ou molécula excitados podem perder seu excesso de energia e relaxar para o estado fundamental. Dois dos mais importantes desses mecanismos, a **relaxação não-radiativa** e a **emissão fluorescente**, são ilustrados nas Figuras 24-22b e c.

Relaxação Não-radiativa Dois tipos de relaxação não-radiativa são apresentados na Figura 24-22b. A **desativação vibracional** ou **relaxação**, indicada por setas onduladas curtas entre os níveis vibracionais, ocorre durante as colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente. Durante as colisões, o excesso de energia vibracional é transferido para as moléculas do solvente em uma série de etapas, como indicado na figura. O ganho em energia vibracional do solvente reflete-se em um ligeiro aumento da temperatura do meio. A relaxação vibracional é um processo tão eficiente de desativação que o tempo de vida do estado excitado é de somente cerca de 10^{-15} s. A relaxação não-radiativa entre o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado e o nível vibracional superior de outro estado eletrônico também pode ocorrer. Este tipo de relaxação, que é denominada **conversão interna**, é indicado pelas duas setas onduladas mais longas na Figura 24-22b e é um processo muito menos eficiente que a relaxação vibracional, de forma que o tempo médio de vida de um estado eletrônico excitado está entre 10^{-9} e 10^{-6} s. Os mecanismos pelos quais esse tipo de relaxação ocorre não são completamente compreendidos, porém, o efeito líquido é novamente o aumento da temperatura do meio.

Fluorescência São poucas as moléculas que fluorescem porque a fluorescência requer características estruturais que diminuam a velocidade dos processos de relaxação não-radiativos ilustrados na Figura 24-22b e que aumentem a velocidade da relaxação por fluorescência mostrada na Figura 24-22c. Muitas moléculas falham em apresentar essas características e sofrem relaxação não-radiativa a uma velocidade

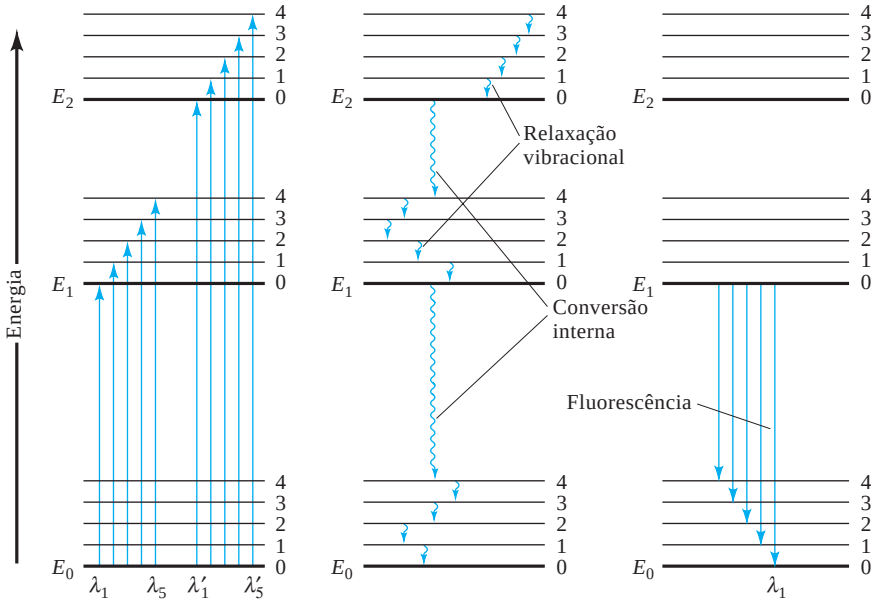


Figura 24-22 Diagrama de níveis de energia mostrando algumas alterações de energia que ocorrem durante a absorção. Relaxação não-radiativa e fluorescência por uma espécie molecular.

que é significativamente maior que a velocidade de relaxação radiativa; portanto, a fluorescência não ocorre. Como mostrado na Figura 24-22c, as bandas de radiação são produzidas quando moléculas relaxam do estado vibracional de mais baixa energia do estado excitado E_1 para os muitos níveis vibracionais do estado E_0. Como no caso das bandas de absorção molecular, as bandas de fluorescência constituem-se em um grande número de linhas próximas umas das outras e que são geralmente difíceis de ser resolvidas. Observe que a transição de E_1 para o estado vibracional mais baixo do estado fundamental (λ_1) apresenta a maior energia de todas as transições na banda. O resultado é que todas as outras linhas que terminam em níveis vibracionais mais altos do estado fundamental são de menor energia e produzem emissão fluorescente de comprimentos de onda maiores que λ_1. Isto é, as bandas de fluorescência molecular consistem na sua maior parte de linhas de comprimentos de onda maiores que a banda de radiação absorvida, responsável pela sua excitação. Esse deslocamento no comprimento de onda é chamado, algumas vezes, **deslocamento Stokes**. Uma discussão mais detalhada sobre a fluorescência molecular é feita no Capítulo 27.

O **deslocamento Stokes** refere-se à radiação fluorescente que ocorre em comprimentos de onda maiores que o comprimento de onda empregado para excitar a fluorescência.

EXERCÍCIOS NA WEB

Para aprender mais sobre a lei de Beer, use o *site* Google para encontrar o Glossário da IUPAC de Termos Empregados em Fotoquímica. Encontre a forma pela qual a absortividade molar de um composto (ε) se relaciona com a secção de choque de absorção (σ). Multiplique a secção de choque pelo número de Avogadro e observe o resultado. Como o resultado iria se alterar se a absorbância fosse expressa como $A = -\ln (P/P_0)$ em vez da definição usual em termos de logaritmos na base 10? Quais são as unidades de σ? Qual das quantidades ε ou σ é uma quantidade macroscópica? Qual é uma quantidade microscópica? Observe que o termo da IUPAC para absortividade molar é **coeficiente de absortividade molar**. Qual desses termos é mais adequado. Explique e justifique sua resposta.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***24-1.** Por que uma solução de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ é azul?

24-2. Qual é a relação entre
*(a) absorbância e transmitância?
(b) absortividade a e absortividade molar ε?

***24-3.** Identifique os fatores que fazem que a relação da lei de Beer se desvie da linearidade.

24-4. Descreva a diferença entre os desvios "reais" da lei de Beer e aqueles advindos da instrumentação ou de fatores químicos.

24-5. Como uma transição eletrônica se assemelha a uma transição vibracional? Como elas se diferem?

24-6. Calcule a freqüência em hertz de
*(a) um feixe de raios X com comprimento de onda igual a 2,97 Å.
(b) uma linha de emissão do cobre a 324,7 nm.
*(c) a linha a 632,8 nm produzida pelo laser de He-Ne.
(d) a saída de um laser de CO_2 a 10,6 μm.
*(e) um pico de absorção infravermelho a 3,75 μm.
(f) um feixe de microondas de 1,86 cm.

24-7. Calcular o comprimento de onda em centímetros de

*(a) uma torre de um aeroporto transmitindo em 118,6 MHz.
(b) um ANR (auxiliar de navegação por rádio) transmitindo em 114,10 kHz.
*(c) um sinal de RNM em 135 MHz.
(d) um pico de absorção com número de onda igual a 1.375 cm^{-1}.

24-8. Um espectrofotômetro infravermelho simples cobre a faixa de comprimento de onda de 3 a 15 μm. Expresse essa faixa em termos de (a) número de onda e (b) em hertz.

***24-9.** Um instrumento ultravioleta/visível/infravermelho próximo sofisticado apresenta uma faixa de comprimento de onda de 185 a 3.000 nm. Quais são as faixas do instrumento em número de onda e em freqüência?

***24-10.** Calcule a freqüência em hertz e a energia em joules de um fóton de raio X com comprimento de onda de 2,35 Å.

24-11. Calcular o comprimento de onda e a energia em joules associada com um sinal de 220 MHz.

24-12. Calcular o comprimento de onda
*(a) da linha de sódio a 589 nm em uma solução aquosa de índice de refração igual a 1,27.
(b) da saída de um laser de He-Ne a 632,8 nm quando este atravessa uma peça de quartzo que apresenta índice de refração igual a 1,55.

24-13. Quais são as unidades de absortividade quando o caminho óptico é dado em centímetros e a concentração é expressa em
*(a) partes por milhão?
(b) microgramas por litro?
*(c) porcentagem de massa por volume?
(d) gramas por litro?

24-14. Expresse as seguintes absorbâncias em termos de porcentagem de transmitância:
*(a) 0,0350
(b) 0,936
*(c) 0,310
(d) 0,232
*(e) 0,494
(f) 0,104

24-15. Converta os seguintes dados de transmitâncias para as respectivas absorbâncias:
*(a) 22,7%
(b) 0,567
*(c) 31,5%
(d) 7,93%
*(e) 0,103
(f) 58,2%

24-16. Calcule a porcentagem de transmitância de soluções que apresentam duas vezes as absorbâncias listadas no Problema 24-14.

24-17. Calcular as absorbâncias de soluções com a metade das transmitâncias daquelas do Problema 24-15.

24-18. Avalie as quantidades que faltam na tabela a seguir. Quando necessário, use o valor 200 como massa molar do analito.

			ε	a	b	c	
	A	$\%T$	L mol^{-1} cm^{-1}	cm^{-1} ppm^{-1}	cm	M	ppm
*(a)	0,172		$4{,}23 \times 10^3$		1,00		
(b)		44,9		0,0258		$1{,}35 \times 10^{-4}$	
*(c)	0,520		$7{,}95 \times 10^3$		1,00		
(d)		39,6		0,0912			1,76
*(e)			$3{,}73 \times 10^3$		0,100	$1{,}71 \times 10^{-3}$	
(f)		83,6			1,00	$8{,}07 \times 10^{-6}$	
*(g)	0,798				1,50		33,6
(h)		11,1	$1{,}35 \times 10^4$			$7{,}07 \times 10^{-5}$	
*(i)		5,23	$9{,}78 \times 10^3$				5,24
(j)	0,179				1,00	$7{,}19 \times 10^{-5}$	

***24-19.** Uma solução contendo 8,75 ppm de $KMnO_4$ apresenta uma transmitância de 0,743 em uma célula de 1,00 cm a 520 nm. Calcular a absortividade molar do $KMnO_4$.

24-20. O berílio(II) forma um complexo com a acetilacetona (166,2 g mol^{-1}). Calcular a absortividade molar do complexo, dado que uma solução 1,34 ppm apresenta uma transmitância de 55,7% quando medida em uma célula de 1,00 cm a 295 nm, o comprimento de onda de máxima absorção.

***24-21.** A 580 nm, o comprimento de onda de seu máximo de absorção, o complexo $FeSCN^{2+}$ apresenta uma absortividade molar de $7{,}00 \times 10^3$ L cm^{-1} mol^{-1}. Calcule

(a) a absorbância de uma solução $3{,}75 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} do complexo a 580 nm em uma célula de 1,00 cm.

(b) a absorbância de uma solução na qual a concentração do complexo é duas vezes aquela do item (a).

(c) a transmitância das soluções descritas nos itens (a) e (b).

(d) a absorbância de uma solução que apresenta a metade da transmitância daquela descrita no item (a).

***24-22.** Uma alíquota de 5,00 mL de uma solução que contém 5,94 ppm de ferro(III) é tratada com um excesso apropriado de KSCN e diluída para 50,00 mL. Qual é a absorbância da solução resultante a 580 nm em uma célula de 2,50 cm? Ver o Problema 24-21 para os dados de absortividade.

24-23. Uma solução contendo o complexo formado entre Bi(III) e a tiouréia apresenta uma absortividade molar de $9{,}32 \times 10^3$ L cm^{-1} mol^{-1} a 470 nm.

(a) Qual é a absorbância de uma solução $6{,}24 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} do complexo a 470 nm em uma célula de 1,00 cm.

(b) Qual é a porcentagem de transmitância da solução descrita no item (a).

(c) Qual é a concentração molar do complexo em uma solução que apresenta a absorbância descrita no item (a) quando medida a 470 nm em uma célula de 5,00 cm.

***24-24.** O complexo formado entre Cu(I) e 1,10 fenantrolina apresenta uma absortividade molar de 7.000 L cm^{-1} mol^{-1} a 435 nm, o comprimento de onda de máxima absorção. Calcule

(a) a absorbância de uma solução $6{,}77 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} do complexo quando medida em uma célula de 1,00 cm a 435 nm.

(b) a porcentagem de transmitância da solução do item (a).

(c) a concentração da solução que em uma célula de 5,00 cm apresenta a mesma absorbância da solução em (a).

(d) o caminho óptico necessário para se obter um valor de absorbância que seja igual àquele da solução do item (a) para uma solução do complexo de concentração igual a $3{,}40 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

***24-25.** Uma solução cujo valor "verdadeiro" de absorbância [$A = -\log(P/P_0)$] é igual a 2,10 foi colocada em um espectrofotômetro com uma porcentagem de luz espúria (P_s/P_0) de 0,75. Qual é a absorbância A' que será medida? Qual é o erro relativo resultante?

24-26. Um composto X deve ser determinado por espectrofotometria UV/visível. Uma curva de calibração é construída a partir de soluções padrão de X com os seguintes resultados: 0,50 ppm, $A = 0{,}24$; 1,5 ppm, $A = 0{,}36$; 2,5 ppm, $A = 0{,}44$; 3,5 ppm, $A = 0{,}59$; 4,5 ppm, $A = 0{,}70$. Uma amostra de X forneceu uma absorbância igual a 0,50 nas mesmas condições de medida dos padrões. Encontre a inclinação e a interseção da curva de calibração, o erro padrão em y, a concentração da amostra de X de concentração desconhecida, o desvio padrão na concentração de X. Construa um gráfico da curva analítica e determine, manualmente, empregando o gráfico, a concentração da amostra.

***24-27.** Uma forma comum de determinar fósforo em urina consiste em tratar a amostra, com molibdênio(VI) após se remover as proteínas, e então reduzir o complexo 12-molibdofosfato com ácido ascórbico para

fornecer uma espécie de cor azul intensa. A absorbância do azul de molibdênio pode ser medida a 650 nm. Um paciente produziu 1.122 mL de urina em 24 horas. Uma alíquota de 1,00 mL da amostra foi tratada com Mo(VI) e ácido ascórbico e foi diluída para um volume de 50,00 mL. Uma curva analítica foi preparada tratando-se alíquotas de 1,00 mL de soluções padrão de fosfato da mesma forma que a amostra de urina. As absorbâncias dos padrões e da amostra de urina foram medidas a 650 nm, obtendo-se os seguintes resultados:

Solução	Absorbância a 650 nm
1,00 ppm P	0,230
2,00 ppm P	0,436
3,00 ppm P	0,638
4,00 ppm P	0,848
Amostra de urina	0,518

(a) Encontre a inclinação, o intercepto e o erro padrão em *y* da curva de calibração. Construa um gráfico da curva de calibração. Determine a concentração em ppm de P na amostra de urina e seu desvio padrão a partir da equação da reta obtida por mínimos quadrados. Compare a concentração desconhecida com aquela obtida manualmente por meio do gráfico da curva de calibração.
(b) Qual massa, em gramas, foi eliminada pelo paciente por dia?
(c) Qual é a concentração de fosfato na urina em mmol L^{-1}.

24-28. O nitrito é determinado comumente por meio de um procedimento colorimétrico empregando-se uma reação denominada reação de Griess. Nessa reação, a amostra contendo nitrito reage com a sulfanilamida e N-(1-Naftil) etilenodiamina para formar uma espécie colorida que absorve a 550 nm. Empregando-se um instrumento automático de análise, os seguintes resultados foram obtidos para soluções padrão de nitrito e para uma amostra contendo uma quantidade desconhecida dessa espécie:

Solução	Absorbância a 550 nm
2,00 μmol L^{-1}	0,065
6,00 μmol L^{-1}	0,205
10,00 μmol L^{-1}	0,338
14,00 μmol L^{-1}	0,474
18,00 μmol L^{-1}	0,598
Amostra	0,402

(a) Encontre a inclinação, o intercepto e o desvio padrão da curva de calibração.
(b) Construa um gráfico da curva de calibração.
(c) Determine a concentração de nitrito na amostra e o seu desvio padrão.

24-29. A constante de equilíbrio para a reação

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

é $4{,}2 \times 10^{14}$. As absortividades molares para as duas espécies principais na solução de $K_2Cr_2O_7$ são

λ, nm	$\varepsilon_1(CrO_4^{2-})$	$\varepsilon_2(Cr_2O_7^{2-})$
345	$1{,}84 \times 10^3$	$10{,}7 \times 10^2$
370	$4{,}81 \times 10^3$	$7{,}28 \times 10^2$
400	$1{,}88 \times 10^3$	$1{,}89 \times 10^2$

Quatro soluções foram preparadas dissolvendo-se $4{,}00 \times 10^{-4}$; $3{,}00 \times 10^{-4}$; $2{,}00 \times 10^{-4}$; e $1{,}00 \times 10^{-4}$ mols de $K_2Cr_2O_7$ em água e diluindo-se a 1,00 L com um tampão a pH 5,60. Calcular a absorbância teórica (em célula de 1,00 cm) para cada solução e plotar os dados para (a) 345 nm; (b) 370 nm; (c) 400 nm.

24-30. **Problema Desafiador**. O NIST mantém uma base de dados dos espectros dos elementos no endereço *http://physlab2.nist.gov/*. Os seguintes níveis de energia para a espécie neutra de lítio foram obtidos dessa base de dados:

Configuração Eletrônica	Nível, eV
$1s^2 2s^1$	0,00000
$1s^2 2p^1$	1,847819
	1,847861
$1s^2 3s^1$	3,373130
$1s^2 3p^1$	3,834260
	3,834260
$1s^2 3d^1$	3,878609
	3,878614
$1s^2 4s^1$	4,340944
$1s^2 4p^1$	4,521650
	4,521650
$1s^2 4d^1$	4,540722
	4,540725

(a) Construa um diagrama parcial de energia similar àquele da Figura 24-20. Identifique cada nível de energia com o seu orbital correspondente. Observe a energia da primeira ionização do lítio no *site* do NIST e indique-a com uma linha horizontal no seu diagrama.

(b) Navegue na página do NIST na Web e selecione o *link Physical Reference Data*. Localize e selecione o banco de dados atômicos espectrais (*Atomic Spectral Data*) e clique no ícone *Lines*. Utilize o formulário para obter as linhas espectrais para o Li (I) entre 300 nm e 700 nm, incluindo as informações de níveis de energia. Observe que a tabela obtida contém os comprimentos de onda, a intensidade relativa e as mudanças na configuração eletrônica para as transições que originam cada uma das linhas. Adicione linhas conectando os níveis de energia parcial do diagrama do item (a) para ilustrar as transições e identifique cada linha com o comprimento de onda de emissão. Quais das transições em seu diagrama se referem a *dubletos*.

(c) Empregue os dados de intensidade *versus* comprimento de onda que você obteve em (b) para esquematizar um espectro de emissão para o lítio. Colocando-se uma amostra de Li_2CO_3 em uma chama, qual seria a cor da chama?

(d) Descreva como o espectro da chama de um composto iônico de lítio, como o Li_2CO_3, produz o espectro de átomos neutros de lítio.

(e) Aparentemente não há linhas de emissão para o lítio entre 544 nm e 610 nm. Por quê?

(f) Descreva como a informação obtida nesse problema poderia ser empregada para se detectar a presença de lítio em urina. Como você determinaria a quantidade de lítio quantitativamente?

CAPÍTULO 25

Instrumentos para a Espectrometria Óptica

Em 23 de fevereiro de 1987 houve o aparecimento da Supernova 1987a, a primeira estrela visível a olho nu a surgir em mais de 400 anos. Coincidindo com a supernova ocorreu uma rajada de neutrinos não-usual, a qual foi observada pelo detector subterrâneo Irvine-Michigan-Brookhaven, recentemente reformado. Esse detector consiste em um volume de 6.800 metros cúbicos de água cercado por 2.048 tubos fotomultiplicadores de grande área e alta sensibilidade alocados em uma mina de sal sob o Lago Erie. Quando pelo menos 20 fotomultiplicadoras detectam um pulso de radiação Cherenkov azul gerado pelo impacto dos neutrinos com as moléculas de água dentro de um intervalo de tempo de 55 ns, atesta-se a ocorrência de um neutrino. Esse detector e outros como ele foram construídos com a finalidade de detectar o decaimento espontâneo de prótons nas moléculas de água. Esses experimentos são de longa duração e os dados do detector registrados continuamente. Em conseqüência, o detector estava preparado para monitorar a rajada de neutrinos da Supernova 1987a. O tubo fotomultiplicador é um dos tipos de detectores de radiação descritos neste capítulo.

Com freqüência, denominamos as regiões do UV/visível e IV do espectro de região óptica. Mesmo sabendo que o nervo óptico responde somente à radiação visível, as outras regiões são incluídas pelo fato de que as lentes, espelhos, prismas e redes empregados são semelhantes e operam de maneira comparável. Portanto, a espectroscopia nas regiões do UV/visível e IV é sempre chamada **espectroscopia óptica**.

Os componentes básicos dos instrumentos analíticos para a espectroscopia de absorção, bem como para espectroscopia de emissão e fluorescência, são notavelmente semelhantes em sua função e nos seus requisitos de desempenho, quer sejam desenhados para a radiação ultravioleta (UV), visível ou infravermelha (IV). Em razão dessas semelhanças, esses instrumentos são freqüentemente designados por **instrumentos ópticos**, mesmo sabendo-se que o olho humano é sensível somente à região do visível. Neste capítulo, examinaremos primeiro as características dos componentes comuns a todos os instrumentos ópticos. Então iremos considerar as características de instrumentos típicos projetados para a espectroscopia de absorção no UV, visível e IV.

25A COMPONENTES DOS INSTRUMENTOS

Muitos instrumentos espectroscópicos para uso nas regiões do UV/visível e IV apresentam cinco componentes: (1) uma fonte estável de energia radiante; (2) um seletor de comprimento de onda que isola uma região limitada do espectro para a medida; (3) um ou mais recipientes para a amostra; (4) um detector de radiação, o qual converte a energia radiante para um sinal elétrico mensurável; e (5) uma unidade

de processamento e de leitura do sinal, geralmente constituída por um circuito eletrônico e, nos instrumentos modernos, por um computador. A Figura 25-1 ilustra as três configurações resultantes do arranjo destes componentes, destinadas a efetuar as medidas espectroscópicas ópticas. Como pode ser visto na figura, os componentes (3), (4) e (5) apresentam configurações semelhantes independentemente do tipo de medida.

Os primeiros dois tipos de arranjo, para a espectroscopia de absorção e fluorescência, requerem uma fonte de radiação externa. Nas medições de absorção (ver Figura 25-1a), a atenuação da fonte de radiação a um comprimento de onda selecionado é medida. Nas medições da fluorescência (ver Figura 25-1b), a fonte excita o analito que produz a emissão de radiação característica, a qual é normalmente medida a um ângulo de 90° com respeito ao feixe incidente proveniente da fonte. Na espectroscopia de emissão (ver Figura 25-1c), a amostra é um emissor por si mesma e nenhuma fonte de radiação externa faz-se necessária. Em métodos de emissão, a amostra é em geral introduzida em um plasma ou uma chama que provê energia térmica suficiente para levar o analito a emitir uma radiação característica. Os métodos de fluorescência e emissão são descritos em mais detalhes nos Capítulos 27 e 28, respectivamente.

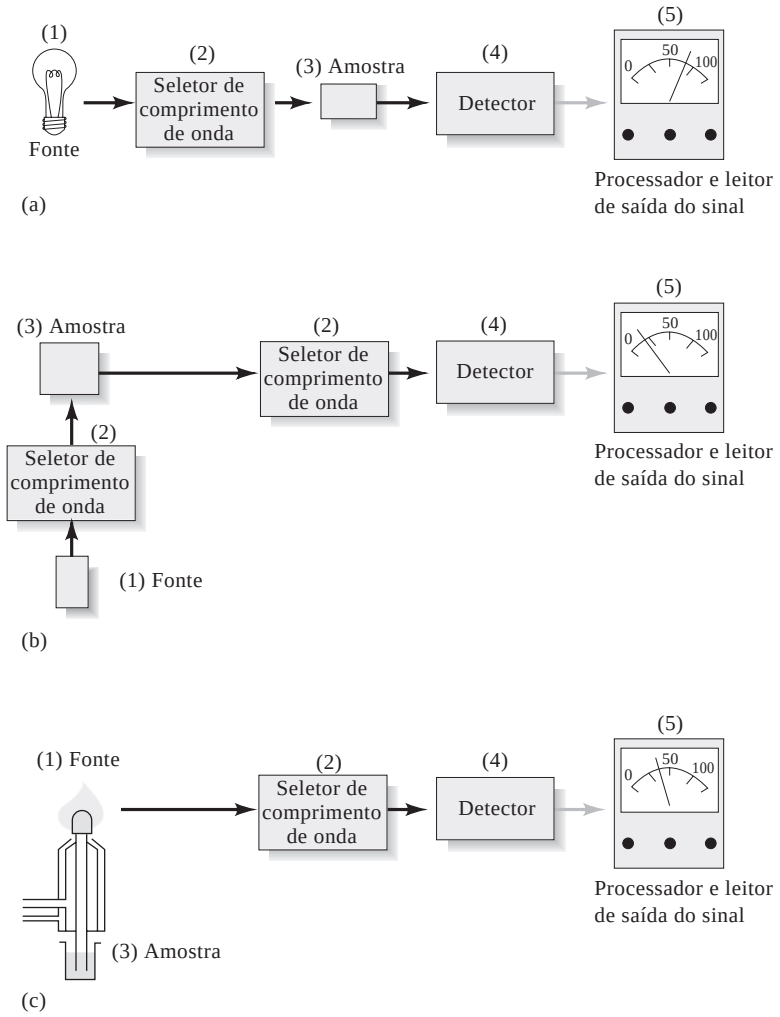


Figura 25-1 Componentes de vários tipos de instrumentos para a espectroscopia óptica. Em (a) é mostrado o arranjo para as medidas de absorbância. Observe que a radiação de comprimento de onda selecionado atravessa por meio da amostra e a radiação transmitida é medida na unidade de detecção/processamento de sinal/leitura. Em alguns instrumentos, as posições da amostra e do seletor de comprimento de onda são invertidas. Em (b), é indicada a configuração para as medidas de fluorescência. Aqui, dois seletores de comprimento de onda são necessários para selecionar os comprimentos de onda de excitação e da emissão. A radiação da fonte é selecionada e incidida na amostra e a radiação emitida é medida, geralmente em ângulo reto para evitar o espalhamento. Em (c), é indicada a configuração para a espectroscopia de emissão. Aqui, uma fonte de energia térmica, como uma chama ou plasma, produz um vapor do analito que emite uma radiação isolada pelo seletor de comprimento de onda e convertida a um sinal elétrico pelo detector.

25A-1 Materiais Ópticos

As células, janelas, lentes, espelhos e elementos de seleção de comprimento de onda devem, nos instrumentos de espectroscopia óptica, transmitir a radiação na região de comprimento de onda investigada. A Figura 25-2 mostra as faixas de comprimento de onda úteis para vários materiais ópticos que são empregados nas regiões do UV, visível e IV do espectro. O vidro silicato comum é completamente adequado para o uso na região do visível e apresenta a grande vantagem de ser de baixo custo. Na região do UV, em com-

primentos de onda mais curtos que 380 nm, o vidro começa a absorver e deve ser substituído por quartzo ou sílica fundida. Também, na região do IV, tanto o vidro, o quartzo e a sílica fundida absorvem comprimentos de onda mais longos que aproximadamente 2,5 μm. Portanto, os elementos ópticos para a espectrometria no IV são feitos tipicamente de sais haletos ou, em alguns casos, de materiais poliméricos.

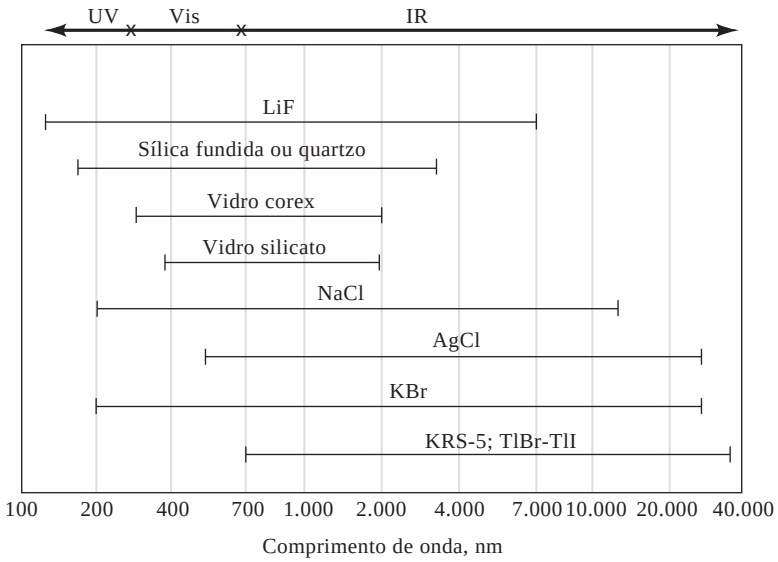


Figura 25-2 Faixas de transmitância para vários materiais ópticos. Os vidros comuns são bons para a região do visível, enquanto sílica fundida ou quartzo são necessários para a região do UV (< 380 nm). Os sais haletos (KBr, NaCl, AgCl) são freqüentemente empregados na região do IV, mas têm as desvantagens de ser de custo alto e algo solúvel em água.

25A-2 Fontes Espectroscópicas

Para ser adequada aos estudos espectroscópicos, uma fonte deve gerar um feixe de radiação que seja suficientemente potente para permitir fácil detecção e medida. Além disso, sua potência de saída deve ser estável por períodos razoáveis de tempo. Tipicamente, para uma boa estabilidade, uma fonte elétrica de alimentação bem regulada deve prover a potência para a fonte. As fontes espectroscópicas são de dois tipos: **fontes contínuas**, as quais emitem radiação cuja intensidade se altera lentamente em função do comprimento de onda e **fontes de linhas**, as quais emitem um número limitado de linhas espectrais, cada uma delas abrangendo uma região muito limitada de comprimento de onda. A distinção entre essas fontes é ilustrada na Figura 25-3. As fontes podem ser classificadas também como **ininterruptas** (contínuas, no sentido de que sua emissão não é interrompida com o tempo) e **pulsadas**, que emitem radiação periodicamente interrompida.

> Uma fonte contínua fornece uma distribuição de comprimentos de onda ampla dentro de uma faixa espectral em particular. Essa distribuição é conhecida como **contínuo espectral**.

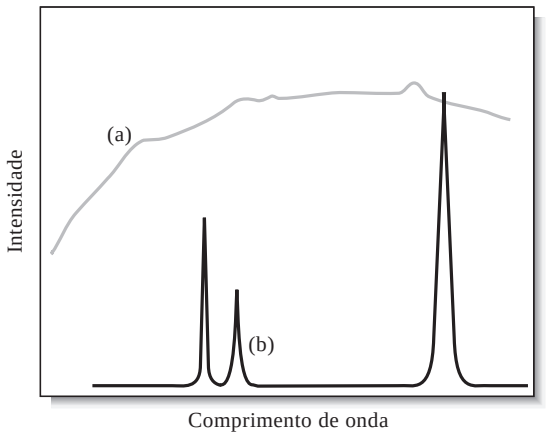


Figura 25-3 Tipos de fontes espectrais. O espectro de uma fonte contínua (a) é muito mais largo que aquele de uma fonte de linhas (b).

TABELA 25-1

Fontes Contínuas para a Espectroscopia Óptica

Fonte	Região de Comprimento de Onda, nm	Tipo de Espectroscopia
Lâmpada de xenônio	250–600	Fluorescência molecular
Lâmpadas de H_2 e D_2	160–380	Absorção molecular no UV
Lâmpada de tungstênio/halogênio	240–2.500	Absorção molecular no UB/visível/IV-próximo
Lâmpada de tungstênio	350–2.200	Absorção molecular no Visível/IV-próximo
Fonte de Nernst	400–20.000	Absorção molecular no IV
Fio de níquel-crômio	750–20.000	Absorção molecular no IV
Globar	1.200–40.000	Absorção molecular no IV

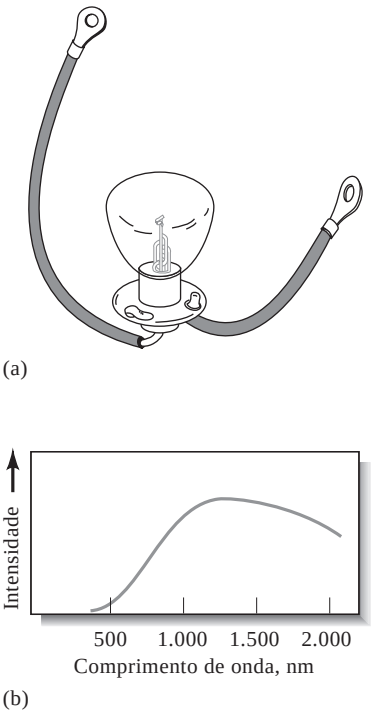


Figura 25-4 (a) Lâmpada de tungstênio do tipo empregado em espectroscopia e seu espectro (b). A intensidade de uma fonte de tungstênio é geralmente muito baixa para os comprimentos de onda menores que 350 nm. Observe que a intensidade atinge um máximo na região do infravermelho próximo do espectro (~1.200 nm, nesse caso).

Fontes Contínuas para a Região do Ultravioleta/Visível

As fontes contínuas mais largamente empregadas na faixa do UV/visível estão listadas na Tabela 25-1. Uma lâmpada comum de filamento de tungstênio fornece uma distribuição de comprimentos de onda de 320 a 2.500 nm (Figura 25-4). Geralmente, essas lâmpadas operam a uma temperatura de cerca de 2.900 K, a qual produz radiação útil a partir de cerca de 350 até 2.200 nm.

As lâmpadas de tungstênio/halogênio, também chamadas lâmpadas de quartzo halógenas, contêm uma pequena quantidade de iodo dentro do bulbo de quartzo que aloja o filamento. O quartzo permite que o filamento seja operado a temperaturas de cerca de 3.500 K, o que leva à alta intensidade e estende a faixa da lâmpada até a região do UV. O tempo de vida de uma lâmpada de tungstênio/halogênio é mais que o dobro daquele de uma lâmpada comum de tungstênio porque a vida dessa última é limitada pela sublimação do tungstênio do filamento. Na presença de iodo, o tungstênio sublimado reage para formar as moléculas de WI_2, as quais se difundem de volta ao filamento aquecido no qual se decompõem e redepositam como átomos de W. Essas lâmpadas têm encontrado um uso ainda crescente em instrumentos espectroscópicos modernos por causa de sua faixa de comprimento de onda extensa, alta intensidade e longa duração.

As lâmpadas de deutério (e também de hidrogênio) são freqüentemente empregadas para fornecer radiação contínua na região do UV. Uma lâmpada de deutério consiste em um tubo cilíndrico que contém deutério a baixa pressão, com uma janela de quartzo para a saída de radiação (Figura 25-5). O mecanismo pelo qual essa fonte produz uma radiação contínua envolve a formação de moléculas excitadas D_2^* (ou H_2^*) pela absorção de energia elétrica. Essas espécies se dissociam para fornecer dois átomos de hidrogênio ou deutério mais um fóton ultravioleta. As reações para o hidrogênio são

$$H_2 + E_e \rightarrow H_2^* \rightarrow H' + H'' + h\nu$$

em que E_e é a energia elétrica absorvida pela molécula. A energia para o processo global é

$$E_e = E_{H_2^*} = E_{H'} + E_{H''} + h\nu$$

na qual $E_{H_2^*}$ é a energia fixa quantizada do H_2^* e $E_{H'}$ e $E_{H''}$ são as energias cinéticas dos dois átomos de hidrogênio. A soma das duas últimas energias pode variar de zero a $E_{H_2^*}$. Assim, a energia e a freqüência do fóton pode também variar dentro dessa faixa de energias. Isto é, quando as duas energias cinéticas por acaso são pequenas, $h\nu$ é grande e quando as duas energias são grandes, $h\nu$ é pequeno. Como resultado, as

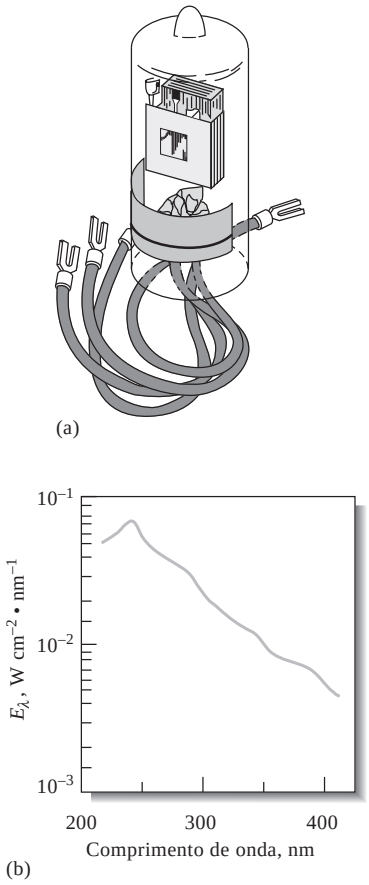


Figura 25-5 (a) Lâmpada de deutério do tipo empregado nos espectrofotômetros e (b) seu espectro. Observe que o máximo de intensidade ocorre a ~225 nm. Tipicamente, os instrumentos trocam de fonte de deutério para tungstênio a ~350 nm.

lâmpadas de hidrogênio produzem um espectro que é verdadeiramente contínuo desde 160 nm até o início da região do visível. Muitas lâmpadas modernas empregadas para gerar radiação ultravioleta contêm deutério e são de baixa voltagem; nelas, um arco elétrico é formado entre o filamento aquecido recoberto com óxido e um eletrodo metálico (ver Figura 25-5a). O filamento aquecido fornece elétrons para manter a corrente direta a um potencial de cerca de 40 V; uma fonte de alimentação regulada é necessária para se obter intensidades constantes. Ambas as lâmpadas de deutério e hidrogênio fornecem um espectro contínuo útil na região de 160 a 375 nm, como mostrado na Figura 25-5b. No entanto, a lâmpada de deutério é mais largamente utilizada que a lâmpada de hidrogênio em razão de sua maior intensidade. A comprimentos de onda longos ($>$ 360 nm), as lâmpadas geram linhas de emissão, as quais estão superpostas a um contínuo. Para muitas aplicações, essas linhas constituem um problema, porém são úteis para a calibração de instrumentos de absorção.

Outras Fontes de Ultravioleta/Visível

Além das fontes contínuas já discutidas, as fontes de linhas são também importantes para a região do UV/visível. As lâmpadas de arco de mercúrio a baixa pressão são fontes comuns empregadas em detectores em cromatografia líquida. A linha dominante emitida por essas fontes é a linha a 253,7 nm do Hg. Lâmpadas de cátodo oco são também fontes de linhas comuns especificamente utilizadas pela espectroscopia de absorção atômica, como discutido no Capítulo 28. *Lasers* (ver Figura 25-1) têm sido também usados em espectroscopia atômica e molecular, em aplicações com um único comprimento de onda ou de varredura. Os lasers sintonizáveis de corante podem varrer faixas de comprimento de onda de várias centenas de nanômetros, quando mais de um corante for empregado.

DESTAQUE 25-1

Fontes de Laser: Uma Luz Fantástica

Os lasers têm-se tornado fontes úteis em certos tipos de espectroscopias analíticas. Para entender como um laser opera, considere um conjunto de átomos ou moléculas interagindo com uma onda eletromagnética. Para simplificar, consideraremos que os átomos ou moléculas apresentam dois níveis de energia: um nível superior 2 com energia E_2 e um nível baixo 1 com energia E_1. Se a onda eletromagnética for de freqüência correspondente à diferença de energia entre os dois níveis, as espécies excitadas no nível 2 podem ser estimuladas a emitir radiação da mesma freqüência e fase que a onda eletromagnética original. Cada **emissão estimulada** gera um fóton, enquanto cada absorção remove um fóton. O número de fótons por segundo, denominado **fluxo radiante Φ**, altera-se com a distância com a qual a radiação interage com o conjunto de átomos ou moléculas. A alteração no fluxo, $d\Phi$, é proporcional ao próprio fluxo, à diferença de populações nos níveis, $n_2 - n_1$, e ao caminho óptico de interação, dz, de acordo com

$$d\Phi = k\Phi(n_2 - n_1)\, dz$$

em que k é uma constante de proporcionalidade relacionada à absortividade das espécies absorventes.

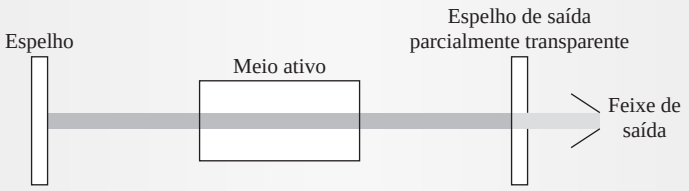


Figura 25D-1 Cavidade de um laser. A onda eletromagnética se move para trás e para a frente entre os espelhos e a onda é amplificada a cada passagem. O espelho de saída é parcialmente transparente para permitir que somente uma fração do feixe passe para fora da cavidade.

Se a população do nível superior pode ser levada a exceder aquela do nível mais baixo, haverá um ganho líquido no fluxo e o sistema vai se comportar como um amplificador. Se $n_2 > n_1$, o sistema atômico ou molecular é dito ser um **meio ativo** e que sofreu uma **inversão de população**. O amplificador resultante é denominado **laser**, termo que se origina das iniciais em inglês de "***l**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation*" (amplificação de luz por emissão estimulada de radiação).

O amplificador óptico pode ser convertido em um oscilador colocando-se um meio ativo dentro de uma cavidade ressonante feita com dois espelhos, como mostrado na Figura 25D-1. Quando o ganho do meio ativo iguala-se às perdas no sistema, a oscilação do laser tem início.

A inversão de população é freqüentemente encontrada em sistemas atômicos ou moleculares mutiníveis nos quais o processo de excitação, chamado **bombeamento**, é obtido de forma elétrica, por meios ópticos ou por reações químicas. Em alguns casos, a inversão de população pode ser sustentada de forma a produzir uma **onda contínua** (OC) como feixe de saída, o qual é constante com respeito ao tempo. Em outros casos, a ação de gerar o laser é autoterminal, de forma que o laser é operado no modo pulsado para produzir um trem de pulsos ou mesmo um único pulso.[1]

Há diversos tipos de lasers. Os primeiros lasers operacionais eram **lasers de estado sólido**, no qual o meio ativo era um cristal de rubi. Além do laser de rubi, há muitas outras variedades de estado sólido. Um material muito utilizado contém uma pequena concentração de Nd^{3+} incorporada em um hospedeiro constituído por um cristal (*garnet*) de ítrio-alumínio (YAG, do inglês: ***y**ttrium-**a**luminium-**g**arnet*). O material ativo é moldado na forma de um bastão e bombeado opticamente por uma lâmpada *flash*, como ilustrado na Figura 25D-2a. As transições envolvidas são mostradas na Figura 25D-2b. O laser de Nd:YAG gera pulsos de nanossegundos com uma saída de alta potência no comprimento de onda de 1,06 μm. O laser de Nd:YAG é muito popular como fonte de bombeamento para lasers de corante sintonizáveis.

O laser muito comum de hélio-neônio (He-Ne) é um **laser de gás** que opera no modo OC. É amplamente empregado como auxiliar em alinhamentos ópticos e como fonte para alguns tipos de espectroscopia. Os lasers de nitrogênio operam na transição da molécula de nitrogênio a 337,1 nm. Trata-se de um laser autoterminal pulsado que requer um pulso elétrico muito curto para bombear as transições apropriadas. O laser de N_2 é também bastante popular para bombear lasers de corante sintonizáveis, como será discutido mais tarde. Os lasers de **excímero** (dímeros ou trímeros excitados) situam-se entre os lasers de gás mais modernos. Os lasers de excímeros de haletos de gases raros foram primeiramente demonstrados em 1975. Em um tipo popular, uma mistura de gases contendo Ar, F_2 e He produz excímeros de ArF quando sujeita a uma descarga elétrica. O laser de excímero é uma fonte importante de UV para os estudos fotoquímicos, para as aplicações em fluorescência e para bombear lasers de corante sintonizáveis.

(continua)

[1]Para informação adicional, ver J. D. Ingle, Jr, e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

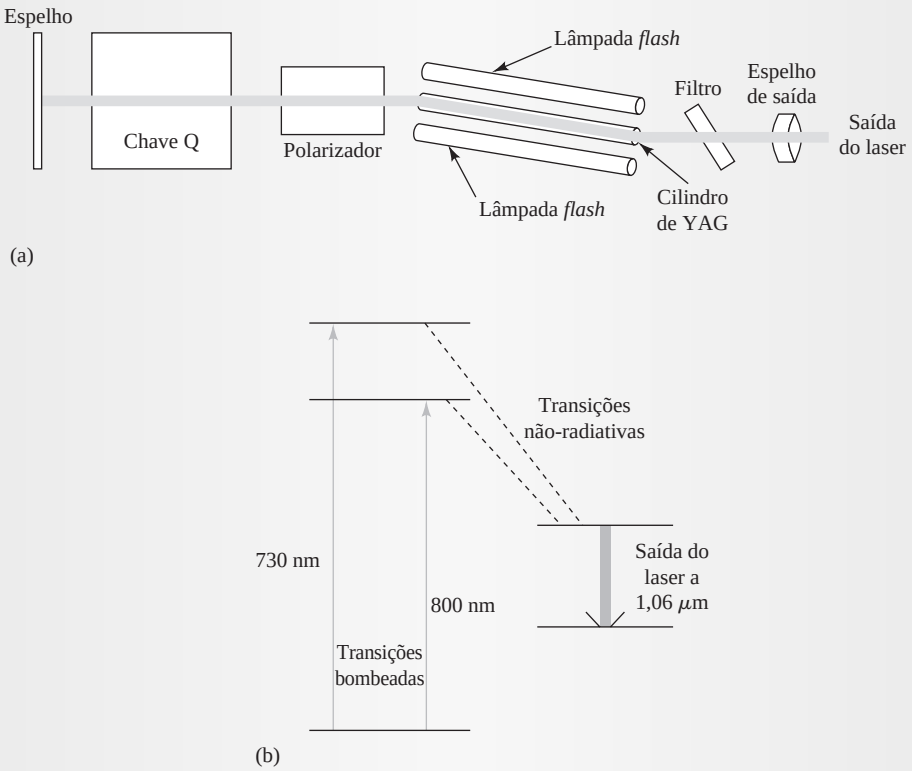


Figura 25D-2 Esquema de um laser de Nd:YAG (a) e níveis de energia (b). As transições bombeadas se situam na região do vermelho do espectro e a saída do laser se situa no infravermelho próximo. O laser é bombeado por uma lâmpada *flash*. A região entre os dois espelhos constitui a cavidade do laser.

Os **lasers de corante** são líquidos e contêm um corante fluorescente como as rodaminas, cumarina ou fluorisceína. Esses lasers têm sido construídos para operar em comprimentos de onda desde a região do IV até a região do UV. O efeito-laser ocorre geralmente entre o primeiro estado *singleto* e o estado fundamental. Os lasers podem ser bombeados por lâmpadas *flash* ou por outro laser, como aqueles previamente discutidos. O efeito-laser pode ser sustentado sobre uma faixa contínua de comprimentos de onda da ordem de 40 a 50 nm. A faixa larga sobre a qual o efeito-laser ocorre torna o laser de corante adequado para ser sintonizado por meio da inserção de uma rede, um filtro, um prisma ou de um elemento interferométrico dentro da cavidade do laser. Os lasers de corante são muito úteis na espectroscopia de fluorescência molecular e para muitas outras aplicações.

Os **lasers de semicondutores**, também denominados **lasers de diodo**, obtêm a inversão de população entre uma banda de condução e a banda de valência de uma junção *pn* de um diodo. Várias composições do material semicondutor podem ser empregadas para fornecer comprimentos de onda de saída diferentes. Os lasers de diodo podem ser sintonizados sobre um pequeno intervalo de comprimento de onda. Esses lasers produzem saídas na região do IV do espectro. Têm-se tornado extremamente úteis em aparelhos de CD, *drivers* de CD-ROM, impressoras a laser e em aplicações espectroscópicas, como em espectroscopia Raman.

A radiação laser é altamente direcional, espectralmente pura, coerente e de alta intensidade. Essas propriedades têm tornado possível aplicações em pesquisa que são únicas e que não poderiam ser facilmente realizadas com o uso de fontes convencionais. Apesar dos muitos avanços na tecnologia e ciência dos lasers, apenas recentemente esses se tornaram rotineiramente úteis para os instrumentos analíticos. Mesmo atualmente, os lasers de alta potência de Nd:YAG e de exímeros são difíceis de ser alinhados e de se usar. Deveremos observar muitos desenvolvimentos inovadores na tecnologia dos lasers no futuro próximo.

Fontes Contínuas na Região do Infravermelho

As fontes contínuas de radiação IV são normalmente constituídas por sólidos inertes aquecidos. Uma fonte tipo **Globar** é constituída por um cilindro de carbeto de silício; a radiação infravermelha é emitida quando o Globar é aquecido a cerca de 1.500 °C pela passagem de eletricidade. A Tabela 25-1 fornece as faixas de comprimento de onda dessas fontes.

A fonte de Nernst é constituída por um cilindro de óxidos de zircônio e ítrio que emite radiação IV quando aquecido a alta temperatura por uma corrente elétrica. Os espirais de fio de níquel-crômio aquecidos também servem de fontes de IV de baixo custo.

25A-3 Seletores de Comprimentos de Onda

Os instrumentos espectroscópicos para as regiões do UV e visível são geralmente equipados com um ou mais dispositivos para restringir a radiação que está sendo medida dentro de uma banda estreita que é absorvida ou emitida pelo analito. Esses dispositivos melhoram muito a seletividade e sensibilidade de um instrumento. Além disso, para as medidas de absorbância – como vimos na Seção 24C-2 – as bandas estreitas de radiação reduzem bastante a chance de desvios na lei de Beer oriundos do uso de radiação policromática. Muitos instrumentos empregam um **monocromador** ou um **filtro** para isolar a banda de comprimento de onda desejada de forma que somente essa banda de interesse é detectada e medida. Outros utilizam **espectrógrafos** para desmembrar, ou dispersar, os comprimentos de onda de forma que possam ser detectados pelo uso de detectores multicanais.

Monocromadores e Policromadores

Os monocromadores geralmente possuem uma rede de difração (ver Figura 25-3) para dispersar a radiação sem seus comprimentos de onda constituintes, como mostrado na Figura 25-6a. Girando-se a rede, os comprimentos de onda diferentes podem ser dirigidos para uma fenda de saída. Os instrumentos antigos empregavam prismas para esse propósito (ver Figura 25-6b). O comprimento de onda de saída de um monocromador pode ser variado continuamente sobre uma faixa espectral considerável. A faixa de com-

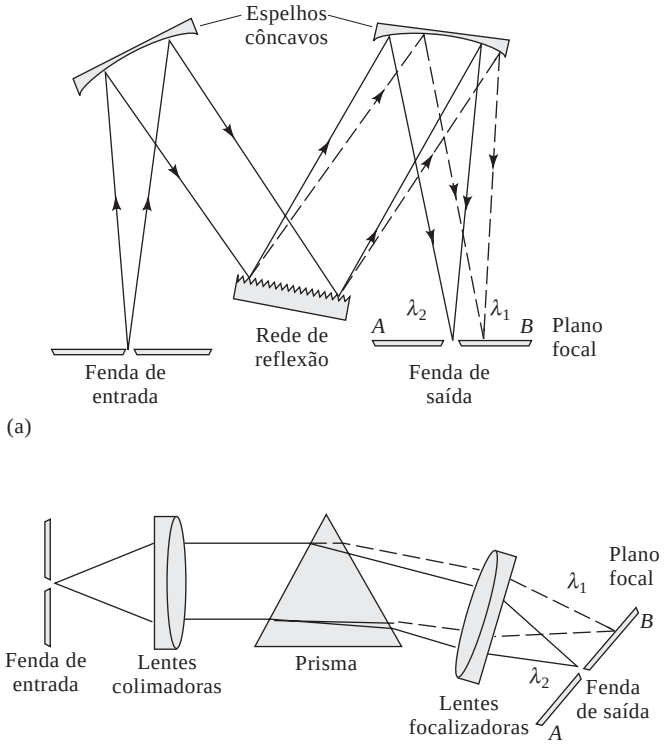


Figura 25-6 Tipos de monocromadores: (a) monocromador de rede; (b) monocromador de prisma. O monocromador esquematizado em (a) segue o desenho de Czerny-Turner, enquanto o monocromador de prisma em (b) segue o desenho de Bunsen. Em ambos os casos, $\lambda_1 > \lambda_2$.

Um **espectrógrafo** é um dispositivo que emprega uma rede para dispersar o espectro. Esse dispositivo inclui uma fenda de entrada para definir a área da fonte a ser amostrada. Uma abertura grande na sua saída permite que uma faixa larga de comprimentos de onda atinja um detector de múltiplos comprimentos de onda. Um **monocromador** é um dispositivo que possui uma fenda de entrada e uma fenda de saída. Essa última é usada para isolar uma banda estreita de comprimentos de onda. Uma banda é isolada a cada vez e diversas bandas podem ser transmitidas seqüencialmente girando-se a rede. Um **policromador** contém múltiplas fendas de saída de forma que várias bandas de comprimento de onda podem ser isoladas simultaneamente.

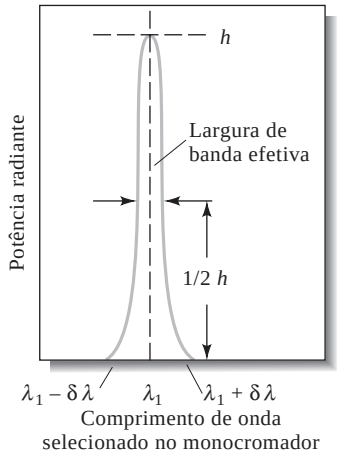


Figura 25-7 Sinal em uma fenda de saída obtido à medida que o monocromador varre de $\lambda_1 - \delta\lambda$ a $\lambda_1 + \delta\lambda$.

A **largura de banda efetiva** para um seletor de comprimento de onda é a largura da banda de radiação em unidades de comprimento de onda tomada à meia altura do pico.

primento de onda selecionada por um monocromador é denominada **banda de passagem espectral** ou **largura de banda efetiva** e pode ser menor que 1 nm para os instrumentos de custo moderadamente alto ou maior que 20 nm para os instrumentos de baixo custo. Em virtude da facilidade com a qual o comprimento de onda pode ser alterado em um instrumento baseado no uso de um monocromador, esses sistemas são largamente empregados em aplicações que requerem varredura espectral, bem como em aplicações que requerem um comprimento de onda fixo. Em instrumentos que contêm um espectrógrafo, a amostra e o seletor de comprimento de onda são invertidos em relação à configuração mostrada na Figura 25-1. Como em um monocromador, o espectrógrafo contém uma rede de difração para dispersar o espectro. Contudo, o espectrógrafo não possui fenda de saída, o que permite que o espectro dispersado atinja um detector de múltiplos comprimentos de onda. Outros instrumentos empregados em espectroscopia de emissão contêm, ainda, um dispositivo chamado **policromador**, o qual contém múltiplas fendas de saída e múltiplos detectores. Isso permite que muitos comprimentos de onda sejam medidos simultaneamente.

A Figura 25-6a exibe um desenho de um monocromador de rede típico. A radiação de uma fonte entra no monocromador por uma abertura retangular estreita, ou fenda. A radiação é então colimada por um espelho côncavo, o qual produz um feixe paralelo que atinge a superfície de uma rede refletora. A dispersão angular ocorre por difração, a qual, por sua vez, ocorre na superfície refletora. Para finalidade ilustrativa, a radiação que entra no monocromador é apresentada como constituída por apenas dois comprimentos de onda λ_1 e λ_2, sendo λ_1 maior que λ_2. O caminho percorrido pela radiação de maior comprimento de onda depois que foi refletida na rede é mostrado por meio de linhas interrompidas; as linhas contínuas apontam o caminho percorrido pela radiação de menor comprimento de onda. Observe que a radiação de menor comprimento de onda λ_2 é refletida pela rede em um ângulo mais agudo que λ_1. Isto é, a **dispersão angular** da radiação ocorre na superfície da rede. Os dois comprimentos de onda são focados por outro espelho côncavo sobre o **plano focal** do monocromador, no qual aparecem como duas imagens da fenda de entrada, uma para λ_1 e outra para λ_2. Girando-se a rede, qualquer uma dessas imagens pode ser focada na fenda de saída. Se um detector for colocado na fenda de saída do monocromador exposto na Figura 25-6a, e a rede for girada de forma que uma das linhas mostradas (digamos λ_1) for varrida pela fenda de $\lambda_1 - \delta\lambda$ a $\lambda_1 + \delta\lambda$ (em que $\delta\lambda$ é uma pequena diferença de comprimento de onda), a saída do detector toma a forma mostrada na Figura 25-7.[2] A largura de banda efetiva do monocromador, a qual é definida na figura, depende do tamanho e qualidade do elemento de dispersão, das larguras das fendas e da sua distância focal. Um monocromador de alta qualidade vai exibir uma largura de banda efetiva de poucos décimos de nanômetros ou menor na região do ultravioleta e visível. A largura efetiva de banda de um monocromador que é satisfatória para a maior parte das aplicações quantitativas se situa em torno de 1 a 20 nm.

[2]A função de saída da fenda é aproximadamente triangular. Vários fatores instrumentais combinam-se para produzir o formato mostrado na Figura 25-7.

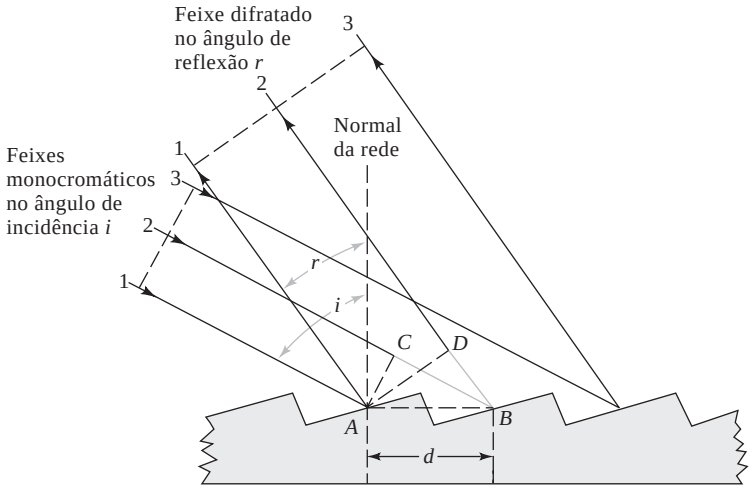


Figura 25-8 Mecanismo de difração de uma rede tipo *ecchelette*. O ângulo *i* a partir da normal à rede é aquele do feixe incidente; o ângulo *r* é o do feixe refletido. A distância entre as ranhuras sucessivas é indicada pela letra *d*.

Muitos monocromadores são equipados com fendas ajustáveis para permitir algum grau de controle da largura de banda. Uma fenda estreita diminui a largura de banda efetiva, como também reduz a potência do feixe emergente. Assim, a largura de banda mínima pode vir a ser limitada pela sensibilidade do detector. Para as análises qualitativas, as fendas estreitas e bandas efetivas mínimas são necessárias se o espectro for constituído por picos estreitos. Para o trabalho quantitativo, contudo, as fendas mais largas permitem a operação do sistema de detecção com baixa amplificação, o que, por sua vez, leva a uma maior reprodutibilidade de resposta.

Redes

A maior parte das redes dos monocromadores modernos é composta por réplicas, as quais são geralmente feitas por moldagem a partir de uma rede mestra. Essa última consiste em uma superfície dura, opticamente plana e polida sobre a qual uma ferramenta de diamante de formato adequado criou um grande número de ranhuras próximas e paralelas. Uma visão ampliada de uma secção transversal de algumas ranhuras típicas encontra-se na Figura 25-8. Uma rede para as regiões do ultravioleta e visível terá, tipicamente, 300 a 2.000 ranhuras/mm, com 1.200 a 1.400 sendo os números mais comuns. A construção de uma rede mestra de boa qualidade é tediosa, demorada e apresenta um alto custo porque as ranhuras devem apresentar tamanhos idênticos, devem ser exatamente paralelas e igualmente espaçadas ao longo de toda a rede (3 a 10 cm). As réplicas são formadas a partir da rede mestra por um processo de moldagem empregando-se uma resina líquida, a qual preserva perfeitamente a exatidão óptica da rede mestra sobre a superfície transparente da resina. Essa superfície se torna refletora pelo recobrimento com alumínio ou, algumas vezes, com ouro ou platina.

A Rede Tipo *Echellette* Um dos tipos mais comuns de rede refletora é a do tipo *echellette*. A Figura 25-8 é uma representação esquemática desse tipo de rede, que é construída de forma que as ranhuras apresentem faces relativamente largas a partir das quais a reflexão ocorre, bem como faces estreitas que não são utilizadas.[3] Essa geometria fornece uma difração muito eficiente da radiação. Na figura, um feixe paralelo de radiação monocromática incide sobre a superfície com um ângulo *i* em relação à normal da rede. O feixe incidente é constituído por três feixes paralelos que criam uma frente de onda denominados 1, 2 e 3. O feixe difratado é refletido com um ângulo *r*, o qual depende do comprimento de onda da radiação. No

[3]Uma rede *echellette* é construída para ser utilizada com maior luminosidade (*blazed*)* em ordens baixas, mas as redes *echelle* são empregadas em altas ordens (> 10). A rede *echelle* é usada geralmente em conjunto com um segundo elemento dispersivo como um prisma para separar as ordens sobrepostas e fornecer uma dispersão transversal. Para mais informações sobre a rede *echelle* e como são empregadas, ver D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., Seção 10A-3. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998; e J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Seção 3-5. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

*NRT: Na linguagem técnica inglesa, o termo *blazed* é empregado para se referir à rede e mesmo ao ângulo (*blaze angle*) em que a maior luminosidade e, portanto, a maior eficiência são obtidas com seu uso.

Destaque 25-2, demonstramos que o ângulo de reflexão r está relacionado ao comprimento de onda da radiação incidente pela equação

$$\mathbf{n}\lambda = d(\text{sen } i + \text{sen } r) \tag{25-1}$$

A Equação 25-1 sugere que existem diversos valores de λ para um dado ângulo r. Assim, se a linha de primeira ordem ($\mathbf{n} = 1$) de 900 nm for encontrada no ângulo r, as linhas de segunda ordem (450 nm) e de terceira ordem (300 nm) também vão aparecer nesse ângulo. Ordinariamente, a linha de primeira ordem é a mais intensa, sendo possível construir-se redes que concentrem cerca de 90% da intensidade incidente nessa ordem. As linhas de ordens superiores podem ser removidas normalmente pelo uso de filtros. Por exemplo, o vidro, que absorve a radiação abaixo de 350 nm, elimina o espectro de ordem superior associado com a radiação de primeira ordem na maior parte da região do visível.

DESTAQUE 25-2

Derivação da Equação 25-1

Na Figura 25-8, os feixes paralelos de radiação monocromática indicados pelos números 1 e 2 são mostrados incidindo sobre duas faces largas em um ângulo de incidência i em relação à normal da rede. A interferência construtiva máxima ocorre no ângulo refletido r. O feixe 2 percorre uma distância maior que o feixe 1; essa diferença é igual a $\overline{CB} + \overline{BD}$. Para que uma interferência construtiva ocorra, a diferença deve ser igual a $\mathbf{n}\lambda$:

$$\mathbf{n}\lambda = \overline{CB} + \overline{BD}$$

em que **n**, um número inteiro pequeno, é denominado **ordem de difração**. Observe, contudo, que o ângulo CAB é igual ao ângulo i e que o ângulo DAB é idêntico ao ângulo r. Portanto, da trigonometria,

$$\overline{CB} = d \text{ sen } i$$

na qual d é o espaçamento entre as superfícies refletoras. Podemos ver também que

$$\overline{BD} = d \text{ sen } r$$

Substituindo as duas últimas expressões na primeira, obtém-se a Equação 25-1. Isto é,

$$\mathbf{n}\lambda = d(\text{sen } i + \text{sen } r)$$

Note que quando a difração ocorre para a esquerda em relação à normal da rede, os valores de **n** são positivos e quando a difração ocorre à direita da normal, **n** é negativo. Assim, $\mathbf{n} = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ e assim por diante.

Uma das vantagens de um monocromador que emprega uma rede *echellette* é que, em contraste com um monocromador de prisma, a dispersão da radiação ao longo do plano focal é linear, para todas as finalidades práticas. A Figura 25-9 demonstra essa propriedade. A dispersão linear produzida por uma rede simplifica muito o desenho dos monocromadores.

Redes Côncavas As redes podem ser construídas sobre uma superfície côncava quase da mesma forma que sobre uma superfície plana. Uma rede côncava permite o desenho de um monocromador sem o uso de lentes ou espelhos auxiliares focalizadores porque a superfície côncava dispersa a radiação focando-a na fenda de saída. Esse arranjo é vantajoso em relação ao custo; além disso, a redução do número de superfícies ópticas aumenta a energia transferida em um monocromador contendo uma rede côncava.

EXEMPLO 25-1

Uma rede *echellette* contendo 1.450 ranhuras por milímetro foi irradiada com um feixe policromático a um ângulo de incidência de 48° em relação à normal da rede. Calcule o comprimento de onda da radiação que apareceria a um ângulo de reflexão de +20, +10 e 0 graus (o ângulo *r* na Figura 25-8). Para obter o valor de *d* na Equação 25-1, escrevemos

$$d = \frac{1 \text{ mm}}{1.450 \text{ ranhuras}} \times 10^6 \frac{\text{nm}}{\text{mm}} = 689{,}7 \frac{\text{nm}}{\text{ranhura}}$$

Quando *r* na Figura 25-8 se iguala a +20°, λ pode ser obtido por substituição na Equação 25-1. Assim,

$$\lambda = \frac{689{,}7}{\mathbf{n}} \text{ nm (sen 48 + sen 20)} = \frac{748{,}4}{\mathbf{n}} \text{ nm}$$

e os comprimentos de onda para a primeira, segunda e terceira ordens de reflexão são 748, 374 e 249 nm, respectivamente. Cálculos adicionais similares fornecem os seguintes dados:

	Comprimento de onda (nm) para		
***r*, graus**	**n** = 1	**n** = 2	**n** = 3
20	748	374	249
10	632	316	211
0	513	256	171

Redes Holográficas[4] Um dos produtos que emergiram da tecnologia dos lasers foi a técnica óptica (em vez da mecânica) de construção de redes sobre as superfícies de vidro planas ou côncavas. As redes holográficas produzidas dessa forma estão surgindo em número surpreendentemente crescente em instrumentos ópticos modernos, mesmo naqueles de baixo custo. A redes holográficas em virtude da grande perfeição que apresentam com respeito ao formato das ranhuras e suas dimensões, fornecem espectros livres de radiação espúria e fantasmas (imagens duplas).[5] Ver o Destaque 25-3 para uma descrição dos processos de produção mecânica e holográfico de redes de difração.

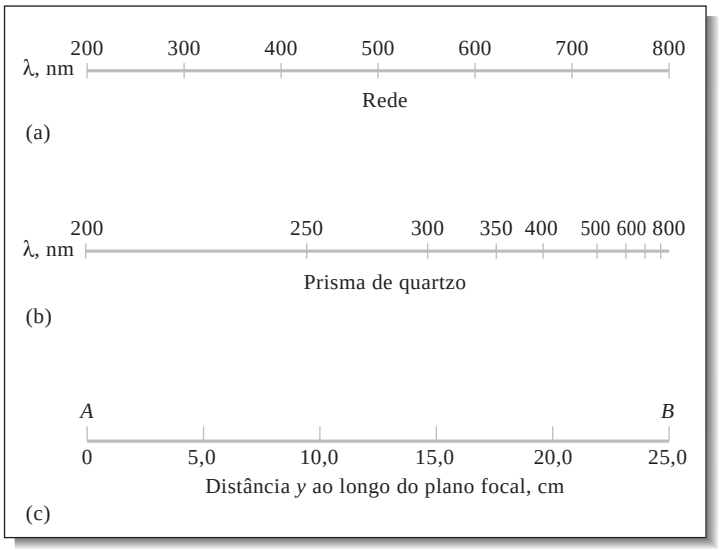


Figura 25-9 Dispersão da radiação ao longo do plano focal *AB* de um prisma (a) e de uma rede *echellette* (b) típicos. As posições de *A* e *B* na escala em (c) são mostradas na Figura 25-6.

[4]Ver J. Flamand, A. Grillo e G. Hayat, *Amer. Lab.*, 1975, v. 7, n. 5, p. 47; J. M. Lerner et al., *Proc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, 1980, v. 240, n. 72, p. 82.
[5]I. R. Altelmose, *J. Chem. Educ.*, 1986, v. 63, p. A221.

DESTAQUE 25-3

Construção de Redes

A dispersão da radiação UV/visível pode ser obtida dirigindo-se um feixe policromático através de uma **rede de transmissão** ou sobre uma superfície de uma **rede de reflexão**. A rede de reflexão é, de longe, a mais comum. As **réplicas de redes**, que são empregadas como monocromadores, são manufaturadas a partir de uma **rede mestra**. A rede mestra consiste em um número muito grande de ranhuras, gravadas em uma superfície dura e polida, com uma ferramenta de diamante de formato adequado. Para a região do UV/visível, uma rede conterá de 50 a 6.000 ranhuras mm^{-1}, sendo mais comuns as de 1.200 a 2.400. As redes mestras são gravadas por uma ferramenta de diamante operada por uma máquina de gravação. A construção de uma rede mestra é tediosa, demorada e de alto custo porque as ranhuras precisam ter tamanhos idênticos, devem ser exatamente paralelas e igualmente espaçadas sobre a extensão da rede, tipicamente de 3 a 10 cm. Por causa da dificuldade de construção, poucas redes mestras são produzidas.

A era moderna das redes data dos anos de 1880, quando Rowland construiu uma máquina capaz de gravar redes de até 6 polegadas de largura com mais de 100.000 ranhuras. Um desenho simplificado da máquina de Rowland é mostrado na Figura 25D-3. Nessa máquina, uma rosca de alta precisão move o carro da rede, enquanto uma ponta de diamante corta as ranhuras finas paralelas. Imagine a gravação manual de uma rede com 100 mil ranhuras em uma extensão de 6 polegadas! A máquina requeria cerca de cinco horas apenas para aquecer-se até uma temperatura aproximadamente uniforme. Depois disso, aproximadamente 15 horas a mais eram necessárias para se obter uma camada uniforme de lubrificante sobre a superfície. Somente após esse tempo o diamante era abaixado para iniciar o processo de gravação. As redes grandes requeriam quase uma semana para ser produzidas. Dois importantes aperfeiçoamentos foram introduzidos por Strong nos anos 1930. O mais significativo foi a deposição de alumínio sobre o vidro para produzir o material a ser trabalhado. A fina camada de alumínio formava uma superfície muito mais uniforme e reduzia o desgaste da ferramenta de diamante. O segundo aperfeiçoamento consistiu em mover a rede em vez da ferramenta de diamante.

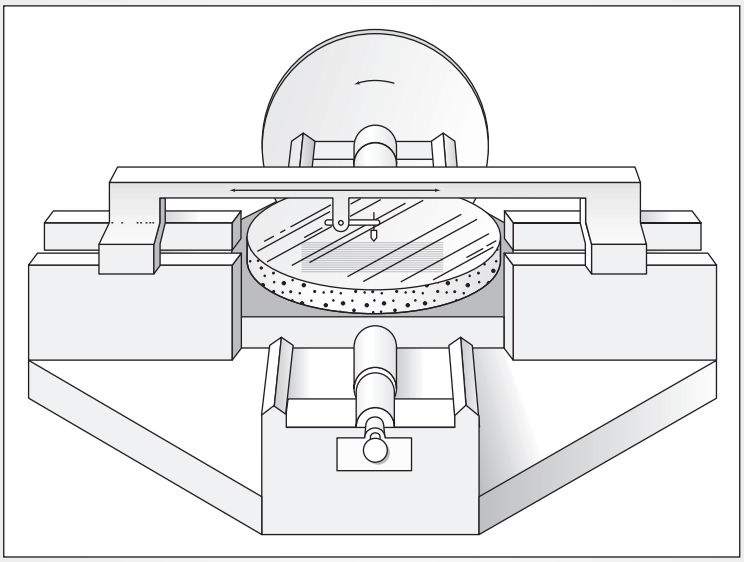


Figura 25D-3 Diagrama simplificado da máquina de gravação de Rowland. Uma única rosca de alta precisão movimenta o carro da rede. Uma ponta de diamante se movimenta, então, sobre a rede, a qual é gravada em uma superfície espelhada côncava. As máquinas desse tipo serviram como modelos para muitas máquinas de gravação construídas desde o tempo de Rowland. As máquinas de gravação estão entre os dispositivos mecânicos macroscópicos de maior precisão jamais construídos. As redes que elas produziram desempenharam um papel fundamental em muitos avanços importantes na ciência durante o século passado.

Hoje, as máquinas de gravação empregam o controle interferométrico (ver Destaque 25-7) do processo de gravação. Pouco menos de 50 máquinas de gravação estão em uso ao redor do mundo. Mesmo que todas essas máquinas fossem operadas 24 horas por dia, elas não atingiriam nem de longe a demanda por redes. Felizmente, as técnicas modernas de recobrimento e a tecnologia das resinas tornaram possível a produção de réplicas de redes de alta qualidade. As réplicas de redes são formadas a partir de uma rede mestra por deposição a vácuo de alumínio sobre a rede mestra gravada. A camada de alumínio é subseqüentemente recoberta com um material do tipo epóxido. O material é então polimerizado e a réplica, separada da rede mestra. As redes replicadas atualmente são superiores às redes mestras produzidas no passado.

Outra forma de se fabricar redes resulta da tecnologia dos lasers. Essas **redes holográficas** são feitas por meio do recobrimento de uma placa de vidro com um material que é fotossensível. Os feixes de um par idêntico de lasers atingem a superfície do vidro. As franjas de interferência (ver Destaque 25-7) dos dois feixes sensibilizam o fotorresiste, formando áreas que podem ser removidas por dissolução, gerando a estrutura de ranhuras. Depois, deposita-se alumínio sob vácuo para produzir-se uma rede refletora. O espaçamento entre as ranhuras pode ser modificado alterando-se o ângulo dos dois feixes de laser um em relação ao outro. Redes virtualmente perfeitas com até 6 mil linhas por mm podem ser manufaturadas dessa forma a um custo relativamente baixo. As redes holográficas não são tão eficientes em termos de luminosidade quanto as redes gravadas mecanicamente; contudo, elas eliminam o problema de linhas falsas, denominado **fantasmas de rede**, e reduzem o espalhamento de luz que resulta de erros na gravação mecânica.

Filtros de Radiação

Os filtros operam pela absorção de toda a radiação de uma fonte contínua com exceção de uma banda estreita. Como mostrado na Figura 25-10, dois tipos de filtro são empregados em espectroscopia: **filtros de interferência** e **filtros de absorção**. Os filtros de interferência são tipicamente utilizados para medidas de absorção, sendo que eles geralmente transmitem uma fração muito maior de radiação nos seus comprimentos de onda nominais do que fazem os filtros de absorção.

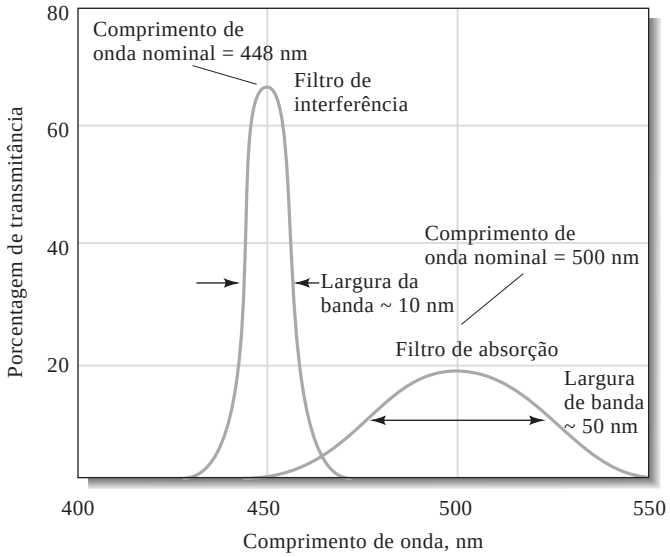


Figura 25-10 Larguras de banda para dois tipos de filtros.

Filtros de Interferência Os filtros de interferência são empregados com as radiações ultravioleta e visível, bem como para comprimentos de onda de até cerca de 14 μm, na região do infravermelho. Como seu nome implica, um filtro de interferência baseia-se na interferência óptica para produzir uma banda de radiação estreita, tipicamente de 5 a 20 nm de largura. Como mostrado na Figura 25-11a, um filtro de interferência consiste em uma camada muito fina de um material **dielétrico** transparente (freqüentemente constituído por fluoreto de cálcio ou fluoreto de magnésio) recoberto em ambos os lados com um filme metálico fino o suficiente para transmitir aproximadamente metade da radiação que o atinge, refletindo a outra metade restante. Esse arranjo é colocado entre duas placas de vidro que o protegem da atmosfera. Quando a radiação atinge a parte central do arranjo a um ângulo de 90°, aproximadamente metade da luz é transmitida pela primeira camada metálica e a outra metade é refletida. A radiação transmitida sofre uma partição semelhante quando atinge a segunda camada metálica. Se a porção refletida da segunda camada for de um determinado comprimento de onda, ela será refletida parcialmente a partir da porção interna da primeira camada em fase com a radiação incidente de mesmo comprimento de onda. O resultado é uma interferência construtiva da radiação desse comprimento de onda e uma remoção destrutiva da maioria dos outros comprimentos de onda. Como apresentado no Destaque 25-4, o comprimento de onda nominal para um filtro de interferência $\lambda_{máx}$ é dado pela equação

Um **dielétrico** é uma substância não-condutora ou isolante. Normalmente, esses materiais são opticamente transparentes.

$$\lambda_{máx} = \frac{2t\eta}{\mathbf{n}} \qquad (25\text{-}2)$$

em que t é a espessura da camada central de fluoreto, η, o índice de refração; e **n**, um inteiro denominado ordem de interferência. As camadas de vidro do filtro são selecionadas de forma a absorver todos os comprimentos de onda, exceto um deles, transmitidos pela camada central; assim, restringe-se a transmissão do filtro a uma única ordem. Um dielétrico é uma substância não-condutora ou isolante. Esses materiais geralmente são opticamente transparentes.

A Figura 25-10 ilustra o desempenho característico de um filtro de interferência típico. A maior parte dos filtros desse tipo apresenta largura de banda menor que 1,5% do comprimento de onda nominal, embora esse valor possa se reduzido a 0,15% para alguns filtros de banda estreita; esses últimos apresentam um máximo de transmitância de cerca de 10%.

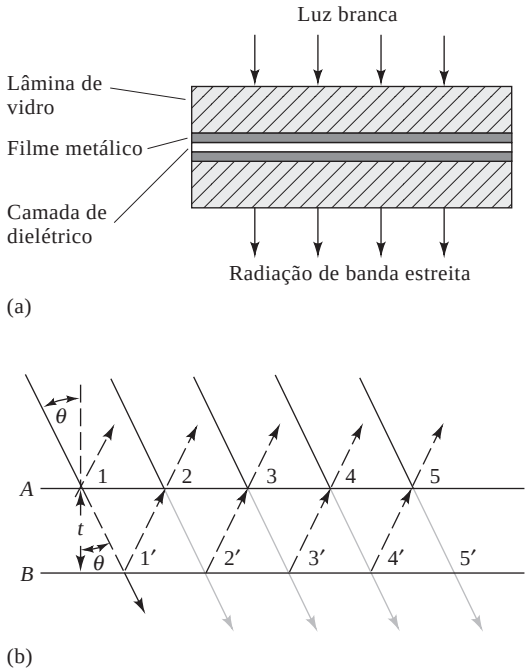


Figura 25-11 (a) Esquema de uma secção transversal de um filtro de interferência. Note que o desenho não está em escala e que as três camadas centrais são muito mais estreitas do que é mostrado. (b) Esquema indicando as condições para interferência construtiva.

DESTAQUE 25-4

Derivação da Equação 25-2

A relação entre a espessura da camada do dielétrico t e o comprimento de onda transmitido λ pode ser encontrada com o auxílio da Figura 25-11b. Para maior clareza, o feixe incidente é mostrado atingindo o filtro a um ângulo θ em relação à perpendicular. No ponto 1, a radiação é parcialmente tanto refletida quanto transmitida para o ponto 1′ no qual uma reflexão e transmissão parciais ocorrem novamente. O mesmo processo ocorre em 2, 2′ e assim por diante. Para que o reforço ocorra no ponto 2, a distância percorrida pelo feixe refletido em 1′ deve ser um múltiplo do comprimento de onda no meio λ'. Uma vez que o caminho óptico entre as superfícies pode ser expresso como $t/\cos\theta$, a condição para o reforço é que $\mathbf{n}\lambda' = 2t/\cos\theta$ em que **n** é um número inteiro pequeno.

Na sua utilização normal, θ aproxima-se de zero e o cos θ, da unidade, de forma que a equação derivada a partir da Figura 25-11 seja simplificada para

$$\mathbf{n}\lambda' = 2t$$

em que λ' é o comprimento de onda da radiação *no interior do dielétrico* e t, a espessura do dielétrico. O comprimento de onda no ar é dado por

$$\lambda = \lambda'\eta$$

no qual η é o índice de refração do meio dielétrico. Assim, os comprimentos de onda da radiação transmitida pelo filtro são

$$\lambda = \frac{2t\eta}{\mathbf{n}}$$

Filtros de Absorção Os filtros de absorção, que são de menor custo e mais robustos que os filtros de interferência, são limitados ao uso na região do visível. Esse tipo de filtro consiste geralmente em uma placa de vidro colorido que remove parte da radiação incidente por absorção. Os filtros de absorção apresentam larguras de banda efetivas na faixa de talvez 30 a 250 nm. Os filtros que podem prover larguras de banda mais estreitas apresentam transmitância de 1% ou menor no pico de sua banda. A Figura 25-10 compara as características de desempenho dos filtros de absorção com aquelas dos filtros de interferência. Os filtros de vidro com máximo de transmitância por toda a faixa do visível estão disponíveis comercialmente. Enquanto suas características de desempenho são notavelmente inferiores às dos filtros de interferência, o seu custo é significativamente menor e eles são perfeitamente adequados para uso em muitas aplicações de rotina.

Os filtros apresentam as vantagens de simplicidade, robustez e baixo custo. Uma vez que um único filtro pode isolar somente uma única banda, um novo filtro deve ser empregado para a seleção de outro comprimento de onda. Dessa forma, os instrumentos de filtro são empregados somente quando as medidas são feitas a um determinado comprimento de onda fixo ou quando esse último é raramente alterado.

Na região do infravermelho do espectro, a maior parte dos instrumentos modernos não dispersam de forma alguma a radiação, embora isso fosse comum nos instrumentos antigos. Ao contrário, um interferômetro é empregado para obter-se a informação espectral por meio de uma técnica denominada transformada de Fourier. Esses instrumentos são mais bem discutidos no Destaque 25-7 e na Seção 26C-2.

25A-4 Detectando e Medindo a Energia Radiante

Para a obtenção da informação espectroscópica, a potência radiante transmitida, fluorescente ou emitida deve ser detectada de alguma forma e convertida em uma quantidade mensurável. Um **detector** é um dispositivo que indica a existência de algum fenômeno físico. Os exemplos familiares de detectores incluem o

filme fotográfico (para indicar a presença de radiação eletromagnética ou radioativa), o ponteiro de uma balança (para indicar as diferenças de massas) e o nível de mercúrio em um termômetro (para indicar a temperatura). O olho humano também é um detector; ele converte a radiação visível em sinais elétricos, que são transmitidos ao cérebro via uma cadeia de neurônios presentes no nervo óptico e que produzem a visão.

Um **transdutor** é um tipo de detector que converte vários tipos de grandezas químicas e físicas em sinais elétricos, tais como uma carga elétrica, uma corrente ou uma voltagem.

Invariavelmente nos instrumentos modernos, a informação de interesse é codificada e processada como um sinal elétrico. O termo **transdutor** é empregado para indicar um tipo de detector que converte quantidades, como a intensidade de luz, pH, massa e temperatura, em **sinais elétricos**, que podem ser subseqüentemente amplificados, manipulados e finalmente convertidos em números proporcionais à grandeza da quantidade original. Todos os detectores discutidos aqui são transdutores de radiação.

Propriedades dos Transdutores de Radiação

► Fontes comuns de ruído incluem vibrações, interferência da linha de 60 Hz, variações de temperatura, flutuação de freqüência ou voltagem nas fontes de alimentação e a incidência aleatória de fótons no detector.

Um transdutor ideal para a radiação eletromagnética responde rapidamente a baixos níveis de energia radiante em uma faixa ampla de comprimento de onda. Além disso, produz um sinal elétrico fácil de ser amplificado e apresenta um baixo nível de ruído elétrico. Finalmente, é essencial que o sinal elétrico produzido pelo transdutor seja diretamente proporcional à potência radiante P do feixe, como mostrado na Equação 25-3:

$$G = KP + K' \tag{25-3}$$

em que G é a resposta elétrica do detector em unidades de corrente, voltagem ou carga. A constante de proporcionalidade K mede a sensitividade do detector em termos de sua resposta elétrica por unidade de potência radiante de entrada.

Muitos detectores exibem uma constante de resposta K', conhecida como **corrente de escuro**, mesmo quando nenhuma radiação atinge suas superfícies. Os instrumentos que empregam os detectores, que apresentam uma resposta de corrente de escuro significativa, são comumente capazes de realizar uma compensação de forma que ela seja automaticamente subtraída. Assim, sob circunstâncias corriqueiras, podemos simplificar a Equação 25-3 para

A **corrente de escuro** é uma corrente produzida por um detector fotoelétrico quando nenhuma luz o está atingindo.

$$G = KP \tag{25-4}$$

TABELA 25-2

Detectores Comuns para a Espectroscopia de Absorção

Tipo	Faixa de Comprimento de Onda, nm
Detectores de Fótons	
Fototubos	150–1.000
Tubos fotomultiplicadores	150–1.000
Fotodiodos de silício	350–1.100
Células fotocondutivas	1000–50.000
Detectores Térmicos	
Termopares	600–20.000
Bolômetros	600–20.000
Células pneumáticas	600–40.000
Células piroelétricas	1000–20.000

Tipos de Transdutores

Como mostrado na Tabela 25-2, existem dois tipos gerais de transdutores: um deles responde a fótons e o outro ao calor. Todos os detectores de fótons são baseados na interação da radiação com uma superfície reativa para produzir elétrons (**fotoemissão**) ou para promover elétrons para os estados energéticos nos quais podem conduzir eletricidade (**fotocondução**). Somente as radiações UV, visível e infravermelha próxima possuem energia suficiente para provocar a fotoemissão; assim, os detectores fotoemissivos estão limitados a comprimentos de onda menores que 2 μm (2.000 nm). Os fotocondutores podem ser empregados nas regiões do IV próximo, médio e distante do espectro.

DESTAQUE 25-5

Sinais, Ruído e Razão Sinal-Ruído

O sinal de saída de um instrumento analítico flutua de uma forma aleatória. Essas flutuações limitam a precisão do instrumento e representam o resultado líquido de um grande número de variáveis incontroláveis do instrumento e do sistema químico em estudo. Um exemplo desses tipos de variáveis é a incidência aleatória de fótons sobre um fotocatodo ou tubo fotomultiplicador. O termo *ruído* é empregado para descrever essas flutuações e cada variável não-controlada é uma fonte de ruído. O termo vem da engenharia eletrônica e de áudio, em que as flutuações indesejáveis de sinal são percebidas pelo ouvido como estática ou ruído. O valor médio da saída de um dispositivo eletrônico é chamado de *sinal* e o desvio padrão do sinal é uma medida do ruído.

◄ Geralmente, a saída de um instrumento analítico flutua de forma aleatória em conseqüência da ação de um grande número de variáveis incontroláveis. Essas flutuações, que limitam a sensibilidade de um instrumento, são denominadas ruído. A terminologia é derivada da engenharia de rádios, na qual a presença de flutuações indesejáveis de sinal é audível como estática ou ruído.

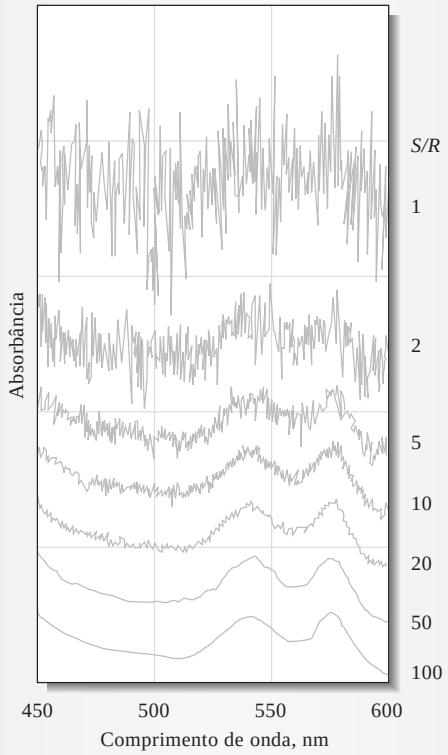


Figura 25D-4 Espectros de absorção da hemoglobina com níveis de sinal idênticos, porém com diferentes quantidades de ruído. Observe que as curvas foram deslocadas no eixo das absorbâncias para maior clareza.

(continua)

Uma figura de mérito importante dos instrumentos analíticos, aparelhos de som, tocadores de CD e de muitos outros tipos de dispositivos eletrônicos é a razão sinal-ruído (S/R). A **razão sinal-ruído** geralmente é definida como a razão entre o valor médio do sinal de saída e o seu desvio padrão. O comportamento da razão sinal-ruído de um espectrofotômetro de absorção é ilustrado pelos espectros de hemoglobina mostrados na Figura 25D-4. O espectro mais abaixo na figura apresenta uma S/R = 100, e você pode facilmente distinguir os picos a 540 nm e 580 nm. Conforme a razão S/R degrada-se para um valor entre aproximadamente dois e um, no segundo espectro no alto da figura, os picos desaparecem em meio ao ruído e tornam-se impossíveis de ser identificados. À medida que os instrumentos modernos têm se tornado mais computadorizados e controlados por circuitos eletrônicos sofisticados, muitos métodos têm sido desenvolvidos para se aumentar a razão sinal-ruído das saídas dos instrumentos. Esses métodos incluem a filtragem analógica, amplificação tipo *lock-in*, média tipo *boxcar*, suavização e uso de transformada de Fourier.[6]

Geralmente, detectamos a radiação IV medindo-se o aumento de temperatura de um material escurecido localizado no caminho do feixe ou pela medida do aumento da condutividade elétrica de um material fotocondutor quando este absorve a radiação IV. Em virtude de o aumento de temperatura que resulta da absorção de radiação IV ser muito pequeno, requer-se um controle rigoroso da temperatura ambiente para se evitar erros significativos. Geralmente, é o sistema de detecção que limita a sensibilidade e a precisão de um instrumento IV.

Detectores de Fótons

Os tipos de detectores de fótons mais empregados incluem os fototubos, os tubos fotomultiplicadores, os fotodiodos de silício e o arranjo de fotodiodos.

Fototubos e Tubos Fotomultiplicadores A resposta de um fototubo ou de um tubo fotomultiplicador está baseada no efeito fotoelétrico. Como pode ser visto na Figura 25-12, um fototubo consiste em um fotocátodo semicilíndrico e um anodo em forma de fio selados, sob vácuo, dentro de um invólucro de vidro transparente. A superfície côncava do fotocatodo contém uma camada de um material fotoemissivo, como um metal alcalino ou um óxido metálico, que emite os elétrons quando irradiado com luz de energia apropriada. Quando uma voltagem é aplicada pelos eletrodos, os **fotoelétrons** emitidos são atraídos para o anodo positivamente carregado. Com o circuito completo mostrado na Figura 25-12, produz-se uma **fotocorrente**, a qual pode ser facilmente amplificada e medida. O número de fotoelétrons ejetados do fotocatodo por unidade de tempo é diretamente proporcional à potência radiante do feixe que atinge a sua superfície. Com uma voltagem aplicada de cerca de 90 V ou mais, todos esses elétrons são coletados no anodo para fornecer uma fotocorrente que é proporcional à potência radiante do feixe.

Os **fotoelétrons** são elétrons que são ejetados de uma supefície fotossensível por meio de radiação eletromagnética. Uma fotocorrente é a corrente em um circuito externo que é limitada pela taxa de ejeção de fotoelétrons.

► Uma das maiores vantagens dos fotomultiplicadores está na sua amplificação interna automática. Cerca de 10^6 a 10^7 elétrons são produzidos no ânodo para cada fóton que atinge o fotocatodo de um tubo fotomultiplicador.

O **tubo fotomultiplicador** (TFM) é similar em construção ao fototubo, mas é significativamente mais sensível. Seu fotocatodo é similar ao do fototubo, com elétrons sendo emitidos sob exposição à radiação. Contudo, no lugar de um anodo constituído por um único fio, o TFM apresenta uma série de eletrodos denominados **dinodos**, como exposto na Figura 25-13. Os elétrons emitidos do cátodo são acelerados em direção ao primeiro dinodo, o qual é mantido entre 90 e 100 V positivo

[6]D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., Capítulo 5. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

em relação ao cátodo. Cada fotoelétron acelerado que atinge a superfície do dinodo produz muitos elétrons, chamados de elétrons secundários, que são então acelerados para o dinodo 2, o qual é mantido entre 90 e 100 V mais positivo que o dinodo 1. Novamente, produz-se uma amplificação do número de elétrons. Quando esse processo for repetido em cada dinodo, entre 10^5 a 10^7 elétrons terão sido produzidos para cada fóton incidente. Essa cascata de elétrons é finalmente coletada no anodo fornecendo uma corrente média que pode ser ainda mais amplificada eletronicamente e medida.

◄ Os tubos fotomultiplicadores estão entre os tipos de transdutores mais empregados para a detecção de radiação ultravioleta/visível.

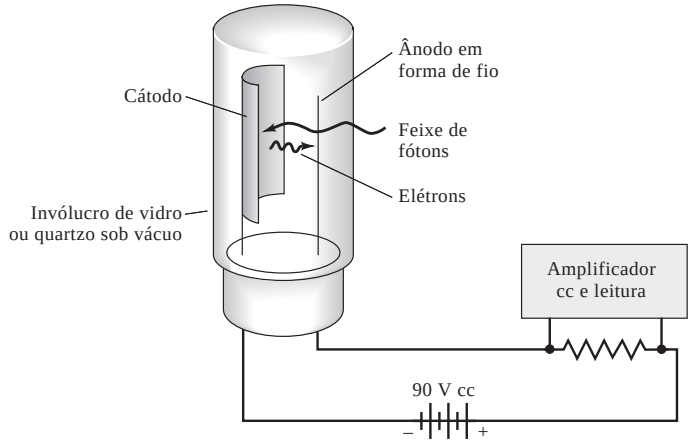
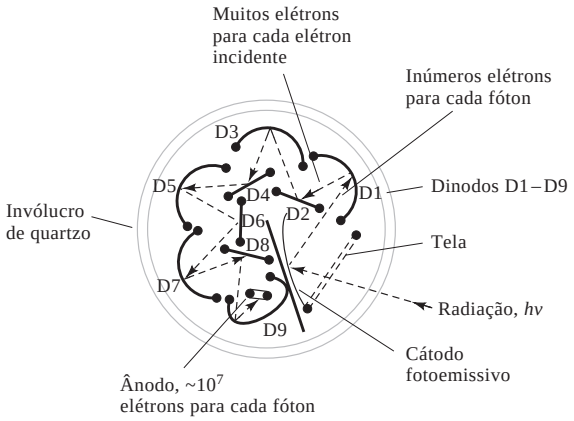
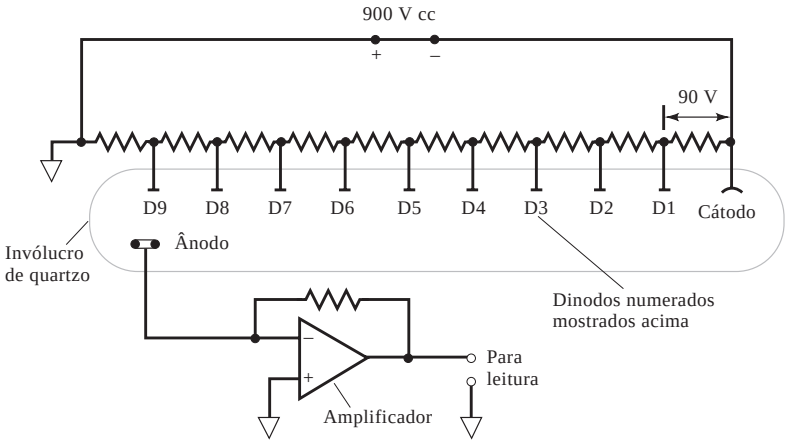


Figura 25-12 Um fototubo e circuito complementar. A fotocorrente induzida pela radiação produz uma voltagem por meio do resistor de medida; essa voltagem é amplificada e medida.

(a)



(b)



(c)

Figura 25-13 Diagrama de um tubo fotomultiplicador: (a) fotografia; (b) vista da secção transversal; (c) diagrama elétrico mostrando a polarização dos dinodos e a medida da fotocorrente. A radiação atinge o cátodo fotossensível (b) gerando fotoelétrons pelo efeito fotoelétrico. O dinodo D1 é mantido a uma voltagem positiva em relação ao fotocátodo. Os elétrons emitidos pelo cátodo são atraídos pelo primeiro dinodo e acelerados pelo campo. Cada elétron que atinge o dinodo D1 produz entre dois e quatro elétrons secundários. Estes são atraídos pelo dinodo D2, o qual está novamente em potencial positivo em relação ao dinodo D1. A amplificação resultante no ânodo pode ser de 10^6 ou maior. O fator de amplificação exato depende do número de dinodos e da diferença de potencial aplicada entre eles. Essa amplificação automática interna constitui uma das maiores vantagens dos tubos fotomultiplicadores. Com o uso de instrumentação moderna, os pulsos individuais de fotocorrente podem ser detectados e contados em vez de serem medidos como uma corrente média. Essa técnica, denominada contagens de fótons, é vantajosa em níveis muito pouco intensos de luz.

► Com a instrumentação eletrônica moderna é possível detectar os pulsos de elétrons resultantes da chegada de fótons individuais no fotocatodo de um TFM. Os pulsos são contados e a contagem acumulada é uma medida da intensidade da radiação eletromagnética incidente sobre o TFM. A contagem de fótons é vantajosa quando a intensidade, ou freqüência de chegada de fótons no fotocatodo, for baixa.

Um **semicondutor** é uma substância que apresenta uma condutividade que se situa entre aquela de um metal e aquela de um dielétrico (um isolante).

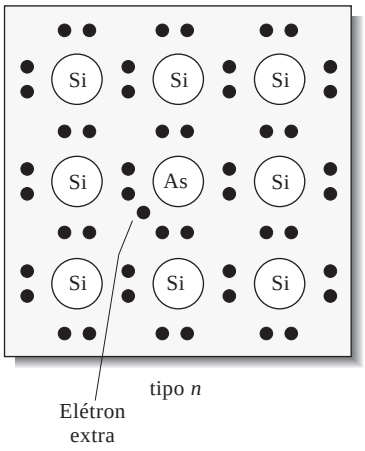


Figura 25-14 Representação bidimensional do silício tipo *n* mostrando um átomo de uma "impureza".

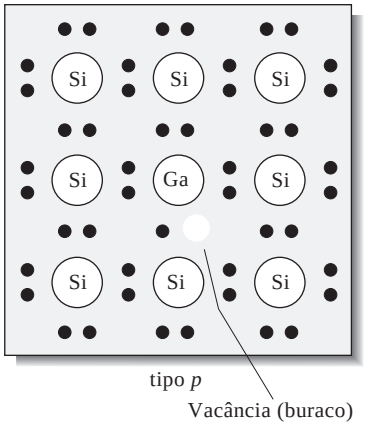


Figura 25-15 Representação bidimensional do silício tipo *p* apresentando um átomo de uma "impureza".

Células Fotocondutivas Os transdutores fotocondutivos consistem em um filme fino de um material semicondutor, como o sulfeto de chumbo, telureto de mercúrio e cádmio (TMC) ou antimoneto de índio, depositado sobre uma superfície de vidro não-condutiva e selado em um invólucro sob vácuo. A absorção da radiação por esses materiais promove os elétrons não-condutivos da camada de valência a um estado de energia mais alto, o que decresce a resistência elétrica do semicondutor. Tipicamente, um fotocondutor é colocado em série com uma fonte de tensão e um resistor de carga, e a queda de voltagem através do resistor de carga é tomada como medida da potência radiante do feixe de radiação. Os detectores de PbS e de InSb são muito populares na região do IV próximo do espectro. O detector de TMC é útil para as regiões do IV médio e do IV distante quando resfriados com N_2 líquido para minimizar o ruído térmico.

Fotodiodos de Silício e Arranjos de Fotodiodos O silício cristalino é um semicondutor, um material cuja condutividade elétrica é menor que a de um metal porém maior que a de um material isolante. O silício é um elemento do Grupo IV e dessa forma apresenta quatro elétrons de valência. Em um cristal de silício, cada um desses elétrons combina-se com os elétrons de outros quatro átomos de silício para formar quatro ligações covalentes. À temperatura ambiente, ocorre uma agitação térmica suficiente nessa estrutura para ocasionalmente liberar um elétron de seu estado ligado, deixando-o livre para mover-se através do cristal. A excitação térmica de um elétron deixa para trás uma região positivamente carregada denominada vacância (ou "buraco"), a qual, da mesma forma que o elétron, é também móvel. O mecanismo de movimentação da vacância ocorre por etapas, com um elétron ligado do átomo de silício vizinho saltando para a região deficiente de elétrons (a vacância) e assim criando outra vacância positiva na sua esteira. A condução em um semicondutor envolve o movimento de elétrons e de vacâncias em direções opostas.

A condutividade do silício pode ser aumentada significativamente pela dopagem, um processo no qual uma quantidade mínima e controlada (aproximadamente 1 ppm) de um elemento do Grupo V ou Grupo III é distribuída homogeneamente através do cristal de silício. Por exemplo, quando um cristal é dopado com um elemento do Grupo V, como o arsênio, quatro dos cinco elétrons de valência do dopante formam ligações covalentes com quatro átomos de silício, deixando um elétron livre para conduzir (Figura 25-14). Quando o silício é dopado com um elemento do Grupo III, como o gálio, o qual apresenta somente três elétrons de valência, desenvolve-se um excesso de vacâncias, o que também aumenta a condutividade (Figura 25-15). Um semicondutor contendo elétrons não-ligados (cargas negativas) é chamado de semicondutor tipo *n* e um contendo um excesso de vacâncias (cargas positivas) é denominado tipo *p*. Em um semicondutor tipo *n* os elétrons são os portadores de carga majoritários; em um do tipo *p*, as vacâncias são os portadores majoritários.

A tecnologia atual do silício torna possível a fabricação do que se intitula junção *pn* ou um diodo *pn*, que é condutiva em uma direção, mas

não em outra. A Figura 25-16a esquematiza um diodo de silício. A junção *pn* é mostrada como uma linha tracejada através da metade do cristal. Os fios elétricos são conectados em ambos os terminais do dispositivo. A Figura 25-16b mostra a junção em seu modo de condução, no qual o terminal positivo de uma fonte cc é conectado à região *p* e o terminal negativo, à região *n*. (O diodo, sob essas condições, está **diretamente polarizado**.) Os elétrons móveis da região *n* e as vacâncias positivas da região *p* movem-se em direção à junção na qual combinam-se e aniquilam-se um ao outro. O terminal negativo da fonte injeta novos elétrons na região *n*, os quais dão continuidade ao processo de condução. O terminal positivo extrai os elétrons da região *p* criando, assim, as vacâncias livres para migrar em direção à junção *pn*.

Em eletrônica, **polarizar** (em inglês: *to bias*) significa aplicar uma voltagem cc em série com um elemento de um circuito.

◄ Um fotodiodo de silício é um diodo de silício reversamente polarizado empregado para medir a potência radiante.

◄ Os arranjos de fotodiodos não são empregados apenas em instrumentos espectroscópicos, mas também em *scanners* ópticos e leitores de código de barra.

Os fotodiodos são dispositivos semicondutores de junção *pn* que respondem à luz incidente por meio da formação de pares elétron-vacâncias. (Uma *vacância* é uma carga positiva móvel em um semicondutor, também denominada "buraco".) Quando uma voltagem é aplicada a um diodo *pn* de forma que o semicondutor do tipo *p* seja negativo em relação ao semicondutor tipo *n*, o diodo é dito estar **reversamente polarizado**. A Figura 25-16c ilustra o comportamento de um diodo de silício sob polarização reversa. Nesse caso, a maioria dos portadores de carga é drenada para fora da junção, originando uma **camada de depleção**. A condutância sob polarização reversa é de somente cerca de 10^{-6} a 10^{-8} daquela sob polarização direta; assim um diodo de silício opera como um retificador de corrente.

Um diodo de silício pode funcionar como um detector de radiação porque os fótons ultravioleta e visível são suficientemente energéticos para criar elétrons e vacâncias adicionais quando atingem a camada de depleção da junção *pn*. O aumento da condutividade é medido facilmente e é diretamente proporcional à potência radiante. Um detector de diodo de silício é mais sensível que um fototubo a vácuo, mas é menos sensível que um tubo fotomultiplicador.

Detectores com Arranjos de Diodos Os fotodiodos de silício tornaram-se importantes recentemente porque 1.000 ou mais deles podem ser fabricados lado a lado em uma única lâmina (*chip*) de silício. (A largura de cada diodo individualmente é de cerca de 0,02 mm.) Com um ou dois arranjos de diodos colocados ao longo da extensão do plano focal de um monocromador, todos os comprimentos de onda podem ser

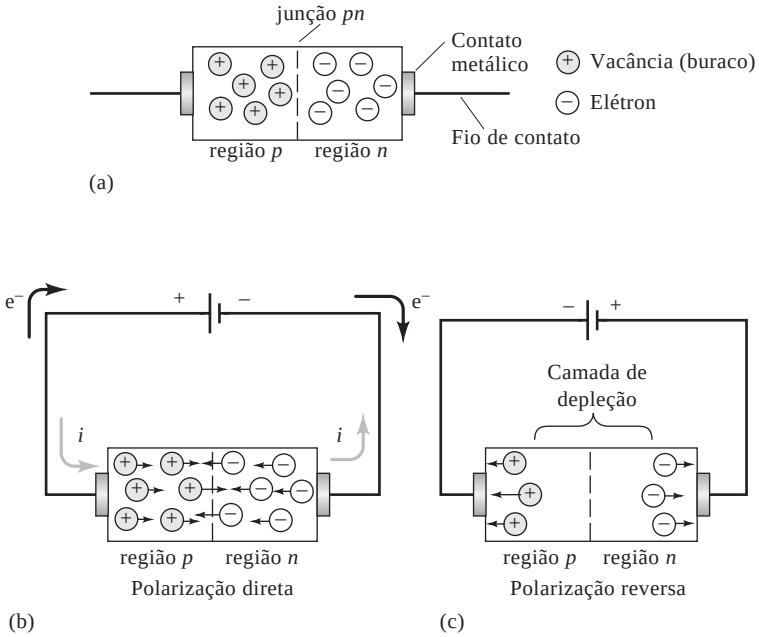


Figura 25-16 (a) Esquema de um diodo de silício. (b) Fluxo da eletricidade sob polarização direta. (c) Formação da camada de depleção, que previne o fluxo de eletricidade sob polarização reversa.

monitorados simultaneamente, tornando assim possível a espectroscopia de alta velocidade. Se o número de cargas induzidas pela luz por unidade de tempo é grande quando comparado com os portadores de carga produzidos termicamente, a corrente em um circuito externo, sob condições de polarização reversa, é diretamente relacionada com a potência radiante incidente. Os detectores de fotodiodo de silício respondem de forma extremamente rápida, geralmente em nanossegundos. São mais sensíveis que um fototubo a vácuo, mas consideravelmente menos sensíveis que um tubo fotomultiplicador. Os arranjos de fotodiodos podem ser também obtidos comercialmente com dispositivos chamados **intensificadores de imagem**, que são dispositivos que os precedem para prover ganho e permitir a detecção de baixos níveis de luz.

Dispositivos de Transferência de Carga Os arranjos de fotodiodos não podem se igualar ao desempenho dos tubos fotomultiplicadores em termos de sensibilidade, faixa dinâmica e razão sinal-ruído. Assim, o seu uso tem sido limitado às situações nas quais a vantagem multicanal se sobrepõe às suas outras limitações. Em contraste, as características de desempenho dos detectores de **dispositivos de transferência de carga** (DTC) parecem se aproximar daquelas dos tubos fotomultiplicadores com a vantagem adicional de serem multicanais. Como conseqüência, esse tipo de detector tem sido encontrado em número crescente nos instrumentos espectroscópicos modernos.[7] Uma vantagem adicional dos detectores de transferência de carga está no fato de que são bidimensionais no sentido de que seus elementos detectores individuais são arranjados em linhas e colunas. Por exemplo, um detector que iremos descrever na próxima seção consiste em 244 linhas de elementos detectores. Cada linha é constituída por 388 elementos, formando um arranjo bidimensional de 19.672 detectores individuais, ou *pixels*,* contidos em um *chip* de silício que apresenta as dimensões de 6,5 mm por 8,7 mm. Com esse dispositivo, torna-se possível registrar um espectro bidimensional completo.

► A sílica é o óxido de silício, SiO_2, que é um isolante elétrico.

Os detectores de transferência de carga operam de forma muito similar a um filme fotográfico no sentido de que integram o sinal informativo quando a radiação os atinge. A Figura 25-17 mostra uma secção transversal de um dos *pixels* que formam um arranjo de transferência de carga. Neste caso, o *pixel* consiste em dois eletrodos condutivos recobrindo uma camada isolante de sílica. (Um *pixel* em alguns dispositivos de transferência de carga é feito com mais de dois eletrodos.) Essa camada de sílica separa os eletrodos de uma região de silício dopado tipo *n*. Essa estrutura constitui um capacitor de óxido metálico semicondutor, o qual armazena as cargas formadas quando a radiação atinge o silício dopado. Quando, como mostrado, uma carga negativa é aplicada aos eletrodos, uma região de inversão de carga é criada entre os eletrodos, a qual é energeticamente favorável para o armazenamento das vacâncias positivas. As vacâncias móveis criadas pela absorção de fótons pelo silício então migram e são coletadas nessa região. (Tipicamente, essa região, chamada poço de potencial, é capaz de comportar entre 10^5 e 10^6 cargas antes de vazar para o *pixel* adjacente.) Na Figura 25-17, um eletrodo é indicado como mais negativo que o outro, tornando o acúmulo de carga sob esse eletrodo mais favorável. A quantidade de carga gerada durante a exposição à radiação é medida de uma das duas formas possíveis. Em um detector de **dispositivo de injeção de carga** (CID) — do inglês *charge injection device* —, a variação de voltagem que surge do movimento da carga da região sob um eletrodo para a região sob o outro é medida. Em um detector de **dispositivo de acoplamento de carga** (CCD) — do inglês *charge coupled device* — (ver o encarte colorido 14), a carga é movida para um amplificador sensível à carga para medida.

Os CCDs e os CIDs estão sendo encontrados em números crescentes em instrumentos espectroscópicos modernos. Em aplicações espectroscópicas, os dispositivos de transferência de carga são empregados conjuntamente com os instrumentos multicanais, como será discutido na Seção 26B-3. Além das aplicações espectroscópicas, os dispositivos de transferência de carga encontram aplicações amplamente disseminadas em câmaras de televisão de estado sólido e em microscopia.

---

[7]Para detalhes sobre os dispositivos de transferência de carga, ver J. V. Sweedler, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1993, v. 24, p. 59; J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims and M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1988, v. 60, p. 282A, 327A.

*NRT: O termo "*pixel*" será mantido neste texto em razão de seu uso comum na língua portuguesa e a conotação correta que este estabelece, no presente contexto, com o seu significado de menor elemento sensível à radiação eletromagnética, constituinte de um arranjo bidimensional de sensores.

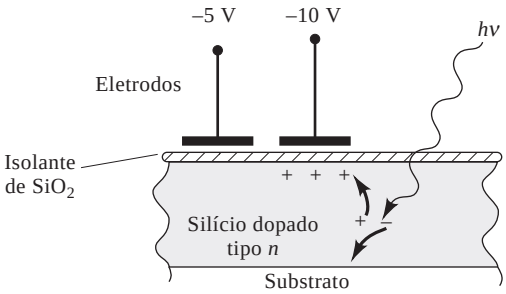


Figura 25-17 Seção transversal de um dos *pixels* de um dispositivo de transferência de carga. A vacância positiva produzida pelo fóton $h\nu$ é coletada sob o eletrodo negativo.

Detectores Térmicos

Os detectores de fótons convenientes discutidos na seção anterior não podem ser empregados para medir a radiação infravermelha porque os fótons dessas freqüências não apresentam energia para produzir a foto-emissão de elétrons; em conseqüência, os detectores térmicos devem ser empregados. Infelizmente, as características de desempenho dos detectores térmicos são muito inferiores àquelas dos fototubos, tubos fotomultiplicadores, diodos de silício e células fotovoltaicas.

Um detector térmico apresenta uma superfície pequena enegrecida que absorve radiação infravermelha, aumentando, conseqüentemente, a sua temperatura. O aumento de temperatura é convertido em um sinal elétrico que é amplificado e medido. Sob as melhores circunstâncias, as variações de temperatura envolvidas são mínimas e atingem poucos milésimos de graus Celsius. A dificuldade de medição é agravada também pela radiação térmica do ambiente que é sempre uma fonte potencial de incerteza. Para minimizar os efeitos desse ruído externo, o feixe vindo da fonte é recortado por um disco rotatório inserido entre a fonte e o detector. O recorte produz um feixe que flutua regularmente de intensidade zero à máxima. O transdutor converte esse sinal periódico de radiação em um sinal de corrente elétrica alternada que pode ser amplificada e separada da radiação de fundo. Apesar dessas precauções, as medidas no infravermelho são significativamente menos precisas que as medidas das radiações ultravioleta e visível.

Como mostrado na Tabela 25-2 (p. 760), quatro tipos de detectores térmicos são utilizados para a espectroscopia no infravermelho. O mais empregado é constituído por um pequeno termopar ou um grupo de termopares denominado **termopilha**. Esses dispositivos consistem em um ou mais pares de junções de metais diferentes que desenvolvem uma diferença de potencial quando suas temperaturas diferem entre si. A grandeza do potencial depende da diferença de temperatura.

Um **bolômetro** é um elemento condutor cuja resistência elétrica varia em função da temperatura. Os bolômetros são fabricados de tiras de metais, tais como o níquel ou a platina, ou de semicondutores constituídos por óxido de níquel ou cobalto, esses últimos são chamados **termistores**.

Um **detector pneumático** consiste em uma pequena câmara cilíndrica preenchida com xenônio e que contém uma membrana enegrecida para absorver a radiação infravermelha e aquecer o gás. Uma extremidade do cilindro é vedada com um diafragma flexível que se move para dentro ou para fora à medida que a pressão do gás varia com o seu resfriamento ou aquecimento. A temperatura é determinada pela posição do diafragma.

Os **detectores piroelétricos** são manufaturados com cristais de materiais piroelétricos, como o titanato de bário ou sulfato de triglicina. Quando um cristal de um desses compostos é interposto entre um par de eletrodos (um deles sendo transparente à radiação infravermelha), uma voltagem dependente da temperatura desenvolve-se e pode ser amplificada e medida.

25A-5 Processadores de Sinal e Dispositivos de Leitura

Um processador de sinal ordinariamente é um dispositivo eletrônico que amplifica o sinal elétrico proveniente de um detector; além disso, pode alterar o sinal de cc para ca (ou de forma reversa), variar a fase do sinal e filtrá-lo para remover os componentes indesejados. O processador de sinal pode também ser soli-

citado a efetuar operações matemáticas sobre o sinal, tais como diferenciação, integração ou conversão logarítmica. Muitos tipos de dispositivos de leitura são encontrados nos instrumentos modernos. Os mostradores digitais, escalas de potenciômetros, registradores, tubos de raios catódicos e os monitores dos microcomputadores são alguns exemplos.

DESTAQUE 25-6

Medidas de Fotocorrentes com Amplificadores Operacionais

A corrente típica produzida por um fotodiodo reversamente polarizado é de 0,1 a 100 μA. As correntes produzidas por esses dispositivos, bem como aquelas geradas pelos fotomultiplicadores e fototubos, são tão pequenas que devem ser convertidas em uma voltagem que seja grande o suficiente para ser medida com um voltímetro digital ou outro dispositivo de medida de voltagem. Podemos realizar essa conversão com o circuito *op amp* (amplificador operacional) mostrado na Figura 25D-5. A luz que atinge o fotodiodo reversamente polarizado produz uma corrente I no circuito. Já que o *op amp* possui uma resistência de entrada muito alta, essencialmente nenhuma corrente passa pela entrada do *op amp*, designada pelo sinal negativo. Assim, a corrente no fotodiodo deve também passar através do resistor R. A corrente é calculada convenientemente pela lei de Ohm: $E_{saída} = -IR$. Uma vez que a corrente é proporcional à potência da luz que atinge o fotodiodo, $I = kP$, em que k é uma constante e $E_{saída} = -IR = -kPR = K'P$. Um voltímetro é conectado à saída do *op amp* para fornecer uma leitura direta que é proporcional à potência radiante da luz incidente no fotodiodo. Esse mesmo circuito pode também ser empregado com fototubos a vácuo ou fotomultiplicadores.

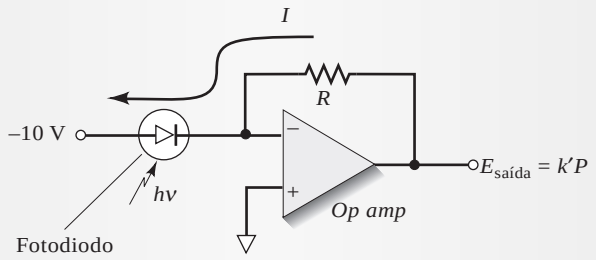


Figura 25D-5 Um amplificador operacional conversor corrente-voltagem empregado para monitorar a corrente de um fotodiodo de estado sólido.

25A-6 Recipientes para Amostras

Recipientes para conter a amostra, os quais são geralmente denominados **células** ou **cubetas**, devem ter janelas que sejam transparentes na região espectral de interesse. Assim, como pode ser visto na Figura 25-2, o quartzo ou sílica fundida são necessários para a região do UV (comprimentos de onda menores que 350 nm) e podem ser empregados na região do visível e além até cerca de 3.000 nm (3 μm) na região do IV. O vidro silicato é empregado comumente na região entre 375 e 2.000 nm considerando o seu baixo custo quando comparado ao quartzo. As células de plástico são também utilizadas na região do visível. O material mais comum das janelas nos estudos em IV é o cloreto de sódio cristalino, que é solúvel em água e em outros solventes.

As células de melhor qualidade têm janelas que são perpendiculares à direção do feixe de forma a minimizar as perdas por reflexão. O caminho óptico mais comum para os estudos nas regiões do UV e do visível é de 1 cm; as células idênticas calibradas com esse caminho óptico estão disponíveis a partir de diversos fornecedores. Muitas outras células com caminhos ópticos mais longos ou mais curtos podem ser adquiridas. Algumas células típicas para o UV/visível são mostradas na Figura 25-18.

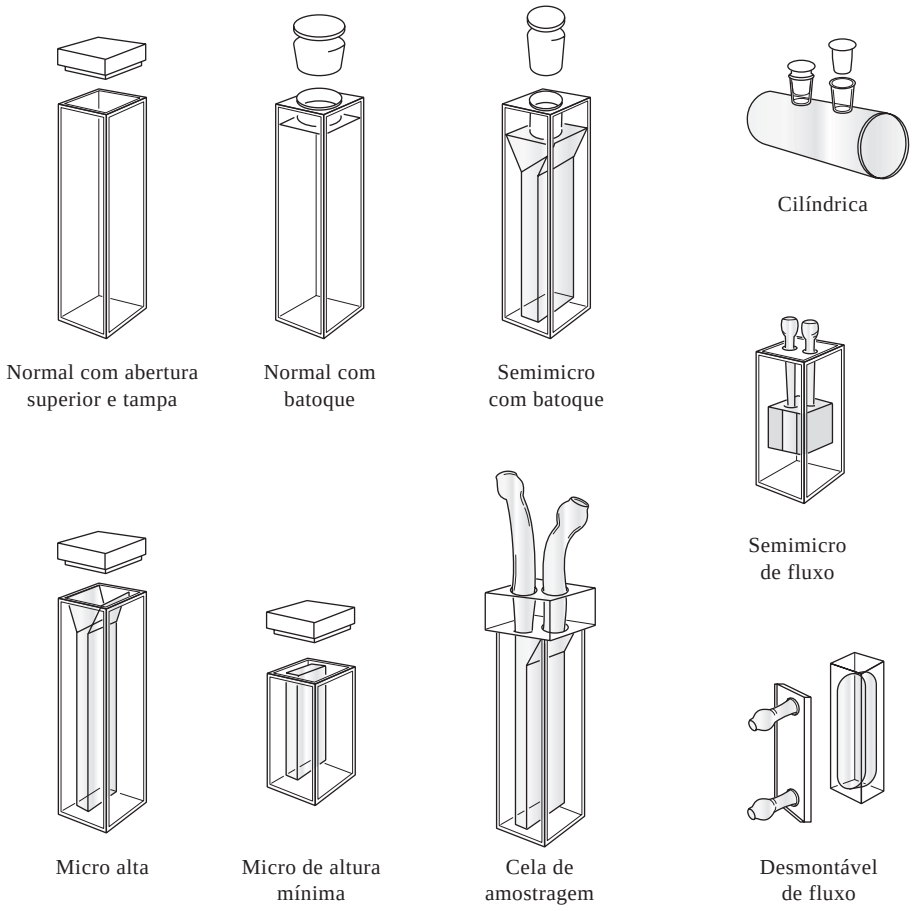


Figura 25-18 Exemplos típicos de células disponíveis comercialmente para a região do UV/visível.

Por razões de economia, as células cilíndricas são ocasionalmente usadas. Um cuidado especial deve ser tomado em reproduzir o posicionamento dessas células com respeito ao feixe; de outra forma, as variações no caminho óptico e perdas por reflexão nas superfícies curvadas podem causar um erro significativo, como discutido na Seção 24C-2.

A qualidade dos dados espectroscópicos é dependente de maneira crítica da forma como as células são empregadas e mantidas. As impressões digitais, gordura ou outros depósitos nas paredes alteram de forma marcante as características de transmissão da célula. Assim, uma limpeza completa antes e depois do uso é necessária devendo-se tomar cuidado para evitar tocar as janelas após ter se completado a limpeza. As células casadas nunca devem ser secas por aquecimento em estufa ou na chama porque isso pode levar a danos físicos ou alterações do caminho óptico. Essas células devem ser calibradas uma contra a outra regularmente com o uso de uma solução absorvente.

25B FOTÔMETROS E ESPECTROFOTÔMETROS ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

Os componentes ópticos descritos na Figura 25-1 têm sido combinados de várias formas para produzir dois tipos de instrumentos e permitir a obtenção de medidas de absorção. Muitos termos comuns são empregados para descrever os instrumentos completos. Assim, um **espectrômetro** é um instrumento espectroscópico que utiliza um monocromador ou um policromador juntamente com um transdutor para converter as intensidades radiantes em sinais elétricos. Os **espectrofotômetros** são os espectrômetros que permitem a medida da razão entre as potências de dois feixes, uma exigência para se medir a absorbância. (Lembre-se de que, da Equação 24-6 na página 720, $A = \log Po/P \approx \log P_{\text{solvente}}/P_{\text{solução}}$). Os **fotômetros**

empregam um filtro para seleção do comprimento de onda juntamente com um transdutor de radiação adequado. Os espectrofotômetros oferecem a vantagem considerável de que o comprimento de onda pode ser alterado continuamente tornando possível registrar-se um espectro de absorção. Os fotômetros apresentam as vantagens da simplicidade, da robustez e do baixo custo. Várias dezenas de modelos de espectrofotômetros estão disponíveis comercialmente. A maioria dos espectrofotômetros cobre a região do UV/visível e, ocasionalmente, a região do infravermelho próximo, enquanto os fotômetros são quase exclusivamente utilizados na região do visível. Os fotômetros encontram uso considerável como detectores para cromatografia, eletroforese, imunoensaios ou análise em fluxo contínuo. Ambos, os fotômetros e os espectrofotômetros, podem ser encontrados nas variedades de feixe único ou duplo.

25B-1 Instrumentos de Feixe Único

A Figura 25-19 mostra um desenho de um espectrofotômetro de baixo custo, o Spectronic 20, o qual é projetado para uso na região do visível do espectro. Esse instrumento surgiu inicialmente no mercado em meados dos anos 1950 e a versão modificada, que está representada na figura, ainda é produzida e bastante vendida. O número de instrumentos desse tipo que está correntemente em uso ao redor do mundo é maior que o de qualquer outro modelo de espectrofotômetro.

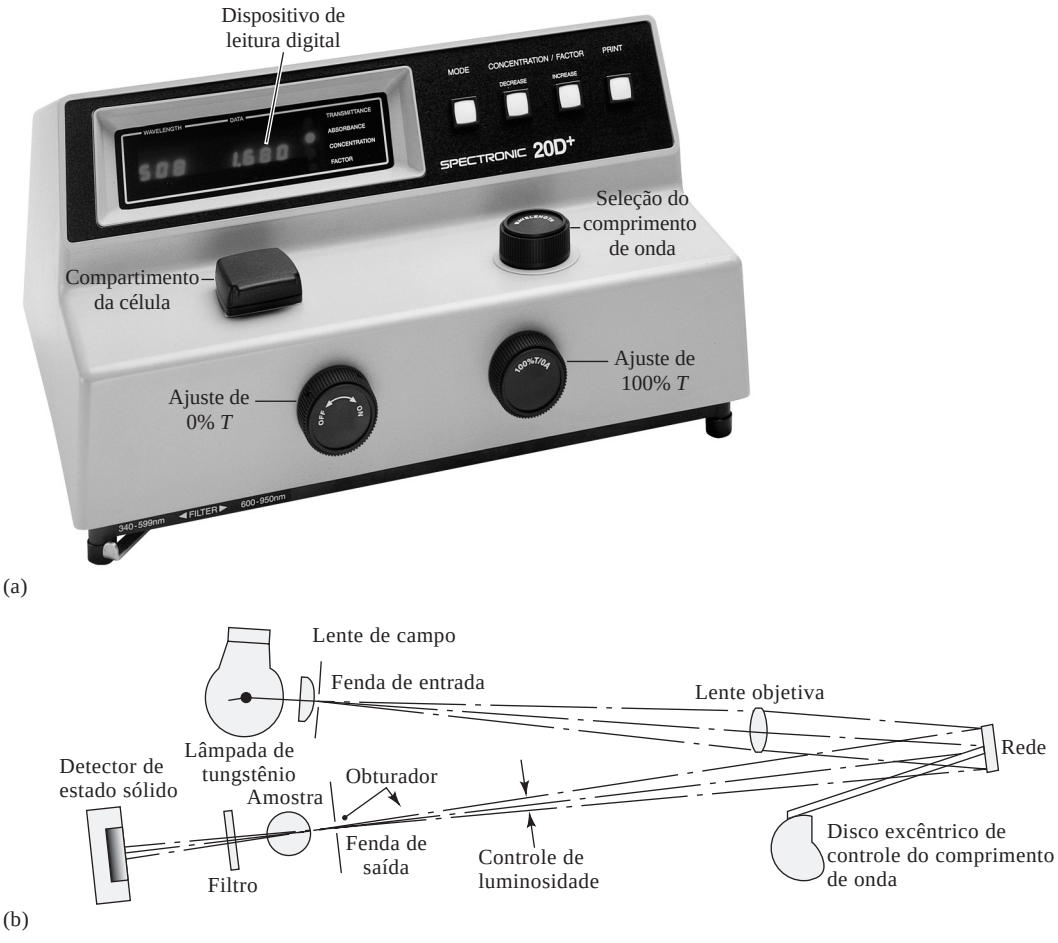


Figura 25-19 O espectrofotômetro Spectronic 20. Uma fotografia do instrumento é mostrada em (a), enquanto o seu diagrama óptico pode ser visto em (b). A radiação de uma fonte de filamento de tungstênio passa através de uma fenda de entrada para o monocromador. Uma rede refletora difrata a radiação e uma faixa selecionada de comprimentos de onda passa através da fenda de saída para a câmara da amostra. Um detector de estado sólido converte a intensidade de luz em um sinal elétrico que é amplificado e apresentado em um mostrador digital. (Cortesia de ThermoElectron Corp., Madison, WI.)

O Spectronic 20 lê a transmitância ou a absorbância em um mostrador de **diodos emissores de luz (LED)** (do inglês *light emitting diode*). O instrumento é equipado com um **obturador**, que é uma lâmina que cai automaticamente entre o feixe e o detector quando a célula cilíndrica é removida do seu suporte. O dispositivo de controle de luminosidade consiste em uma abertura em forma de V que é movida para dentro ou para fora do feixe a fim de controlar a quantidade de luz que atinge a fenda de saída.

Para obter uma leitura da porcentagem de transmitância, o dispositivo de leitura é inicialmente zerado com o compartimento da amostra vazio de forma que o obturador bloqueie o feixe e nenhuma radiação atinja o detector. Esse processo é denominado **calibração de 0% *T*** ou **ajuste de 0% *T***. Uma célula contendo o branco (geralmente o solvente) é então inserida no compartimento de medida e o mostrador levado a ler 100% de *T* ajustando-se a posição da abertura de controle de luminosidade e, portanto, a quantidade de luz que atinge o detector. Esse ajuste é chamado **calibração de 100% *T*** ou **ajuste de 100% *T***. Finalmente, a amostra é colocada no compartimento da célula e a porcentagem de transmitância ou absorbância é lida diretamente no mostrador de LED.

◀ Os ajustes de 0% *T* e 100% *T* devem ser feitos imediatamente antes de cada medida de transmitância e absorbância. Para obter as medidas de transmitância reprodutíveis, é essencial que a potência radiante da fonte permaneça constante enquanto o ajuste de 100% *T* é feito e a % *T* é lida a partir do medidor.

A faixa espectral do Spectronic 20 vai de 340 a 950 nm. Outras especificações incluem uma largura de banda de 20 nm, uma exatidão do comprimento de onda de $\pm$2,5 nm e uma exatidão fotométrica de $\pm$2% *T*. O instrumento pode ser interfaceado com um computador para análise e armazenamento de dados se essa opção estiver disponível.

Os instrumentos de feixe único do tipo descrito são adequados para as medidas quantitativas de absorção em um único comprimento de onda. Neste caso, a simplicidade do instrumento, o baixo custo e a facilidade de manutenção oferecem vantagens importantes. Muitos fabricantes de instrumentos oferecem espectrofotômetros e fotômetros do tipo de comprimento de onda único. O preço desses instrumentos está na faixa de mil ou poucos mil dólares norte-americanos. Além disso, os instrumentos multicanais de feixe único baseados em arranjos de detectores podem ser adquiridos com facilidade, como será discutido na próxima seção.

25B-2 Instrumentos de Feixe Duplo

Muitos fotômetros modernos e espectrofotômetros são baseados no desenho de feixe duplo. A Figura 25-20 apresenta dois arranjos de feixe duplo (b e c) comparados com um sistema de feixe único (a). A Figura 25-20b ilustra um instrumento de feixe duplo espacial no qual dois feixes são formados por um espelho em forma de V denominado **divisor de feixe**. Um dos feixes passa através da solução de referência para um fotodetector e o segundo passa, simultaneamente, pela amostra para um segundo fotodetector casado. As duas saídas são amplificadas e a sua razão, ou o log da sua razão, é obtida eletronicamente ou computada e mostrada no dispositivo de saída.

A Figura 25-20c representa um espectrofotômetro de feixe duplo temporal. Nesse caso, os feixes são separados no tempo por um espelho setorizado rotatório que dirige alternadamente todo o feixe pela célula de referência e então através da célula da amostra. Os pulsos de radiação são então recombinados por outro espelho, o qual transmite o feixe de referência e reflete o feixe da amostra para o detector. A abordagem de feixe duplo temporal é geralmente preferida sobre aquela de feixe duplo espacial devido à dificuldade de se casar dois detectores.

Os instrumentos de feixe duplo oferecem a vantagem de compensar qualquer flutuação na potência radiante da fonte, exceto aquelas de duração mais curta. Eles também compensam amplas variações na intensidade da fonte em função do comprimento de onda. Além disso, o desenho de duplo feixe é muito adequado para o registro contínuo de espectros de absorção.

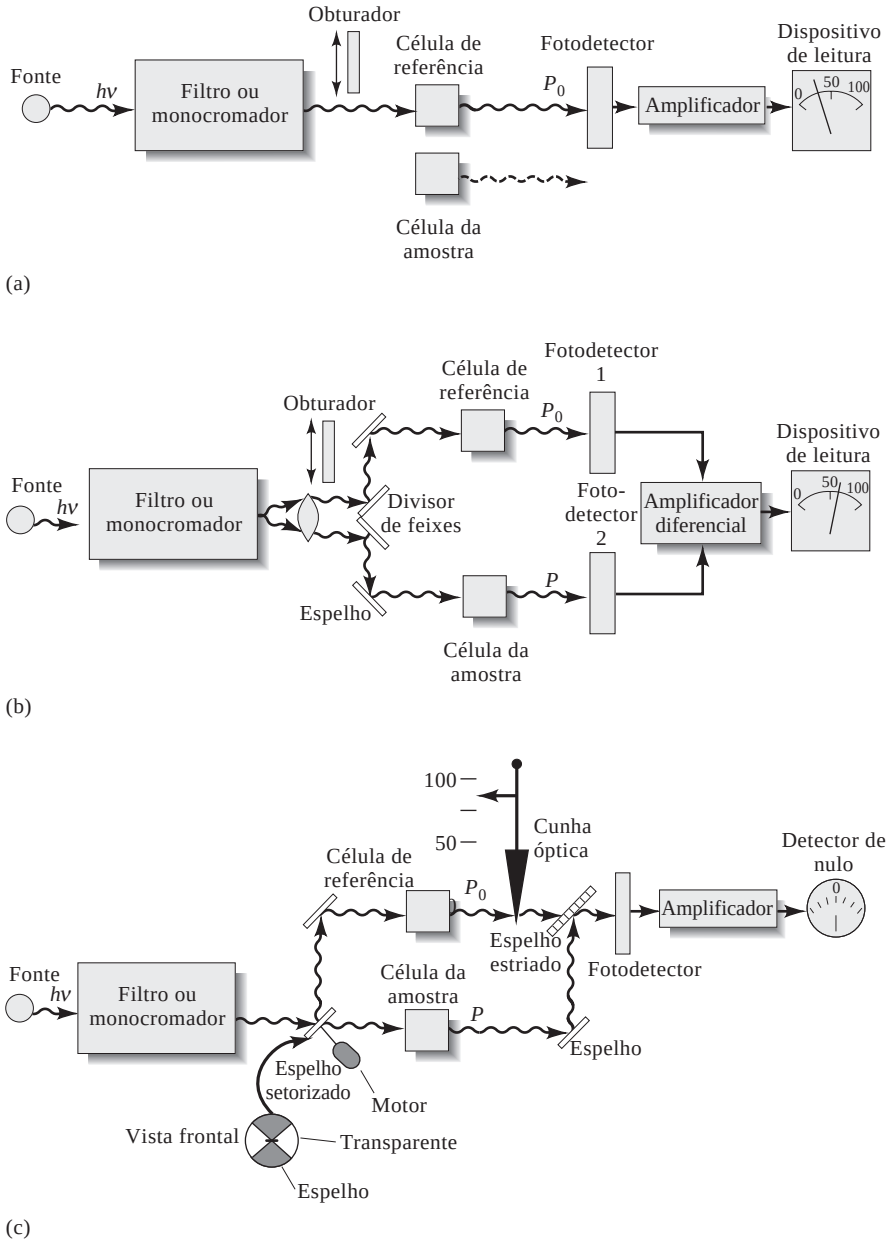


Figura 25-20 Desenhos de instrumentos para fotômetros ou espectrofotômetros UV/visível. Em (a), é apresentado um instrumento de feixe único. A radiação vinda de um filtro ou monocromador passa por uma célula de referência ou célula da amostra antes de atingir o fotodetector. Em (b), é mostrado um instrumento de feixe duplo espacial. Nesse caso, a radiação vinda do filtro ou monocromador é dividida em dois feixes que passam, simultaneamente, pela célula de referência e da amostra antes de atingir dois detectores casados. No instrumento de feixe duplo temporal (c), o feixe é alternadamente enviado através das células de referência e da amostra antes de atingir um único fotodetector. Somente poucos milissegundos separam os feixes quando eles passam pelas duas células.

25B-3 Instrumentos Multicanais

Os arranjos de fotodiodos e os dispositivos de transferência de carga, discutidos na Seção 25A-4, constituem a base dos instrumentos multicanais para absorção UV/visível. Esses instrumentos geralmente apresentam o desenho de feixe único ilustrado na Figura 25-21. Nos sistemas multicanais, o sistema dispersivo é um espectrógrafo de rede colocado após a célula da amostra ou de referência. O arranjo de fotodiodos é colocado no plano focal do espectrógrafo. Esses detectores permitem a medida do espectro total em menos de 1 s. Com desenhos de feixe único, a corrente de escuro do arranjo é adquirida e armazenada na memória do computador. Depois, o espectro da fonte é obtido e armazenado na memória após a subtração da corrente de escuro. Finalmente, o espectro original da amostra é obtido, e, depois da subtração da corrente de escuro, os valores da amostra são divididos pelos valores da fonte a cada comprimento de onda e as absorbâncias são calculadas. Os instrumentos tipo multicanais podem também ser configurados como espectrofotômetros de feixe duplo temporal.

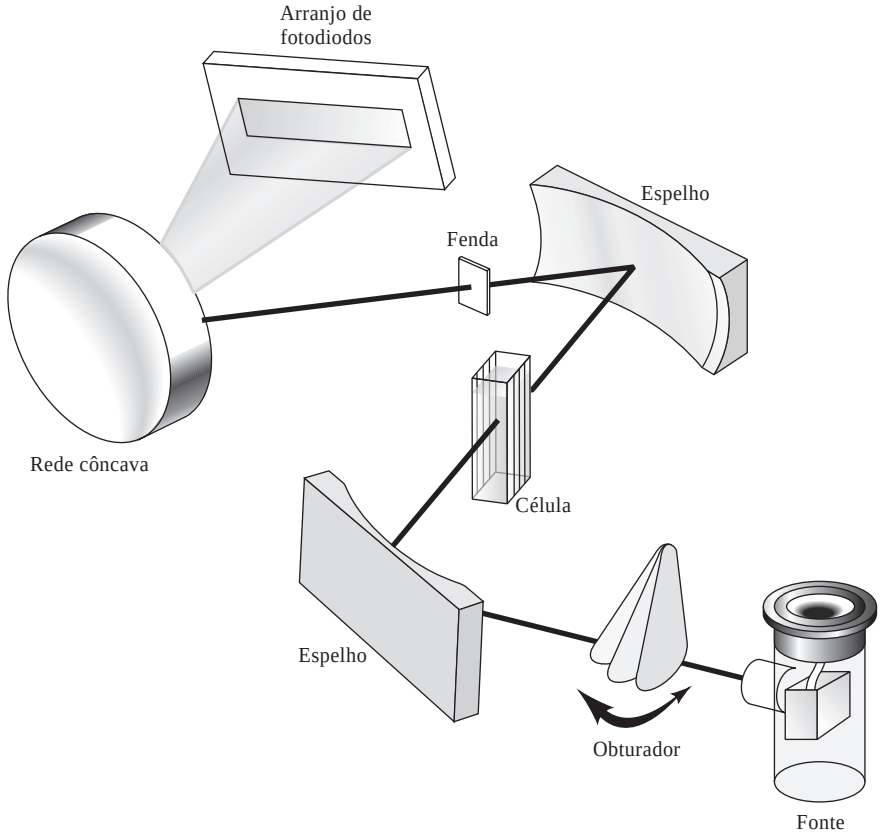


Figura 25-21 Diagrama de um espectrômetro multicanal baseado em um espectrógrafo de rede com um detector de arranjos de fotodiodos.

O espectrofotômetro exposto na Figura 25-21 pode ser controlado por muitos computadores pessoais. O instrumento (sem o computador) pode ser adquirido por cerca de US$ 10 mil. Muitas companhias fabricantes de instrumentos estão combinando sistemas de arranjos de detectores com sondas de fibras ópticas que transportam a luz para a amostra e de volta ao instrumento. Esses instrumentos permitem a obtenção de medidas em locais remotos ao espectrofotômetro. Estamos começando a encontrar mais detectores CAD e CID em sistemas multicanais, particularmente quando alguma vantagem pode ser obtida da natureza bidimensional desses detectores para propósitos de registro de imagens (ver o encarte colorido 14).

◄ Albert Abraham Michelson (1852-1931) foi um dos mais geniais e inventivos experimentalistas de todos os tempos. Ele graduou-se na Academia Naval dos Estados Unidos e tornou-se professor de física na Universidade de Chicago. Michelson despendeu a maior parte da sua vida profissional estudando as propriedades da luz e realizando diversos experimentos que levaram a fundação da nossa visão moderna do universo. Ele inventou o interferiometro descrito no destaque 25-7 para determinar o efeito da rotação da terra na velocidade da luz. Por causa de suas muitas invenções e sua aplicação no estudo da luz, Michelson foi agraciado com o prêmio Nobel de Física em 1907. No momento da sua morte, Michelson e seus colaboradores estavam tentando medir a velocidade da luz em um tubo de vácuo localizado no que é agora Irvine, Califórnia.

25C ESPECTROFOTÔMETROS INFRAVERMELHOS

Dois tipos de espectrômetros são empregados na espectroscopia IV: os do tipo dispersivo e a variedade com transformada de Fourier.

25C-1 Instrumentos Infravermelhos Dispersivos

Os instrumentos antigos eram invariavelmente de desenho de duplo feixe e dispersivos. Estes eram freqüentemente da variedade de duplo feixe temporal mostrada na Figura 25-20c, exceto pelo fato de que a localização do compartimento da célula com respeito ao monocromador era invertida. Na maioria dos instrumentos UV/visível, a célula está localizada entre o monocromador e o detector de forma a evitar a fotodecomposição da amostra, que pode ocorrer se as amostras são expostas à potência total da fonte. Observe que os instrumentos de arranjo de fotodiodos evitam esse problema devido ao curto tempo de exposição da

amostra ao feixe. A radiação infravermelha, em contraste, não é suficientemente energética para causar a fotodecomposição. Também, muitas amostras são bons emissores de radiação IV. Por causa disso, o compartimento da célula normalmente está localizado entre a fonte e o monocromador em um instrumento IV.

Como discutido anteriormente nesta seção, os componentes dos instrumentos IV diferem significativamente daqueles dos instrumentos UV/visível. Assim, as fontes de IV são constituídas por sólidos aquecidos e os detectores IV respondem ao calor em vez de fótons. Além disso, os componentes ópticos dos instrumentos IV são construídos de cristais polidos de sais, tais como o cloreto de sódio e o brometo de potássio.

25C-2 Instrumentos com Transformada de Fourier

Quando os espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier – FTIR (do inglês, Fourier *transform infrared*) – apareceram pela primeira vez no mercado no início dos anos 1970, eram enormes e muito caros (mais de US$ 100 mil) e requeriam ajustes mecânicos freqüentes. Por essas razões, seu uso estava limitado a aplicações especiais nas quais as suas características únicas (alta velocidade, alta resolução, alta sensibilidade e excelente precisão e exatidão em relação ao comprimento de onda) eram essenciais. Atualmente, contudo, os espectrômetros FTIR tiveram seu tamanho reduzido podendo ser alocados em bancadas e têm se tornado muito confiáveis e de fácil manutenção. Além disso, os modelos mais simples apresentam agora um preço similar aos espectrômetros dispersivos simples. Dessa forma, os espectrômetros FTIR estão substituindo largamente os instrumentos dispersivos nos laboratórios.

► Os espectrômetros com a transformada de Fourier detectam todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo. Apresentam maior aproveitamento da potência luminosa do que os instrumentos dispersivos e conseqüentemente melhor precisão. Embora a computação da transformada de Fourier seja algo complexo, ela é facilmente realizada pelos computadores pessoais modernos de alta velocidade e baixo custo.

Os instrumentos com transformada de Fourier não apresentam nenhum elemento dispersivo e todos os comprimentos de onda são detectados e medidos simultaneamente. Em vez de um monocromador, um interferômetro é usado para produzir padrões de interferência que contêm a informação espectral do infravermelho. Os mesmos tipos de fontes empregados nos instrumentos dispersivos são utilizados nos espectrômetros FTIR. Os transdutores tipicamente são o sulfato de triglicina — um transdutor piroelétrico — ou telureto de cádmio — um transdutor fotocondutivo. Para se obter a potência radiante em função do comprimento de onda, o interferômetro modula o sinal da fonte de maneira que este possa ser decodificado por uma técnica matemática denominada transformada de Fourier. Essa operação requer um computador de alta velocidade para realizar os cálculos necessários. A teoria das medidas com transformada de Fourier é discutida no Destaque 25-7.[8]

A maioria dos espectrômetros de bancada FTIR são do tipo de feixe único. Para se obter o espectro da amostra, primeiro obtém-se um espectro do fundo (*background*) (solvente, água presente no ambiente e dióxido de carbono). Depois, consegue-se o espectro da amostra. Finalmente, a razão entre o espectro de feixe único da amostra e o espectro do fundo é calculada e a absorbância ou transmitância *versus* o comprimento de onda é registrada. Freqüentemente, os instrumentos de bancada purgam o espectrômetro com um gás inerte ou ar seco, livre de CO_2, para reduzir a absorção de vapor de água e CO_2 de fundo (*background*).

As maiores vantagens dos instrumentos FTIR sobre os espectrômetros dispersivos incluem uma maior velocidade e sensibilidade, melhor aproveitamento da potência luminosa, calibração do comprimento de onda mais exata, desenho mecânico simples e a eliminação virtual de problemas de radiação espúria e emissão IV. Em virtude dessas vantagens, quase todos os novos instrumentos são sistemas FTIR.

[8]Ver também J. D. Ingle, Jr., e S.R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; D. A. Skoog, F. J. Holler, e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

DESTAQUE 25-7

Como Funciona um Espectrômetro com Transformada de Fourier?

Os espectrômetros com transformada de Fourier utilizam um dispositivo engenhoso denominado **interferômetro de Michelson**, o qual foi desenvolvido há muitos anos por A. A. Michelson para efetuar medidas precisas do comprimento de onda da radiação eletromagnética e para fazer medidas de distância com incrível exatidão. Os princípios da interferometria são utilizados em muitas áreas da ciência, incluindo a química, física, astronomia e metrologia, sendo aplicados em muitas regiões do espectro eletromagnético.

Um diagrama de um interferômetro de Michelson é exposto na Figura 25D-6. Este consiste em uma fonte de luz colimada (mostrada à esquerda do diagrama), um espelho estacionário acima, um espelho móvel à direita, um divisor de feixe e um detector. A fonte de luz pode ser uma fonte contínua, como na espectroscopia de FTIR, ou pode ser uma fonte monocromática, como um laser ou uma lâmpada de arco de sódio para outros usos – por exemplo, medidas de distância. Os espelhos são de vidro polido ultraplanos com uma camada refletora depositada na forma de vapor em suas superfícies. O espelho móvel é em geral montado em um posicionador linear preciso que permite que ele se mova ao longo da direção do feixe de luz enquanto se mantém perpendicular a este, como representado no diagrama.

A chave para a operação do interferômetro é o *divisor de feixe*, o qual é geralmente constituído por um espelho semiprateado similar aos espelhos de "*um só lado*" vistos nas lojas e nas salas policiais de interrogatório. O divisor de feixe permite que uma fração do feixe que o atinge passe através do espelho enquanto outra fração é refletida. Esse dispositivo funciona nas duas direções, de forma que a luz que atinge qualquer um dos lados do divisor de feixe seja parcialmente refletida e parcialmente transmitida.

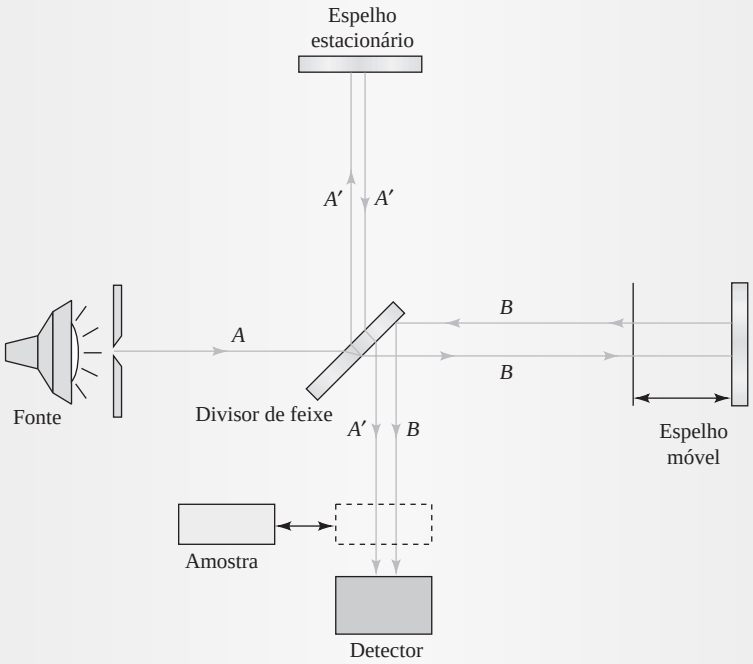


Figura 25D-6 Diagrama de um interferômetro de Michelson. Um feixe da fonte de luz à esquerda é dividido em dois feixes pelo divisor de feixes. Os dois feixes percorrem caminhos separados e convergem sobre o detector. Os dois feixes, A' e B convergem-se na mesma região do espaço e formam um padrão de interferência. À medida que o espelho móvel à direita se desloca, o padrão de interferência se desloca sobre o detector e modula o sinal óptico. O interferograma de referência resultante é registrado e empregado como medida da potência do feixe incidente em todos os comprimentos de onda. Uma amostra absorvente é inserida então no feixe e o interferograma da amostra é registrado. Os dois interferogramas são empregados para computar o espectro de absorção da amostra.

(continua)

Por simplicidade, iremos utilizar como nossa fonte de luz a linha azul de um laser de íon argônio. O feixe *A* da fonte impinge sobre o divisor de feixe, o qual é inclinado a 45° em relação ao feixe incidente. Nosso divisor de feixe é recoberto do lado direito, dessa forma o feixe *A* penetra no vidro e é parcialmente refletido para fora do lado detrás do recobrimento. O feixe emerge do divisor de feixe como feixe *A′* e se move para cima em direção ao espelho estacionário, no qual é refletido de volta para baixo em direção ao divisor de feixe. Parte do feixe é então transmitida para baixo pelo divisor de feixe, para o detector. Embora o feixe perca alguma intensidade a cada interação com o espelho estacionário e com o divisor de feixe, o efeito final é que uma fração (feixe *A′*) do feixe incidente *A* termina por atingir o detector.

Na sua primeira interação com o divisor de feixe, a fração do feixe *A* que é transmitida emerge à direita em direção ao espelho móvel como feixe *B*. Este então é refletido de volta à esquerda do divisor de feixe, no qual é refletido para baixo em direção ao detector. Com um alinhamento cuidadoso, ambos os feixes *A′* e *B* são colineares e impingem sobre o detector no mesmo ponto.

O propósito final da óptica do interferômetro é o de dividir o feixe incidente em dois feixes que se movem através do espaço por caminhos separados e então recombinam-se no detector. É nessa região que os dois feixes, ou frentes de onda, interagem para formar um **padrão de interferência**. A origem do padrão de interferência é ilustrada na Figura 25D-7, que é uma representação bidimensional da interação de duas frentes de onda esféricas. Os feixes *A′* e *B* se convergem e interagem

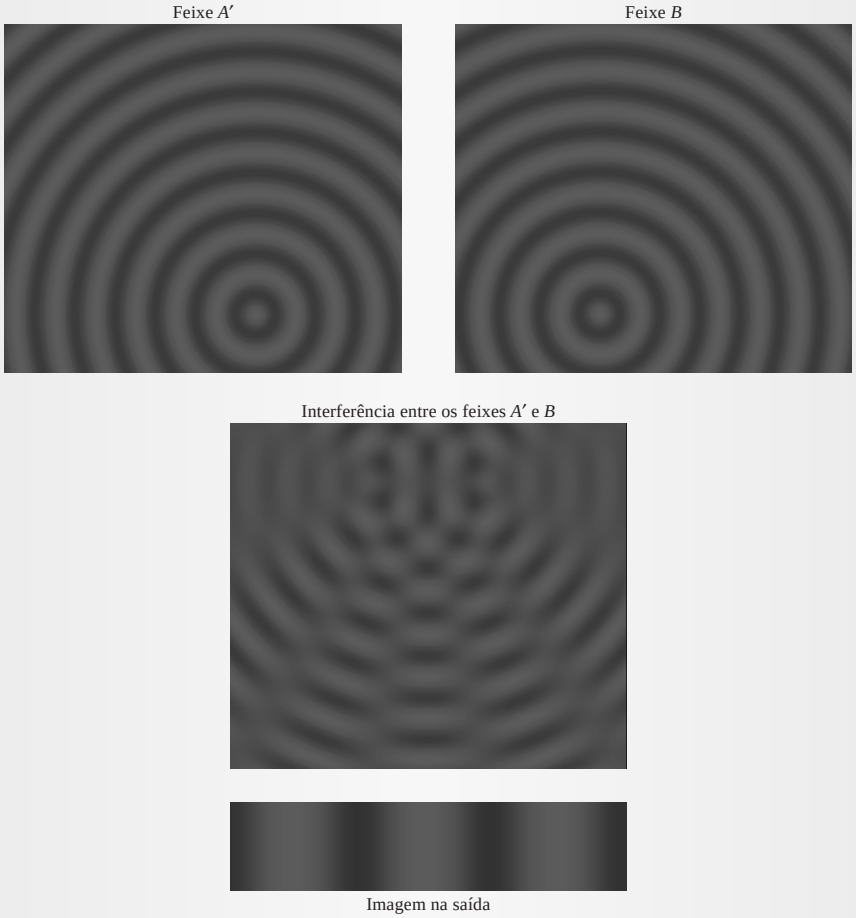


Figura 25D-7 Representação bidimensional da interferência de duas frentes de onda monocromáticas de mesma freqüência. Os feixes *A′* e o feixe *B* na parte superior formam o padrão de interferência mostrado no centro e as duas frentes de onda interferem construtiva e destrutivamente. A imagem apresentada mais abaixo apareceria na saída do interferômetro de Michelson em posição perpendicular ao plano do padrão de interferência bidimensional.

como duas fontes pontuais de luz, representadas na parte superior da figura. Quando os dois feixes se interferem, formam um padrão similar àquele mostrado. Em regiões nas quais as ondas se interferem construtivamente, aparecem bandas claras e onde a interferência destrutiva ocorre são formadas bandas escuras. As bandas claras e escuras alternadas são chamadas **franjas de interferência**. Essas franjas aparecem no detector como a imagem de saída indicada na parte de baixo da figura. Nas primeiras versões do interferômetro de Michelson, o detector era o olho humano auxiliado por um telescópio. As franjas podiam ser contadas ou medidas através do telescópio.

Quando o espelho móvel se desloca para a esquerda a uma velocidade constante, um padrão de interferência gradualmente se move sobre o detector à medida que o caminho que o feixe *B* percorre é gradualmente reduzido. A forma do padrão de interferência permanece a mesma, mas as posições das interferências construtiva e destrutiva são deslocadas conforme a diferença de caminho se altera. Por exemplo, se o comprimento de onda da nossa fonte de laser for λ, à proporção que movemos o espelho de uma distância de $\lambda/4$, a diferença de caminho entre os dois feixes muda de $\lambda/2$ e onde tínhamos interferência construtiva, temos agora interferência destrutiva. Se movermos o espelho por mais $\lambda/4$, a diferença de caminho se altera de $\lambda/2$ novamente e retornamos mais uma vez à interferência construtiva. À medida que o espelho se move, as duas frentes de onda são deslocadas no espaço uma em relação à outra e franjas claras e escuras alternadas se movem sobre o detector, como ilustrado na Figura 25D-8a. No detector, encontramos o perfil senoidal de intensidade mostrado na Figura 25D-8b. Esse perfil é denominado **interferograma**. O efeito líquido da movimentação uniforme e constante do espelho é que a intensidade da luz na saída do interferômetro é **modulada**, ou variada sistematicamente, de uma forma precisamente controlada, como indicado na figura. Na prática, constata-se que não é muito fácil mover o espelho do interferômetro a uma velocidade constante e precisamente controlada. Há uma forma melhor e muito mais precisa de monitorar a movimentação do espelho por meio do uso de um interferômetro paralelo.[9] Nesse caso, presumimos que podemos medir ou monitorar o movimento do espelho e compensar qualquer movimentação não-uniforme computacionalmente.

Estabelecemos que um interferômetro de Michelson com uma fonte de luz monocromática produz um sinal que varia senoidalmente no detector quando o espelho se move à velocidade constante. Agora, devemos investigar o que acontece com o sinal uma vez que este é registrado. Embora as características dos interferômetros de Michelson sejam muito bem conhecidas por mais de um século, e a ferramenta matemática para tratar os dados esteja por aí há mais de dois séculos, o dispositivo não pôde ser empregado rotineiramente em espectroscopia até que dois desenvolvimentos acontecessem: (1) os computadores de alta velocidade e baixo custo tiveram de se tornar disponíveis e (2) os métodos computacionais apropriados tiveram de ser inventados para manusear a enorme quantidade de cálculos, mesmo que simples, que devem ser aplicados aos dados adquiridos nos experimentos interferométricos. Em resumo, os princípios da síntese e análise de Fourier nos dizem que qualquer forma ondulatória pode ser representada como uma série de ondas senoidais e, de forma correspondente, que qualquer combinação de ondas senoidais pode ser decomposta em uma série de senóides de freqüência conhecida. Podemos aplicar essa idéia ao sinal senoidal detectado na saída do interferômetro de Michelson apontada na Figura 25D-8b.

Se sujeitarmos o sinal da figura a uma análise de Fourier por meio de um algoritmo computacional denominado transformada de Fourier rápida (FFT) (do inglês *fast fourier transform*), obtemos a freqüência do espectro ilustrado na Figura 25D-8c. Observe que a forma de onda original na Figura 25D-8b é um sinal dependente do tempo; a saída resultante da FFT é um sinal dependente da freqüência. Em outras palavras, a FFT toma os sinais de amplitude no **domínio do tempo** e os converte em potência no **domínio de freqüência**.

(continua)

[9]D. A. Skoog, F. J. Holler e T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., Capítulo 5, p. 393, Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

Uma vez que a saída do interferômetro é uma onda senoidal, o espectro de freqüências mostra um único valor definido de freqüência ν, a freqüência da onda senoidal original. Essa freqüência é proporcional à freqüência óptica emitida pela fonte de laser, mas de valor muito menor, de forma que possa ser medida e manipulada com a eletrônica moderna. Agora modificamos o interferômetro de maneira que possamos obter uma segunda onda senoidal na saída. Uma forma de se fazer isso consiste simplesmente em adicionar um segundo comprimento de onda à nossa fonte de luz. Experimentalmente, um segundo laser ou outra fonte monocromática de luz na entrada do interferômetro nos fornece um feixe que contém apenas dois comprimentos de onda.

Por exemplo, suponha que o segundo comprimento de onda seja de um quarto do primeiro; isto é, a segunda freqüência é 4ν. Além disso, pressuponha que sua intensidade seja a metade da intensidade da fonte original. Como resultado, o sinal que aparece na saída do interferômetro exibiria um padrão de algo mais complexo que no exemplo de comprimento de onda único, como pode ser visto na Figura 25D-8d. O registro gráfico do sinal do detector mostra-se como a soma de duas ondas senóides (Figura 25D-8e). Então aplicamos a FFT ao sinal senoidal complexo para produzir o espectro de freqüência da Figura 25D-8f. Esse espectro revela somente duas freqüências, a ν e 4ν, e as grandezas relativas das duas freqüências são proporcionais às amplitudes das duas

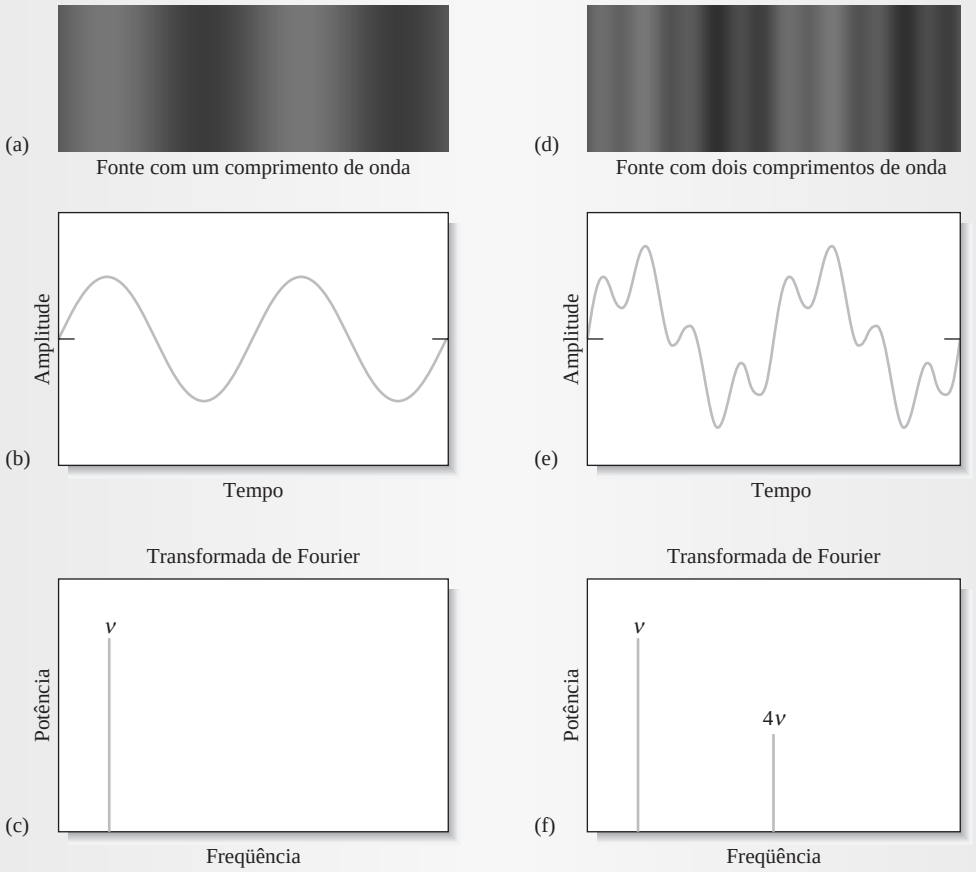


Figura 25D-8 Formação de interferogramas na saída do interferômetro de Michelson. (a) Padrão de interferência na saída do interferômetro resultante de uma fonte monocromática. (b) Sinal de variação senoidal produzido no detector pelo padrão em (a). (c) Espectro de freqüência da fonte de luz monocromática resultante da transformação de Fourier do sinal em (b). (d) Padrão de interferência na saída do interferômetro resultante de uma fonte de duas cores. (e) Sinal complexo produzido pelo padrão de interferência de (d) quando este atinge o detector. (f) Espectro de freqüência da fonte de duas cores (ver encarte colorido).

ondas senoidais que compõem o sinal original. As duas freqüências correspondem às duas freqüências na nossa fonte de luz do interferômetro e a FFT revelou as intensidades da fonte naqueles dois comprimentos de onda.

Para ilustrar como o interferômetro de Michelson é empregado em experimentos práticos, colocamos uma fonte de luz infravermelha contínua contendo um número enorme de comprimentos de onda na entrada do interferômetro. À medida que o espelho se move ao longo do seu caminho, todos os comprimentos de onda são modulados simultaneamente, o que produz o interferograma muito interessante apresentado na Figura 25D-9b. Esse interferograma contém toda a informação que queremos em um experimento de espectroscopia com respeito à intensidade da fonte de luz a todos os seus comprimentos de onda.

Como sugerido na seção anterior, há inúmeras vantagens em adquirir-se a informação sobre intensidade dessa forma do que empregando um espectrômetro de varredura.[10] Primeiro, há a vantagem da velocidade. O espelho pode ser movimentado em poucos segundos e um computador conectado ao detector pode coletar os dados necessários durante o deslocamento do espelho. Em poucos segundos mais, o computador pode realizar a FFT e produzir o espectro de freqüência contendo toda a informação de intensidade. Segundo, há ainda a vantagem de Fellgett, que sugere que os interferômetros de Michelson são capazes de produzir razões sinal-ruído maiores em tempo menor que os instrumentos dispersivos equivalentes. Finalmente, temos a alta luminosidade ou vantagem de Jacquinot, que permite cerca de 10 a 200 vezes mais radiação passando pela amostra do que permitem os espec-

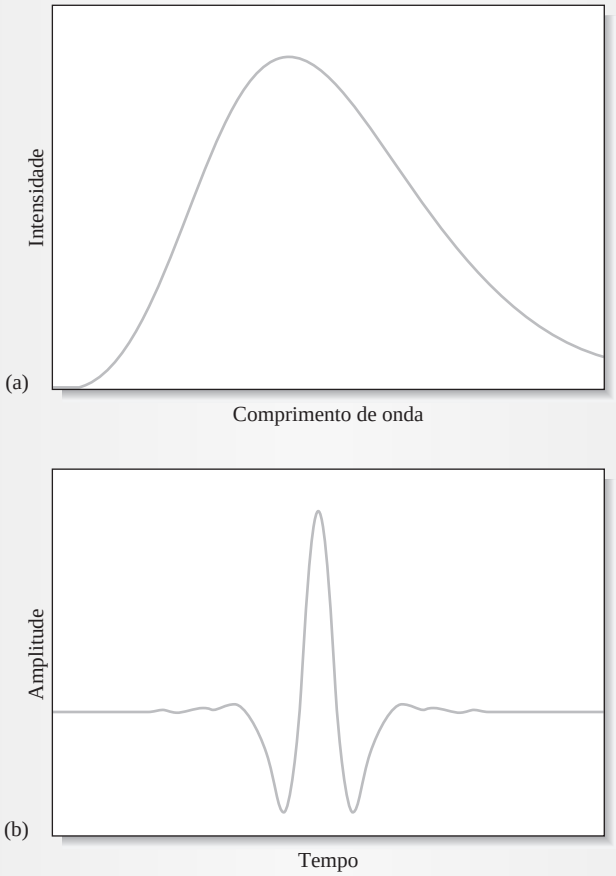


Figura 25D-9 (a) Espectro de uma fonte de luz contínua. (b) Interferograma da fonte de luz em (a) produzido na saída do interferômetro de Michelson.

(continua)

[10]J. D. Ingle, Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 425-426. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

trômetros dispersivos. Essas vantagens são freqüentemente reduzidas pela menor sensibilidade dos detectores que são empregados em FTIR. Sob essas circunstâncias, a velocidade do processo de medida, a simplicidade e a confiabilidade dos espectrômetros FTIR tornam-se considerações primordiais. Discutimos algumas dessas questões adiante, no Capítulo 26.

Até este ponto das nossas discussões sobre o espectrômetro FTIR, temos mostrado como o interferômetro de Michelson pode fornecer informação sobre as intensidades para uma fonte de luz em função do comprimento de onda. O espectro de uma amostra pode ser adquirido obtendo-se primeiramente um interferograma de referência da fonte sem a amostra no caminho óptico, como exposto na Figura 25D-6. Então, a amostra é colocada no caminho indicado pela seta e pelo retângulo tracejado na figura e, uma vez mais, varremos o espelho e adquirimos um segundo interferograma. Em espectrometria FTIR, a amostra absorve a radiação infravermelha, o que atenua os feixes no interferômetro. A diferença entre o segundo interferograma (amostra) e o interferograma de referência é computada. Uma vez que o interferograma resultante da diferença depende somente da absorção da radiação pela amostra, a FFT é realizada apenas nos dados resultantes, o que produz o espectro de IV da amostra. Vamos discutir um exemplo específico desse processo no Capítulo 26. Finalmente, deveríamos notar que a FFT pode ser efetuada empregando-se os computadores pessoais modernos mais simples, equipados com os programas adequados. Muitos pacotes de programas, como o Mathcad, Mathematica, Matlab e mesmo o Pacote de Ferramentas de Análise de Dados do Excel, apresentam funções de análise de Fourier intrínsecas. Essas ferramentas são amplamente empregadas na ciência e na engenharia por uma larga faixa de tarefas de processamento de sinal.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use o seu programa de busca favorito para encontrar firmas que manufaturam monocromadores. Navegue em diversos sites dessas companhias na Web e encontre um monocromador UV/visível com o desenho de Czerny-Turner que apresente resolução melhor que 0,1 nm. Liste diversas outras especificações importantes dos monocromadores e descreva o que elas significam e como afetam a qualidade das medidas espectroscópicas analíticas. A partir das especificações e, se disponíveis, dos preços, determine os fatores que afetam mais significativamente o custo dos monocromadores.

QUESTÕES E PROBLEMAS

25-1. Descreva as diferenças entre os seguintes itens e liste qualquer vantagem particular apresentada de um sobre o outro:
*(a) filtros e monocromadores como seletores de comprimento de onda.
(b) fotodiodos de estado sólido e fototubos como detectores de radiação eletromagnética.
*(c) fototubos e tubos fotomultiplicadores.
(d) espectrômetros convencionais e com arranjos de diodos.

25-2. Defina o termo *largura efetiva de banda* de um filtro.

***25-3.** Por que os tubos fotomultiplicadores não são adequados para a detecção de radiação infravermelha?

25-4. Por que as análises quantitativas e qualitativas requerem com freqüência monocromadores com fendas diferentes?

***25-5.** Por que algumas vezes introduz-se iodo em uma lâmpada de tungstênio?

25-6. Descreva as diferenças entre os seguintes itens e liste qualquer vantagem particular apresentada de um sobre o outro:
(a) espectrofotômetros e fotômetros.
(b) espectrógrafos e policromadores.

(c) monocromadores e policromadores.
(d) instrumentos de feixe único e de feixe duplo para medidas de absorbância.
(e) espectrofotômetros convencionais e com arranjos de diodos.

25-7. A lei de deslocamento de Wien estabelece que o máximo comprimento de onda em micrômetros para a radiação de um corpo negro é

$$\lambda_{máx} T = 2{,}90 \times 10^3$$

em que T é a temperatura em kelvins. Calcule o comprimento de onda máximo para um corpo negro que foi aquecido a *(a) 4.000 K, (b) 3.000 K, *(c) 2.000 K e (d) 1.000 K.

25-8. A lei de Stefan estabelece que a energia emitida por um corpo negro por unidade de tempo e por unidade de área é

$$E_t = \alpha T^4$$

na qual α é igual a $5{,}69 \times 10^{-8}$ W/m^{2}K^4. Calcule a saída de energia total em W/m^2 para os corpos negros descritos no Problema 25-7.

***25-9.** As relações descritas nos Problemas 23-7 e 23-8 podem ser de ajuda para resolver os seguintes problemas.
(a) Calcular o comprimento de onda máximo de emissão de um bulbo de filamento de tungstênio operado a 2.870 e 3.000 K.
(b) Calcular a saída de energia total do bulbo em W/cm^2.

25-10. Qual é o requisito mínimo para se obter resultados reprodutíveis em espectrofotômetros de feixe único?

***25-11.** Qual é o objetivo do (a) ajuste de 0% T e (b) ajuste de 100% T de um espectrofotômetro?

25-12. Quais variáveis experimentais devem ser controladas para assegurar dados reprodutíveis de absorbância?

***25-13.** Quais são as maiores vantagens dos instrumentos IV com transformada de Fourier sobre os instrumentos dispersivos IV?

25-14. Um fotômetro com resposta linear à radiação forneceu uma leitura de 595 mV com o branco colocado no caminho óptico e 139 mV quando o branco foi substituído por uma solução absorvente. Calcular
*(a) a porcentagem de transmitância e a absorbância da solução absorvente.
(b) a transmitância esperada se a concentração do absorvente for metade daquela da solução original.
*(c) a transmitância esperada se o caminho óptico através da solução original for dobrado.

25-15. Um fotômetro portátil com resposta linear à radiação registrou um sinal de 83,2 μA com uma solução do branco colocada no caminho óptico. A substituição do branco por uma solução absorvente forneceu uma resposta de 45,1 μA. Calcule
(a) a porcentagem de transmitância da solução da amostra.
*(b) a absorbância da solução da amostra.
(c) a transmitância esperada para uma solução cuja concentração do absorvente seja um terço daquela da solução original da amostra.
*(d) a transmitância esperada para uma solução que tenha duas vezes a concentração da solução da amostra.

25-16. Por que uma lâmpada de deutério produz um espectro contínuo em vez de um espectro de linhas na faixa do ultravioleta?

***25-17.** Quais são as diferenças entre um detector de fótons e um detector de calor?

25-18. Descreva como diferem entre si um fotômetro de absorção e um de fluorescência.

***25-19.** Descreva a diferença básica de desenho entre um espectômetro para medidas de absorção e um para os estudos de emissão.

25-20. Quais dados são necessários para se descrever as características de desempenho de um filtro de interferência?

25-21. Defina
*(a) corrente de escuro.
(b) transdutor.
*(c) radiação espalhada (em um monocromador).
(d) semicondutor do tipo *n*.
*(e) portador de carga majoritário.
(f) camada de depleção.

***25-22.** Um filtro de interferência deve ser construído para isolar a banda de absorção do CS_2 em 4,54 m.
(a) Se a determinação deve ser baseada na primeira ordem de interferência, qual deve ser a espessura da camada do dielétrico (índice de refração = 1,34)?
(b) Quais serão os outros comprimentos de onda transmitidos?

25-23. Os seguintes dados foram obtidos de um espectrofotômetro de arranjo de diodos em um experimento para medir o espectro do complexo Co(II)-EDTA. A coluna rotulada por $P_{solução}$ é o sinal relativo obtido com a solução da amostra na célula após subtração do sinal de escuro. A coluna deno-

minada P_{solvente} é o sinal de referência obtido somente com o solvente na célula após a subtração do sinal de escuro. Encontre a transmitância a cada comprimento de onda. Faça um gráfico do espectro do composto.

Comprimento de onda, nm	P_{solvente}	$P_{\text{solução}}$
350	0,002689	0,002560
375	0,006326	0,005995
400	0,016975	0,015143
425	0,035517	0,031648
450	0,062425	0,024978
475	0,095374	0,019073
500	0,140567	0,023275
525	0,188984	0,037448
550	0,263103	0,088537
575	0,318361	0,200872
600	0,394600	0,278072
625	0,477018	0,363525
650	0,564295	0,468281
675	0,655066	0,611062
700	0,739180	0,704126
725	0,813694	0,777466
750	0,885979	0,863224
775	0,945083	0,921446
800	1,000000	0,977237

25-24. **Problema Desafiador**: Horlick descreveu os princípios matemáticos da transformada de Fourier, interpretou-os graficamente e descreveu como podem ser empregados em espectroscopia analítica.[11] Leia o artigo e responda às seguintes questões:

(a) Defina o que é *domínio do tempo* e *domínio da freqüência*.

(b) Escreva as equações para a integral de Fourier, para sua transformação e defina cada um dos termos das equações.

(c) O artigo mostra os sinais para o domínio do tempo para uma onda co-senoidal de 32 ciclos, uma onda co-senoidal de 21 ciclos, bem como as transformadas de Fourier desses sinais. Como se altera a forma do sinal no domínio das freqüências quando o número de ciclos das ondas originais se modifica?

(d) O autor descreve o fenômeno de *atenuação* (*damping*). Que efeito a atenuação exerce sobre as ondas co-senoidais originais? Que efeito isso acarreta no resultado da transformada de Fourier?

(e) O que é uma função de resolução?

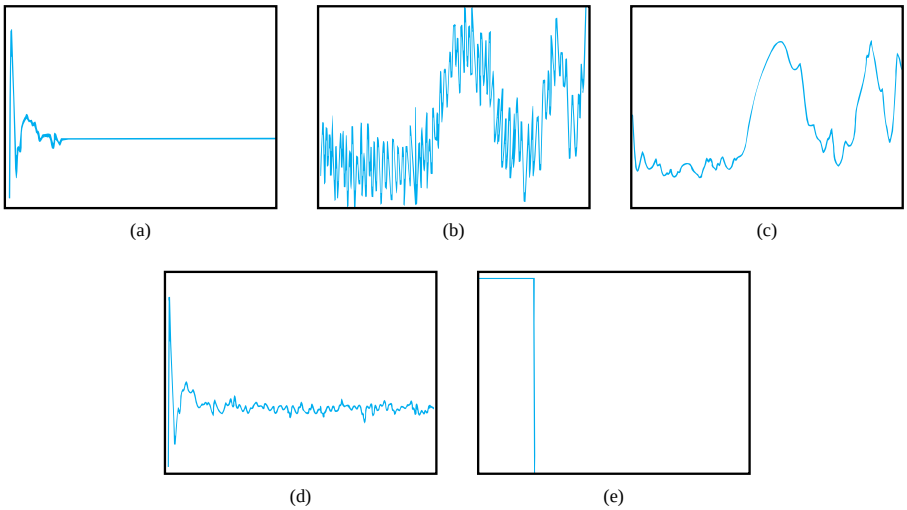
(f) O que é o processo de convolução?

(g) Discuta como a escolha da função de resolução pode afetar a aparência do espectro.

(h) A convolução pode ser empregada para diminuir a quantidade de ruído no espectro. Considere os gráficos abaixo de sinais no domínio do tempo e no domínio da freqüência. Identifique os eixos para os cinco gráficos. Por exemplo, o gráfico (b) deve ser rotulado com amplitude *versus* tempo. Caracterize cada gráfico como pertencendo ao domínio do tempo ou da freqüência.

(i) Descreva as relações matemáticas entre os gráficos. Por exemplo, como se pode chegar ao gráfico (a) a partir dos gráficos (d) e (e)?

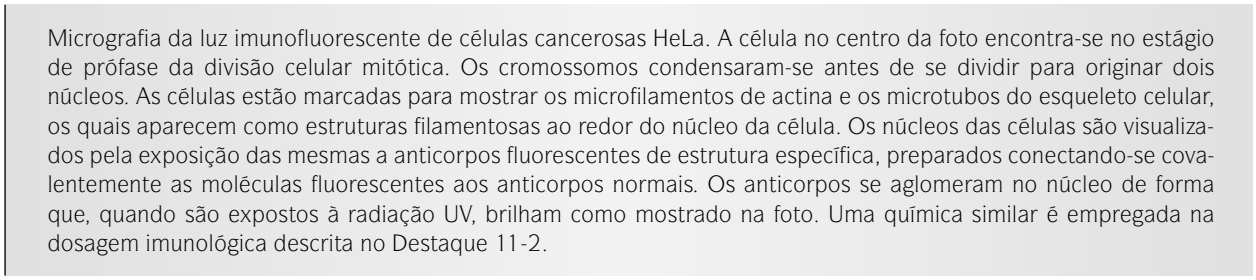
(j) Discuta a importância prática de se poder reduzir o ruído nos sinais espectroscópicos.



[11]G. Horlick, *Anal. Chem.*, 1971, v. 43, n. 8, p. 61A-66A.

CAPÍTULO 27

Espectroscopia de Fluorescência Molecular



Micrografia da luz imunofluorescente de células cancerosas HeLa. A célula no centro da foto encontra-se no estágio de prófase da divisão celular mitótica. Os cromossomos condensaram-se antes de se dividir para originar dois núcleos. As células estão marcadas para mostrar os microfilamentos de actina e os microtubos do esqueleto celular, os quais aparecem como estruturas filamentosas ao redor do núcleo da célula. Os núcleos das células são visualizados pela exposição das mesmas a anticorpos fluorescentes de estrutura específica, preparados conectando-se covalentemente as moléculas fluorescentes aos anticorpos normais. Os anticorpos se aglomeram no núcleo de forma que, quando são expostos à radiação UV, brilham como mostrado na foto. Uma química similar é empregada na dosagem imunológica descrita no Destaque 11-2.

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética (ver Figura 24-6). As espécies excitadas então relaxam ao estado fundamental, liberando seu excesso de energia como fótons. Uma das características mais relevantes da fluorescência molecular está na sua sensibilidade intrínseca, a qual freqüentemente é de uma a três vezes maior que a da espectroscopia de absorção. De fato, para determinadas espécies sob condições controladas, a presença de uma única molécula pode ser determinada pela espectroscopia de fluorescência. Outra vantagem está na faixa linear de concentração dos métodos de fluorescência, a qual é significativamente maior que aquela encontrada na espectroscopia de absorção. Contudo, os métodos de fluorescência são muito menos aplicados que os métodos de absorção em razão do número limitado de sistemas químicos que fluorescem com intensidade apreciável. A fluorescência está também sujeita a muitos outros efeitos de interferência ambiental que os métodos de absorção. Neste capítulo, consideramos alguns dos mais importantes aspectos dos métodos de fluorescência molecular.

27A TEORIA DA FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

► A emissão por fluorescência ocorre em 10^{-5} s ou menos. Em contraste, a fosforescência pode durar muitos minutos ou mesmo horas. A fluorescência é muito mais empregada em análise química que a fosforescência.

A fluorescência molecular é medida excitando-se a amostra no comprimento de onda de absorção, também conhecido como comprimento de onda de excitação, e medindo-se a emissão a um comprimento de onda mais alto denominado comprimento de onda de fluorescência. Por exemplo, a forma reduzida da coenzima nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) pode absorver radiação a 340 nm. A molécula exibe fluorescência com emissão máxima a 465 nm. Geralmente, a emissão fluorescente é medida em ângulo reto em relação ao feixe incidente para evitar a interferência desse feixe (ver Figura 25-1b). A emissão de curta

duração que ocorre é chamada **fluorescência**, enquanto a luminescência de maior duração é denominada **fosforescência**.

27A-1 Processos de Relaxação

A Figura 27-1 apresenta um diagrama parcial de níveis de energia para uma espécie molecular hipotética. Três níveis eletrônicos de energia são mostrados, E_0, E_1 e E_2; E_0 é o estado fundamental e E_1 e E_2 são estados excitados. Cada um dos estados eletrônicos é apresentado com quatro níveis vibracionais excitados. A irradiação dessa espécie com a radiação de banda de λ_1 a λ_5 (Figura 23-12a) resulta na população momentânea dos cinco níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado, E_1. De forma similar, quando as moléculas são irradiadas com uma banda de radiação mais energética constituída por comprimentos de onda mais curtos de λ_1' a λ_5', os cinco níveis vibracionais de maior energia eletrônica E_2 tornam-se momentaneamente populados.

Uma vez excitada para E_1 ou E_2, muitos processos que causam a perda do excesso de energia da molécula podem ocorrer. Dois dos mecanismos mais importantes, **relaxação não-radiativa** e **emissão fluorescente**, são ilustrados na Figura 27-1b e c.

A **relaxação vibracional** envolve a transferência do excesso de energia de uma espécie excitada vibracionalmente para as moléculas do solvente. Esse processo ocorre em menos de 10^{-15} s e deixa as moléculas no estado vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado.

Os dois métodos de relaxação não-radiativa que competem com a fluorescência são ilustrados na Figura 27-1b. A **relaxação vibracional**, indicada pelas setas curtas onduladas entre os níveis de energia vibracionais, ocorre durante as colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente. A relaxação não-radiativa entre os níveis vibracionais mais baixos de um estado eletrônico e os níveis vibracionais mais altos de outro estado eletrônico também pode ocorrer. Esse tipo de relaxação, algumas vezes denominado **conversão interna**, é apontado pelas duas setas onduladas longas na Figura 27-1b. A conversão interna é muito menos eficiente do que a relaxação vibracional de forma que o tempo de vida médio de estado eletrônico excitado está entre 10^{-9} e 10^{-6} s. O mecanismo exato pelo qual esses dois processos de relaxação ocorrem está, no momento, sob investigação, porém, o resultado líquido é um pequeno aumento na temperatura do meio.

A **conversão interna** é um tipo de relaxação que envolve a transferência do excesso de energia das espécies presentes no estado vibracional de mais baixa energia de um estado eletrônico excitado para as moléculas do solvente e a conversão das espécies excitadas para um estado eletrônico mais baixo.

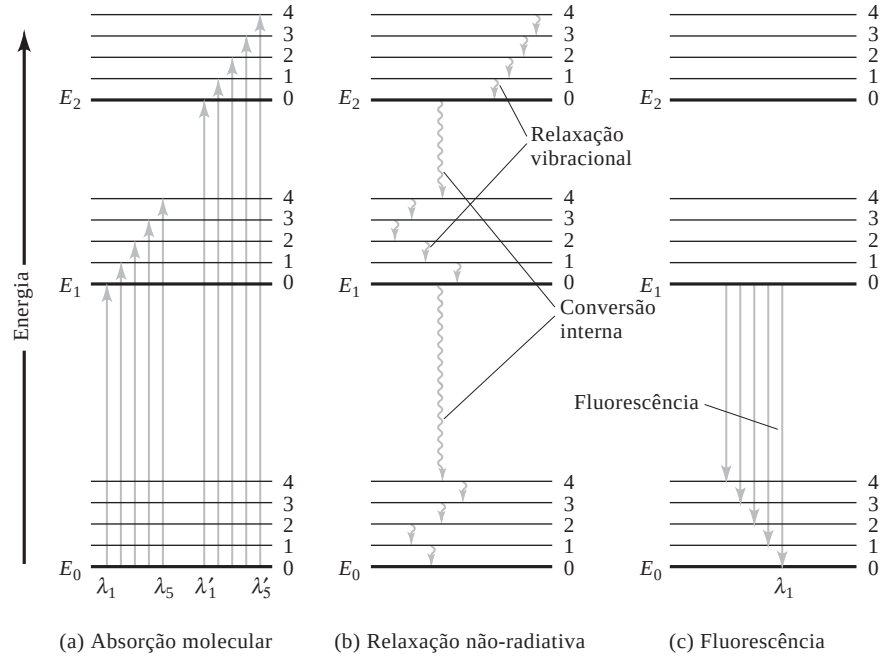


Figura 27-1 Diagrama de níveis de energia mostrando alguns dos processos que ocorrem durante (a) absorção de radiação incidente, (b) relaxação não-radiativa e (c) emissão fluorescente por espécies moleculares. A absorção tipicamente ocorre em 10^{-15} s, enquanto a relaxação vibracional acontece na escala de tempo entre 10^{-11} e 10^{-10} s. A conversão interna entre estados eletrônicos diferentes também é muito rápida (10^{-12} s), ao passo que os tempos de vida para a fluorescência estão tipicamente entre 10^{-10} e 10^{-5} s.

► As bandas de fluorescência consistem em um número grande de linhas próximas umas das outras.

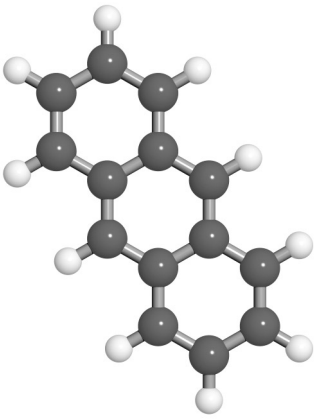
A Figura 27-1c ilustra o processo de relaxação que se deseja: o processo fluorescente. Quase sempre, a fluorescência é observada a partir do estado excitado eletrônico mais baixo E_1 para o estado fundamental E_0.Também, geralmente, a fluorescência ocorre somente do nível vibracional mais baixo de E_1 para vários níveis vibracionais de E_0. Isto porque os processos de conversão interna e a relaxação vibracional são muito rápidos quando comparados com a fluorescência. Portanto, um espectro de fluorescência consiste normalmente em uma única banda com muitas linhas próximas que representam as transições do estado vibracional mais baixo de E_1 para os muitos níveis vibracionais diferentes de E_0.

A linha mostrada na Figura 27-1c que define o lado da banda de fluorescência no comprimento de onda mais curto, ou de energia mais alta, (λ_1) é idêntica em energia à linha rotulada de λ_1 no diagrama de absorção apresentado na Figura 27-1a. Uma vez que as linhas de fluorescência nessa banda originam-se no estado vibracional mais baixo de E_1, todas as outras linhas na banda são de menor energia, ou de maior comprimento de onda, que a linha correspondente a λ_1. As bandas de fluorescência molecular são constituídas por linhas que apresentam comprimento de onda maior, menor freqüência, e assim de menor energia, que a banda de radiação absorvida para sua excitação. Esse deslocamento para os comprimentos de onda mais longos é denominado **deslocamento Stokes**.

► A **fluorescência com deslocamento Stokes** apresenta comprimento de onda mais longo que aquele que causou a excitação.

Relação entre os Espectros de Excitação e de Fluorescência

Em razão do fato de as diferenças de energia entre os estados excitados vibracionais serem as mesmas para ambos os estados fundamental e excitado, o espectro de absorção, ou **espectro de excitação**, e o espectro de fluorescência para um composto freqüentemente se mostram como imagens aproximadamente especulares (de espelho) um do outro com sobreposição ocorrendo próximo à transição de origem (nível vibracional 0 de E_1 para o nível vibracional 0 de E_0). Esse efeito é demonstrado pelo espectro do antraceno exposto na Figura 27-2. Há muitas exceções a essa regra da imagem especular, particularmente quando os



Modelo molecular para o antraceno.

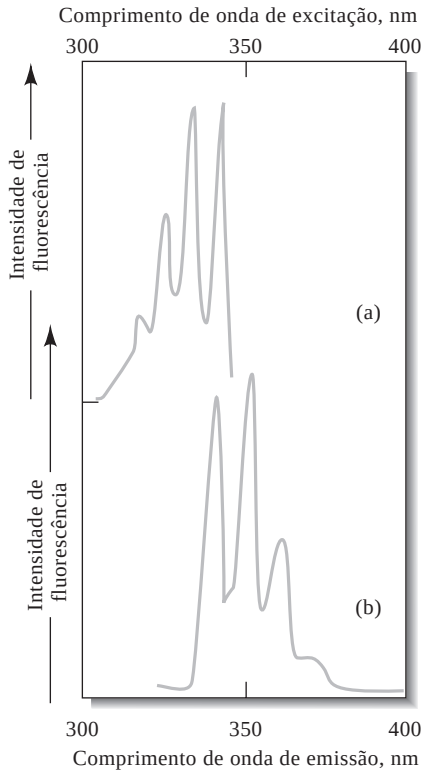


Figura 27-2 Espectro de fluorescência para uma solução a 1 ppm de antraceno em álcool: (a) espectro de excitação; (b) espectro de emissão.

estados excitado e fundamental apresentam geometrias moleculares diferentes ou quando as bandas de fluorescência se originam de partes diferentes da molécula.

27A-2 Espécies Fluorescentes

Como mostrado na Figura 27-1, a fluorescência é um dos muitos mecanismos pelos quais a molécula retorna ao seu estado fundamental original após ter sido excitada pela absorção de radiação. Todas as moléculas absorventes apresentam potencial para fluorescerem, contudo, muitos compostos não o fazem porque suas estruturas provêem caminhos para a relaxação não-radiativa mais rápida que a emissão fluorescente. O **rendimento quântico** de fluorescência molecular é simplesmente a razão entre o número de moléculas que fluorescem e o número total de moléculas excitadas, ou a razão entre os fótons emitidos e os fótons absorvidos. As moléculas que fluorescem intensamente, como a fluoresceína, apresentam eficiências quânticas que se aproximam da unidade sob certas condições. As espécies não fluorescentes apresentam eficiências essencialmente iguais a zero.

A **eficiência quântica** é descrita pelo **rendimento quântico de fluorescência**, Φ_F.

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}}$$

em que k_F é a constante de velocidade de primeira ordem para a relaxação por fluorescência e k_{nr} corresponde à constante de velocidade para a relaxação não-radiativa. Ver o Capítulo 29 para uma discussão sobre as constantes de velocidade.

Fluorescência e Estrutura

Os compostos que contêm anéis aromáticos apresentam emissão fluorescente mais intensa e mais útil. Enquanto certos compostos carbonílicos alicíclicos e alifáticos, bem como as estruturas de ligações duplas altamente conjugadas, também fluorescem, existem muito pouco desses compostos comparando-se com o número de compostos que contêm anéis aromáticos e que fluorescem.

◀ Muitos compostos aromáticos não-substituídos fluorescem.

Muitos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos fluorescem em solução com uma eficiência quântica que aumenta com o número de anéis e seu grau de condensação. Os heterocíclicos mais simples, como a piridina, o furano, o tiofeno e o pirrol, não apresentam fluorescência molecular (Figura 27-3), porém as estruturas com anéis fundidos que contêm esses anéis freqüentemente fluorescem (Figura 27-4). A substituição no anel aromático causa um deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção e alterações correspondentes nos picos de fluorescência. Além disso, a substituição no anel geralmente afeta a eficiência da fluorescência. Esses efeitos são demonstrados pelos dados da Tabela 27-1.

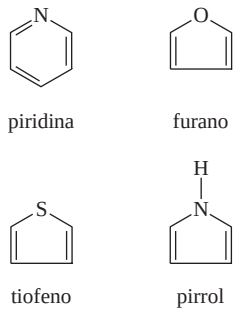


Figura 27-3 Moléculas aromáticas típicas que não fluorescem.

Efeito da Rigidez Estrutural

Experimentos mostram que a fluorescência é particularmente favorecida em moléculas rígidas. Por exemplo, sob condições similares, a eficiência quântica do fluoreno é aproximadamente igual a 1,0, enquanto aquela da bifenila é de cerca de 0,2 (Figura 27-5). A diferença de comportamento é o resultado do aumento de rigidez determinado pelo grupo ponte metileno presente no fluoreno. Essa rigidez diminui a velocidade da relaxação não-radiativa ao ponto em que a relaxação por fluorescência tenha tempo de ocorrer. Existem muitos outros exemplos similares desse tipo de comportamento. Além disso, freqüentemente, uma intensificação da fluorescência resulta da absorção de corantes fluorescentes sobre superfícies sólidas; nesse caso, novamente, o acréscimo de rigidez incorporado pelo sólido pode ser responsabilizado pelo efeito observado.

◀ As moléculas ou complexos rígidos tedem a fluorescer.

A influência da rigidez também explica o aumento da fluorescência de certos agentes orgânicos quelantes quando estes são complexados com

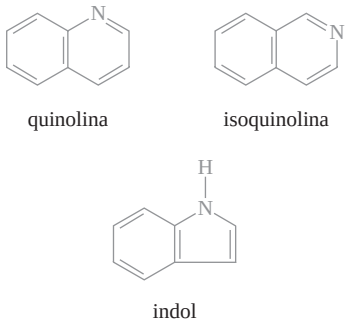


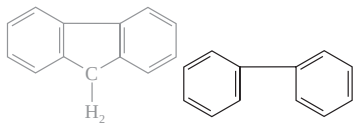
Figura 27-4 Compostos aromáticos típicos que fluorescem.

TABELA 27-1

Efeito da Substituição sobre a Fluorescência de Derivados do Benzeno*

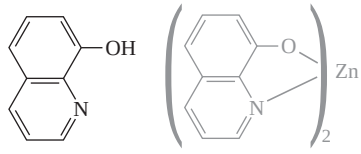
Composto	Intensidade Relativa da Fluorescência
Benzeno	10
Tolueno	17
Propilbenzeno	17
Fluorbenzeno	10
Clorobenzeno	7
Bromobenzeno	5
Iodobenzeno	0
Fenol	18
Íon fenolato	10
Anisol	20
Anilina	20
Íon anilínico	0
Ácido benzóico	3
Benzonitrila	20
Nitrobenzeno	0

*Em solução de etanol. Extraído da obra de W. West, *Chemical Applications of Spectroscopy, Techniques of Organic Chemistry*, v. IX, p. 730. Nova York: Interscience, 1956.



fluoreno $\Phi \rightarrow 1$ bifenila $\Phi \rightarrow 0{,}2$

Figura 27-5 Efeito da rigidez molecular sobre o rendimento quântico. A molécula do fluoreno é mantida rígida pelo anel central, os dois anéis benzênicos da bifenila podem girar um em relação ao outro.



não-fluorescente fluorescente

Figura 27-6 Efeito da rigidez no rendimento quântico em complexos. As moléculas livres de 8-hidroxiquinolina em solução são facilmente desativadas por meio de colisões com as moléculas do solvente e não fluorescem. A rigidez do complexo Zn-8-hidroxiquinolina intensifica a fluorescência.

íons metálico. Por exemplo, a intensidade de fluorescência da 8-hidroxiquinolina é muito menor que a do seu complexo com zinco (Figura 27-6).

Efeito da Temperatura e do Solvente

Em muitas moléculas, a eficiência quântica da fluorescência decresce com o aumento da temperatura, porque, a temperaturas elevadas, o aumento da freqüência de colisões leva à maior probabilidade de relaxação colisional. Uma diminuição da viscosidade do solvente leva ao mesmo resultado.

27B EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA

A potência da radiação fluorescente F é proporcional à potência do feixe de excitação absorvido pelo sistema:

$$F = K'(P_0 - P) \qquad (27\text{-}1)$$

em que P_0 é a potência do feixe incidente sobre a solução e P, a sua potência após ter percorrido um comprimento b do meio. A constante K' depende da eficiência quântica da fluorescência. Para correlacionar F com a concentração c da partícula fluorescente, escrevemos a lei de Beer na seguinte forma

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\varepsilon bc} \qquad (27\text{-}2)$$

na qual ε é a absortividade molar da espécie fluorescente e εbc, a absorbância A. Substituindo-se a Equação 27-2 na Equação 27-1, obtemos

$$F = K'P_0\,(1 - 10^{-\varepsilon bc}) \qquad (27\text{-}3)$$

A expansão do termo exponencial da Equação 27-3 leva a

$$F = K'P_0\left[2{,}3\varepsilon bc - \frac{(-2{,}3\varepsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2{,}3\varepsilon bc)^3}{3!} - \cdots\right] \qquad (27\text{-}4)$$

Quando $\varepsilon bc = A < 0{,}05$, o primeiro termo dentro dos colchetes, $2{,}3\varepsilon bc$, é muito maior que os termos subseqüentes e podemos escrever

$$F = 2{,}3K'\varepsilon bcP_0 \qquad (27\text{-}5)$$

ou, quando a potência incidente P_0 for constante,

$$F = Kc \qquad (27\text{-}6)$$

Assim, um gráfico da potência de fluorescência de uma solução *versus* a concentração das espécies emissoras deve ser linear para baixas concentrações. Quando c torna-se alta o suficiente para que a absorbância seja maior que 0,05 (ou a transmitância menor que cerca de 0,9), a relação representada pela Equação 27-6 torna-se não-linear e F situa-se abaixo da extrapolação da parte linear do gráfico. Esse efeito resulta da **absorção primária,** na qual a radiação incidente é absorvida tão intensamente que a fluorescência não é mais proporcional à concentração como mostrado

pela Equação 27-4 mais completa. A concentrações muito altas, F atinge um máximo e pode mesmo começar a decrescer com o aumento da concentração devido à **absorção secundária**. Esse fenômeno ocorre por causa da absorção da radiação emitida por outras moléculas do analito. Um gráfico típico de F *versus* a concentração é exibido na Figura 27-7. Observe que os efeitos primários e secundários, algumas vezes denominados **efeitos de filtro interno**, podem também ocorrer em razão da absorção por outras moléculas presentes na matriz da amostra.

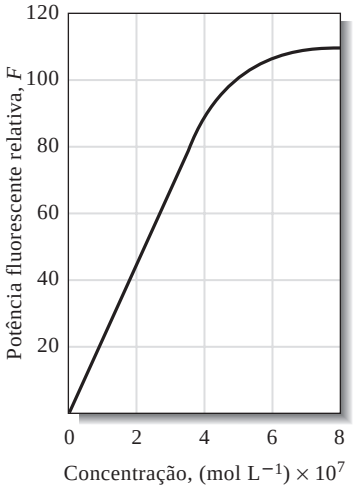


Figura 27-7 Curva de calibração para determinação espectrofluorimétrica de triptofano em proteínas solúveis de um cristalino de olho de mamífero.

27C INSTRUMENTOS PARA FLUORESCÊNCIA

Existem muitos tipos diferentes de instrumentos para medidas de fluorescência. Todos seguem o diagrama de blocos da Figura 25-1b. Os diagramas ópticos de instrumentos típicos são apresentados na Figura 27-8. Se os dois seletores de comprimento de onda forem monocromadores, o instrumento é um espectrofluorímetro. Alguns instrumentos são híbridos e empregam um filtro de excitação com um monocromador

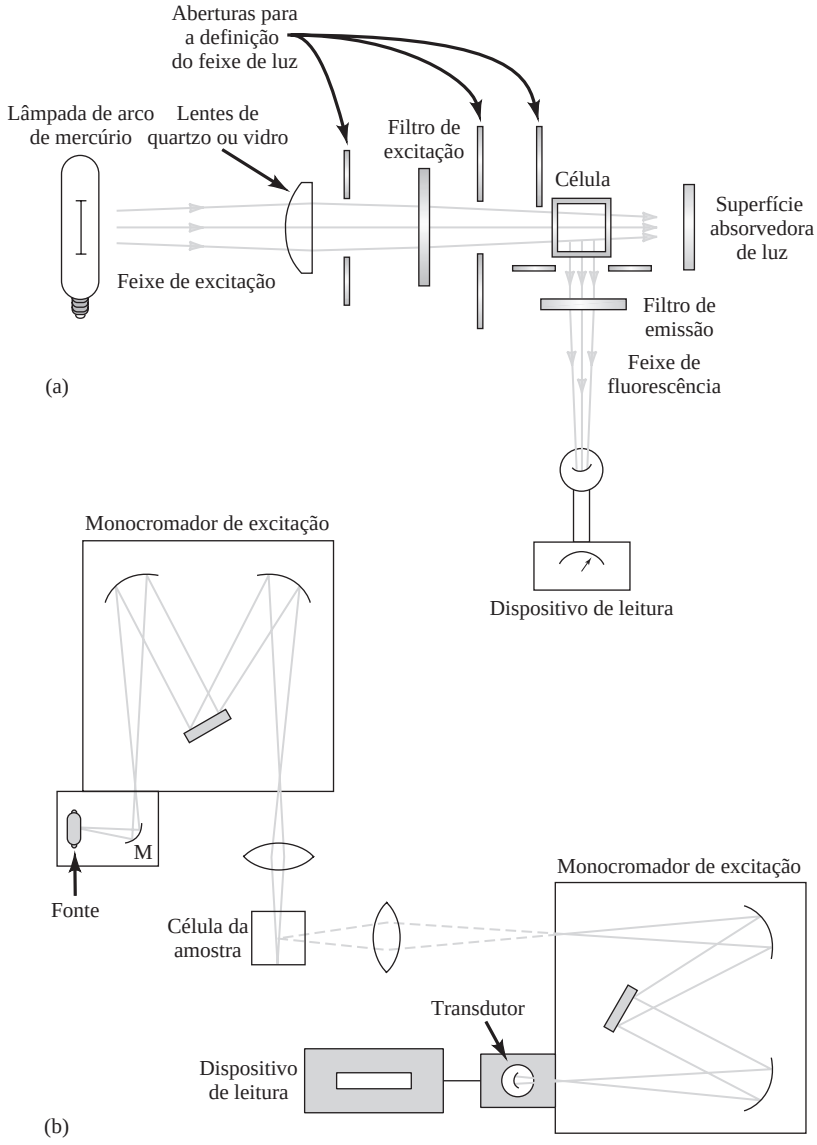


Figura 27-8 Instrumentos típicos para fluorescência. Um fluorímetro de filtro é mostrado em (a). Observe que as emissões são medidas em ângulo reto em relação à fonte da lâmpada de arco de mercúrio. A radiação fluorescente é emitida em todas as direções e a geometria de 90º evita a observação da fonte pelo detector. O espectrofluorímetro (b) emprega dois monocromadores com grades e também observa a emissão em ângulo reto. Os dois monocromadores permitem a varredura do espectro de excitação (o comprimento de onda de excitação é varrido a um comprimento de onda de emissão fixo), do espectro de emissão (varredura do comprimento de onda de emissão a um comprimento de onda de excitação fixo) ou de um espectro síncrono (varredura de ambos os comprimentos de onda com uma diferença fixa entre os dois monocromadores).

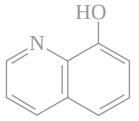
para a emissão. Os instrumentos para fluorescência podem incorporar um esquema de feixe duplo para compensar por flutuações na potência da fonte radiante com o tempo e com o comprimento de onda. Os instrumentos que corrigem pela distribuição espectral da fonte são denominados espectrofluorímetros corrigidos.

As fontes para fluorescência são geralmente mais potentes que as fontes típicas para a absorção. Em fluorescência, a potência radiante emitida é diretamente proporcional à intensidade da fonte (Equação 27-5), mas a absorbância, pelo fato de esta ser relacionada à razão das potências, como mostrado na Equação 27-7, é essencialmente independente da intensidade da fonte.

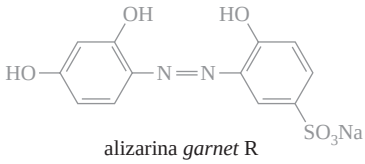
$$c = kA = k \log \left(\frac{P_0}{P} \right) \tag{27-7}$$

► Os métodos baseados em fluorescência são 10 a 1.000 vezes mais sensíveis que os métodos de absorção.

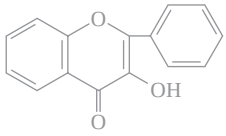
Como resultado dessas diferenças sobre a dependência da intensidade da fonte, os métodos de fluorescência são geralmente de uma a três ordens de grandeza mais sensíveis que os métodos baseados em absorção. As lâmpadas de arco de mercúrio, as lâmpadas de arco de xenônio-mercúrio e os lasers são as fontes típicas para a fluorescência. Os monocromadores e os transdutores são tipicamente similares àqueles empregados nos espectrofotômetros de absorção, exceto pelo fato de que as fotomultiplicadoras são empregadas invariavelmente nos espectrofluorímetros de alta sensibilidade. Os fluorímetros e os espectrofluorímetros variam amplamente nas características de sofisticação, de desempenho e de custo, como o fazem os espectrofotômetros de absorção. Em geral, os instrumentos para fluorescência são mais caros que os instrumentos de absorção de qualidade correspondente.



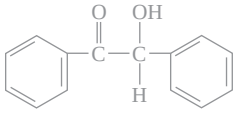
8-hidroxiquinolina
(reagente para Al, Be e outros íons metálicos)



alizarina *garnet* R
(reagente para Al, F^-)



flavanol
(reagente para Zr e Sn)



benzoína
(reagente para B, Zn, Ge e Si)

Figura 27-9 Alguns agentes quelantes fluorimétricos para cátions metálicos. A alizarina *garnet* R pode detectar Al^{3+} em níveis tão baixos quanto 0,007 μg/mL. A detecção de F^- com a alizarina *garnet* R é baseada na supressão da fluorescência do complexo com o Al^{3+}. O flavanol pode detectar o Sn^{4+} no nível de 0,1 μg/mL.

27D APLICAÇÕES DOS MÉTODOS DE FLUORESCÊNCIA

A espectroscopia de fluorescência não é considerada uma ferramenta importante para a análise estrutural ou qualitativa, pois as moléculas com pequenas variações estruturais freqüentemente apresentam espectros de fluorescência similares. Também, as bandas de fluorescência em solução são relativamente largas à temperatura ambiente. Contudo, a fluorescência tem demonstrado ser uma ferramenta valiosa na identificação de derramamentos de petróleo. A fonte de um derramamento de petróleo pode às vezes ser identificada por comparação do espectro de emissão de fluorescência de uma amostra do derramamento com um da fonte suspeita. A estrutura vibracional dos hidrocarbonetos policíclicos presentes no petróleo torna esse tipo de identificação possível.

Os métodos de fluorescência são empregados para se estudar equilíbrios químicos e cinética da mesma forma que os métodos espectrométricos de absorção. Freqüentemente é possível estudar-se as reações químicas a menores concentrações em decorrência da alta sensibilidade dos métodos de fluorescência. Em muitos casos, nos quais a monitoração da fluorescência não é exeqüível de forma ordinária, as sondas fluorescentes ou marcadores podem ser ligados covalentemente a sítios específicos em moléculas, como as proteínas, tornando-as assim detectáveis via fluorescência. Esses marcadores podem ser utilizados para fornecer informações sobre a energia de processos de transferência, sobre a polaridade da proteína e sobre a distância entre os sítios reativos (ver, por exemplo, o Destaque 27-1).

DESTAQUE 27-1

Uso de Sondas Fluorescentes em Neurobiologia: Investigando a Mente Iluminada

Os indicadores fluorescentes têm sido amplamente empregados como sondas de eventos biológicos em células isoladas. Uma sonda particularmente interessante é a, assim denominada, sonda de íon, que altera seu espectro de emissão e de excitação quando ligada a íons como o Ca^{2+} ou Na^{+}. Esses indicadores podem ser utilizados para registrar eventos que ocorrem em diferentes partes de neurônios isolados ou para monitorar simultaneamente a atividade de um grupo de neurônios. Em neurobiologia, por exemplo, o corante Fura-2 tem sido empregado para monitorar a concentração de cálcio livre intracelular que acompanha um estímulo farmacológico ou elétrico. Acompanhando as mudanças de fluorescência com o tempo em sítios específicos no neurônio, os pesquisadores podem determinar quando e onde o evento elétrico dependente do cálcio ocorre. Uma célula que tem sido estudada é a do neurônio Purkinje do cerebelo, que é um dos maiores do sistema nervoso central. Quando essa célula é carregada com o indicador fluorescente Fura-2, as alterações bem definidas de fluorescência podem ser medidas em correspondência à ação do potencial individual de cálcio. As mudanças são correlacionadas com sítios específicos na célula por meio de técnicas de fluorescência de imagem. A Figura 27D-1 mostra a imagem de fluorescência à direita juntamente com os transientes de fluorescência, registrados como a alteração na fluorescência relativa à fluorescência estacionária $\Delta F/F$, correlacionada com as variações abruptas na ação do potencial do sódio. A interpretação desse tipo de padrões pode ter importantes implicações na compreensão dos detalhes da atividade sinóptica.

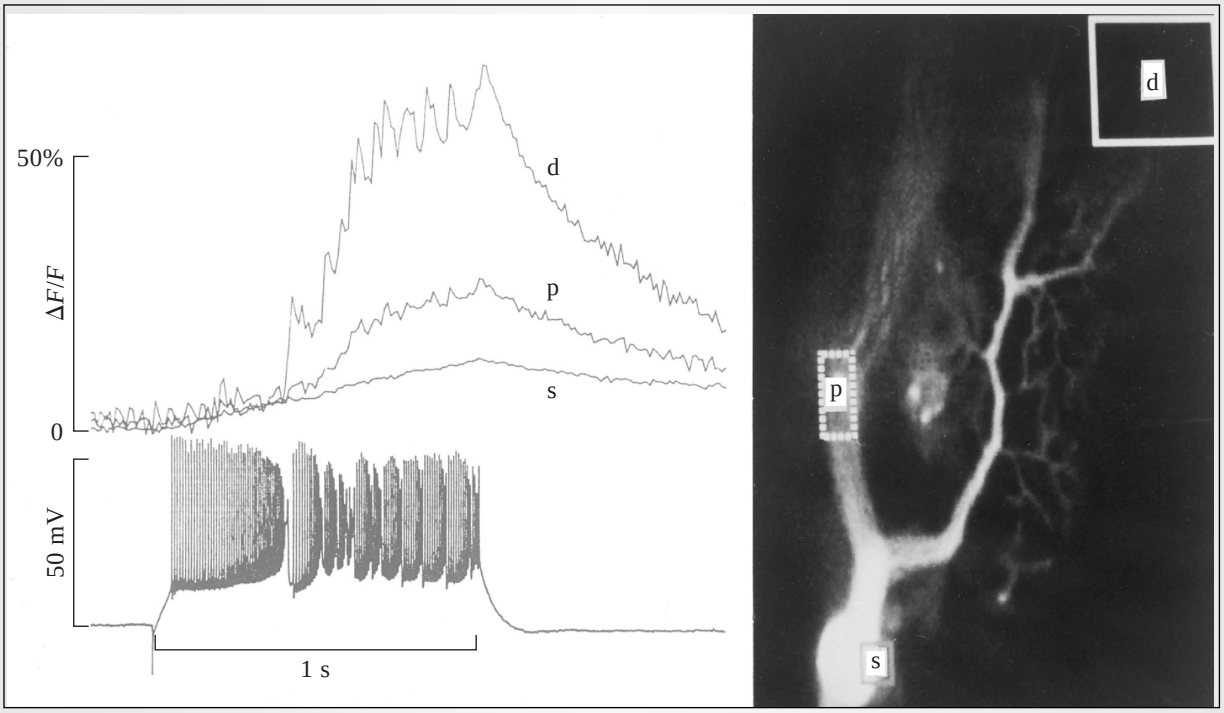


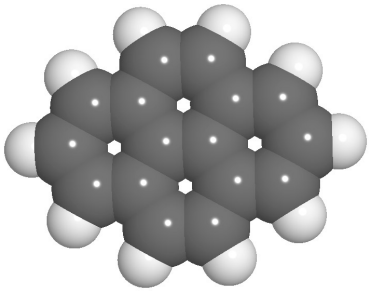
Figura 27D-1 Transientes de cálcio em uma célula cerebelar Purkinje. A imagem à direita é da célula preenchida com o corante fluorescente, que responde à concentração de cálcio. Os transientes de fluorescência são mostrados acima, à esquerda, como registrados para as áreas d, p e s na célula. Os transientes na região d correspondem à região do dendrito da célula. Os sinais específicos para cálcio podem ser correlacionados com a ação do potencial apresentado à esquerda, embaixo. (De V. Lev-Ram, H. Mikayawa, N. Lasser-Ross, W. N. Ross, *J. Neurophysiol.*, 1992, v. 68, p. 1170. Com permissão da American Physiological Society).

Já os métodos quantitativos baseados em fluorescência têm sido desenvolvidos para as espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas. Os métodos fluorescentes inorgânicos podem ser divididos em duas classes: métodos diretos, que são baseados na reação do analito com um agente complexante para formar um complexo fluorescente; e indiretos, que dependem do decréscimo da fluorescência, também denominado **supressão** (*quenching*), resultante da interação do analito com o reagente fluorescente. Os métodos de supressão são usados primariamente para a determinação de ânions e oxigênio dissolvido. Alguns reagentes fluorescentes para cátions são mostrados na Figura 27-9.

A relaxação não-radiativa de quelatos de metal de transição é tão eficiente que essas espécies raramente fluorescem. É importante notar que a maioria dos metais de transição absorve na região do UV e visível, enquanto os íons de metais que não são de transição não o fazem. Por essa razão, a fluorescência é freqüentemente considerada complementar à absorção para a determinação de cátions.

O número de aplicações dos métodos de fluorescência a problemas orgânicos e bioquímicos é impressionante. Entre os tipos de compostos que podem ser determinados por fluorescência estão os aminoácidos, proteínas, coenzimas, vitaminas, ácidos nucléicos, alcalóides, porfirinas, esteróides, flavonóides e muitos metabólitos.[1] Em razão de sua sensibilidade, a fluorescência é amplamente empregada como técnica de detecção em métodos de cromatografia líquida (ver Capítulo 32), em análise em fluxo e em eletroforese. Além dos métodos que estão fundamentados na intensidade de fluorescência, há muitos outros que estão baseados na medida do tempo de vida da fluorescência. Muitos instrumentos foram desenvolvidos para fornecer imagens microscópicas de espécies com base no tempo de vida de fluorescência.[2]

► Alguns dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos encontrados em derramamentos de petróleo são o criseno, o perileno, o pireno, o fluoreno e o 1,2-benzofluoreno. A maioria desses compostos é carcinogênica.



Modelo molecular do pireno.

27D-1 Métodos para Espécies Inorgânicas

Os reagentes mais bem-sucedidos para a determinação de cátions são os compostos aromáticos contendo dois ou mais grupos funcionais que formam quelatos com o íon metálico. Um exemplo típico é a 8-hidroxiquinolina, cuja estrutura é dada na Seção 12D-3. Alguns outros reagentes fluorimétricos e suas aplicações podem ser encontrados na Tabela 27-2. Com a maioria desses reagentes, o cátion é extraído em uma solução do reagente em um solvente orgânico imiscível, tal como

TABELA 27-2

Métodos Fluorimétricos Selecionados para Espécies Inorgânicas*

		Comprimento de onda, nm		sensibilidade,	
Íon	**Reagente**	**Absorção**	**Fluorescência**	**μg/mL**	**Interferências**
Al^{3+}	Alizarina *garnet* R	470	500	0,007	Be, Co, Cr, Cu, F^-, NO_3^-, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
F^-	Complexo de alizarina *garnet* R com alumínio (supressão)	470	500	0,001	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
$B_4O_7^{2-}$	Benzoína	370	450	0,04	Be, Sb
Cd^{2+}	2-(*o*-Hidroxifenil)-benzoxazol	365	Azul	2	NH_3
Li^+	8-Hidroxiquinolina	370	580	0,2	Mg
Sn^{4+}	Flavanol	400	470	0,1	F^-, PO_4^{3-}, Zr
Zn^{2+}	Benzoína	—	Verde	10	B, Be, Sb, íons coloridos

*De J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook,* Nova York, McGraw-Hill, 1995, p. 5,60–5,62.

[1]Ver, por exemplo, O. S. Wolfbeis, in *Molecular Luminescence Spectroscopy:* Methods & Applications – Parte I, Capítulo 3, S. G. Schulman, Ed. Nova York, Wiley-Interscience, 1985.

[2]Ver J. R. Lakowicz, H. Szmacinski, K. Nowacyzk, K. Berndt e M. L. Johnson, in *Fluorescence Spectroscopy:* New Methods and Applications, Capítulo 10, O. S. Wolfbeis, Ed. Berlim: Springer-Verlag, 1993.

o clorofórmio. A fluorescência da solução orgânica é, então, medida. Para um resumo mais completo sobre os métodos fluorimétricos para a determinação de substâncias inorgânicas, ver o manual escrito por Dean.[3]

A relaxação não-radiativa de quelatos de metal de transição é tão eficiente que essas espécies raramente fluorescem. É importante observar que a maioria dos metais de transição absorve na região do UV e visível, enquanto os íons de metais que não são de transição não o fazem. Por essa razão, a fluorescência é freqüentemente considerada complementar à absorção para a determinação de cátions.

27D-2 Métodos para Espécies Orgânicas e Bioquímicas

O número de aplicações de métodos fluorimétricos a problemas orgânicos é impressionante. Dean resume as aplicações mais importantes em uma tabela.[4] Mais de 200 entradas são encontradas sob o cabeçalho "Espectroscopia de Fluorescência de Alguns Compostos Orgânicos", incluindo vários compostos como adenina, ácido antranílico, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, cisteína, guanina, isoniazida, naftóis, gases de nervo sarin e tabun, proteínas, ácido salicílico, escatol, triptofano, ácido úrico e varfarina (Coumadin). Muitos agentes medicinais que podem ser determinados fluorimetricamente são listados, incluindo a adrenalina, morfina, penicilina, fenobarbital, procaína, reserpina e ácido lisérgico dietilamida (LSD). Sem sombra de dúvida, a mais importante aplicação da fluorimetria está na análise de produtos alimentícios, fármacos, amostras clínicas e produtos naturais. A sensibilidade e seletividade do método o tornam uma ferramenta particularmente valiosa nesses campos. Uma quantidade numerosa de compostos fisiologicamente importantes fluorescem.

27E ESPECTROSCOPIA DE FOSFORESCÊNCIA MOLECULAR

A fosforescência é um fenômeno de fotoluminescência bastante similar à fluorescência. A compreensão da diferença entre esses dois fenômenos requer a compreensão do *spin* eletrônico e da diferença entre o **estado singleto** e o **estado tripleto**. As moléculas comuns que não sejam radicais livres existem no estado fundamental com seus *spins* de elétrons emparelhados. Um estado eletrônico molecular no qual todos os *spins* dos elétrons estão emparelhados é denominado *estado singleto*. O estado fundamental de um radical livre, por outro lado, é um **estado dubleto**, porque o elétron pode assumir duas orientações em um campo magnético.

Quando um elétron de um par de elétrons é excitado em uma molécula para um nível de energia mais alto, um estado singleto ou *tripleto* pode ser produzido. No estado excitado singleto, o *spin* do elétron promovido é ainda oposto àquele do elétron que permaneceu no nível fundamental. No estado tripleto, contudo, os *spins* dos dois elétrons tornam-se desemparelhados, sendo então paralelos. Esses estados podem ser representados como ilustrado na Figura 27-10. O estado excitado tripleto é menos energético que o estado excitado singleto correspondente.

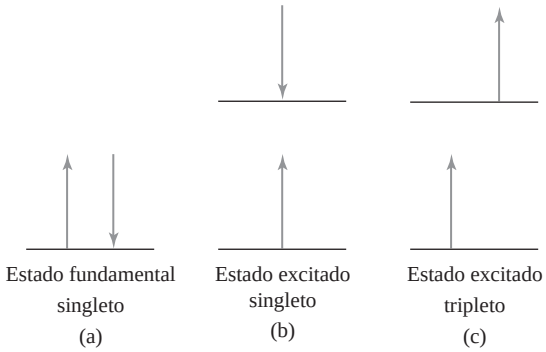


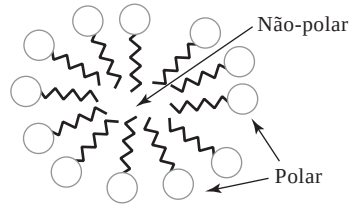
Figura 27-10 Estados de *spin* eletrônico das moléculas. Em (a) é apresentado o estado eletrônico fundamental. No estado de menor energia ou fundamental, os *spins* são sempre emparelhados e o estado é dito ser do tipo singleto. Em (b) e (c) são mostrados os estados eletrônicos excitados. Se os *spins* permanecem emparelhados no estado excitado, a molécula está no estado singleto (b). Se os *spins* tornam-se desemparelhados, a molécula está em um estado excitado tripleto (c).

[3]J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 5,60-5,62. Nova York: McGraw-Hill, 1995.
[4]J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 5,63-5,69. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

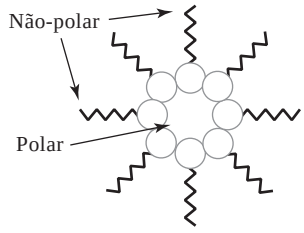
► Na fosforescência à temperatura ambiente, o estado tripleto do analito pode ser protegido por sua incorporação em um agregado tensoativo denominado micela. Em soluções aquosas o agregado apresenta um núcleo não-polar devido à repulsão dos grupos polares. O oposto ocorre em solventes não-polares.

A fluorescência em moléculas envolve a transição de um estado excitado singleto para o estado fundamental singleto. Essa transição é altamente provável e, assim, o tempo de vida do estado excitado singleto é muito curto (10^{-5} s ou menos). A fosforescência molecular, por outro lado, envolve a transição de um estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto. Em virtude de essa transição alterar o *spin* eletrônico, ela é menos provável. Portanto, um estado tripleto apresenta um tempo de vida mais longo (tipicamente, 10^{-4} a 10^{4} s). As substâncias fosforecentes sólidas são empregadas para recobrir a tela de tubos de raios catódicos, sendo responsáveis pela habilidade de se observar a ação de feixes de elétrons em muitos osciloscópios, televisores e monitores de computadores.

O tempo de vida longo da fosforescência é também uma de suas limitações. Em decorrência desse longo tempo, os processos não-radiativos podem competir com a fosforescência para desativar o estado excitado. Assim, a eficiência do processo fosforescente e a intensidade correspondente da fosforescência são relativamente baixas. Para aumentar essa eficiência, a fosforescência é normalmente observada a baixas temperaturas em meio rígido, como vidros. Nos anos mais recentes, a fosforescência à temperatura ambiente tem-se tornado popular. Nessa técnica, a molécula é absorvida sobre uma superfície sólida ou encerrada em uma cavidade molecular (micela ou em uma cavidade de ciclodextrina), a qual protege o frágil estado tripleto.



Micela em solvente aquoso



Micela em solvente não-aquoso

Estrutura das micelas.

Por causa de sua fraca intensidade, a fosforescência é muito menos aplicada que a fluorescência. Contudo, a fosforimetria tem sido empregada para a determinação de uma variedade de compostos orgânicos e bioquímicos, incluindo ácidos nucléicos, aminoácidos, pirino, pirimidina, enzimas, hidrocarbonetos policíclicos e pesticidas. Muitos compostos farmacêuticos exibem sinais de fosforescência. A instrumentação para fosforescência é também um pouco mais complexa que para fluorescência. Geralmente um instrumento para fosforescência permite a discriminação entre a fosforescência e a fluorescência pelo atraso da medida da fosforescência até que a fluorescência tenha decaído próximo a zero. Muitos instrumentos para fluorescência apresentam um acessório, chamado **fosforoscópio**, que permite que o mesmo instrumento seja empregado para as medidas de fosforescência.

27F MÉTODOS DE QUIMIOLUMINESCÊNCIA

A quimioluminescência é produzida quando uma reação produz uma molécula eletronicamente excitada, a qual emite luz para retornar ao estado fundamental. As reações quimioluminescentes são encontradas em inúmeros sistemas biológicos, nos quais o processo é freqüentemente denominado **bioluminescência**. Exemplos de espécies que exibem bioluminescência incluem o vaga-lume, o pepino-do-mar, algumas medusas, bactérias, protozoários e crustáceos.

► O vaga-lume produz luz por meio do fenômeno de **bioluminescência**. As espécies diferentes de vaga-lumes piscam com ciclos de tempo ligado-desligado diferentes. Os vaga-lumes se cruzam somente com os de sua espécie. A reação bioluminescente que nos é mais familiar ocorre quando um vaga-lume está procurando por um parceiro.

Uma característica interessante da quimioluminescência para fins analíticos está na simplicidade da instrumentação. Uma vez que nenhuma fonte externa é necessária para a excitação, o instrumento pode ser constituído somente por um frasco de reação e por um tubo fotomultiplicador. Em geral, nenhum dispositivo de seleção do comprimento de onda é necessário porque a única fonte de radiação é a reação química.

Os métodos de quimioluminescência são conhecidos pela sua alta sensibilidade. Os limites de detecção típicos estão na faixa de partes por milhão a partes por bilhão ou menores. As aplicações incluem a determinação de gases, tais como os óxidos de nitrogênio, ozônio, compostos de enxofre; a determinação de espécies inorgânicas, como o peróxido de hidrogênio e alguns íons metálicos; técnicas de imunoensaio; sondas para a dosagem de DNA; e métodos para a reação de cadeia de polimerase.[5]

◄ Muitos analisadores comerciais para a determinação de gases são baseados em quimioluminescência. O óxido nítrico (NO) pode ser determinado pela sua reação com o ozônio (O_3). A reação converte o NO em NO_2, excitado, com a subseqüente emissão de luz.

EXERCÍCIOS NA WEB

Utilize seu navegador de Web para conectar-se à página do livro no site *http://www.thomsonlearning.com.br*. No item **material suplementar para estudantes**, clique em *Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção *Chapter* 27 e clique na conexão com o *UK National Physical Laboratory's National Reference Spectrofluorimeter* Esse instrumento emprega um monocromador de varredura para excitação. O que ele usa para a emissão? Qual é a vantagem desse arranjo? A qual ângulo, com respeito à radiação incidente, a emissão da amostra é coletada? Qual é a resolução do detector em nanômetros por elemento? Para qual propósito o UK NPL utiliza esse fluorímetro? Use o Google para encontrar outros espectrofluorímetros na Web e compare suas especificações e características com aquelas do instrumento do UK NPL.

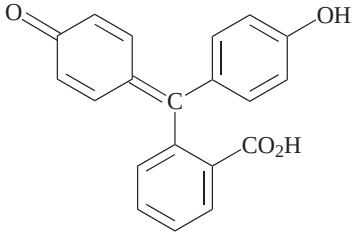
QUESTÕES E PROBLEMAS

27-1. Descreva brevemente ou defina
- *(a) fluorescência de ressonância.
- (b) relaxação vibracional.
- *(c) conversão interna.
- (d) fluorescência.
- *(e) deslocamento Stokes.
- (f) rendimento quântico.
- *(g) auto-supressão (*self-quenching*).

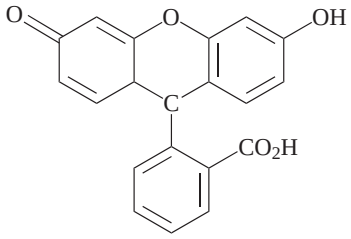
27-2. Por que a espectrofluorimetria é potencialmente mais sensível que a espectrofotometria?

27-3. Quais compostos dos seguintes pares espera-se que apresente maior rendimento quântico de fluorescência? Explique.

*(a)

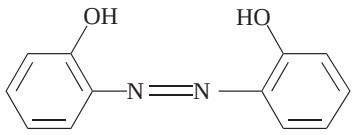


fenolftaleína

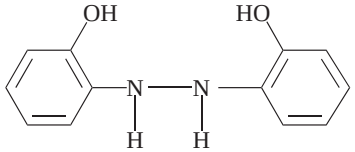


fluoresceína

(b)



o,*o*′-diidroxiazobenzeno



bis(*o*-hidroxifenil) hidrazina

[5] Ver, por exemplo, T. A. Nieman, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Capítulo 27, F. A. Settle, Ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

27-4. Por que alguns compostos fluorescem e outros não?

***27-5.** Descreva as características dos compostos orgânicos que fluorescem.

27-6. Explique por que a fluorescência molecular sempre ocorre a comprimentos de onda mais longos que o da radiação de excitação.

27-7. Descreva os componentes de um fluorímetro.

***27-8.** Por que a maioria dos instrumentos de fluorescência apresenta o desenho de duplo feixe?

27-9. Por que os fluorímetros são mais úteis que os espectrofluorímetros em análise quantitativa?

27-10. A forma reduzida da nocotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) é uma coenzima importante e altamente fluorescente. Apresenta uma absorção máxima a 340 nm e um máximo de emissão a 465 nm. As soluções padrão de NADH forneceram as seguintes intensidades de fluorescência:

Concn NADH, μmol/L	Intensidade Relativa
0,100	2,24
0,200	4,52
0,300	6,63
0,400	9,01
0,500	10,94
0,600	13,71
0,700	15,49
0,800	17,91

(a) Construa uma planilha e use-a para traçar uma curva de calibração para NADH.

*(b) Encontre a inclinação e o intercepto do gráfico em (a) através de quadrados mínimos.

(c) Calcule o desvio padrão da inclinação e o desvio padrão sobre a regressão para a curva.

*(d) Uma amostra desconhecida exibe uma fluorescência relativa de 12,16. Empregue a planilha para calcular a sua concentração de NADH.

*(e) Calcule o desvio padrão relativo para o resultado da parte (d).

(f) Calcule o desvio padrão relativo para o resultado da parte (d) se a leitura 12,16 for a média de três medidas.

27-11. Os seguintes volumes de uma solução contendo 1,10 ppm de Zn^{2+} foram pipetados em funis de separação contendo 5,00 mL de uma solução desconhecida de zinco: 0,00; 1,00; 4,00; 7,00 e 11,00. Cada uma delas foi extraída com três alíquotas de 5 mL de CCl_4, contendo excesso de 8-hidroxiquinolina. Os extratos foram diluídos a 25,0 mL e as suas fluorescências foram medidas em um fluorímetro. Os resultados foram:

Volume de Solução Zn^{2+}, mL	Leitura do Fluorímetro
0,000	6,12
4,00	11,16
8,00	15,68
12,00	20,64

(a) Construa uma curva analítica a partir dos dados.

(b) Calcule a equação linear para os dados através da regressão de quadrados mínimos.

(c) Calcule o desvio padrão para a inclinação e o desvio padrão da regressão.

(d) Calcule a concentração de zinco na amostra.

(e) Calcule o desvio padrão para o resultado da parte (d).

***27-12.** O quinino presente em um comprimido de antimalárico de massa igual a 1,664 g foi dissolvido em HCl 0,10 mol L^{-1} suficiente para fornecer 500 mL de solução. Uma alíquota de 15,00 mL foi então diluída a 100,0 mL com o ácido. A intensidade de fluorescência para a amostra diluída a 347,5 nm forneceu uma leitura igual a 288 em uma escala arbitrária. Uma solução padrão de 100 ppm de quinino registrou a leitura de 180 quando medida sob condições idênticas àquelas da amostra diluída. Calcule a massa em miligramas de quinino no comprimido.

27-13. A determinação descrita no Problema 27-12 foi modificada para empregar o método das adições de padrão. Como anteriormente, um comprimido de 2,196 g foi dissolvido em HCl 0,10 mol L^{-1} suficiente para fornecer 1,000 L. A diluição de uma alíquota de 20,00 mL a 100 mL produziu uma solução com leitura igual a 540 a 347,5 nm. Uma segunda alíquota de 20,00 mL foi misturada com 10,0 mL de uma solução de 50 ppm de quinino antes da diluição a 100 mL. A intensidade de fluorescência dessa solução foi 600. Calcule a concentração em partes por milhão de quinino no tablete.

27-14. **Problema Desafiador**. Os seguintes volumes de uma solução padrão de concentração 10,0 ppb de F^- foram adicionados a quatro alíquotas de 10,00 mL de uma amostra de água: 0,00; 1,00; 2,00 e 3,00 mL. Precisamente 5,00 mL de uma solução contendo excesso do complexo absorvente muito intenso Al-Alizarina *Garnet* R ácida foram adicionados a cada uma das quatro soluções e, então, cada uma delas foi diluída a 50,0 mL. As intensidades de fluorescência para as quatro soluções foram:

V_p, mL	Leitura do medidor
0,00	68,2
1,00	55,3
2,00	41,3
3,00	28,8

(a) Explique a química do método analítico.

(b) Construa um gráfico dos dados.

(c) Use o fato de que a fluorescência decresce com o aumento do padrão de F^- para derivar uma relação como a da Equação 26-1 para as adições padrão múltiplas. Utilize a relação para obter uma equação para a concentração desconhecida c_x em termos da inclinação e do intercepto do gráfico de adições de padrão, similar à da Equação 26-2.

(d) Use quadrados mínimos linear para encontrar a equação para a linha que representa o decréscimo da fluorescência com o volume de padrão de fluoreto V_p.

(e) Calcule o desvio padrão da inclinação e do intercepto.

(f) Calcule a concentração de F^- na amostra em ppb.

(g) Calcule o desvio padrão para o resultado de (e).

CAPÍTULO 28

Espectroscopia Atômica

A poluição das águas continua sendo um sério problema nos Estados Unidos e em outros países industrializados. Vários lagos estão contaminados com lixo químicocomo ácido sulfúrico, manganês e cádmio. Traços de metais em águas contaminadas são freqüentemente determinados por meio de uma técnica multielementar como a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente ou a espectroscopia de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente. Ambos os métodos serão discutidos neste capítulo.

Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos. Tipicamente, esses métodos podem detectar quantidades de partes por milhão a partes por bilhão e, em alguns casos, concentrações ainda menores. Os métodos espectroscópicos são, além disso, rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade. Podem ser divididos em dois grupos: espectrometria atômica óptica[1] e espectrometria de massas atômicas.[2]

A determinação de espécies atômicas somente é feita em meio gasoso no qual os átomos individuais ou íons elementares, como Fe^+, Mg^+ ou Al^+, se encontram muito bem separados uns dos outros. Conseqüentemente, a primeira etapa de todos os procedimentos de espectroscopia atômica é a atomização, um processo no qual a amostra é volatilizada e decomposta de forma a produzir uma fase gasosa de átomos e íons. A eficiência e a reprodutibilidade da etapa de atomização pode ter grande influência na sensibilidade, precisão e exatidão do método. Em resumo, a atomização é uma etapa crítica em espectroscopia atômica.

A **atomização** é um processo no qual uma amostra é convertida em átomos ou íons em fase gasosa.

Como mostrado na Tabela 28-1, muitos métodos são empregados para atomizar as amostras para estudos espectroscópicos atômicos. Os plasmas indutivamente acoplados, chamas e atomizadores eletrotérmicos são os métodos de atomização mais amplamente usados; consideramos esses três métodos, bem como os plasmas de corrente direta, neste capítulo. As chamas e os atomizadores eletrotérmicos são amplamente utilizados em espectrometria de absorção atômica, enquanto o plasma acoplado indutivamente é empregado em emissão óptica e em espectrometria de massa atômica.

---

[1]As referências que abordam a teoria e as aplicações da espectroscopia atômica óptica incluem Jose A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Weinheim: Cambridge: Wiley-VCH, 2002; L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992; J. D. Ingle, Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Capítulos 7-11. Upper Saddle River, NJ, 1988.

[2]As referências que abordam a espectrometria de massas atômicas incluem *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser, Ed. Nova York: Wiley, 1998; H. E. Taylor, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*: Practices and Techniques. San Diego: Academic Press, 2000.

TABELA 28-1

Classificação dos Métodos Espectroscópicos Atômicos

Métodos de Atomização	Temperatura Típica de Atomização, °C	Tipos de Espectroscopia	Nome Comum e Abreviações
Plasma acoplado indutivamente	6.000–8.000	Emissão	Espectroscopia de emissão em plasma acoplado indutivamente, ICPAES
		Massa	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, ICP-MS
Chama	1.700–3.150	Absorção	Espectroscopia de absorção atômica, EA
		Emissão	Espectroscopia de emissão atômica, EEA
		Fluorescência	Espectroscopia de fluorescência atômica, EFA
Eletrotérmica	1.200–3.000	Absorção	EAA eletrotérmica
		Fluorescência	EFA eletrotérmica
Plasma de corrente contínua	5.000–10.000	Emissão	Espectroscopia de plasma CC, DCP
Arco elétrico	3.000–8.000	Emissão	Espectroscopia de emissão com fonte de arco
Centelha elétrica	Varia com o tempo e posição	Emissão	Espectroscopia de emissão com fonte de centelha
		Massa	Espectroscopia de massas com fonte de centelha

28A AS ORIGENS DOS ESPECTROS ATÔMICOS

Uma vez que a amostra tenha sido convertida em átomos ou íons elementares gasosos, diversos tipos de espectroscopias podem ser realizadas. Consideramos aqui os métodos espectrométricos ópticos e de massas.

28A-1 As Origens dos Espectros Ópticos

Para os átomos e íons na fase gasosa, não há estados de energia vibracional ou rotacional. Isso significa que somente as transições eletrônicas ocorrem. Assim, os espectros de emissão atômica, de absorção e de fluorescência são constituídos por um número limitado de **linhas espectrais** estreitas.

Espectros de Emissão

Na espectroscopia de emissão atômica, os átomos do analito são excitados por uma energia externa na forma de calor ou energia elétrica, como ilustrado na Figura 24-4. A energia é tipicamente suprida por um plasma, uma chama, uma descarga a baixa pressão ou um laser de potência. A Figura 28-1 exibe um diagrama parcial de energia para o sódio atômico apontando a fonte de três das suas mais destacadas linhas de emissão. Antes da aplicação da fonte de energia externa, os átomos de sódio estão normalmente em seu estado de energia mais baixo ou **estado fundamental**. A energia aplicada leva momentaneamente os átomos de sódio a um estado de energia mais alto ou **estado excitado**. Nos átomos de sódio no estado fundamental, os elétrons de valência simples estão no orbital 3*s*. A energia externa promove os elétrons externos dos seus orbitais do estado fundamental para os orbitais excitados 3*p*, 4*p* ou 5*p*. Após alguns nanossegundos, os átomos excitados relaxam para o estado fundamental, fornecendo suas energias como fótons de radiação visível ou ultravioleta. Como mostrado à direita da figura, os comprimentos de onda da radiação emitida são de 590, 330 e 285 nm. A transição para ou de um estado fundamental é denominada **transição de ressonância** e a linha espectral resultante é chamada **linha de ressonância**.

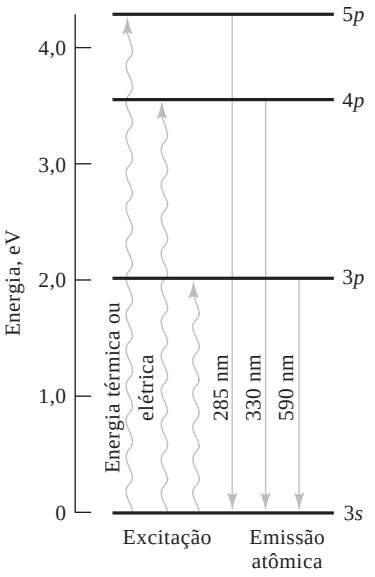


Figura 28-1 Origem de três linhas de emissão do sódio.

◄ Os orbitais atômicos *p* são, de fato, divididos em dois níveis de energia que diferem muito pouco entre si. A diferença de energia entre os dois níveis é tão pequena que a emissão parece ser uma linha única, como sugerido pela Figura 28-1. Com um espectrômetro de resolução muito alta, cada uma das linhas aparece como duas linhas bem próximas conhecidas como **dubleto**.

Espectro de Absorção

Na espectroscopia de absorção atômica, uma fonte externa de radiação incide sobre o vapor do analito, como ilustrado na Figura 24-5. Se a fonte de radiação externa for de freqüência (comprimento de onda) apropriada, poderá ser absorvida pelos átomos do analito e promovê-los a estados excitados. A Figura 28-2a mostra três das muitas linhas de absorção do vapor de sódio. A fonte dessas linhas espectrais é indicada no diagrama parcial de energia exposto na Figura 28-2b. Nesse caso, a absorção da radiação de 285, 330 e 590 nm excita o elétron único externo do sódio do seu nível no estado fundamental 3*s* para os orbitais excitados 3*p*, 4*p* e 5*p*, respectivamente. Após alguns nanossegundos, os átomos relaxam para o seu estado fundamental transferindo seu excesso de energia para os outros átomos ou moléculas no meio.

► Observe que os comprimentos de onda das linhas de emissão e de absorção para o sódio são iguais.

Os espectros de absorção e de emissão para o sódio são muito simples e consistem em relativamente poucas linhas. Para os elementos que apresentam muitos elétrons externos que podem ser excitados, os espectros de absorção e de emissão podem ser muito mais complexos.

Espectros de Fluorescência

Na espectroscopia de fluorescência atômica, uma fonte externa é empregada exatamente como na absorção atômica, como mostrado na Figura 24-6. Contudo, em vez de medir-se a atenuação da potência da fonte radiante, a potência radiante de fluorescência, P_F, é medida, geralmente a um ângulo reto em relação ao feixe da fonte. Nesses experimentos, devemos evitar ou discriminar a radiação espalhada da fonte. A fluorescência atômica é freqüentemente medida no mesmo comprimento de onda da fonte de radiação, nesse caso ela é denominada **fluorescência de ressonância**.

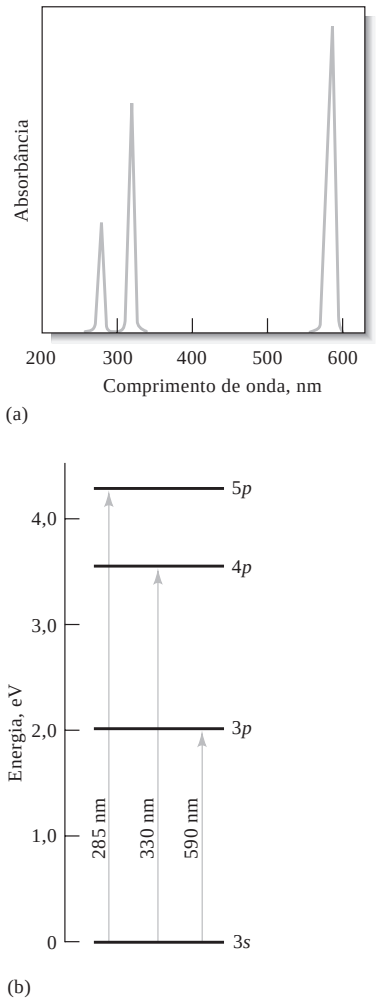


Figura 28-2 (a) Espectro parcial de absorção para o vapor de sódio. (b) Transições eletrônicas responsáveis pelas linhas de absorção em (a).

Larguras das Linhas Espectrais Atômicas

As linhas espectrais atômicas têm uma largura finita. Com os espectrômetros de medida convencionais, as larguras observadas das linhas são determinadas não pelo sistema atômico, mas sim pelas propriedades do espectrômetro. Com os espectrômetros de alta resolução ou com os interferômetros, as larguras verdadeiras das linhas espectrais podem ser medidas. Muitos fatores contribuem para as larguras das linhas espectrais.

Alargamento Natural A largura natural de uma linha espectral atômica é determinada pelo tempo de vida do estado excitado e pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Quanto mais curto o tempo de vida, mais larga será a linha e vice-versa. Tempos de vida de átomos radiativos são da ordem de 10^{-8} s, o que leva a larguras naturais da ordem de 10^{-5} nm.

Alargamento por Colisão As colisões entre átomos e moléculas na fase gasosa leva à desativação do estado excitado e assim a um alargamento da linha espectral. A grandeza do alargamento aumenta com a concentração (pressão) das espécies que colidem. Como resultado, esse alargamento é algumas vezes chamado **alargamento por pressão**. O alargamento por pressão aumenta com a elevação da temperatura. O alargamento por colisão é altamente dependente do meio gasoso. Para os átomos de Na em chamas, esses alargamentos podem ser tão grandes como 3×10^{-3} nm. Em meios energéticos, o alargamento por colisão excede muito o alargamento natural.

Alargamento Doppler O alargamento Doppler resulta da movimentação rápida dos átomos enquanto estes emitem ou absorvem a radiação. Os átomos movendo-se em direção ao detector emitem comprimentos de onda que são ligeiramente mais curtos que os comprimentos emitidos por átomos movendo-se em ângulo reto em relação ao detector. Essa diferença é uma manifestação do conhecido deslocamento Doppler; o efeito é inverso para os átomos movendo-se para longe do detector. O efeito líquido é um aumento na largura da linha de emissão, como pode ser visto na Figura 28-3. Precisamente pela mesma razão, o efeito Doppler também causa o alargamento das bandas de absorção. Esse tipo de alargamento torna-se mais pronunciado à medida que a temperatura da chama se eleva, por causa do aumento da velocidade dos átomos. O alargamento Doppler pode ser o maior contribuinte para as larguras totais de linhas. Para o Na em chamas, as larguras de linha Doppler são da ordem de 4×10^{-3} a 5×10^{-3} nm.

◄ O alargamento Doppler e o alargamento por pressão são dependentes da temperatura.

28A-2 Espectros de Massas

Na espectrometria de massas atômicas, também denominada espectrometria de massas elementares, é desejável que a amostra seja convertida em íons em fase gasosa em vez de átomos em fase gasosa. Nas fontes energéticas de atomização, tais como os plasmas, uma fração substancial dos átomos produzidos é ionizada, normalmente como um íon positivo monocarregado. Os íons de massas atômicas diferentes são separados por um dispositivo chamado **analisador de massas** para produzir um espectro de massas. A separação dos íons se dá com base na **razão massa-carga** das espécies iônicas. Em razão de os íons produzidos em espectrometria de massas serem geralmente monocarregados, a razão massa-carga é algumas vezes referida somente pelo termo conveniente de "massa". As massas atômicas são em geral expressas em termos de unidades de massa atômica (uma), ou daltons (Da).[3] Algumas fontes de ionização, particularmente aquelas empregadas em espectrometria de massas moleculares, produzem espécies mais carregadas e nesse caso referir-se à separação como baseada em massa é incorreto. O espectro de massas é um gráfico do número de íons produzidos *versus* a razão massa-carga ou, para os íons monocarregados, *versus* a massa, como mostrado na Figura 28-4.

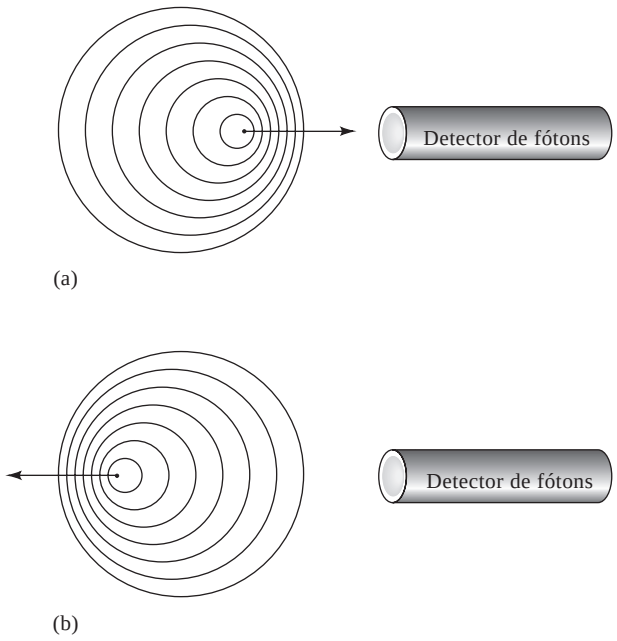


Figura 28-3 Causa do alargamento Doppler. (a) Quando um átomo move-se em direção a um detector de fótons e emite radiação, o detector vê as frentes de onda mais próximas entre si e detecta uma radiação de freqüência mais alta. (b) Quando um átomo está afastando-se do detector e emite radiação, o detector vê as frentes de onda menos freqüentemente e detecta uma radiação de freqüência menor. O resultado em um meio energético é uma distribuição estatística de freqüências e assim um alargamento das linhas espectrais.

[3] A uma ou Da é definida como $^1/_{12}$ da massa de um átomo neutro de $^{12}_{6}C$.

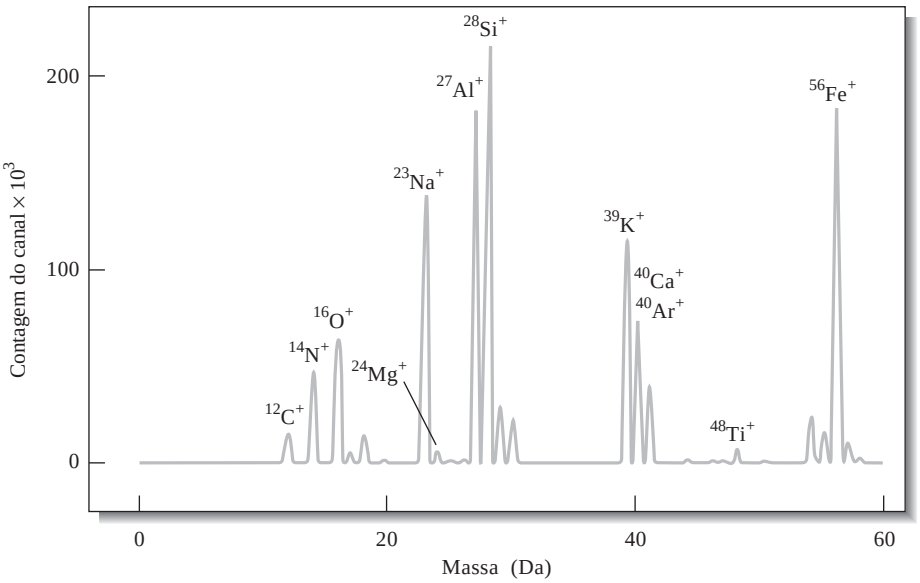


Figura 28-4 Espectro de massas de uma amostra padrão de rocha obtida por ablação a laser/ICP-MS. Componentes majoritários (%): Na, 5,2; Mg, 0,21; Al, 6,1; Si, 26,3; K, 5.3; Cu, 1,4; Ti, 0,18; e Fe, 4,6. (De *Inorganic Mass Spectrometry*, F. Adams, R. Gijbek e R. Van Grieken, Eds; p. 297. Nova York: Wiley, 1988. Esse material é utilizado com a permissão da Wiley-Liss, Inc., uma subsidiária da John Wiley & Sons, Inc.).

28B PRODUÇÃO DE ÁTOMOS E ÍONS

Em todas as técnicas espectroscópicas atômicas, devemos atomizar a amostra, convertendo-a em átomos e íons em fase gasosa. Na maioria das vezes, as amostras são apresentadas ao atomizador na forma de solução, embora algumas vezes introduzamos gases e sólidos. Portanto, o dispositivo de atomização deve realizar a tarefa complexa de converter as espécies do analito em solução para átomos ou íons elementares, ou ambos, em fase gasosa.

28B-1 Sistemas de Introdução da Amostra

Os dispositivos de atomização pertencem a duas classes: **atomizadores contínuos** e **atomizadores discretos**. Nos atomizadores contínuos, como os plasmas e as chamas, as amostras são introduzidas de forma contínua. Nos atomizadores discretos, as amostras são introduzidas de forma discreta com um dispositivo como uma seringa ou um auto-amostrador. O atomizador discreto mais comum é o **atomizador eletrotérmico**.

Os métodos gerais de se introduzir as soluções das amostras no plasma e nas chamas são ilustrados na Figura 28-5. A **nebulização** direta é empregada com maior freqüência. Nesse caso, o **nebulizador** introduz constantemente a amostra na forma de uma nuvem de gotículas, denominada **aerossol**. Com essa introdução contínua da amostra na chama ou no plasma, é produzida uma população em estado estacionário de átomos, moléculas e íons. Quando se emprega a análise por injeção em fluxo ou a cromatografia líquida, uma zona da amostra que varia com o tempo é nebulizada, produzindo uma população no estado de vapor que varia com o tempo. Os processos complexos que devem ocorrer para que se produzam átomos livres ou íons elementares são ilustrados na Figura 28-6.

> **Nebulizar** significa converter um líquido em um jato gasoso *spray* ou névoa.

> Um **aerossol** é uma suspensão de partículas líquidas ou sólidas finamente divididas em um gás.

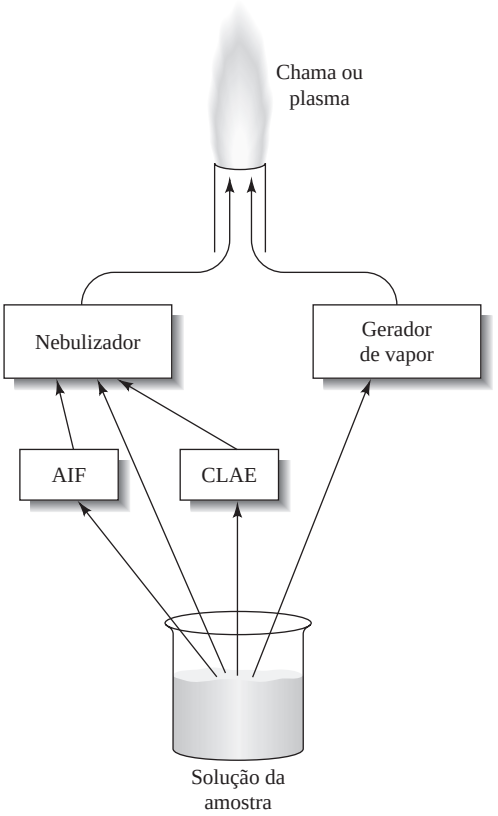


Figura 28-5 Métodos contínuos de introdução da amostra. As amostras são freqüentemente introduzidas em plasmas e em chamas por meio de nebulizadores, os quais produzem uma névoa ou jato gasoso. As amostras podem ser introduzidas diretamente no nebulizador, por meio de um sistema de análise por injeção em fluxo (AIF) ou cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Em alguns casos, as amostras são convertidas separadamente em vapor por um gerador de vapor, como um gerador de hidreto ou vaporizador eletrotérmico.

Amostras discretas de soluções são introduzidas transferindo-se uma alíquota da amostra para o atomizador. A nuvem de vapor produzida nos atomizadores eletrotérmicos é transiente por causa da quantidade limitada de amostra disponível.

As amostras sólidas podem ser introduzidas nos plasmas, sendo vaporizadas com uma centelha elétrica ou com um feixe de laser. A volatilização pelo uso de laser, chamada freqüentemente ablação a laser, tem-se tornado um método popular para se introduzir amostras em plasmas acoplados indutivamente. Nesse caso, um laser de alta potência, geralmente um laser de Nd:YAG ou exímero é dirigido para uma porção da amostra sólida. A amostra é então vaporizada por aquecimento radiativo. A pluma de vapor produzida é varrida para o plasma por um gás carregador.

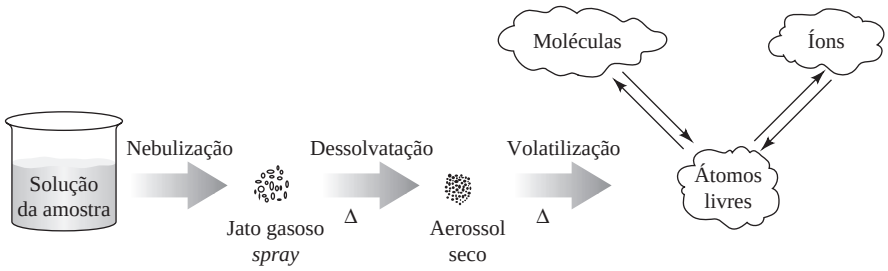


Figura 28-6 Processos que levam à produção de átomos, moléculas e íons em sistemas contínuos de introdução de amostras em um plasma ou em uma chama. A solução da amostra é convertida em um jato gasoso pelo nebulizador. A alta temperatura da chama ou do plasma causa a evaporação do solvente, formando um aerossol de partículas secas. O aquecimento adicional volatiliza as partículas produzindo espécies atômicas, moleculares e iônicas. Essas espécies estão freqüentemente em equilíbrio, pelo menos em certas regiões localizadas.

28B-2 Fontes de Plasma

Os atomizadores de plasma, os quais tornaram-se disponíveis comercialmente em meados dos anos 1970, oferecem diversas vantagens em espectroscopia atômica analítica.[4] A atomização em plasma tem sido empregada para emissão, fluorescência e espectrometria de massa atômica.

Um **plasma** é um gás quente e parcialmente ionizado, que contém uma concentração relativamente alta de elétrons e íons.

Por definição, um **plasma** é uma mistura gasosa condutiva contendo uma concentração significativa de cátions e elétrons. No plasma de argônio utilizado para a espectroscopia atômica, os íons argônio e elétrons são as espécies condutoras principais, embora os cátions da amostra possam também contribuir. Os íons argônio, uma vez formados no plasma, são capazes de absorver potência suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura em um dado nível, de forma que a ionização adicional sustenta o plasma indefinidamente; temperaturas tão altas como 10.000 K são obtidas.

Três fontes de potência têm sido empregadas em espectroscopia com plasma de argônio. Uma delas é a fonte de arco elétrico cc capaz de sustentar uma corrente de vários ampères entre eletrodos imersos no plasma de argônio. A segunda e terceira são os geradores de radiofreqüência e de freqüência de microondas pelos quais flui o argônio. Das três, a fonte de radiofreqüência, ou **plasma acoplado indutivamente** (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*), oferece as maiores vantagens em termos de sensibilidade e menor efeito de interferências. Essa fonte está comercialmente disponível a partir de um grande número de fabricantes de instrumentos para uso em espectrometria de massa e de emissão óptica. Uma segunda fonte, a **fonte de plasma cc** (DCP, do inglês dc *plasma*), tem apresentado algum sucesso comercial mostrando as virtudes da simplicidade e do baixo custo.

Plasmas Acoplados Indutivamente

A Figura 28-7 exibe um desenho esquemático de uma fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP). Esta consiste em três tubos concêntricos de quartzo por meio dos quais correntes de argônio fluem a uma vazão total entre 11 e 17 L/min. O diâmetro do tubo mais largo é em torno de 2,5 cm. Envolvendo a parte superior desse tubo encontra-se uma bobina de indução refrigerada a água e alimentada por um gerador de radiofreqüência capaz de produzir cerca de 2 kW de energia a 27 MHz ou 40 MHz. A ionização da corrente de argônio é iniciada por uma centelha produzida por uma bobina de Tesla. Os íons resultantes e seus elétrons associados interagem então com o campo magnético oscilante (indicado por H na Figura 28-7) produzido pela bobina de indução I. Essa interação leva os íons e os elétrons no interior da bobina a fluir em caminhos anelares fechados mostrados na figura; o aquecimento ôhmico é conseqüência da sua resistência a este movimento.

A temperatura de um ICP é tão alta que este precisa ser isolado termicamente do cilindro de quartzo. O isolamento é obtido por meio de um fluxo de argônio tangencial às paredes do tubo, conforme indicado pelas setas na Figura 28-7. O fluxo tangencial resfria as paredes internas do tubo central e centraliza o plasma radialmente.

A observação do plasma em ângulos retos, como pode ser visto na Figura 28-8a, é denominada **geometria de observação radial**. Os instrumentos de ICP mais modernos têm incorporado uma **geometria de observação axial**, exposta na Figura 28-8b. Nesse caso, a tocha é girada a 90°. A geometria axial foi popular originalmente para tochas empregadas como fontes de ionização para espectrometria de massas porque os íons podiam ser extraídos facilmente do topo da tocha para o interior da região de alto vácuo do espectrômetro de massas. Mais recentemente, as tochas axiais tornaram-se disponíveis para espectrometria de emissão. Diversas companhias manufaturam tochas que podem ser comutadas da

[4] Para uma discussão detalhada de várias fontes de plasma, ver S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2. ed. A. Montaser e D. W. Golightly, Eds. Nova York: Wiley-VCH Publishers, 1992; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser, Ed. Nova York: Wiley, 1998; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Partes 1 e 2, P. W. J. M. Boumans, Ed. Nova York: Wiley, 1987.

geometria de observação axial para a radial em espectrometria de emissão atômica. A geometria radial fornece melhor estabilidade e precisão, enquanto a geometria axial é usada para se obter limites de detecção mais baixos.

Durante os anos 1980, as tochas de baixas vazões e baixas potências apareceram no mercado. Tipicamente, essas tochas requerem um fluxo total de argônio menor que 10 L/min e uma potência de radiofreqüência menor que 800 W.

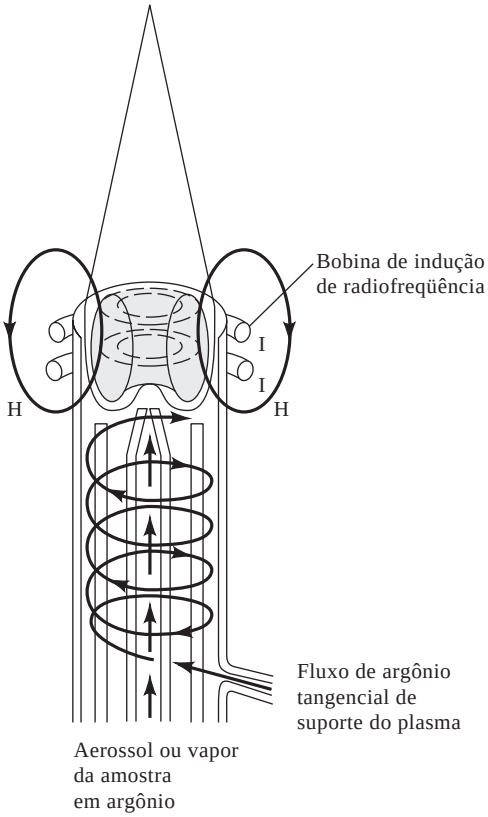


Figura 28-7 Fonte de plasma acoplado indutivamente. (De V. A. Fassel, *Science*, 1978, v. 202, p. 185. Reproduzida com permissão. Copyright 1978 pela American Association for the Advancement of Science.)

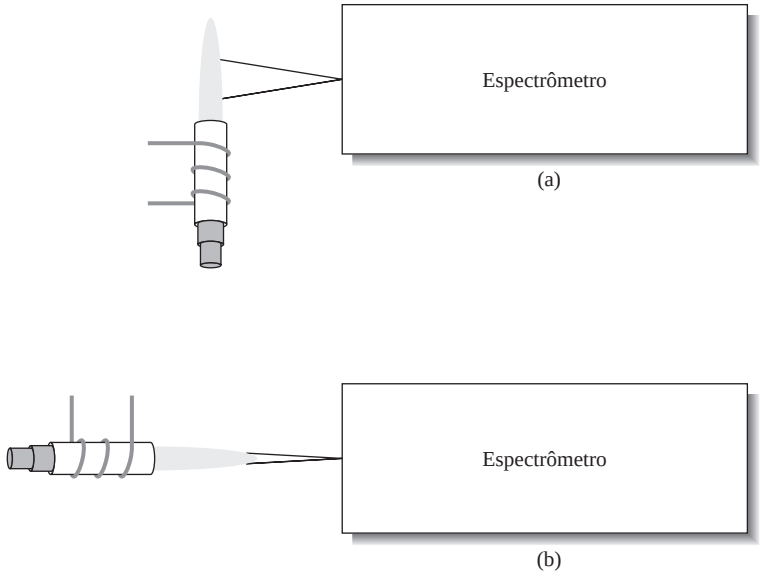


Figura 28-8 Geometrias de observação de fontes de ICP. (a) Geometria radial empregada em espectrômetros de emissão atômica de ICP; (b) geometria axial utilizada em espectrômetros de massas de ICP e em diversos espectrômetros de emissão atômica de ICP.

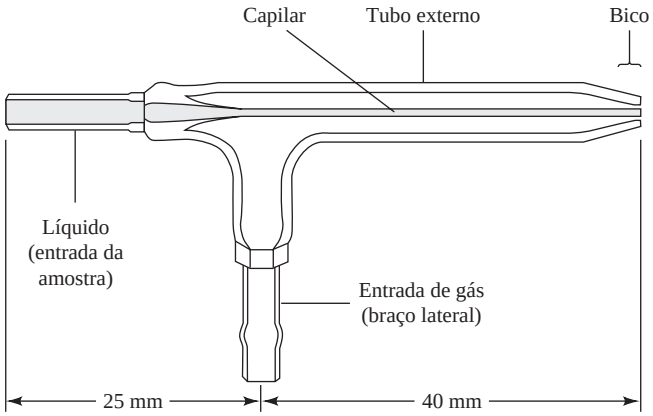


Figura 28-9 Nebulizador Meinhard. O gás nebulizador flui por meio de uma abertura que envolve concentricamente o capilar. Isso gera uma pressão reduzida na ponta e a aspiração da amostra. A alta velocidade do gás na ponta dispersa a solução na forma de um jato gasoso *spray* ou névoa de gotículas de diversos tamanhos. (Cortesia de J. Meinhard Associates, Inc.).

Introdução da Amostra As amostras podem ser introduzidas no ICP pelo argônio fluindo a cerca de 1 L/min através do tubo central de quartzo. A amostra pode ser um aerossol, um vapor gerado termicamente ou um pó finamente dividido. A forma mais comum de introdução da amostra é por meio de um nebulizador concêntrico de vidro mostrado na Figura 28-9. A amostra é transportada para o nebulizador pelo **efeito Bernoulli**. Esse processo de transporte é denominado **aspiração**. A alta velocidade do gás dispersa o líquido em gotículas finas de diversos tamanhos, as quais são carregadas para o plasma.

Outro tipo de nebulizador popular apresenta um desenho de fluxo cruzado. Nesse caso, um gás a alta velocidade flui cruzando um capilar em ângulo reto, causando o mesmo efeito Bernoulli. Freqüentemente, nesse tipo de nebulizador, o líquido é bombeado através do capilar por uma bomba peristáltica. Muitos outros tipos de nebulizadores estão disponíveis para nebulização de alta eficiência, nebulização de amostras com alto conteúdo de sólidos e para a produção de névoa ultrafina.

Aparência do Plasma e Espectros Um plasma típico apresenta um núcleo brilhante, branco e opaco encimado por uma cauda na forma de uma chama. O núcleo, que se estende até alguns milímetros acima do tubo, produz um contínuo espectral com o espectro atômico do argônio sobreposto. O contínuo é típico das reações de recombinação íon-elétron e de ***bremsstralung***, responsável pela radiação contínua produzida quando as partículas carregadas são desaceleradas ou imobilizadas.

Na região de cerca de 10 a 30 mm sobre o núcleo, o contínuo decai e o plasma torna-se ligeiramente transparente. As observações espectrais são realizadas entre 15 e 20 mm acima da bobina de indução, na qual as temperaturas podem ser tão altas como entre 5.000 e 6.000 K. Nesse caso, a radiação de fundo consiste primariamente em linhas de Ar, bandas de emissão de OH e de algumas outras bandas moleculares. Muitas linhas analíticas mais sensíveis nessa região do plasma vêm de íons como Ca^+, Cd^+, Cr^+ e Mn^+. Acima dessa segunda região, uma "cauda em forma de chama" pode ser observada quando os elementos facilmente excitáveis, como o sódio ou césio, são introduzidos. As temperaturas nessa região são similares às de uma chama comum ($\approx$ 3.000 K). Essa região de temperatura mais baixa pode ser empregada para determinar os elementos facilmente excitados como os metais alcalinos.

Atomização e Ionização do Analito No momento em que os átomos e íons do analito atingem o ponto de observação no plasma, eles já permaneceram por cerca de 2 ms no plasma a temperaturas na faixa de 6.000 a 8.000 K. Esses tempos e temperaturas são duas ou três vezes maiores que aqueles obtidos nas chamas de combustão mais quentes (acetileno/óxido nitroso). Em conseqüência, a dessolvatação e vaporização são essencialmente completas e a eficiência de atomização é bastante alta. Portanto, existem menos interferências químicas nos ICPs do que em chamas de combustão. Surpreendentemente, os efeitos de interferência de ionização não existem ou são pequenos porque a grande concentração de elétrons vindos da ionização do argônio mantém uma concentração mais ou menos constante de elétrons no plasma.

Diversas outras vantagens são associadas com o ICP quando comparadas com as chamas e outras fontes de plasma. A atomização ocorre em um ambiente quimicamente inerte, em contraste com as chamas,

nas quais o ambiente é violento e altamente reativo. Além disso, a temperatura transversal do plasma é relativamente uniforme. O plasma também apresenta um caminho óptico estreito, o que minimiza a autoabsorção (ver Seção 28C-2). Como conseqüência, as curvas de calibração geralmente são lineares sobre muitas ordens de grandeza de concentração. A ionização dos elementos dos analitos pode ser significativa em ICPs típicos. Isso leva ao uso do ICP como fonte de ionização para a espectrometria de massa, como discutido na Seção 28F. Uma desvantagem significativa do ICP é que ele não é muito tolerante a solventes orgânicos. Os depósitos de carbono tendem a se formar no tubo de quartzo, o que leva ao seu entupimento e à contaminação entre amostras sucessivas.

Plasma de Corrente Contínua e Outras Fontes de Plasma

Plasmas de jato de corrente contínua foram descritos primeiramente nos anos 1920 e têm sido sistematicamente investigados como fontes para a espectroscopia de emissão. No início dos anos 1970, o primeiro plasma de corrente contínua (DCP) comercial foi introduzido. A fonte foi muito popular em análises multielementares, particularmente entre os cientistas que estudam o solo e os geoquímicos.

A Figura 28-10 é um diagrama de uma fonte de plasma comercialmente disponível para excitação de espectros de emissão. Essa fonte de plasma de jato consiste em três eletrodos arranjados em uma configuração de Y invertido. Um ânodo de grafite é localizado em cada braço do Y e um cátodo de tungstênio localiza-se na base invertida. O argônio flui dos dois blocos dos ânodos para o cátodo. O plasma de jato é formado quando o cátodo é momentaneamente levado ao contato com os ânodos. A ionização do argônio ocorre e a corrente que se desenvolve ($\approx$ 14 A) gera íons adicionais para sustentar-se indefinidamente. A temperatura é de mais de 8.000 K no núcleo do arco e cerca de 5.000 K na região de observação. A amostra é aspirada para a área entre os dois braços do Y, onde é atomizada, excitada e seu espectro, observado.

Os espectros produzidos pelo DCP tende a apresentar menos linhas que aquelas produzidas pelo ICP e as linhas formadas no DCP são majoritariamente de átomos em vez de íons. As sensibilidades encontradas com o DCP parecem ser de cerca de uma ordem de grandeza menor ou igual àquelas obtidas com o ICP. As reprodutibilidades dos dois sistemas são similares. Uma quantidade significativamente menor de argônio é necessária para o plasma cc e a fonte de potência auxiliar é mais simples e de menor custo. O DCP permite a manipulação de soluções orgânicas e de soluções aquosas com alto conteúdo de sólidos melhor que o ICP. Contudo, a volatilização é freqüentemente incompleta em DCPs em razão dos curtos tempos de residência na região de alta temperatura. Também, a região ótima de observação do DCP é muito pequena, dessa forma, a óptica deve ser cuidadosamente alinhada para ampliar a imagem da fonte. Além disso, os eletrodos de grafite devem ser substituídos após poucas horas, enquanto o ICP requer pouca manutenção.

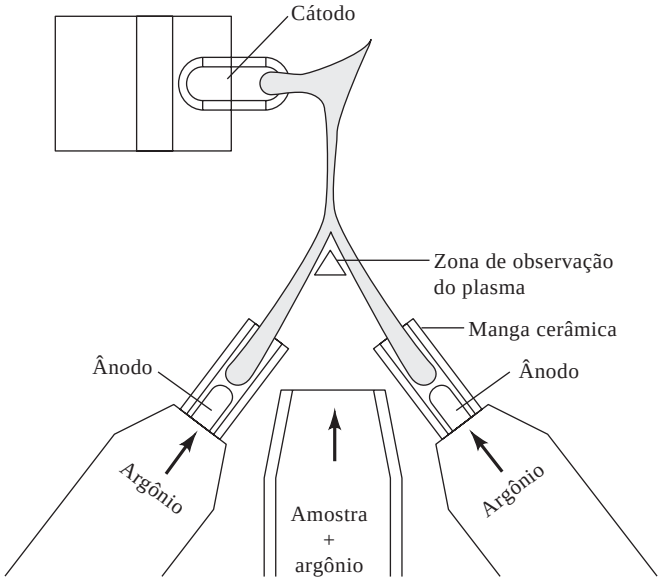


Figura 28-10 Diagrama de um plasma de jato de três eletrodos. Dois plasmas separados compartilham um único cátodo comum. O plasma resultante queima na forma de um Y de cabeça para baixo. A amostra pode ser introduzida como um aerossol a partir da área entre os dois ânodos de grafite. A observação da emissão na região abaixo do núcleo do plasma, o qual emite intensamente, evita consideravelmente a emissão de fundo do plasma.

28B-3 Atomizadores de Chama

Um atomizador de chama contém um nebulizador pneumático, o qual converte a solução da amostra em uma névoa ou aerossol, que é, então, introduzido em um queimador. Os mesmos tipos de nebulizadores empregados em ICPs são usados em atomizadores de chama. O nebulizador concêntrico é o mais popular. Em muitos atomizadores, o gás à alta pressão é o oxidante e o aerossol contendo o oxidante é posteriormente misturado com o combustível.

Os queimadores utilizados em espectroscopia de chama são freqüentemente do modelo premix do tipo de fluxo laminar. A Figura 28-11 corresponde a um diagrama de um queimador comercial do tipo de fluxo laminar para a espectroscopia de absorção atômica que usa um nebulizador de tubo concêntrico. O aerossol flui para o interior de uma **câmara de jato gasoso** (ou **câmara de *spray***), na qual encontra uma série de chicanas que removem as gotas maiores deixando apenas as mais finas. Como resultado, a maior quantidade da amostra é coletada no fundo da câmara, onde é drenada para o recipiente de descarte. As vazões típicas de solução são de 2 a 5 mL/min. O jato gasoso da amostra (*spray*) também é misturado com o combustível e gás oxidante na câmara. O aerossol, o oxidante e o combustível são então incinerados em um queimador de fenda, o qual forma a chama que apresenta um comprimento de 5 a 10 cm.

Os queimadores de fluxo laminar do tipo mostrado na Figura 28-11 fornecem uma chama relativamente estável e um longo caminho óptico. Essas propriedades tendem a aumentar a sensibilidade e a reprodutibilidade para a absorção atômica. A câmara de mistura nesse tipo de queimador contém uma mistura potencialmente explosiva, a qual pode entrar em ignição por retorno se as vazões dos gases não forem suficientes. Observe que, por essa razão, o queimador exposto na Figura 28-11 está equipado com um sistema de alívio de pressão.

► Os instrumentos modernos de absorção atômica em chama empregam quase exclusivamente os queimadores de fluxo laminar.

Propriedades das Chamas

Quando uma amostra nebulizada é carregada para a chama, ocorre a dessolvatação das gotículas na **zona de combustão primária**, a qual é localizada acima e próximo ao bico do queimador, como pode ser visto na Figura 28-12. As partículas sólidas finamente divididas são carregadas para a região central da chama denominada **cone interno**. Assim, na parte mais quente da chama, as partículas são vaporizadas e convertidas em átomos gasosos, em íons elementares e em espécies moleculares (ver Figura 28-6). A excitação dos espectros de emissão atômica também ocorre nessa região. Finalmente, os átomos, as moléculas e os íons são carregados para a parte externa da chama, ou **cone externo**, onde a oxidação pode ocorrer antes que os produtos da atomização se dispersem na atmosfera.

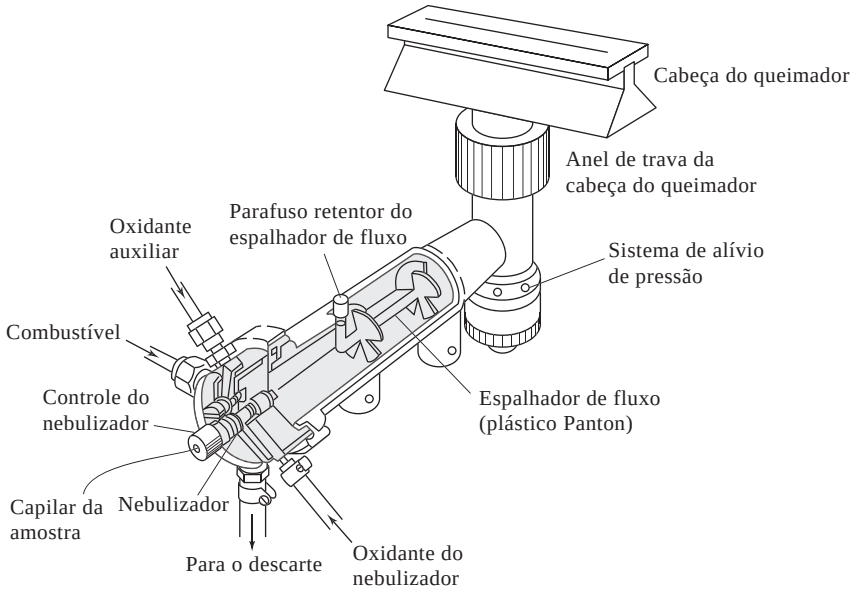


Figura 28-11 Um queimador de fluxo laminar empregado em espectroscopia de absorção atômica. (Cortesia da Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.)

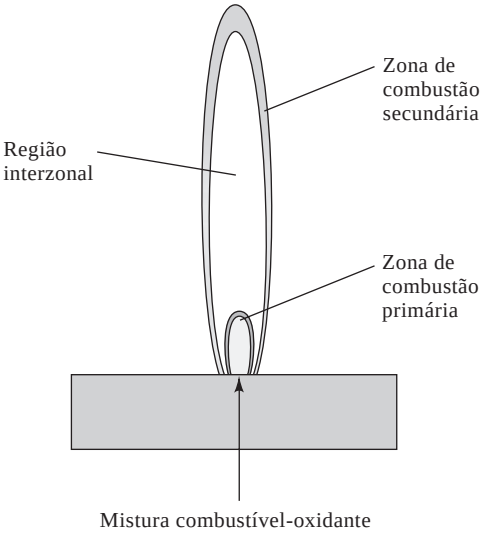


Figura 28-12 Regiões de uma chama.

Tipos de Chamas Empregadas em Espectroscopia Atômica

A Tabela 28-2 lista os combustíveis e oxidantes comuns empregados em espectroscopia de chama e a faixa aproximada de temperatura alcançada com cada uma dessas misturas. Observe que as temperaturas de 1.700 a 2.400 °C são obtidas com os vários combustíveis quando o ar serve como oxidante. Nessas temperaturas, somente as espécies facilmente excitáveis tais como os metais alcalinos e alcalinos terrosos produzem espectros de emissão úteis. Para as espécies de metais pesados, que são mais difíceis de serem excitados, o oxigênio ou o óxido nitroso devem ser empregados como oxidante. Esses oxidantes produzem temperaturas de 2.500 a 3.100 °C com combustíveis comuns.

Efeitos da Temperatura da Chama

Os espectros de emissão e de absorção são afetados de uma forma complexa por variações na temperatura da chama. Em ambos os casos, as temperaturas mais altas aumentam a população total de átomos da chama e, assim, a sensibilidade. Contudo, para certos elementos, tais como os metais alcalinos, esse aumento na população de átomos é mais do que suplantado pela perda de átomos por ionização.

Em uma larga extensão, a temperatura da chama determina a eficiência da atomização, isto é, a fração do analito que é dessolvatada, vaporizada e convertida em átomos livres ou íons, ou ambos. A temperatura da chama também determina o número relativo de átomos excitados e não excitados na chama. Em uma chama ar/acetileno, por exemplo, a razão entre os átomos de magnésio excitados e não excitados pode ser calculada como em torno de 10^{-8}, ao passo que em uma chama de oxigênio/acetileno, que é de cerca de 700 °C mais quente, essa razão é de aproximadamente 10^{-6}. Por essa razão, do ponto de vista da excitação, o controle da temperatura é muito importante em métodos de emissão em chama. Por exemplo, com uma chama a 2.500 °C, uma elevação de temperatura de 10 °C leva a um aumento de cerca de 3% no número de átomos de sódio no estado excitado 3*p*. Em contraste, o decréscimo correspondente no número de átomos no estado fundamental, que é muito grande, é de apenas 0,002%. Portanto, à primeira vista, os métodos de emissão, uma vez que estão baseados na população de *átomos excitados*, requerem um controle muito mais rigoroso da temperatura da chama do que os procedimentos com base em absorção, nos quais o sinal analítico depende do número de *átomos não excitados*. Na prática, contudo, por causa da dependência da etapa de atomização com relação à temperatura, ambos os métodos mostram dependências similares.

TABELA 28-2
Chamas utilizadas em Espectroscopia Atômica

Combustível e Oxidante	Temperatura, °C
*Gás/Ar	1.700–1.900
*Gás/O_2	2.700–2.800
H_2/ar	2.000–2.100
H_2/O_2	2.500–2.700
†C_2H_2/ar	2.100–2.400
†C_2H_2/O_2	3.050–3.150
†C_2H_2/N_2O	2.600–2.800

*Propano ou gás natural.
†Acetileno

O número de átomos não excitados em uma chama típica excede o número de átomos excitados por um fator de 10^3 a 10^{10} ou mais. Isso sugere que os métodos de absorção deveriam apresentar limites de detecção menores que os métodos de emissão. Na verdade, porém, muitas outras variáveis também influenciam os limites de detecção e os dois métodos tendem a complementar um ao outro nesse aspecto. A Tabela 28-3 ilustra esse ponto.

Espectros de Absorção e de Emissão em Chamas

A emissão e a absorção atômicas podem ser medidas quando uma amostra é atomizada em uma chama. Um espectro típico de emissão em chama foi mostrado na Figura 24-19. As emissões atômicas nesse espectro são constituídas por linhas estreitas, como aquelas para o sódio a cerca de 330 nm, para o potássio a aproximadamente 404 nm e para o cálcio a 423 nm. Os espectros atômicos são, assim, denominados **espectros de linhas**. As bandas de emissão resultantes da excitação de espécies moleculares, como MgOH, MgO, CaOH e OH, também estão presentes. Nesse caso, as transições vibracionais sobrepostas às transições eletrônicas produzem linhas muito próximas que não são resolvidas completamente pelo espectrômetro. Em razão disso, freqüentemente se refere aos espectros moleculares como **espectros de bandas**.

► A largura das linhas de emissão atômica é da ordem de 10^{-3} nm. A largura pode ser medida com um interferômetro.

Os espectros de absorção atômica são raramente registrados porque seria necessário um espectrômetro de alta resolução ou um interferômetro. Esses espectros se mostram com a aparência geral da Figura 24-19, com ambos os componentes atômico e molecular. O eixo vertical, nesse caso, é a absorbância em vez da potência relativa.

Ionização em Chamas

Todos os elementos ionizam em algum grau em uma chama, o que leva à produção de uma mistura de átomos, íons e elétrons no meio altamente aquecido. Por exemplo, quando uma amostra contendo bário é atomizada, o equilíbrio

$$Ba \rightleftharpoons Ba^+ + e^-$$

é estabelecido no cone interno da chama. A posição desse equilíbrio depende da temperatura da chama e da concentração total de bário, bem como da concentração de elétrons produzidos pela ionização de *todos os elementos* presentes na amostra. Nas temperaturas das chamas mais quentes (> 3.000 K), praticamente metade do bário está presente na forma iônica. Os espectros de emissão e de absorção do Ba e Ba^+ são, contudo, totalmente diferentes um do outro. Assim, em uma chama de alta temperatura, dois espectros aparecem para o bário: um para o átomo e outro para seu íon. A temperatura da chama novamente exerce um papel relevante determinando a fração do analito que é ionizada.

► A ionização de espécies atômicas em uma chama é um processo de equilíbrio que pode ser tratado pela lei da ação das massas.

► O espectro de um átomo é totalmente diferente daquele do seu íon.

TABELA 28-3

Comparação dos Limites de Detecção (LDs) para Vários Elementos em Métodos de Absorção e de Emissão Atômica em Chama*

A Emissão em Chama Consegue Menores LDs	Os LDs são Aproximadamente os Mesmos	AA Apresenta Menores LDs
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

*Adaptado com a permissão de E. E. Pickett e S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, 1969, v. 41, p. 42A. Copyright da American Chemical Society.

28B-4 Atomizadores Eletrotérmicos

Os atomizadores eletrotérmicos, que apareceram no mercado por volta de 1970, fornecem, de forma geral, um aumento de sensibilidade, porque toda a amostra é atomizada em um curto intervalo de tempo e o tempo de residência médio dos átomos no caminho óptico é de 1 s ou maior.[5] Também, as amostras são introduzidas em um forno de volume confinado, o que significa que não são diluídas tanto como estariam em um plasma ou em uma chama. Os atomizadores eletrotérmicos são empregados para as medidas de absorção atômica e de fluorescência atômica, porém não têm sido, de forma geral, aplicados em trabalhos de emissão. Contudo são empregados para vaporizar as amostras em espectroscopia de emissão em plasma acoplado indutivamente.

Com o uso de atomizadores eletrotérmicos, poucos microlitros da amostra são primeiramente depositados no forno com uma seringa ou por um auto-amostrador. Posteriormente uma série programada de eventos de aquecimento ocorre. As etapas são a **secagem**, a **pirólise** e a **atomização**. Durante a etapa de secagem o solvente da amostra evapora-se a uma temperatura relativamente baixa, geralmente de 110 °C. Então, eleva-se a temperatura entre 300 e 1.200 °C e a matéria orgânica é calcinada ou convertida em H_2O e CO_2. Após a pirólise, aumenta-se rapidamente a temperatura até entre 2.000 e 3.000 °C, o que vaporiza e atomiza a amostra; a atomização da amostra ocorre em um intervalo de tempo de poucos milissegundos a segundos. A absorção ou a fluorescência das partículas atomizadas é então medida na região imediatamente acima da superfície aquecida.

Modelos de Atomizadores

Os atomizadores eletrotérmicos comerciais são fornos tubulares pequenos e aquecidos eletricamente. A Figura 28-13a fornece uma visão do corte longitudinal de um atomizador eletrotérmico comercial. A atomização ocorre em um tubo cilíndrico de grafite aberto em suas duas extremidades e que contém um orifício central para a introdução da amostra. O tubo tem cerca de 5 cm de comprimento e um diâmetro interno um pouco menor que 1 cm. O tubo descartável de grafite adapta-se perfeitamente a um par de contatos elétricos feitos de grafite localizados nas duas extremidades do tubo. Esses contatos são mantidos em um compartimento metálico refrigerado a água. Dois fluxos de gás inerte são providos. O fluxo externo previne a entrada de ar externo e a conseqüente incineração do tubo. A corrente interna flui pelas duas extremidades do tubo e sai pelo orifício central. Essa corrente de gás não só exclui o ar como também serve para carregar para fora os vapores gerados pela matriz da amostra durante os dois estágios iniciais de aquecimento.

A Figura 28-13b ilustra a plataforma de L'vov, a qual é freqüentemente empregada em fornos de grafite. A plataforma é também feita de grafite e está localizada abaixo do orifício de introdução de amostra. A amostra é evaporada e calcinada sobre essa plataforma, da forma usual. Quando a temperatura do tubo se eleva rapidamente, contudo, atrasa-se a atomização, uma vez que a amostra não se encontra mais em contato direto com a parede do forno. Em conseqüência, a atomização ocorre em um ambiente no qual a temperatura não está se alterando tão rapidamente. Como resultado, os sinais mais reprodutíveis são obtidos.

Muitos outros modelos de atomizadores eletrotérmicos estão disponíveis comercialmente.

Sinais de Saída

Os sinais de saída em absorção atômica eletrotérmica são transientes, diferente daqueles em estado estacionário observados na atomização em chama. A etapa de atomização produz um pulso de vapor atômico que dura somente alguns segundos no máximo. A absorbância do vapor é medida durante esse estágio.

---

[5]Para uma discussão detalhada sobre os atomizadores eletrotérmicos, ver B. E. Erickson, *Anal. Chem*., 2000, v. 72, p. 543A; *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*, K. W. Jackson, Ed. Nova York: Wiley, 1999; D. J. Buther e J. Sneddon, *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Nova York: Wiley, 1998; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. Londres: The Chemical Society, 1978.

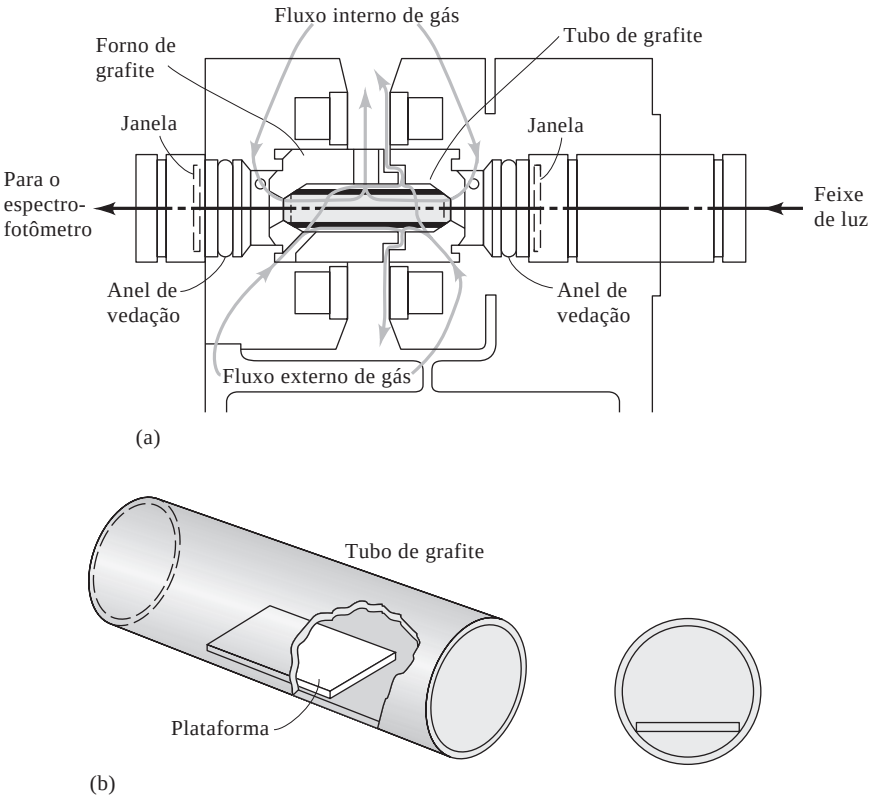


Figura 28-13 (a) Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite. (b) A plataforma de L'vov e sua posição no forno de grafite. (A parte (a) é cortesia da Perkin-Elmer Corp. Norwalk, CT; a parte (b) foi reproduzida com a permissão de W. Slavin, *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, 689A. Copyright 1982 da American Chemical Society).

28B-5 Outros Atomizadores

Inúmeros outros dispositivos atomizadores têm sido empregados em espectroscopia. As descargas em gás operadas a pressões reduzidas têm sido investigadas como fontes de emissão e de íons para espectrometria de massas. A **descarga luminescente** (***glow discharge***) é gerada entre dois eletrodos planares em um tubo de vidro preenchido com gás a uma pressão de poucos torr. Os lasers de alta potência têm sido utilizados no processo de ablação de amostras e para produzir a **análise induzida por laser** (***laser-induced breakdown***). Nessa última técnica, a quebra dielétrica de um gás ocorre no ponto focal do laser.

Um **dielétrico** é um material não condutor de eletricidade. Aplicando-se altas voltagens ou radiação de um laser de alta potência, um gás pode ser decomposto em íons e elétrons; esse fenômeno é conhecido como **quebra dielétrica**.

No início da espectroscopia atômica, os arcos de cc e ca e as centelhas de alta voltagem eram populares para ser empregados na excitação da emissão atômica. Essas fontes foram quase totalmente substituídas pelo ICP.

28C ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA

A espectrometria de emissão atômica é amplamente usada em análise elementar. O ICP é no momento a fonte mais popular para a espectrometria de emissão atômica, embora o DCP e as chamas sejam ainda empregados em alguns casos.

28C-1 Instrumentação

O diagrama de blocos de um espectrômetro típico de ICP é mostrado na Figura 28-14. A emissão atômica ou iônica do plasma é separada em seus comprimentos de onda constituintes por um dispositivo isolador de comprimentos de onda. Essa separação pode ocorrer em um **monocromador**, em um **policromador** ou em um **espectrógrafo**. O monocromador isola um só comprimento de onda por vez em uma única fenda

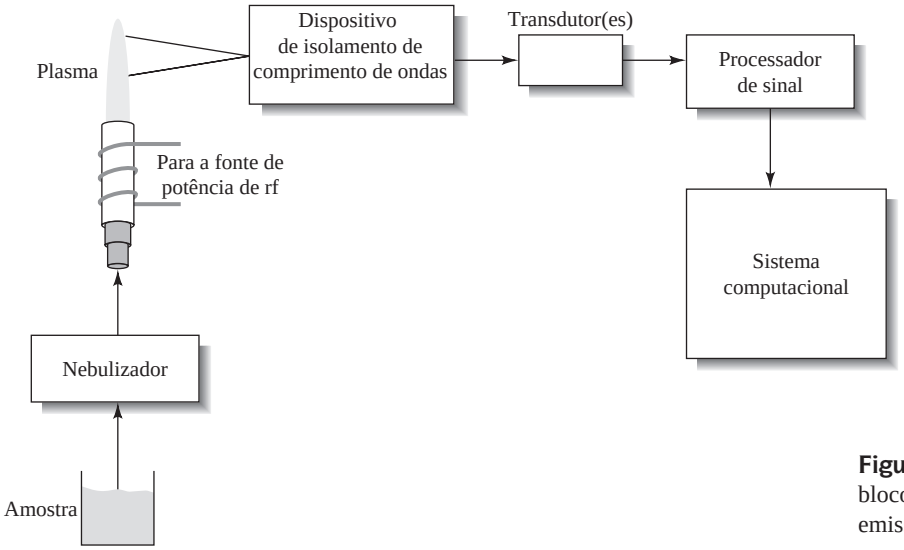


Figura 28-14 Diagrama de blocos de um espectrômetro típico de emissão de ICP.

de saída, enquanto um policromador isola vários comprimentos de onda simultaneamente em múltiplas fendas de saída. O espectrógrafo provê uma grande abertura na sua saída permitindo a saída de uma faixa de comprimentos de onda. A radiação isolada é convertida em sinais elétricos por um único transdutor, por múltiplos transdutores ou por um arranjo de detectores. Os sinais elétricos são então processados e supridos como entrada para o sistema computacional.

Os espectrômetros de emissão em chama e aqueles de emissão de DCP seguem o mesmo diagrama de blocos, exceto que a chama ou o DCP substitui o ICP como pode ser visto na Figura 28-14. Espectrômetros de chama freqüentemente isolam múltiplos comprimentos de onda com um policromador.

Isolamento do Comprimento de Onda

A espectrometria de emissão é normalmente utilizada em determinações mulielementares. Em geral, existem dois tipos de instrumentos disponíveis para esse propósito. O **espectrômetro seqüencial** usa um monocromador e varre diferentes linhas de emissão em seqüência. Geralmente, os comprimentos de onda a ser empregados são determinados pelo usuário em um programa computacional e o monocromador move-se rapidamente de um comprimento de onda para o próximo. Alternativamente, monocromadores podem varrer uma faixa de comprimentos de onda. Os **espectrômetros simultâneos** verdadeiros empregam policromadores ou espectrógrafos. O **espectrômetro de leitura direta** usa um policromador com até 64 detectores localizados em fendas de saída no plano focal. Diversos espectrômetros modernos utilizam os espectrógrafos e um ou mais arranjos de detectores para monitorar múltiplos comprimentos de onda simultaneamente. Alguns deles podem até combinar a função de varredura com a do espectrógrafo para projetar diferentes regiões de comprimento de onda no arranjo de detectores. Os dispositivos dispersores desses espectrômetros podem ser grades, combinações de grades e prismas ou grades tipo *echelle*. Os instrumentos simultâneos são mais caros que os sistemas seqüenciais.

Para as determinações de rotina de metais alcalinos e alcalinos terrosos por emissão em chama de fotômetros de filtro simples são freqüentemente suficientes. Uma chama de baixa temperatura é empregada para prevenir a excitação de muitos outros metais. Em conseqüência, o espectro é simples e os filtros de interferência podem ser usados para isolar as linhas de emissão desejadas. A emissão em chama foi amplamente utilizada nos laboratórios clínicos para a determinação de sódio e potássio. Esses métodos têm sido substituídos intensivamente por métodos que empregam eletrodos íon-seletivos (ver Seção 21D).

Transdutores de Radiação

Os instrumentos de um único comprimento de onda empregam quase exclusivamente os transdutores fotomultiplicadores, como os espectrômetros de leitura direta. O dispositivo de acoplamento de carga (DAC)

tem-se tornado muito popular atualmente em arranjos de detectores em espectrômetros simultâneos e em alguns seqüenciais. Esses dispositivos estão disponíveis contendo mais de 1 milhão de pixels para permitir uma cobertura ampla de comprimentos de onda. Um instrumento comercial usa um detector constituído por uma matriz segmentada de dispositivos de acoplamento de carga de forma a permitir que mais de uma região de comprimento de onda seja monitorada simultaneamente.

Sistemas Computacionais e Programas

Os espectrômetros comerciais vêm atualmente com computadores e programas potentes. A maioria dos novos sistemas de emissão de ICP provê programas que podem auxiliar na seleção dos comprimentos de onda, na calibração, na correção de fundo, na correção de efeitos interelementos, na deconvolução espectral, na calibração por meio da adição de padrão, na produção de gráficos de controle e na geração de relatórios.

28C-2 Fontes de Não-linearidade em Espectrometria de Emissão Atômica

Os resultados quantitativos em espectrometria de emissão atômica são baseados geralmente no método dos padrões externos (ver Seção 8C-2). Por muitas razões, desejamos que as curvas de calibração analíticas sejam lineares ou que, pelo menos, sigam uma relação preestabelecida. A altas concentrações, a maior causa da não-linearidade quando se emprega as transições de ressonância é a **auto-absorção**. Mesmo a altas concentrações, a maior parte dos átomos do analito está no estado fundamental, com apenas uma pequena fração sendo excitada. Quando o átomo excitado emite, os fótons emitidos podem ser absorvidos pelos átomos que estão no estado fundamental, uma vez que estes apresentam os níveis de energia apropriados para os absorver. Em um meio no qual a temperatura não é homogênea, as linhas de ressonância podem ser severamente alargadas e podem mesmo apresentar um pico negativo no centro devido ao fenômeno conhecido como **auto-reversão**. Em emissão em chama, a auto-absorção é geralmente observada para as soluções de concentração entre 10 e 100 μg/mL. Em plasmas, a auto-absorção freqüentemente não é observada até que as concentrações sejam altas, em razão do caminho óptico menor para a absorção.

Em concentrações baixas, a ionização do analito pode causar não-linearidade na curva de calibração. Nas fontes de ICP e de DCP, as altas concentrações de elétrons no plasma tendem a agir como um tampão contra as alterações na extensão da ionização do analito com a concentração. As linhas de emissão iônicas são com freqüência empregadas em ICP, sendo estas menos suscetíveis à ionização adicional. As alterações nas características do atomizador (tais como vazões, temperatura e eficiência) com a concentração do analito podem também ser a causa da não-linearidade.

Os métodos de emissão em chama mostram freqüentemente linearidade em faixas de concentração que se estendem por duas ou três décadas. As fontes de ICP e de DCP podem apresentar faixas lineares muito amplas, em geral entre quatro e cinco décadas de concentração.

28C-3 Interferências em Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma e em Chama

Muitos efeitos de interferência causados por concomitantes em emissão atômica em plasma ou em chama são similares. Algumas técnicas, contudo, podem estar sujeitas a certos tipos de interferência e livres de outros tipos. Os efeitos de interferência são convenientemente divididos em interferências do branco ou aditivas e interferências do analito ou multiplicativas.

Interferências do Branco

As **interferências espectrais** são exemplos de interferências do branco. Elas produzem um efeito independente da concentração do analito.

Uma **interferência do branco** ou **aditiva** produz um efeito que é independente da concentração do analito. Esses efeitos poderiam ser reduzidos ou eliminados se um branco perfeito pudesse ser preparado e analisado sob as mesmas condições. Um exemplo é a **interferência**

espectral. Em espectroscopia de emissão, qualquer elemento que não o analito que emita radiação na banda de passagem do dispositivo de seleção de comprimento de onda ou que cause o aparecimento de radiação espúria dentro da mesma banda de passagem causa uma interferência do branco.

Um exemplo de interferência do branco é o efeito da emissão de Na a 285,28 nm sobre a determinação de Mg a 285,21 nm. Em um espectrômetro de resolução moderada, qualquer quantidade de sódio presente na amostra vai gerar leituras mais altas para o magnésio, a menos que um branco com a quantidade correta de sódio seja subtraído. Essas interferências de linha podem, em princípio, ser reduzidas melhorando-se a resolução do espectrômetro. No entanto, o usuário raramente tem a possibilidade de alterar essa resolução. Nos espectrômetros multielementares, as medidas tomadas em múltiplos comprimentos de onda podem ser empregadas às vezes para se determinar os fatores de correção a ser aplicados para as espécies interferentes. Essas correções inter-elementos são comuns nos modernos espectrômetros de ICP controlados por computador.

A emissão de banda molecular pode também causar uma interferência do branco. Esse tipo de interferência é particularmente problemático em espectrometria de chama, em que a baixa temperatura e a atmosfera reativa apresentam maior probabilidade de produzir espécies moleculares. Por exemplo, uma alta concentração de Ca em uma amostra pode produzir uma banda de emissão de CaOH, a qual pode causar uma interferência do branco se esta ocorrer no comprimento de onda do analito. Geralmente, a melhoria da resolução do espectrômetro não reduz a emissão de banda, uma vez que as linhas estreitas do analito estão sobrepostas em uma banda de emissão molecular larga. A radiação de fundo em chama ou plasma é geralmente compensada com sucesso por meio de medidas de uma solução do branco.

Interferências do Analito

As interferências do analito alteram a grandeza do sinal do analito em si. Essas interferências não são normalmente de natureza espectral, mas de efeitos físicos ou químicos.

As interferências químicas, físicas e de ionização são exemplos de **interferências do analito**. Estas influenciam a grandeza do sinal do analito em si mesmo.

As **interferências físicas** podem alterar os processos de aspiração, de nebulização, de dessolvatação e de volatilização. As substâncias presentes na amostra e que alteram a viscosidade da solução, por exemplo, podem alterar a vazão e a eficiência do processo de nebulização. Os constituintes combustíveis, como solventes orgânicos, podem alterar a temperatura do atomizador e dessa forma afetar indiretamente a eficiência de atomização.

As **interferências químicas** são geralmente específicas a certos analitos. Elas ocorrem após a dessolvatação, na conversão das partículas sólidas ou fundidas em átomos ou íons elementares. Os constituintes que influenciam a volatilização das partículas do analito causam esse tipo de interferência e são denominados **interferências de volatilização do soluto**. Por exemplo, em alguns tipos de chama a presença de fosfato na amostra pode alterar a concentração atômica de cálcio na chama em decorrência da formação de complexos relativamente não-voláteis. Esses efeitos podem algumas vezes ser eliminados ou minimizados pelo uso de altas temperaturas. Alternativamente, os **agentes liberadores**, constituídos por espécies que reagem preferencialmente com o interferente e previnem sua interação com o analito, podem ser empregados. Por exemplo, a adição de excesso de Sr ou La minimiza a interferência do fosfato sobre o cálcio porque esses cátions formam compostos mais estáveis com o fosfato do que o Ca, liberando, dessa forma, o analito.

Os **agentes liberadores** são cátions que reagem seletivamente com os ânions e previne-os de interferir na determinação de um analito catiônico.

Os **agentes de proteção** previnem a interferência formando preferencialmente com o analito espécies estáveis, porém *voláteis*. Três reagentes comuns empregados para esse fim são o EDTA, 8-hidroxiquinolina e o APDC (sal amoniacal do ácido 1-pirrolidina carboditiótico). Por exemplo, a presença de EDTA é efetiva em minimizar ou eliminar a interferência de silicato, fosfato e sulfato na determinação de cálcio.

As substâncias que alteram a ionização do analito podem causar **interferências de ionização**. A presença de um elemento facilmente ionizável, como o K, pode alterar a extensão da ionização de um elemento menos ionizado, como o Ca. Em chamas, efeitos relativamente intensos podem ocorrer a menos que

Um **supressor de ionização** é uma espécie facilmente ionizável que produz uma alta concentração de elétrons em uma chama reprimindo a ionização do analito.

um elemento facilmente ionizável seja adicionado à amostra em uma quantidade relativamente alta. Esses **supressores de ionização** contêm elementos como K, Na, Li, Cs ou Rb. Quando ionizados na chama, esses elementos produzem elétrons, os quais deslocam o equilíbrio de ionização do analito favorecendo a formação de átomos neutros.

28C-4 Aplicações

O ICP tem-se tornado a fonte espectroscópica de emissão mais utilizada. Seu sucesso deriva de sua alta estabilidade, baixo ruído, baixa intensidade de emissão de fundo e imunidade a muitos tipos de interferências. Contudo, o ICP é relativamente caro para se adquirir e para operar. Os usuários necessitam de treinamento extensivo para operar e manter esse tipo de instrumento. Porém, os sistemas modernos computadorizados, com seus programas sofisticados, têm aliviado essa tarefa substancialmente.

O ICP é amplamente empregado na determinação de traços de metais em amostras ambientais, como em águas potáveis, efluentes e poços artesianos. O ICP é usado também na determinação de traços de metais em produtos de petróleo, em alimentos, em amostras geológicas, em materiais biológicos e no controle de qualidade industrial. O DCP tem encontrado um nicho considerável nas determinações de traços de metais em solo e amostras geológicas. A emissão em chama ainda é aplicada em alguns laboratórios clínicos para a determinação de Na e K.

As determinações simultâneas multielementares empregando fontes de plasma têm se tornado popular. Essas determinações tornam possível estabelecer correlações e obter conclusões que são impossíveis com a avaliação de um único elemento. Por exemplo, as determinações de traço de metais podem auxiliar a apontar a origem de produtos de petróleo encontrados em derramamentos de óleo ou a identificar fontes de poluição.

28D ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectroscopia de absorção atômica em chama (EAA) é correntemente o método atômico mais empregado entre aqueles listados na Tabela 28-1 em razão de sua simplicidade, efetividade e custo relativamente baixo. A técnica foi introduzida em 1955 por Walsh na Austrália e por Alkemade e Milatz na Holanda.[6] O primeiro espectrômetro de absorção atômica (AA) comercial foi introduzido em 1959 e, depois disso, o uso da técnica cresceu de forma explosiva. Os métodos de absorção atômica não eram utilizados até aquela data por problemas criados pelas larguras muito estreitas das linhas de absorção atômica, como discutido na Seção 28A-1.

28D-1 Efeitos de Largura de Linha em Absorção Atômica

► As larguras das linhas de absorção são muito menores que as larguras de banda efetivas da maioria dos monocromadores.

Nenhum monocromador comum é capaz de produzir uma banda de radiação tão estreita como a largura de uma linha de absorção atômica (0,002 a 0,005 nm). Como resultado, o uso de radiação isolada de uma fonte contínua por um monocromador inevitavelmente causa desvios instrumentais da lei de Beer (ver a discussão sobre os desvios instrumentais da lei de Beer na Seção 24C-3). Além disso, uma vez que a fração de radiação absorvida desse feixe é pequena, o detector recebe um sinal pouco atenuado (isto é $P \rightarrow P_0$) e a sensibilidade da medida é reduzida. Esse efeito é ilustrado na curva que se encontra no gráfico logo abaixo Figura 24-17 (página 733).

O problema criado pelas linhas de absorção estreitas foi contornado pelo uso de fontes de radiação que emitem não somente uma *linha com o mesmo comprimento de onda* selecionado para a medida de

[6]A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 1955, n. 7, p. 108; C. Th. J. Alkemade e J. M. W. Milatz, *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, v. 45, p. 583.

absorção, mas também uma linha que é *mais estreita*. Por exemplo, uma lâmpada de vapor de mercúrio é empregada como fonte externa na determinação de mercúrio. Os átomos gasosos de mercúrio excitados eletricamente nessa lâmpada retornam para o estado fundamental *emitindo* radiação cujos comprimentos de onda são idênticos àqueles *absorvidos* pelos átomos de mercúrio presentes na chama. Uma vez que a lâmpada é operada a temperaturas e pressões menores que aquelas da chama, o alargamento Doppler e de pressão das linhas de emissão do mercúrio da lâmpada é menor que o alargamento correspondente das linhas de absorção do analito na chama quente que contém a amostra. As larguras de bandas efetivas das linhas emitidas pela lâmpada são, portanto, significativamente menores que as larguras de banda das linhas de absorção do analito na chama.

A Figura 28-15 ilustra a estratégia geralmente empregada para se medir a absorbância em métodos de absorção atômica. A Figura 28-15a mostra quatro linhas de *emissão* estreitas de uma fonte típica de absorção atômica. Também é mostrado como uma dessas linhas é isolada por meio de um filtro ou um monocromador. A Figura 28-15b apresenta o *espectro de absorção* do analito entre os comprimentos de onda λ_1 e λ_2; observe que a largura da linha de absorção na chama é significativamente maior que a largura da linha de emissão da lâmpada. Como pode ser visto na Figura 28-15c, a potência radiante do feixe incidente P_0 decresceu para P após a passagem pela amostra. Uma vez que a largura de banda da linha de emissão da lâmpada é significativamente menor que a largura de banda da linha de absorção na chama, o log P_0/P provavelmente será linearmente correlacionado com a concentração.

28D-2 Instrumentação

A instrumentação para AA pode ser muito simples, como mostrado na Figura 28-16, para um espectrômetro de AA de feixe único.

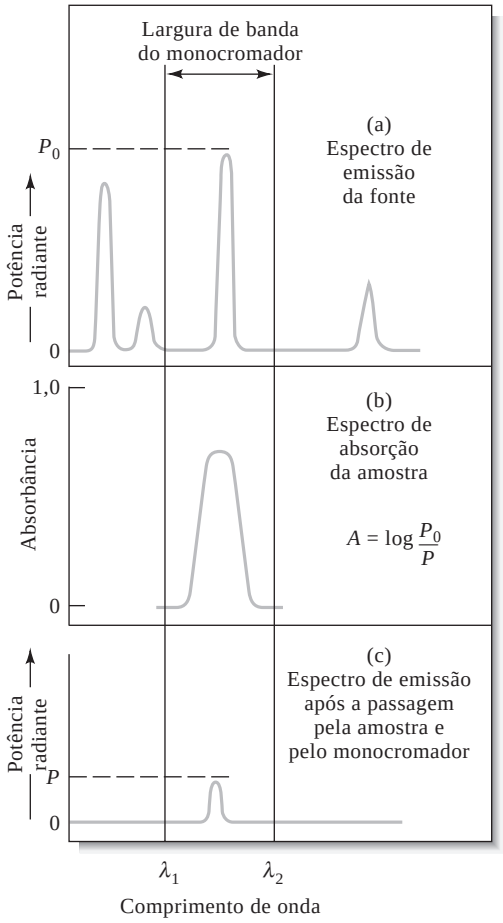


Figura 28-15 Absorção atômica de uma linha de emissão de uma fonte. A fonte de linhas em (a) é muito estreita. Uma linha é isolada pelo monocromador. A linha é absorvida pela linha de absorção mais larga do analito na chama (b) resultando na atenuação (c) da radiação da fonte. Uma vez que a maior parte da radiação da fonte ocorre no pico da linha de absorção, a lei de Beer é obedecida.

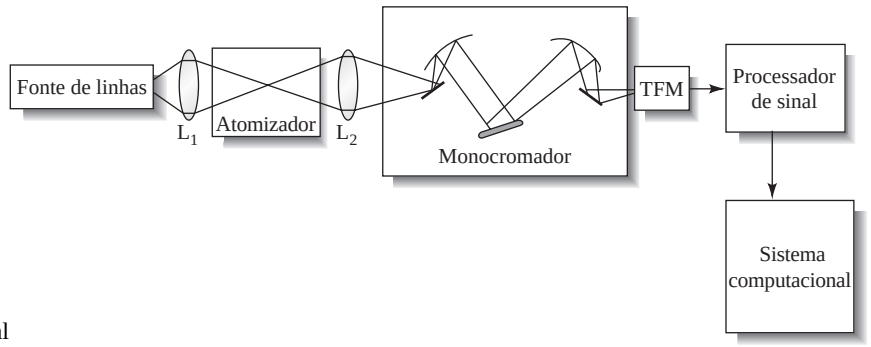


Figura 28-16 Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica de feixe único. A radiação de uma fonte de linhas é focada no vapor atômico em uma chama ou em um atomizador eletrotérmico. A radiação atenuada da fonte entra então em um monocromador, o qual isola a linha de interesse. Depois, a potência radiante da fonte, atenuada pela absorção, é medida pelo tubo fotomultiplicador (TFM). O sinal é então processado e dirigido para um sistema computacional para fornecer a saída.

Fontes de Linhas

A fonte de radiação mais útil para a espectroscopia de absorção atômica é a **lâmpada de cátodo oco**, mostrada esquematicamente na Figura 28-17. Esta consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro, contendo um gás inerte, como o argônio, a pressões de 1 a 5 torr. O cátodo é fabricado com o metal do analito ou serve de suporte para um recobrimento desse metal.

Aplicando-se cerca de 300 V através dos eletrodos produz-se a ionização do argônio e a geração de uma corrente de 5 a 10 mA quando os cátions e os elétrons migram para os eletrodos. Se o potencial é suficientemente alto, os cátions de argônio se chocam com o cátodo com energia suficiente para desalojar alguns átomos do metal e assim produzir uma nuvem atômica; esse processo é denominado ***sputtering***.

Sputtering é um processo no qual átomos ou íons são ejetados de uma superfície por um feixe de partículas carregadas.

Alguns dos átomos metálicos removidos do cátodo encontram-se no estado excitado e emitem seus comprimentos de onda característicos quando retornam ao estado fundamental. É importante lembrar-se de que os átomos que produzem as linhas de emissão na lâmpada estão a uma temperatura e pressão significativamente mais baixas que os átomos do analito na chama. Assim, as linhas de emissão da lâmpada são menos largas que os picos de absorção na chama. Os átomos de metal removidos eventualmente difundem-se voltando para a superfície do cátodo ou indo para as paredes da lâmpada onde se depositam.

Lâmpadas de cátodo oco para cerca de 70 elementos estão disponíveis comercialmente. Para certos elementos, lâmpadas de alta intensidade estão disponíveis. Estas fornecem uma intensidade que é de cerca de uma ordem de grandeza maior que as lâmpadas normais. Algumas lâmpadas de cátodo oco apresentam um cátodo que contém mais de um elemento; essas lâmpadas fornecem linhas espectrais para a determinação de diversas espécies. O desenvolvimento da lâmpada de cátodo oco é considerado o mais importante evento na evolução da espectroscopia de absorção atômica.

► As lâmpadas de cátodo oco tornaram possível a espectroscopia de absorção atômica.

Além das lâmpadas de cátodo oco, as **lâmpadas de descarga sem eletrodos** são fontes úteis de espectros de linhas. Essas lâmpadas são na sua maioria uma ou duas ordens de grandeza mais intensas que as de cátodo oco. Uma lâmpada típica é construída com um tubo de quartzo

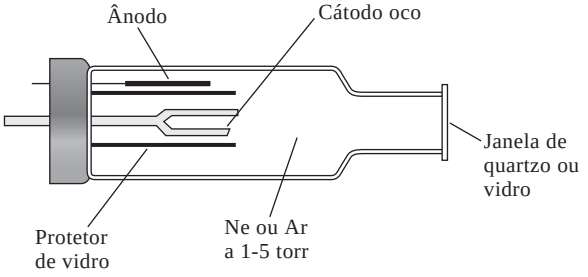


Figura 28-17 Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco.

selado contendo um gás inerte, como argônio, a uma pressão de poucos torr e uma pequena quantidade do metal do analito (ou de seu sal). A lâmpada não apresenta nenhum eletrodo, sendo energizada por um campo intenso de radiofreqüência ou radiação de microondas. O argônio ioniza-se nesse campo, e os íons são acelerados pelo componente de alta freqüência do campo até que ganhem energia para excitar (por colisão) os átomos do metal cujo espectro é requerido.

As lâmpadas de descarga sem eletrodos estão disponíveis comercialmente para diversos elementos. Essas lâmpadas são particularmente úteis para os elementos como As, Se e Te, para os quais as lâmpadas de cátodo oco apresentam baixa sensibilidade.

Modulação da Fonte

Em uma medida de absorção atômica é necessário discriminar entre a radiação das lâmpadas de cátodo oco ou de descarga sem eletrodos e a radiação proveniente do atomizador. A maior parte dessa última é eliminada pelo monocromador, o qual está localizado sempre entre o atomizador e o detector. A excitação térmica de uma fração dos átomos do analito, contudo, produz a radiação do mesmo comprimento de onda para o qual o monocromador foi ajustado. Em virtude de esta radiação não ser removida, ela age como uma fonte de interferência potencial.

O efeito da emissão do analito é contornado pela **modulação** da saída da lâmpada de cátodo oco de forma que sua intensidade flutue com o tempo a uma freqüência constante. Assim, o detector recebe um sinal alternado da lâmpada de cátodo oco e um sinal contínuo da chama e converte esses sinais em correntes elétricas de tipos correspondentes. Um sistema eletrônico relativamente simples elimina então o sinal de cc não modulado produzido pela chama e passa o sinal de ca da fonte para o amplificador e finalmente para o dispositivo de leitura.

A **modulação** é definida como a alteração de alguma propriedade de uma onda portadora pelo sinal que se deseja monitorar, de forma que a onda portadora possa ser empregada para transportar informação sobre o sinal. As propriedades que são tipicamente alteradas são a freqüência, a amplitude e o comprimento de onda. Na EAA, a fonte de radiação é modulada em amplitude, porém a radiação de fundo e a emissão do analito não o são, sendo então observados como sinais de cc.

A modulação pode ser conseguida interpondo-se um recortador de luz circular acionado por um motor *entre a fonte e a chama*, conforme mostrado na Figura 28-18. Os segmentos do disco do recortador foram removidos de forma que a radiação passe pelo dispositivo na metade do tempo, sendo refletida na outra metade. A rotação do recortador a uma velocidade constante determina que o feixe que atinge a chama tenha sua intensidade variada de zero a um máximo e então de volta ao zero. Alternativamente, a fonte de alimentação da lâmpada pode ser projetada para pulsar as fontes de cátodo oco de maneira alternada.

Instrumentos de Absorção Atômica Completos

Um instrumento de absorção atômica contém os mesmos componentes básicos dos instrumentos projetados para as medidas de absorção molecular, como exposto na Figura 28-16, para um sistema de feixe único. Ambos os tipos de instrumentos, de feixe único e duplo feixe, são oferecidos por um grande número de fabricantes. A faixa de sofisticação e o custo (a partir de alguns poucos milhares de dólares) são ambos substanciais.

◄ A modulação da fonte pelo uso de um recortador de feixe ou pulsando-a eletronicamente é muito empregada para converter a radiação da fonte para a forma alternada.

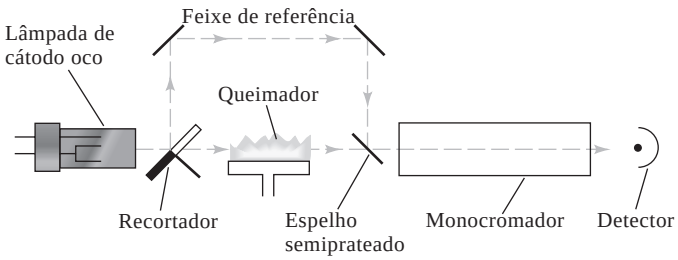


Figura 28-18 Caminhos ópticos em um espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe.

Fotômetros No mínimo, um instrumento para espectroscopia de absorção atômica deve ser capaz de prover uma largura de banda suficientemente estreita para isolar a linha escolhida para a medida das outras linhas que possam interferir ou diminuir a sensibilidade do método. Um fotômetro equipado com uma fonte de cátodo oco e filtros é adequado para as medidas de concentração de metais alcalinos, os quais apresentam somente poucas linhas de ressonância bastante espaçadas entre si na região do visível. Um fotômetro mais versátil é vendido com filtros e lâmpadas que podem ser trocados rapidamente. Um filtro e uma lâmpada específicos são empregados para cada elemento. Alega-se que é possível a obtenção de resultados satisfatórios para a determinação de 22 metais.

Espectrofotômetros A maioria das medidas em EAA é feita com instrumentos equipados com um monocromador ultravioleta/visível de grade. A Figura 28-18 mostra um diagrama esquemático de um instrumento típico de duplo feixe. A radiação da lâmpada de cátodo oco é recortada e mecanicamente dividida em dois feixes, um deles passa através da chama; o outro, ao redor da chama. Um espelho semiprateado dirige ambos os feixes para um mesmo caminho de forma que passem alternativamente através do monocromador, para o detector. O processador de sinal separa o sinal de ca gerado pela luz recortada do sinal de cc produzido pela chama. O logaritmo da razão entre os componentes de referência e da amostra do sinal de ca é então computado e enviado para um computador ou dispositivo de leitura que mostra a absorbância.

Correção de Fundo

A absorção pela chama atomizadora por si mesma e também por concomitantes introduzidos na chama ou atomizador eletrotérmico pode causar sérios problemas em absorção atômica. Raramente existem interferências causadas pela absorção da linha do analito por outros átomos, uma vez que as linhas de cátodo oco são muito estreitas. No entanto, as espécies moleculares podem absorver a radiação e causar erros em medidas de AA.

A absorbância total medida A_T em AA é a soma da absorbância do analito A_A mais a absorbância do fundo A_F:

$$A_T = A_A + A_F \tag{28-1}$$

A **correção de fundo com fonte contínua** emprega uma lâmpada de deutério para obter uma estimativa da absorbância de fundo. Uma lâmpada de cátodo oco obtém a absorbância total. Então a absorbância corrigida é obtida calculando-se a diferença entre as duas.

A **correção de fundo com lâmpada de cátodo oco pulsada** utiliza uma única lâmpada de cátodo oco pulsada com, primeiramente, uma baixa corrente e, em seguida, com uma corrente alta. O modo em baixa corrente obtém a absorbância total, ao passo que a absorbância de fundo é estimada durante o pulso de corrente alta. Leia a entrevista do início da Parte V para saber mais sobre Gary Hieftje e seu trabalho.

Os esquemas de correção do fundo buscam medir a soma de A_F e A_T e obter a absorbância verdadeira do analito por subtração ($A_A = A_T - A_F$).

Correção de Fundo com Fonte Contínua Uma forma popular de se corrigir a absorção de fundo em espectrômetros de AA comerciais é a técnica da lâmpada contínua. Nesse caso, as radiações de uma lâmpada de deutério e do cátodo oco do analito são levadas a passar pelo atomizador em momentos distintos. A lâmpada de cátodo oco mede a absorbância total A_T, enquanto a lâmpada de deutério fornece uma estimativa da absorbância do fundo A_F. O sistema computacional ou a eletrônica de processamento calcula a diferença e determina a absorbância corrigida pelo fundo. Esse método apresenta limitações para os elementos com linhas na região do visível porque a intensidade da lâmpada de D_2 começa a tornar-se muito baixa nessa região.

Correção de Fundo com Lâmpada de Cátodo Oco Pulsada Nessa técnica, freqüentemente denominada correção de fundo de Smith-Hieftje, o cátodo oco do analito é pulsado a uma corrente baixa (5 a 20 mA) por intervalos típicos de 10 ms e então a uma corrente alta (100 a 500 mA) por 0,3 ms. Durante o pulso de corrente baixa, a absorbância

do analito mais a absorbância do fundo são medidas (A_T). Durante o pulso de corrente alta, a linha de emissão do cátodo oco torna-se mais larga. O centro da linha pode ser fortemente auto-absorvido de forma que a maior parte da intensidade no comprimento de onda de absorção do analito seja atenuada. Portanto, durante o pulso de corrente alta, é obtida uma boa estimativa da absorbância do fundo (A_F). O computador do instrumento calcula a diferença, que é uma estimativa de A_A, a absorção verdadeira do analito.

Correção de Fundo por meio do Efeito Zeeman A correção de fundo em atomizadores eletrotérmicos pode ser feita por meio do efeito Zeeman. Nesse caso, um campo magnético é empregado para separar as linhas espectrais normalmente degeneradas em componentes com diferentes características de polarização. A absorção do analito e do fundo pode ser diferenciada por causa dos seus comportamentos magnéticos e de polarização distintos.

28D-3 Absorção Atômica em Chama

A absorção atômica em chama fornece um meio sensível de determinar cerca de 60 a 70 elementos. Esse método é bastante adequado para as medidas de rotina feitas por operadores relativamente pouco treinados. A maior limitação da AA está na sua natureza monoelementar, ou seja, apenas um analito é avaliado a cada vez. Isso é determinado pelo fato de que se necessita de uma lâmpada diferente para cada elemento.

Região da Chama para Medidas Quantitativas

A Figura 28-19 exibe a absorbância de três elementos em função da distância da extremidade do queimador. Para o magnésio e a prata, o aumento inicial da absorbância é conseqüência de uma exposição mais longa ao calor, o que leva a uma concentração de átomos maior no caminho da radiação. Para o magnésio, contudo, a absorbância atinge um máximo próximo ao centro da chama e então decresce à medida que a oxidação do elemento a óxido de magnésio começa a ocorrer. Esse efeito não é observado para a prata porque esse elemento é muito mais resistente à oxidação. Para o cromo, que forma óxidos muito estáveis, o máximo de absorbância ocorre imediatamente acima do queimador. Para esse elemento, a formação de óxido inicia-se assim que os átomos de cromo são formados.

Fica claro a partir da Figura 28-19 que a parte da chama a ser empregada em análises deve variar de elemento para elemento e que a posição da chama em relação à fonte deve ser mantida constante durante a calibração e a análise. Geralmente, a posição da chama é ajustada para obter-se um máximo de leitura de absorbância.

Análise Quantitativa

Freqüentemente, as análises quantitativas são baseadas em calibração com padrões externos (ver Seção 8C-2). Em absorção atômica, os desvios da linearidade são encontrados com maior freqüência do que em absorção molecular. Assim, as análises *nunca* devem ser baseadas na medida de um único padrão, presu-

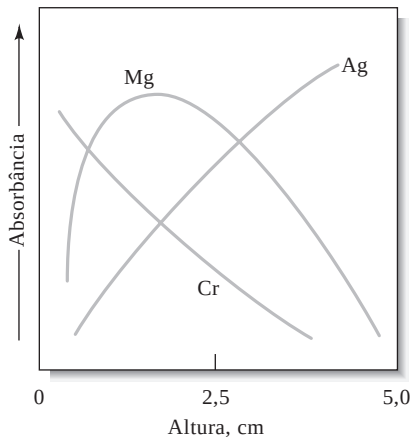


Figura 28-19 Absorbância *versus* altura acima do queimador para três elementos em EAA em chama.

mindo-se que a lei de Beer esteja sendo obedecida. Além disso, a produção do vapor atômico envolve variáveis não controladas o suficiente para que se possa assegurar a necessidade de que uma medida de absorbância de pelo menos uma solução padrão seja feita cada vez que uma análise é realizada. Com freqüência, dois padrões são empregados cujas absorbâncias definem uma faixa que incorpora a absorbância da amostra desconhecida. Qualquer desvio do padrão do seu valor original de calibração pode então ser aplicado como correção aos resultados analíticos.

Os métodos de adição de padrão, discutidos na Seção 8C-3, também são utilizados extensivamente em espectroscopia atômica com a finalidade de compensar as diferenças entre a composição dos padrões e das amostras.

Limites de Detecção e Exatidão

A coluna 2 da Tabela 28-4 mostra os limites de detecção para uma série de elementos comuns determinados por absorção atômica em chama e os compara com aqueles obtidos com outros métodos espectroscópicos atômicos. Sob condições usuais, o erro relativo de uma análise por absorção atômica em chama é da ordem de 1% a 2%. Com precauções especiais, essa figura pode ser reduzida a poucos décimos por cento. Observe que os limites de detecção para AA em chama são geralmente melhores que os limites de detecção para EA em chama, exceto para os metais alcalinos que são facilmente excitáveis.

28D-4 Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

Os atomizadores eletrotérmicos oferecem simultaneamente as vantagens de uma alta sensibilidade e de empregar pequenos volumes de amostra. Tipicamente, são utilizados os volumes de amostra entre 0,5 e 10 μL; sob essas circunstâncias, os limites de detecção tipicamente estão na faixa de picogramas. Em geral, os limites de detecção da AA eletrotérmica são melhores para os elementos mais voláteis. Os limites de detecção para AA eletrotérmica variam consideravelmente de um fabricante para outro porque dependem do desenho do atomizador e das condições de atomização.

TABELA 28-4

Limites de Detecção (ng/mL) para Alguns Elementos em Espectrometria Atômica*

Elemento	AA em Chama	AA Eletrotérmica†	Emissão em Chama	Emissão de ICP	ICP-MS
Ag	3	0,02	20	0,2	0,003
Al	30	0,2	5	0,2	0,06
Ba	20	0,5	2	0,01	0,002
Ca	1	0,5	0,1	0,0001	2
Cd	1	0,02	2.000	0,07	0,003
Cr	4	0,06	5	0,08	0,02
Cu	2	0,1	10	0,04	0,003
Fe	6	0,5	50	0,09	0,45
K	2	0,1	3	75	1
Mg	0,2	0,004	5	0,003	0,15
Mn	2	0,02	15	0,01	0,6
Mo	5	1	100	0,2	0,003
Na	0,2	0,04	0,1	0,1	0,05
Ni	3	1	600	0,2	0,005
Pb	5	0,2	200	1	0,007
Sn	15	10	300	1	0,02
V	25	2	200	8	0,005
Zn	1	0,01	200	0,1	0,008

*Valores obtidos de V. A. Fassel e R. N. Knisely, *Anal. Chem.*, 1974, v. 46, p. 111A; J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy.* Londres: The Chemical Society, 1977; *Ultrapure Water Specifications. Quantitative ICP-MS Detection Limits.* Fremont, CA: Balazs Analytical Services, 1993. Com permissão.

†Com base em uma amostra de 10 μL.

A precisão relativa dos métodos eletrotérmicos situa-se geralmente na faixa de 5% a 10%, comparada com aquela de 1%, ou melhor, que pode ser esperada para a atomização em chama ou plasma. Além disso, os métodos que empregam fornos são lentos e tipicamente requerem vários minutos por determinação de um elemento. Outra desvantagem ainda é que os efeitos de interferência química são freqüentemente mais severos na atomização eletrotérmica que na atomização em chama. Uma desvantagem final é que a faixa analítica é estreita, geralmente menor que duas ordens de grandeza. Conseqüentemente, a atomização eletrotérmica é aplicada somente quando a atomização por plasma ou por chama produz limites de detecção inadequados ou quando a quantidade da amostra é extremamente limitada.

Outro método de AA que se aplica a elementos voláteis é a técnica de vapor frio. O mercúrio é um metal volátil e pode ser determinado pelo método descrito no Destaque 28-1. Outros metais formam hidretos voláteis, que podem ser determinados também pela técnica de vapor frio.

DESTAQUE 28-1

Determinação de Mercúrio por Espectroscopia de Absorção Atômica de Vapor Frio

Nossa fascinação pelo mercúrio iniciou-se quando os habitantes pré-históricos das cavernas descobriram o mineral cinábrio (HgS) e o utilizaram como pigmento. Nosso primeiro registro escrito do elemento vem de Aristóteles, que o descreveu, no século IV a.C., como "prata líquida". Hoje, há milhares de usos para o mercúrio e para seus compostos em medicina, metalurgia, agricultura e muitos outros campos. Em virtude do fato de ser um metal líquido à temperatura ambiente, é empregado para fabricar contatos elétricos flexíveis eficientes em aplicações científicas, industriais e domésticas. Os termostatos, os interruptores de luz silenciosos e as lâmpadas fluorescentes constituem apenas poucos exemplos de sua aplicação em eletricidade.

Uma propriedade útil do mercúrio metálico é que este forma amálgamas com outros metais, que apresentam uma grande quantidade de usos. Por exemplo, o sódio metálico é produzido como amálgama por eletrólise de cloreto de sódio fundido. Os dentistas empregam um amálgama a 50% com uma liga de prata para fazer obturações.

Os efeitos toxicológicos do mercúrio são conhecidos há muitos anos. O comportamento bizarro do Chapeleiro Maluco na obra *Alice no País das Maravilhas* de Lewis Carroll era um resultado dos efeitos do mercúrio e de seus compostos sobre o cérebro do Chapeleiro. O mercúrio absorvido através da pele e dos pulmões destrói as células do cérebro, as quais não podem ser regeneradas. Os chapeleiros do século XIX usavam compostos de mercúrio no processamento das peles para confeccionar o feltro dos chapéus. Esses e outros trabalhadores de outras indústrias sofreram de sintomas debilitantes do mercurismo, tais como a perda dos dentes, tremores, espasmos musculares, alterações de personalidades, irritabilidade e nervosismo.

A toxicidade do mercúrio é complicada por causa da sua tendência a formar compostos orgânicos e inorgânicos. Pelo fato de o mercúrio inorgânico ser relativamente insolúvel nos tecidos e fluidos corporais, ele é expelido do corpo cerca de dez vezes mais rapidamente que o mercúrio orgânico. O mercúrio orgânico, geralmente na forma de compostos alquílicos, como o metilmercúrio, é mais solúvel em tecidos gordurosos como o fígado. O metilmercúrio acumula-se em níveis tóxicos e é expelido do corpo muito lentamente. Mesmo os cientistas experientes devem ser extremamente cautelosos ao manipular os compostos orgânicos de mercúrio. Em 1997, a Dra. Karen Wetterhahn do Colégio Dartmouth morreu em conseqüência de envenenamento por mercúrio apesar do fato de ser uma especialista líder em manipulação de metilmercúrio.

O mercúrio concentra-se no meio ambiente, como ilustrado na Figura 28D-1. O mercúrio inorgânico é convertido em mercúrio orgânico por bactérias anaeróbicas nos sedimentos depositados no fundo dos lagos, riachos e outros corpos d'água. Pequenos animais aquáticos consomem o mercúrio orgânico e, por sua vez, são comidos por

(continua)

formas de vida maiores. À medida que o elemento move-se para cima na cadeia alimentar desde os micróbios até o camarão e o peixe e, por último, para animais maiores como o peixe-espada, o mercúrio torna-se cada vez mais concentrado. Algumas espécies marinhas, como as ostras, podem concentrar o mercúrio por um fator de 100.000. No topo da cadeia alimentar, a concentração de mercúrio atinge níveis tão altos como 20 ppm. O Food and Drug Administration estabeleceu o limite legal de 1 ppm de mercúrio em peixe destinado ao consumo humano. Em conseqüência disso, os níveis de mercúrio em certas áreas ameaça as indústrias da pesca locais. A Environmental Protection Agency determinou o limite de 1 ppb de mercúrio em água potável e a Occupational Safety and Health Administration fixou um limite de 0,1 mg/m^3 no ar.

Os métodos analíticos para a determinação de mercúrio desempenham um importante papel no monitoramento da segurança dos suprimentos de alimentos e água. Um dos métodos mais úteis é baseado na absorção atômica da radiação de 253,7 nm pelo mercúrio. O encarte colorido 18 mostra a intensa absorção da luz ultravioleta pelo vapor de mercúrio que forma sobre o mercúrio líquido à temperatura ambiente. A Figura 28D-2 apresenta o aparelho que é empregado para determinar mercúrio através de absorção atômica à temperatura ambiente.[7]

Uma amostra suspeita de conter mercúrio é decomposta a quente em uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, a qual converte o mercúrio ao estado +2. Os compostos de Hg(II) são reduzidos ao metal com uma mistura de sulfato de hidroxilamina e sulfato de estanho(II). O ar é então bombeado através da solução para carregar o vapor resultante contendo mercúrio por um tubo de secagem e para a célula de medida. O vapor d'água é retido por Drierite em um tudo de secagem de forma que somente o mercúrio e o ar passam através da célula. O monocromador de um espectrofotômetro de absorção atômica é sintonizado em uma banda próxima a 254 nm. A radia-

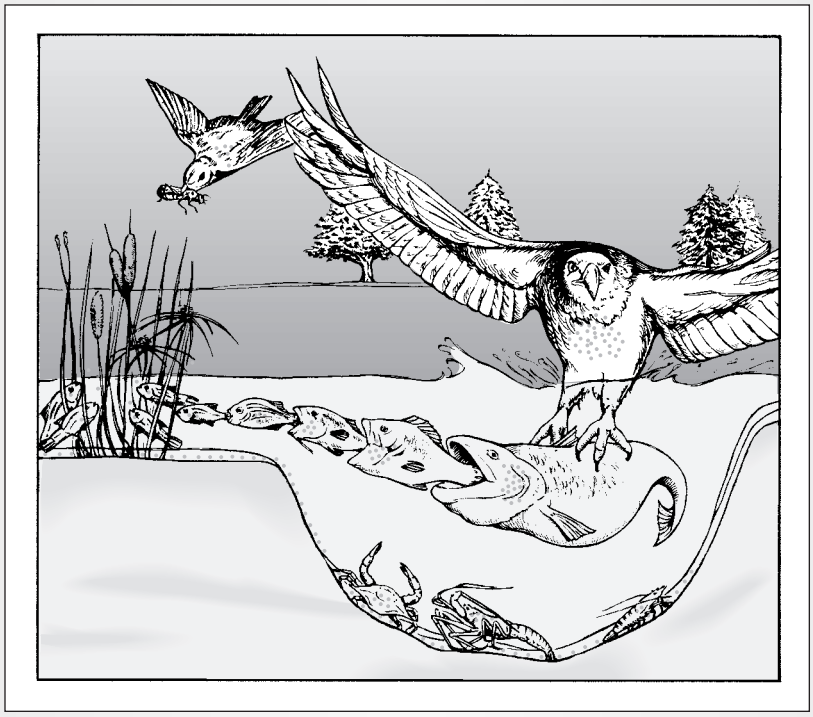


Figura 28D-1 Concentração biológica do mercúrio no meio ambiente.

[7]W. R. Hatch e W. L. Ott, *Anal. Chem.*, 1968, v. 40, p. 2085.

ção da linha de uma lâmpada de cátodo oco de mercúrio de 253,7 nm passa através das janelas de quartzo da célula de medida, a qual é colocada no caminho óptico do instrumento. A absorbância é diretamente proporcional à concentração de mercúrio na célula, que por sua vez é proporcional à concentração de mercúrio na amostra. As soluções de concentrações conhecidas de mercúrio são tratadas de forma similar com a finalidade de calibração do instrumento. Esse método depende da baixa solubilidade do mercúrio na mistura reacional e na sua pressão de vapor apreciável, a qual é de 2×10^{-3} torr a 25 °C. A sensibilidade do método é de cerca de 1 ppb e ele é empregado para se determinar mercúrio em alimentos, metais, minérios e amostras ambientais. Esse método apresenta as vantagens de sensibilidade, simplicidade e de operar à temperatura ambiente.

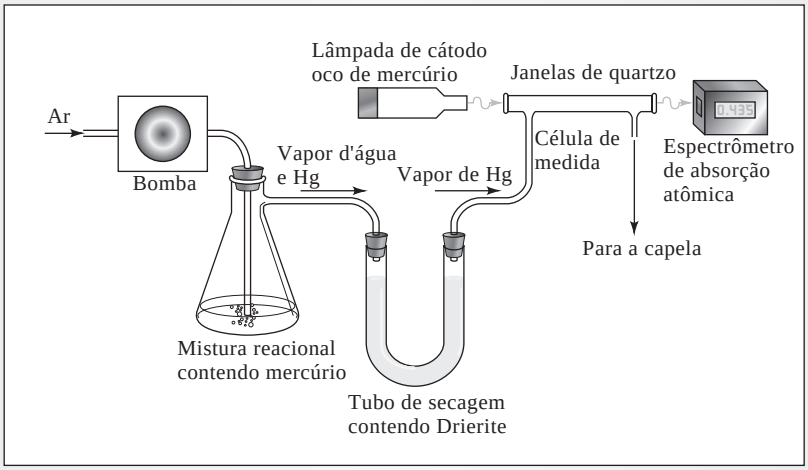


Figura 28D-2 Instrumentação para a determinação da absorção atômica de vapor frio de mercúrio.

28D-5 Interferências em Absorção Atômica

A absorção atômica em chama está sujeita a muitas das interferências encontradas em emissão atômica em chama (ver Seção 28C-2). As interferências espectrais por elementos que absorvem no comprimento de onda do analito são raras em AA. Contudo, os constituintes moleculares e o espalhamento da radiação podem causar interferências. Essas são geralmente corrigidas por meio de métodos de correção de fundo discutidos na Seção 28D-2. Em alguns casos, se a fonte de interferência for conhecida, um excesso de interferente poderá ser adicionado às amostras e aos padrões. A substância adicionada é denominada **tampão de radiação**.

Um **tampão de radiação** é uma substância que é adicionada em grande excesso às amostras e aos padrões para nivelar o efeito de espécies presentes na matriz, minimizando, assim, a interferência.

28E ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA

A espectrometria de fluorescência atômica (EFA) é o mais recente dos métodos espectroscópicos atômicos. Assim como em absorção atômica, uma fonte externa é utilizada para excitar o elemento de interesse. No entanto, em vez de medir-se a atenuação da fonte mede-se a radiação emitida resultante da absorção, freqüentemente a um ângulo reto para evitar-se a medida da radiação da fonte.

A fluorescência atômica que emprega fontes de cátodo oco convencionais ou descarga sem eletrodos não tem apresentado vantagens significativas sobre a absorção ou sobre a emissão atômica. Como conse-

qüência, o desenvolvimento da instrumentação comercial para a fluorescência atômica tem sido muito lento. Contudo, as vantagens com relação à sensibilidade têm sido demonstradas para os elementos como Hg, Sb, As, Se e Te.

► Apesar de suas vantagens potenciais em relação à sensibilidade e à seletividade, a espectrometria de fluorescência atômica não tem obtido sucesso comercial. As dificuldades podem ser atribuídas parcialmente à falta de reprodutibilidade das fontes de alta intensidade necessárias e à sua natureza monoelementar.

A espectrometria de fluorescência atômica excitada por laser é capaz de obter limites de detecção extremamente baixos, particularmente quando combinada com a atomização eletrotérmica. Os limites de detecção na faixa de femtogramas (10^{-15} g) a atograma (10^{-18} g) têm sido demonstrados para muitos elementos. A instrumentação comercial para a EFA baseada em laser não tem sido desenvolvida, provavelmente por causa do custo e da natureza não rotineira dos lasers de potência. A fluorescência atômica apresenta a desvantagem de ser um método monoelementar, a menos que lasers sintonizáveis, com a sua complexidade inerente, sejam empregados.

28F ESPECTROMETRIA DE MASSAS ATÔMICAS[8]

A espectrometria de massas atômicas tem sido empregada por muitos anos, porém a introdução do plasma acoplado indutivamente nos anos 1970 e seu subseqüente desenvolvimento para espectrometria de massas[9] levou à sua comercialização bem-sucedida por muitas companhias de instrumentos. Atualmente, a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma técnica largamente utilizada na determinação simultânea de mais de 70 elementos em poucos minutos. Algumas outras fontes, como a de descarga radiante (*glow discharge*), são empregadas em espectrometria de massas atômicas. Contudo, pelo fato de que o uso do ICP predomina, a discussão aqui é focada em ICP-MS.

Um diagrama de blocos de um instrumento típico de ICP-MS está representado na Figura 28-20. Os íons formados no plasma são introduzidos no analisador de massas, no qual são selecionados de acordo com sua razão massa-carga e detectados. As soluções de amostras são introduzidas no plasma por meio de um nebulizador, como em emissão atômica com ICP. Os sólidos são dissolvidos ou introduzidos diretamente pelos métodos de ablação por laser. Os gases podem ser introduzidos diretamente.

28F-1 Interface para o Espectrômetro de Massas

Um grande problema surge na extração dos íons do plasma. Enquanto um ICP opera à pressão atmosférica, um espectrômetro de massas funciona em alto vácuo, tipicamente a menos de 10^{-6} torr. A região de interface entre o ICP e o espectrômetro de massa é, dessa forma, crítica para assegurar que uma fração substancial dos íons produzidos seja transportada para o analisador de massas. A interface geralmente consiste em dois cones metálicos, denominados **amostrador** (*sampler*) e ***skimmer***. Cada cone possui um

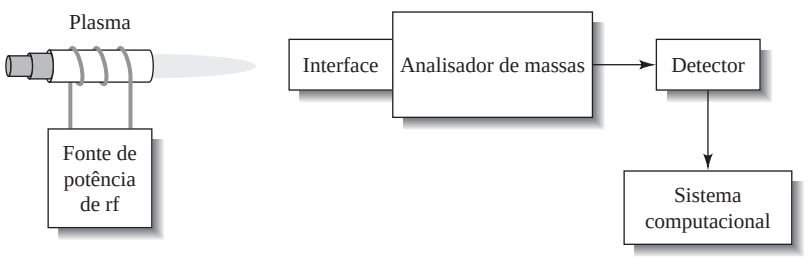


Figura 28-20 Diagrama de blocos de um sistema de espectrômetro de massas com ICP.

[8]Para informação adicional, ver D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., Capítulo 11. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

[9]R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray e C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, p. 2283.

pequeno orifício (≈1 mm) para permitir que os íons passem pela óptica de íons, a qual os guia para o analisador de massas.[10] O feixe introduzido no espectrômetro de massas apresenta aproximadamente a mesma composição iônica da região do plasma da qual foi extraído. Os íons de fundo (*background*) incluem Ar^+, ArO^+, ArH^+, H_2O^+, O^+, O_2^+ e Ar_2^+, bem como os adutos do argônio com metais. Além desses, encontra-se, nos espectros de massa com ICP, alguns íons poliatômicos que se formam a partir de constituintes da amostra. Esses íons de fundo podem interferir na determinação dos analitos.

28F-2 Analisadores de Massas

Os analisadores de massas mais populares para ICP-MS têm sido os quadrupolares, os de setor magnético e os analisadores de duplo foco, embora os analisadores de tempo de vôo sejam também utilizados. Esses analisadores variam em resolução, rendimento e tempo de varredura. A resolução de um analisador de massas é definida como:

$$R = m/\Delta m \tag{28-2}$$

em que m é a massa nominal e Δm, a diferença de massa que pode ser minimamente resolvida. Uma resolução de 100 significa que uma unidade de massa (1 Da) pode ser distinguida em uma massa nominal de 100.

O analisador de massas quadrupolar consiste em quatro hastes cilíndricas, como ilustrado na Figura 28-21. Os analisadores quadrupolares são basicamente filtros de massa que permitem apenas a passagem de íons com uma certa razão massa-carga (m/z). O movimento dos íons em um campo elétrico forma a base para a separação. As hastes opostas entre si são conectadas a voltagens de cc e de radiofreqüência (rf). Ajustando-se apropriadamente as voltagens, uma trajetória estável é criada para que os íons de uma certa razão m/z passem através do analisador até o detector. Os analisadores quadrupolares apresentam um rendimento relativamente alto, mas perdem em resolução. A resolução típica de um analisador quadrupolar é de uma unidade de massa (1 Da). Essa resolução baixa é freqüentemente inadequada para separar as espécies monoatômicas de íons poliatômicos com valores similares de m/z.

Os instrumentos com setores magnéticos são também empregados em ICP-MS. Nesse caso, a separação é baseada na deflexão dos íons em um campo magnético. As trajetórias que os íons percorrem dependem de seus valores de m/z. Tipicamente, o campo magnético é varrido de forma a levar os íons de diferentes valores de m/z ao detector. Os instrumentos de duplo foco estão também disponíveis comercialmente para ICP-MS. Assim, um setor elétrico precede o setor magnético. O campo eletrostático serve para focar um feixe de íons que apresentam uma faixa estreita de energia cinética em uma fenda que leva ao setor magnético.

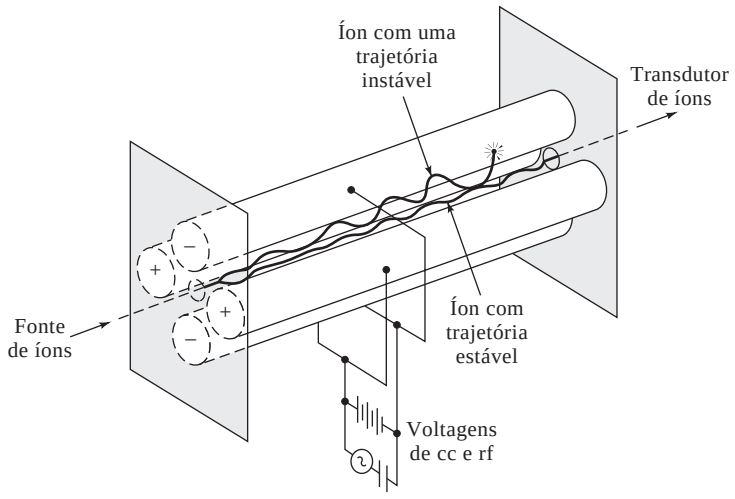


Figura 28-21 Analisador de massas quadrupolar.

[10]Para mais informações, ver R. S. Houk, *Acc. Chem. Res.*, 1994, v. 27, p. 333.

Esses instrumentos podem apresentar uma resolução tão alta como 10.000. Alguns instrumentos comerciais permitem a operação em modo de baixa resolução ($R \approx$ 300), em modo de resolução média ($R \approx$ 4.000) e em modo de alta resolução ($R \approx$ 10.000). Os instrumentos de alta resolução são significativamente mais caros que os instrumentos quadrupolares. No entanto, eles geralmente permitem uma separação muito melhor dos íons de interesse dos íons de fundo e apresentam limites de detecção superiores.

Outra abordagem consiste na espectrometria de massas por tempo de vôo (TOF, do inglês *time-of-flight*). Nesse caso, um pacote de íons é amostrado rapidamente; os íons entram em uma região livre de campo com energias cinéticas praticamente iguais. O tempo requerido para que os íons atinjam o detector é inversamente proporcional à sua massa. Isto é, os íons com baixas m/z chegam ao detector mais rapidamente que aqueles com maiores valores de m/z. Cada valor de m/z é então detectado seqüencialmente. Mesmo assim, os tempos de análise são tipicamente da ordem de microssegundos.

28F-3 Transdutores

Os transdutores mais comuns em ICP-MS são os multiplicadores de elétrons. O dinodo discreto multiplicador de elétrons opera de forma similar a um transdutor fotomultiplicador para a radiação ultravioleta/visível, como discutido na Seção 25A-4. Os elétrons atingem um cátodo, no qual os elétrons secundários são emitidos. Estes são atraídos para os dinodos que são mantidos a potenciais positivos sucessivamente maiores. Multiplicadores de elétrons com até 20 dinodos estão disponíveis. Esses dispositivos podem multiplicar a intensidade do sinal por um fator de até 10^7.

Os multiplicadores de elétrons de dinodo contínuo são também populares. Esses dispositivos têm a forma de trompas e são feitos de vidro altamente dopado com chumbo. Um potencial de 1,8 a 2 kV é imposto entre as extremidades do dispositivo. Os íons que atingem sua superfície ejetam elétrons que se movem ao longo da superfície interna, ejetando mais elétrons a cada impacto.

28F-4 Interferências em Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente

As interferências em ICP-MS pertencem a duas classes: as interferências espectroscópicas e os efeitos de matriz. As interferências de matriz ocorrem quando as espécies iônicas no plasma têm o mesmo valor m/z do íon do analito. A maior parte dessas interferências é causada por íons poliatômicos, por elementos que têm isótopos essencialmente com a mesma massa, por íons duplamente carregados e por íons de óxidos refratários.[11] Os espectrômetros de alta resolução podem reduzir ou eliminar muitas dessas interferências.

► Os analisadores de massa de alta resolução, como os analisadores de duplo foco, podem reduzir ou eliminar a maioria das interferências espectrais em ICP-MS.

Os efeitos de matriz tornam-se detectáveis para concentrações de concomitantes maiores que cerca de 500 a 1.000 μg/mL. Geralmente essses efeitos causam a redução do sinal do analito, embora algumas vezes observe-se um aumento do sinal. Normalmente esses efeitos podem ser minimizados diluindo-se a amostra, alterando-se o procedimento de introdução ou por meio da remoção das espécies interferentes.

28F-5 Aplicações da Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente

A técnica de ICP-MS adequa-se muito bem às análises multielementares e às determinações como as de razões isotópicas. A técnica apresenta uma ampla faixa dinâmica, tipicamente de quatro ordens de grandeza, e produz espectros que são, geralmente, mais simples e fáceis de serem interpretados que os espectros de emissão óptica. O ICP-MS tem encontrado uso amplo nas indústrias de semicondutores e

[11]Para uma discussão adicional sobre as interferências em ICP-MS, ver K. E. Jarvis, A. L. Gray e R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Capítulo 5. Nova York: Blackie, 1992; G. Horlick e Y. Shao, in *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2. ed., A. Montaser e D. W. Golightly, Eds., p. 571-596. Nova York: VCH-Wiley, 1992.

eletrônica, em geoquímica, nas análises ambientais, em pesquisas médica e biológica e em muitas outras áreas.

Os limites de detecção para ICP-MS estão listados na Tabela 28-4, na qual são comparados com aqueles de diversos outros métodos espectrométricos atômicos. A maioria dos elementos podem ser detectada em níveis abaixo de partes por bilhão. Os instrumentos quadrupolares permitem, tipicamente, a detecção em nível de ppb em toda a sua faixa de massas. Os instrumentos de alta resolução podem atingir limites de detecção rotineiros de subpartes por trilhão pelo fato de os níveis de fundo nesses instrumentos serem extremamente baixos.

A análise quantitativa normalmente é realizada por meio da preparação de curvas de calibração empregando-se padrões externos. Para compensar os desvios instrumentais, as instabilidades e os efeitos de matriz, um padrão interno é comumente adicionado aos padrões e à amostra. Os padrões internos múltiplos são empregados às vezes para otimizar a semelhança das características dos padrões com aquelas dos vários analitos.

Para as soluções simples nas quais a composição é conhecida ou a matriz das amostras e dos padrões pode ser igualada, a exatidão pode ser melhor do que 2% para concentrações do analito de 50 vezes o limite de detecção. Para as soluções de composição desconhecida, consegue-se uma exatidão típica de 5%.

EXERCÍCIOS NA WEB

Faça uma busca empregando o Google para encontrar o Laboratory for Spectrochemistry na Indiana University. Encontre uma lista de projetos de pesquisa que abordam a espectrometria de massas por tempo de vôo. Descreva em detalhes o objetivo do projeto, a instrumentação empregada e os resultados obtidos.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***28-1.** Descreva as diferenças básicas entre a espectroscopia de absorção a e de emissão atômicas.

28-2. Defina

*(a) atomização.
(b) alargamento por pressão.
*(c) alargamento Doppler.
(d) nebulizador.
*(e) plasma.
(f) lâmpada de cátodo oco.
*(g) *sputtering*.
(h) supressor de ionização.
*(i) interferência espectral.
(j) interferência química.
*(k) tampão de radiação.
(l) agente liberador.
*(m) filtro de massas quadrupolar.
(n) multiplicador de elétrons.

***28-3.** Por que a emissão atômica é mais sensível à instabilidade da chama que absorção e à fluorescência atômica?

28-4. Por que as interferências de ionização não são geralmente tão severas em ICP como o são em chamas?

***28-5.** Por que os monocromadores com melhores resoluções são encontrados em espectrômetros de emissão atômica com ICP e não nos espectrômetros de absorção atômica?

28-6. Por que se emprega a modulação da fonte em espectroscopia de absorção atômica?

***28-7.** Em AA com uma chama de hidrogênio/oxigênio, a absorbância do ferro decresce na presença de uma grande concentração de íons sulfato.

(a) Sugira uma explicação para essa observação.
(b) Sugira três métodos possíveis de contornar a interferência potencial do sulfato em uma determinação quantitativa de ferro.

28-8. Por que as linhas de uma lâmpada de cátodo oco são em geral mais estreitas que as linhas emitidas pelos átomos em uma chama?

***28-9.** Enumere quatro características dos plasmas acoplados indutivamente que os tornam adequados para a espectrometria de emissão e de massa atômicas.

28-10. Por que um ICP raramente é empregado em medidas de absorção atômica?

***28-11.** Por que os limites de detecção em ICP-MS são geralmente menores com o uso de espectrômetros de duplo foco que com os espectrômetros de massas quadrupolares?

28-12. Discuta as diferenças que resultam na emissão atômica em ICP e em ICP-MS quando o plasma é observado axialmente em vez de radialmente.

***28-13.** Na determinação de urânio por absorção atômica, uma relação linear é obtida entre a absorbância a 351,5 nm e a concentração na faixa de 500 a 2.000 ppm de U. A concentrações mais baixas, a relação torna-se não-linear a menos que cerca de 2.000 ppm de um sal de metal alcalino sejam adicionados. Explique.

28-14. Qual é o objetivo do uso de um padrão interno em ICP-MS?

***28-15.** 5,00 mL de uma amostra de sangue foi tratada com ácido tricloroacético para precipitar as proteínas. Após centrifugação, a solução resultante foi levada a pH 3 e extraída com duas porções de 5 mL de metil-isobutil-cetona contendo o agente complexante de chumbo APCD. O extrato foi aspirado diretamente em uma chama de ar/acetileno e rendeu uma absorbância de 0,502 a 283,3 nm. Alíquotas de 5 mililitros de soluções padrão contendo 0,400 e 0,600 ppm de chumbo foram tratadas da mesma forma e forneceram absorbâncias de 0,396 e 0,599. Encontre a concentração em ppm de chumbo na amostra presumindo que a lei de Beer seja obedecida.

28-16. O cromo em uma série de amostras de aços foi determinado por espectroscopia de emissão em ICP. O espectrômetro foi calibrado com uma série de padrões contendo 0; 2,0; 4,0; 6,0; e 8,0 μg de $K_2Cr_2O_7$ por mililitro. As leituras do instrumento para essas soluções foram 3,1; 21,5; 40,9; 57,1; e 77,3, respectivamente, em unidades arbitrárias.

(a) Faça um gráfico dos dados.

(b) Encontre a equação para a reta de regressão.

(c) Calcule os desvios padrão para a inclinação e para o intercepto da linha em (b).

(d) Os seguintes dados foram obtidos para as replicatas de amostras de 1,00 g de cimento dissolvidos em HCl e diluídos a 100,0 mL após neutralização.

	Leituras de Emissão			
	Branco	**Amostra A**	**Amostra B**	**Amostra C**
Replicata 1	5,1	28,6	40,7	73,1
Replicata 2	4,8	28,2	41,2	72,1
Replicata 3	4,9	28,9	40,2	derramada

Calcule a porcentagem de Cr_2O_3 em cada amostra. Quais são os desvios padrão absolutos e relativos para a média de cada determinação?

28-17. O cobre em uma amostra aquosa foi determinado por espectrometria de absorção em chama. Primeiramente, 10,0 mL de uma solução da amostra foram pipetados em cada um de cinco balões volumétricos de 50,0 mL. Vários volumes de um padrão contendo 12,2 ppm de Cu foram adicionados aos balões e seus volumes completados.

Amostra, mL	**Padrão, mL**	**Absorbância**
10,0	0,0	0,201
10,0	10,0	0,292
10,0	20,0	0,378
10,0	30,0	0,467
10,0	40,0	0,554

(a) Construa um gráfico da absorbância em função do volume de padrão.

*(b) Derive uma expressão que relacione a absorbância com as concentrações dos padrões e a amostra (c_p e c_x) e os volumes dos padrões e da amostra (V_p e V_x) assim como com os volumes para o qual as soluções foram diluídas (V_t).

*(c) Derive as expressões para a inclinação e para o intercepto da linha reta obtida em (a) em termos das variáveis listadas em (b).

(d) Mostre que a concentração do analito é dada pela relação $c_x = bc_p/mV_x$, em que m e b são a inclinação e o intercepto da reta em (a).

*(e) Determine os valores de m e b pelo método dos mínimos quadrados.

(f) Calcule o desvio padrão para a inclinação e para o intercepto em (e).

*(g) Calcule a concentração de cobre em ppm do metal na amostra utilizando a relação dada em (d).

28-18. **Problema Desafiador**. Amostras de água do mar foram examinadas por ICP-MS em um estudo multielementar. O vanádio foi um dos elementos determinados. As soluções padrão em uma matriz de água do mar sintética foram preparadas e determinadas por

ICP-MS. Foram obtidos os seguintes resultados:

Concentração, pg/mL	Intensidade, Unidades Arbitrárias
0,0	2,1
2,0	5,0
4,0	9,2
6,0	12,5
8,0	17,4
10,0	20,9
12,0	24,7

(a) Determine a reta de regressão por quadrados mínimos.
(b) Estabeleça os desvios padrão da inclinação e do intercepto.
(c) Teste a hipótese de que a inclinação é igual a 2,00.
(d) Teste a hipótese de que o intercepto é igual a 2,00.
(e) Três soluções de água do mar forneceram leituras para V de 3,5; 10,7; e 15,9. Avalie suas concentrações e seus desvios padrão.
(f) Determine os limites de 95% de confiança para as três amostras na parte (e).
(g) Estime o limite de detecção para a determinação de V em água do mar a partir dos dados (ver Seção 8D-1). Use um valor de k igual a 3 em sua estimativa do limite de detecção.
(h) A segunda amostra de água com uma leitura de 10,7 unidades era um padrão de referência certificado com uma concentração conhecida de 5,0 pg/mL. Qual foi o erro absoluto na sua determinação?
(i) Teste a hipótese de que o valor determinado na parte (e) para a segunda amostra de água do mar (leitura de 10,7) é idêntico à concentração certificada de 5,0 pg/mL.

PARTE VI

Cinética e Separações

Capítulo 29
Métodos Cinéticos de Análise

Capítulo 30
Introdução às Separações Analíticas

Capítulo 31
Cromatografia Gasosa

Capítulo 32
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Capítulo 33
Outros Métodos de Separação

Uma conversa com *Isiah M. Warner*

À primeira vista, a história de Isiah M. Warner é parecida com aquelas de qualquer outro químico acadêmico. Ele se interessou cedo pela ciência e escolheu graduar-se em química. O que distingue a carreira de Warner é que ele sempre esteve em escolas – fundamental, colegial e universidade – que eram segregadas. Obteve seu bacharelado em química da Southern University, uma universidade historicamente de negros, então trabalhou para Battelle Labs durante a guerra do Vietnã. Após cinco anos, seu desejo de ser uma pessoa que tivesse suas próprias idéias o levou à pós-graduação na University of Washington, e daí para as posições no corpo docente nas Texas A&M University e Emory University, em Atlanta. Atualmente, ocupa uma cadeira de química e é o vice-chanceler para Iniciativas Estratégicas na Louisiana State University (LSU). Entre seus muitos prêmios e honrarias estão o Prêmio da Presidência pela Excelência como mentor em ciência, matemática e engenharia (1997) e o Prêmio AAAS pela longa dedicação como mentor.

A pesquisa de Warner envolve os estudos fundamentais em química analítica, bem como o desenvolvimento e aplicação de novos métodos – químicos, instrumentais e matemáticos – em medidas analíticas. Sua meta é produzir melhores metodologias para a análise de sistemas complexos. Embora seus interesses englobem a química analítica em geral, muitos de seus estudos estão focados em análises ambientais.

P: Qual foi a sua primeira experiência analítica?

R: Eu tinha um interesse inato pela ciência. Nós usávamos lâmpadas a querosene e quando eu tinha dois anos, estava curioso em saber qual composto químico era responsável pelo brilho daquela luz. Abri o armário no qual o querosene estava guardado e o provei. Essa foi a minha primeira experiência analítica! Eu fiquei em um hospital por muitos dias enquanto tentavam bombear o querosene para fora de mim.

P: Tendo crescido no sul, você teve experiências com relação à segregação?

R: Aqui na Louisiana, as escolas eram segregadas, assim como em quase todo o sul. Nossos livros eram de segunda mão, vindos das escolas dos brancos, e tínhamos equipamentos muito pobres. Isso era uma desvantagem em termos de conteúdo, mas a minha vantagem era que meus professores acreditavam em mim. Eles me disseram que eu era excepcional, que não havia limites. Esse tipo de mentor encorajou-me a ir além dos livros-textos. Eu tinha um apetite voraz por material de fora da sala de aula. E não deixei que as minhas circunstâncias me detivessem.

P: Como você decidiu estudar química?

R: Eu ganhei uma bolsa para a Southern University e minha professora de inglês do colégio me falou sobre o programa de verão em química daquela escola. Com base em suas recomendações, ingressei. Eu me saí muito bem e no final da sessão o diretor da química disse-me que, se eu me formasse nessa área, não precisaria do curso ministrado aos ingressantes. Pensei que isso era um bom negócio, portanto, dessa forma, escolhi meu curso. Como graduando, fiz pesquisa em química orgânica. A partir desse momento, fui fisgado pela pesquisa.

P: Você também teve alguma experiência na indústria?

R: O trabalho na indústria teve muito a ver com o que acontecia naquela época. Era o auge da guerra do Vietnã e as dispensas do serviço militar não estavam mais sendo dadas aos estudantes. Uma grande proporção de afro-americanos havia sido recrutada e minha junta de recrutamento em Louisiana me dissera que iriam me recrutar de qualquer maneira. No Battelle Labs em Hanford, Washington, fui contratado para a Comissão de Energia Atômica e isso me deu um adiamento para o recrutamento. Nunca tinha vivido no norte e aquela foi a minha primeira vez em um ambiente integrado. Foi uma grande adaptação. Eu fazia o trabalho de técnico em química analítica, mas como um técnico você não tem a oportunidade de pensar por si mesmo. Após cinco anos no Battelle, eu tinha a necessidade de obter o meu doutorado. Eu queria ser igual àqueles que estão lá em cima tendo as idéias.

P: Onde você realizou seu trabalho de pós-graduação?

R: A melhor escola na área era a University of Washington. Minha sogra havia se mudado para o estado de Washington e, a partir daí, fui para a pós-graduação. Minha esposa e eu tínhamos um filho e uma sobrinha vivendo conosco. Foi muito importante ter uma família para nos ajudar. Na pós-graduação, eu era um dos dois estudantes afro-americanos em química, mas tive poucos problemas. Eu possuía uma vantagem, pois já tinha trabalhado na indústria e era mais maduro que muitos estudantes.

P: Agora, você está de volta à LSU. Você sente que a instituição mudou com o passar dos anos?

R: O corpo docente e a admistração da LSU fizeram-me sentir muito bem-vindo. Definitivamente, não é mais a LSU da qual me lembro na infância – essa é uma nova LSU em uma nova era! Somos agora a universidade número um da nação na formação de doutores afro-americanos em química. Formamos dez estudantes no último ano, ao passo que o restante do país formou entre 1960 e 1970. Tudo isso ocorreu desde que cheguei em 1992. À medida que tivemos mais estudantes afro-americanos reconhecendo a LSU como um lugar onde eles podem se sentir confortáveis, a qualidade dos nossos estudantes foi ao topo! Agora, como vice-chanceler para Iniciativas Estratégicas, estou trabalhando para aumentar o número de estudantes de pós-graduação e membros do corpo docente em toda a universidade. Se podemos fazer isso em química, deveria ser mais simples em outras áreas.

Estou onde estou porque houve mentores importantes olhando por mim e que, a despeito dos livros e equipamentos ultrapassados, me disseram que eu poderia vencer. Eu devo muito a eles, e a forma como eu os pago é trabalhando com as novas gerações que vieram depois de mim

P: Qual é o foco atual de seu trabalho no laboratório?

R: Estamos tentando desenvolver novas técnicas espectroscópicas para servir de sonda para as interações entre hóspede/hospedeiro em drogas quirais, com os novos polímeros quirais desenvolvidos em meu laboratório. A quiralidade é o destro ou o canhoto das moléculas e é muito importante para os sistemas vivos; os aminoácidos são quirais. Os corpos dos organismos vivos são seletivos à quiralidade. Por exemplo, nossos corpos empregam somente a forma L dos aminoácidos e rejeitam a forma D. Com os açúcares, usamos apenas a forma D. Um exemplo é a droga talidomida, na qual ambas as formas L e D estão presentes. Tempos atrás, essa droga foi dada para as mulheres grávidas para combater as náuseas matinais. Uma das formas é benéfica, mas a outra leva os bebês a nascerem sem as pernas ou os braços e com outros problemas muito sérios. Desde aquela época, o Food and Drug Administration reconheceu que as drogas quirais necessitavam ser monitoradas com cuidado porque, enquanto uma das formas pode ser benéfica, a outra pode ser perigosa. No meu laboratório, queremos quantificar a quiralidade empregando a anisotropia fluorescente para medir as diferenças nas interações das duas formas diferentes da droga com um reagente quiral. Esse trabalho pode ser diretamente relacionado com a cromatografia que fazemos.

P: Você também está estudando o efeito de pesticidas quirais sobre o meio ambiente?

R: Assim como as drogas, muitos pesticidas e herbicidas são quirais. Quando os pesticidas são sintetizados, ambas as formas são produzidas, mas tipicamente apenas uma forma é útil. Após a aplicação, ambas as formas são lixiviadas para a água. Estamos olhando os produtos de degradação desses compostos em sistemas aquáticos. Se ambas as formas estão nos pesticidas que são empregados e as formas de vida tendem a interagir de forma seletiva com moléculas quirais, as bactérias comeriam somente uma das formas? E se for a forma boa que elas comem, isso aumentaria a concentração relativa da forma ruim e criaria um problema ambiental?

P: Você também está realizando pesquisa sobre a formação das placas no coração, correto?

R: Eu estou trabalhando juntamente com inúmeros outros químicos para entender a formação das placas cardíacas. Cada um de nós está trabalhando em diferentes aspectos do problema empregando diferentes ferramentas. Uma coisa que estamos olhando é a química de uma das artérias nativas de paciente com ponte e as artérias das pontes. A artéria nativa reflete a química ao longo da vida da pessoa e a artéria da ponte reflete a química da pessoa desde o implante da ponte. Estamos comparando essas duas químicas. Esperamos aprender se as mudanças da química do corpo que ocorrem tarde na vida causam o desenvolvimento da placa cardíaca. Se conseguirmos descobrir a causa da placa, poderemos encontrar os mecanismos da sua formação.

P: Finalmente, quais são suas idéias como mentor e professor?

R: Eu gosto de ativar as mentes jovens na sala de aula e no laboratório. A pesquisa não é diferente do ensino; é ensinar aos estudantes como criar novos conhecimentos. Se posso ativar uma mente jovem para ir além dos livros-textos, acho isso excitante. Minha esposa diz que sou a única pessoa que ela conhece que absolutamente ama seu trabalho. Eu amo trabalhar com os estudantes e vê-los transformar-se de jovens ingênuos a químicos muito bem treinados com as empresas brigando para empregá-los. Ajudá-los a passar por essa transição me dá uma grande felicidade. Eu sinto que se eu ou outros iguais a mim não estivessem por aqui, muitos deles não conseguiriam isso.

Estou onde estou porque houve mentores importantes olhando por mim e que, a despeito dos livros e equipamentos ultrapassados, me disseram que eu poderia vencer. Eu devo muito a eles, e a forma como eu os pago é trabalhando com as novas gerações que vieram depois de mim. Por causa da alta concentração de estudantes afro-americanos estudando na LSU, tenho sido sempre solicitado para ser o mentor das minorias. Sou um mentor em parte por apenas estar aqui, em parte pelos três ou quatro estudantes afro-americanos que oriento, como também para os outros estudantes do departamento. Quando os estudantes afro-americanos têm problemas, eles vão a minha sala conversar comigo. Apenas por estar aqui e poder relatar minhas experiências os ajudará, com freqüência, a vencer seus problemas. ■

CAPÍTULO 29

Métodos Cinéticos de Análise

Os automóveis atuais são equipados com conversores catalíticos de tripla ação para reduzir as emissões de óxido de nitrogênio, hidrocarbonetos não consumidos na combustão e monóxido de carbono para níveis aceitáveis. O conversor deve oxidar o CO e os hidrocarbonetos não consumidos aCO_2 e H_2O e deve reduzir os óxidos de nitrogênio ao gás N_2. Portanto, dois catalisadores diferentes são empregados, um catalisador de oxidação e um de redução.Existem três sistemas conversores de diferentes estilos. Muitos carros empregam o dispositivo com a estrutura em forma de colméia, para maximizar a exposição dos catalisadores ao fluxo de exaustão. Os catalisadores são constituídos de metais como a platina, o ródio ou o paládio.

A quantidade de catalisador pode ser determinada medindo-se quanto a velocidade de uma reação química é afetada. Os métodos catalíticos, que estão entre os mais sensíveis dos métodos analíticos, são empregados para a análise de traços de metais no meio ambiente, de espécies orgânicas em uma variedade de amostras e de enzimas em sistemas biológicos.

Os métodos cinéticos de análise diferem de forma fundamental daqueles de equilíbrio, ou termodinâmicos, que abordamos nos capítulos anteriores. Nos **métodos cinéticos de análise**, as medidas são feitas sob condições dinâmicas nas quais as concentrações dos reagentes e produtos estão mudando em função do tempo. Em contraste, os métodos termodinâmicos são realizados em sistemas que atingiram o equilíbrio ou estado estacionário, de forma que as concentrações são estáticas.

Nos **métodos cinéticos de análise**, as medidas são feitas enquanto as alterações líquidas estão ocorrendo ao longo da reação. Nos **métodos de análise de equilíbrio**, as medidas são feitas nas condições de equilíbrio ou estacionárias.

A distinção entre os dois tipos de métodos é ilustrada na Figura 29-1, que mostra o progresso no tempo da reação

$$A + R \rightleftharpoons P \qquad (29\text{-}1)$$

em que A representa o analito, R o reagente e P o produto. Os métodos termodinâmicos operam na região além do tempo t_e quando as concentrações dos reagentes e produtos tornam-se constantes e o sistema químico está em equilíbrio. Em contraste, os métodos cinéticos são realizados durante o intervalo de tempo de 0 a t_e quando as concentrações do reagente e produto estão continuamente se alterando.

A seletividade nos métodos cinéticos é obtida pela seleção de reagentes e condições que produzem diferenças nas velocidades nas quais o analito e as interferências em potencial reagem. A seletividade nos métodos termodinâmicos é obtida pela escolha de reagentes e condições que geram diferenças nas constantes de equilíbrio.

Os métodos cinéticos estendem bastante o número de reações químicas que podem ser utilizadas para finalidades analíticas porque eles permitem o uso de reações que são muito lentas ou bastante incompletas para os procedimentos baseados em métodos termodinâmicos. Os métodos cinéticos podem ser baseados em reações de complexação, reações ácido-base, reações redox e outras. Muitos métodos cinéticos são baseados em reações catalisadas. Em um tipo de método catalítico o analito é o catalisador e este é determinado a partir do seu efeito sobre uma reação indicadora que envolve regentes ou produtos que podem ser facilmente medidos. Esses métodos estão entre os mais sensíveis do repertório químico. Em outra reação catalisada, o catalisador é introduzido para acelerar a reação entre o analito e o reagente. Essa abordagem é freqüentemente muito seletiva, ou mesmo específica, particularmente quando uma enzima atua como catalisador.

Indubitavelmente, o uso mais difundido dos métodos cinéticos se dá nos laboratórios bioquímicos e clínicos, onde inúmeras análises baseadas em cinética excede àquelas fundamentadas na termodinâmica.[1]

29A VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Esta seção fornece uma breve introdução à cinética química, que é necessária para se entender as bases dos métodos cinéticos de análise.

29A-1 Mecanismos de Reação e Leis de Velocidade

O **mecanismo** de uma reação química consiste em uma série de equações químicas que descrevem as etapas elementares individuais que levam à formação dos produtos a partir dos reagentes. Muito do que os químicos sabem sobre os mecanismos foi adquirido com base em estudos nos quais a velocidade na qual os reagentes são consumidos ou os produtos são formados é medida em função de variáveis como as concentrações dos reagentes e produtos, a temperatura, a pressão, o pH e a força iônica. Esses estudos levam a uma **lei de velocidade** empírica que relaciona a velocidade da reação com a concentração dos reagentes, dos produtos e dos intermediários a qualquer instante. Os mecanismos são derivados postulando-se uma série de etapas elementares que fazem sentido químico e que são consistentes com a lei de velocidade empírica. Freqüentemente, esses mecanismos são testados fazendo-se estudos planejados para descobrir e monitorar qualquer espécie transiente intermediária prevista pelo mecanismo.

A **lei de velocidade** para uma reação é uma relação matemática determinada experimentalmente entre a velocidade de uma reação e as concentrações dos reagentes, produtos e quaisquer outras espécies como os catalisadores, ativadores e inibidores.

Termos de Concentração nas Leis de Velocidade

As leis de velocidade são expressões algébricas constituídas por termos de concentração e constantes, as quais geralmente se parecem com as expressões de constantes de equilíbrio (ver Equação 29-2). Contudo, você deve observar que os termos entre colchetes em uma expressão de velocidade representam as concentrações molares *em um instante particular* em vez das concentrações molares de equilíbrio (como nas expressões das constantes de equilíbrio). Esse significado é enfatizado adicionando-se com freqüência um subscrito para indicar o tempo ao qual a concentração se refere. Assim, $[A]_t$, $[A]_0$ e $[A]_\infty$ indicam as concentrações de A no tempo t, tempo zero e infinito, respectivamente. O tempo infinito é tomado como qualquer intervalo de tempo maior que o requerido para atingir o equilíbrio. Isto é, $t_\infty > t_e$ na Figura 29-1.

◀ As concentrações molares são ainda simbolizadas por colchetes. Contudo, no contexto dos métodos cinéticos seus valores numéricos se alteram com o tempo.

[1] H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry.* New York: Wiley, 1988.

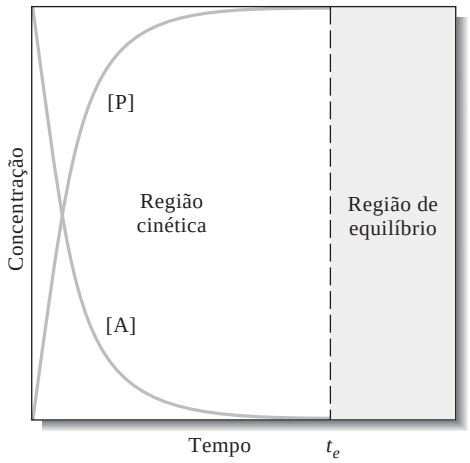


Figura 29-1 Alteração na concentração do analito [A] e do produto [P] em função do tempo. Até o tempo t_e, as concentrações do analito e do produto estão mudando continuamente. Esse é o regime cinético. Após t_e, as concentrações do analito e do produto são estáticas.

Ordem de Reação

Vamos supor que a lei de velocidade empírica para a reação geral mostrada pela Equação 29-1 foi encontrada experimentalmente e tem a forma

$$\text{velocidade} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{R}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{A}]^m[\text{R}]^n \tag{29-2}$$

na qual a velocidade é a derivada da concentração de A, R ou P com respeito ao tempo. Observe que as duas primeiras velocidades carregam um sinal negativo porque as concentrações de A e R decrescem no decorrer da reação. Nessa expressão da velocidade, k é a **constante de velocidade**; m, é a **ordem da reação em relação a A**; e n, é a **ordem da reação com respeito a R**. A **ordem global da reação** é $p = m + n$. Assim, se $m = 1$ e $n = 2$, a reação é dita ser de primeira ordem em relação a A, de segunda ordem em relação a R e de terceira ordem global.

► Em decorrência de A e R estarem sendo consumidos, as velocidades de alteração de [A] e [R] com respeito ao tempo são negativas.

Unidades das Constantes de Velocidade

Uma vez que as velocidades das reações são sempre expressas em termos de concentração por unidade de tempo, as unidades da constante de velocidade são determinadas pela ordem global p da reação de acordo com a relação

$$\frac{\text{concentração}}{\text{tempo}} = (\text{unidades de } k)(\text{concentração})^p$$

em que $p = m + n$. Rearranjando obtém-se

$$\text{unidades de } k = (\text{concentração})^{1-\text{p}} \times \text{tempo}^{-1}$$

Dessa forma, as unidades de uma constante de velocidade de primeira ordem são s^{-1} e as unidades para uma constante de segunda ordem são mol^{-1} L s^{-1}.

► As unidades da constante de velocidade k para uma reação de primeira ordem são s^{-1}.

29A-2 A Lei de Velocidade para as Reações de Primeira Ordem

O caso mais simples de análise matemática de uma cinética de reação é a da decomposição espontânea e irreversível de uma espécie A:

$$\text{A} \xrightarrow{k} \text{P} \tag{29-3}$$

► O decaimento radioativo é um exemplo de uma decomposição espontânea.

A reação é de primeira ordem em relação a A e a velocidade é

$$\text{velocidade} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}] \tag{29-4}$$

Reações de Pseudoprimeira Ordem

Uma reação de decomposição de primeira ordem geralmente não apresenta nenhuma utilidade em química analítica porque uma análise é ordinariamente baseada em reações que envolvem pelo menos duas espécies, um analito e um reagente.[2] Contudo, geralmente, a lei de velocidade para uma reação envolvendo duas espécies é tão suficientemente complexa que torna necessárias as simplificações com objetivo analítico. De fato, a maioria dos métodos cinéticos úteis é realizada sob condições que permitem ao químico simplificar as leis complexas de velocidades a uma forma análoga à Equação 29-4. Uma reação de ordem alta que é realizada de forma que essa simplificação seja possível é denominada reação de **pseudoprimeira ordem**. Os métodos de conversão de reações de ordens mais altas para as reações de pseudoprimeira ordem serão mostrados nas próximas seções.

A Matemática para a Descrição do Comportamento de Primeira Ordem

Em virtude de a maioria das determinações cinéticas ser realizada sob condições de pseudoprimeira ordem, é importante examinar em detalhe algumas das características das reações que têm leis de velocidade que se aproximam da Equação 29-4.

Rearranjando-se a Equação 29-4, obtemos

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k dt \tag{29-5}$$

A integral dessa equação desde o tempo zero, quando $[\text{A}] = [\text{A}]_0$ até o tempo t, quando $[\text{A}] = [\text{A}]_t$, é

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\int_0^t dt$$

A avaliação das integrais fornece

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \tag{29-6}$$

Finalmente, tomando-se a exponencial de ambos os lados da Equação 29-6, obtemos

$$\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = e^{-kt} \qquad \text{ou} \qquad [\text{A}]_t = [\text{A}]_0\, e^{-kt} \tag{29-7}$$

Essa forma integrada da lei de velocidade fornece a concentração de A em função da concentração inicial $[\text{A}]_0$, da constante de velocidade k e do tempo t. Um gráfico dessa relação está representado na Figura 29-1. O Exemplo 29-1 ilustra o uso dessa equação para se encontrar a concentração de um reagente a um dado instante.

[2]O decaimento radioativo é uma exceção a essa afirmação. A técnica de análise por ativação neutrônica é baseada na medida do decaimento espontâneo do radionuclídeo gerado por irradiação de uma amostra em um reator nuclear.

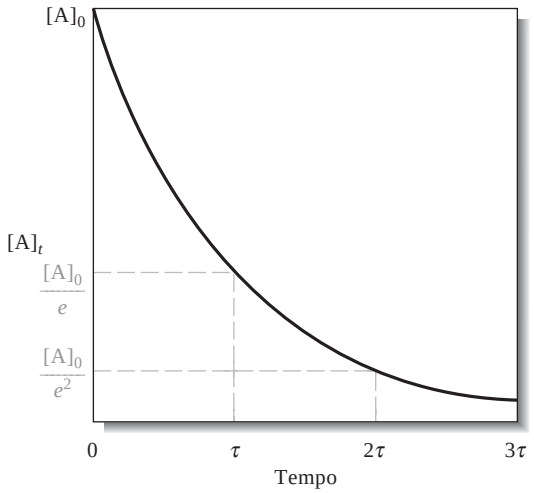


Figura 29-2 Curva de evolução de uma reação de primeira ordem mostrando que os intervalos de tempos iguais produzem reduções de frações idênticas na concentração do analito.

EXEMPLO 29-1

Uma reação de primeira ordem apresenta $k = 0{,}0370\ s^{-1}$. Calcule a concentração restante do reagente aos 18,2 s do início da reação se a sua concentração inicial era de 0,0100 mol L^{-1}.

Substituindo na Equação 29-7 obtém-se

$$[A]_{18,2} = (0{,}0100\ \text{mol L}^{-1})e^{-(0{,}0370\ \text{s}^{-1}) \times (18{,}2\ \text{s})} = 0{,}00510\ \text{mol L}^{-1}$$

Quando a velocidade de uma reação está sendo acompanhada pela velocidade de aparecimento de um produto P em vez da velocidade de desaparecimento do analito A, é útil modificar a Equação 29-7 para relacionar a concentração de P no tempo t com a concentração inicial do analito $[A]_0$. A concentração de A a qualquer instante é igual à sua concentração original menos a concentração do produto (quando 1 mol do produto forma 1 mol do analito). Assim

$$[A]_t = [A]_0 - [P]_t \tag{29-8}$$

Substituindo essa expressão para $[A]_t$ na Equação 29-7 e rearranjando, obtém-se

$$[P]_t = [A]_0(1 - e^{-kt}) \tag{29-9}$$

Um gráfico dessa relação também é mostrado na Figura 29-1.

A forma das Equações 29-7 e 29-9 é de uma exponencial pura, a qual sempre aparece em ciência e engenharia. Uma exponencial pura nesse caso tem a característica útil de que cada intervalo de tempo idêntico fornece um decréscimo igual na fração da concentração de reagente que decresce ou de aumento da concentração do produto. Como exemplo, considere um intervalo de tempo $t = \tau = 1/k$, que substituído na Equação 29-7 fornece

► A fração de reagente usada (ou produto formado) em uma reação de primeira ordem é a mesma para qualquer período.

$$[A]_\tau = [A]_0 e^{-k\tau} = [A]_0 e^{-k/k} = (1/e)[A]_0$$

e da mesma forma para um período $t = 2\tau = 2/k$,

$$[A]_{2\tau} = (1/e^2)[A]_0$$

e assim por diante para períodos sucessivos, como pode ser visto na Figura 29-2.

O período $\tau = 1/k$ é algumas vezes referido como **tempo de vida natural** das espécies A. Durante o tempo τ, a concentração de A decresce para $1/e$ do seu valor original. Um segundo período, de $t = \tau$ a $t = 2\tau$, produz um decréscimo de uma fração equivalente para $1/e$ do valor no início do segundo intervalo, o qual é $(1/e)^2$ de $[A]_0$. Um exemplo mais familiar dessa propriedade das exponenciais é encontrado na meia-vida de radionuclídeos. No período igual a $t_{1/2}$, metade dos átomos de uma amostra de um elemento radioativo decai para os produtos; um segundo período de $t_{1/2}$ reduz a quantidade do elemento a um quarto do número original, e assim por diante para períodos sucessivos. Independente do intervalo e do tempo escolhidos, tempos iguais produzem reduções de frações iguais na concentração do reagente para um processo de primeira ordem.

◀ DESAFIO: Derive uma expressão para $t_{1/2}$ em termos de τ.

EXEMPLO 29-2

Calcule o tempo necessário para que uma reação de primeira ordem com $k = 0{,}0500\ s^{-1}$ se processe até se tornar 99,0% completa.

Para se completar a 99,0%, $[A]_t/[A]_0 = (100 - 99)/100 = 0{,}010$; a substituição na Equação 29-6 fornece

$$\ln 0{,}010 = -kt = -(0{,}0500\ s^{-1})t$$

$$t = \frac{\ln 0{,}010}{0{,}0500\ s^{-1}} = 92\ s$$

29A-3 Leis de Velocidade para Reações de Segunda Ordem e de Pseudoprimeira Ordem

Considere uma reação analítica típica na qual 1 mol do analito A reage com 1 mol do reagente B para gerar um único produto P. Por hora, presumimos que a reação seja irreversível e escrevemos

$$A + R \xrightarrow{k} P \qquad (29\text{-}10)$$

Se a reação ocorre em uma única etapa elementar, a velocidade é proporcional à concentração de cada um dos reagentes, e a lei de velocidade é

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][R] \qquad (29\text{-}11)$$

A reação é de primeira ordem em relação a cada reagente e de segunda ordem global. Se a concentração de R for selecionada de forma que $[R] \gg [A]$, a concentração de R se altera muito pouco durante o andamento da reação, e podemos escrever $k[R] = \text{constante} = k'$. A Equação 29-11 é então reescrita como

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A] \qquad (29\text{-}12)$$

a qual apresenta a forma idêntica à Equação 29-4 para o caso de primeira ordem. Dessa forma, a reação é dita ser de pseudoprimeira ordem em relação a A (ver Exemplo 29-3).

◀ As reações de segunda ordem ou de ordem superior podem, em geral, se tornar reações de pseudoprimeira ordem por controle das condições experimentais.

EXEMPLO 29-3

Para uma reação de pseudoprimeira ordem na qual o reagente está presente com excesso de cerca de 100 vezes, encontre o erro relativo resultante ao se presumir que $k[R]$ é constante quando a reação estiver 40% completa.

A concentração inicial do reagente pode ser expressa como

$$[R]_0 = 100[A]_0$$

A 40% da reação, 60% de A permanece sem reagir. Dessa forma,

$$[A]_{40\%} = 0{,}60[A]_0$$
$$[R]_{40\%} = [R]_0 - 0{,}40[A]_0 = 100[A]_0 - 0{,}40[A]_0 = 99{,}6[A]_0$$

Pressupondo um comportamento de pseudoprimeira ordem, a velocidade da reação a 40% é

$$-\frac{d[A]_{40\%}}{dt} = k[R]_0[A]_{40\%}$$

A velocidade verdadeira a 40% da reação é $k(99{,}6[A]_0)(0{,}60[A]_0)$. Assim, o erro relativo é

$$\frac{k(100[A]_0)(0{,}60[A]_0) - k(99{,}6[A]_0)(0{,}60[A]_0)}{k(99{,}6[A]_0)(0{,}60[A]_0)} = 0{,}004 \qquad \text{(ou 0,4 \%)}$$

Como o Exemplo 29-3 mostra, o erro associado com a determinação da velocidade de uma reação de pseudoprimeira ordem com um excesso de 100 vezes de reagente é muito pequeno. Um excesso de 50 vezes de reagente leva a um erro de 1%, o qual é geralmente aceitável em métodos cinéticos. Além disso, o erro é ainda menos significativo quando a reação for menos de 40% completa.

Raramente as reações são inteiramente irreversíveis e uma descrição rigorosa da cinética de uma reação de segunda ordem que ocorra em uma única etapa deve levar em conta a reação reversa. A velocidade da reação é a diferença entre a velocidade da reação direta e a velocidade da reação inversa:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][R] - k_{-1}[P]$$

na qual k_1 é a constante de velocidade de segunda ordem para a reação direta e k_{-1} a constante de velocidade de primeira ordem para a reação inversa. Ao derivar essa equação, supomos para simplificação que um único produto seja formado, porém casos mais complexos podem também ser descritos.[3] À medida que as condições forem mantidas de forma que k_{-1} ou [P], ou ambos, sejam relativamente pequenos, a velocidade da reação reversa será desprezível e um erro pequeno será introduzido ao pressupor-se o comportamento de peseudoprimeira ordem.

29A-4 Reações Catalisadas

As reações catalisadas, particularmente aquelas nas quais as enzimas servem como catalisador, são amplamente empregadas para a determinação de uma variedade de espécies bioquímicas e biológicas, bem como

[3]Ver J. H. Esperson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2. ed., p. 49-52. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

de inúmeros cátions e ânions inorgânicos. Deveríamos, então, utilizar as reações catalisadas por enzimas para ilustrar as leis de velocidade catalíticas e para mostrar como essas leis de velocidade podem ser reduzidas a expressões algébricas relativamente simples, como a Equação 29-12 de pseudoprimeira ordem. Essas relações simplificadas podem ser utilizadas para as finalidades analíticas.

◄ As enzimas são moléculas de alto peso molecular que catalisam as reações em sistemas biológicos. Elas podem servir como reagentes altamente seletivos.

Reações Catalisadas por Enzimas

As enzimas são moléculas de proteínas com alto peso molecular que catalisam as reações importantes em biologia e biomedicina. O Destaque 29-1 mostra as características básicas das enzimas. A enzimas são particularmente úteis como reagentes analíticos em razão de sua seletividade. Conseqüentemente, elas são amplamente empregadas na determinação de moléculas com as quais elas se combinam quando agem como catalisadores. Essas moléculas são geralmente designadas como **substratos**. Além da determinação de substratos, as reações catalisadas por enzimas são empregadas para a determinação de ativadores, inibidores e, naturalmente, das próprias enzimas.[4]

As espécies sobre as quais a enzima atua são chamadas **substratos**. As espécies que aumentam a velocidade de uma reação, mas não tomam parte na reação estequiométrica, são conhecidas como **ativadores**. As espécies que não participam da reação estequiométrica, porém decrescem a sua velocidade, são ditas **inibidores**.

O comportamento de um grande número de enzimas é consistente com o mecanismo geral

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} + \mathrm{E} \qquad (29\text{-}13)$$

Nesse mecanismo denominado **Michaelis-Menten**, a enzima E reage reversivelmente com o substrato S para formar o complexo enzima-substrato ES. Esse complexo então se decompõe irreversivelmente para formar o(s) produto(s) e regenerar a enzima. A lei de velocidade para esse mecanismo assume uma de duas formas, dependendo das velocidades relativas das duas etapas. No caso mais geral, as velocidades das duas etapas são comparáveis em grandeza. Nesse caso, ES se decompõe tão rapidamente como quando foi formado e a sua concentração pode ser considerada pequena e relativamente constante no decorrer da maior parte da reação.

DESTAQUE 29-1

Enzimas

As enzimas são proteínas que catalisam as reações necessárias à manutenção da vida. Assim como outras proteínas, as enzimas consistem em cadeias de aminoácidos. As fórmulas estruturais de alguns aminoácidos importantes são mostradas na Figura 29D-1. As moléculas formadas pela ligação de dois ou mais aminoácidos são denominadas **peptídeos**. Cada aminoácido em um peptídeo é chamado **resíduo**. As moléculas com muitas ligações de aminoácidos são **polipeptídeos** e aquelas com cadeias longas de polipeptídeos são **proteínas**. As enzimas diferem das outras proteínas pelo fato de que uma área específica das suas estruturas, conhecida como sítio ativo, auxilia na catálise. Como resultado, a catálise enzimática é freqüentemente muito específica, favorecendo um substrato em particular sobre outros compostos similares.

A estrutura da proteína é muito importante para essa função. A **estrutura primária** é a seqüência de aminoácidos da proteína. A **estrutura secundária** é a forma que a cadeia polipeptídica

(*continua*)

[4]Para uma revisão recente sobre as reações catalisadas para métodos cinéticos, ver S. R. Crouch, A. Scheeline e E. W. Kirkor, *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, p. 53R.

assume. Existem dois tipos de estruturas secundárias, a hélice α e a fita β-pregueada (β-*pleated sheet*). A hélice α, apresentada na Figura 29D-2, é a forma mais comum adotada pelas proteínas animais. Nessa estrutura, a forma helicoidal é mantida pelas ligações de hidrogênio entre os resíduos vizinhos. A estrutura de fita β-pregueada é mostrada na Figura 29D-3. Nessa estrutura, a cadeia peptídica está quase completamente estendida e as ligações de hidrogênio se dá entre as secções paralelas das cadeias em vez de entre os vizinhos próximos, como na hélice α. A estrutura de fita β-pregueada pode ser encontrada em fibras, como na seda. Muitos outros modelos complexos, como o modelo de encaixe induzido, têm sido propostos.

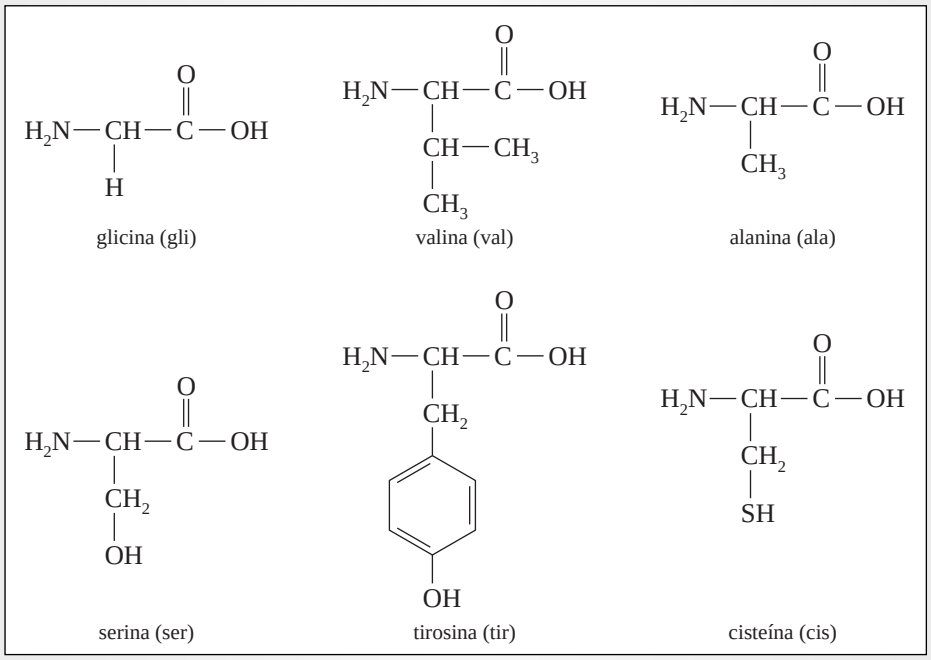


Figura 29D-1 Alguns aminoácidos importantes. Há 20 amonoácidos diferentes encontrados na natureza.

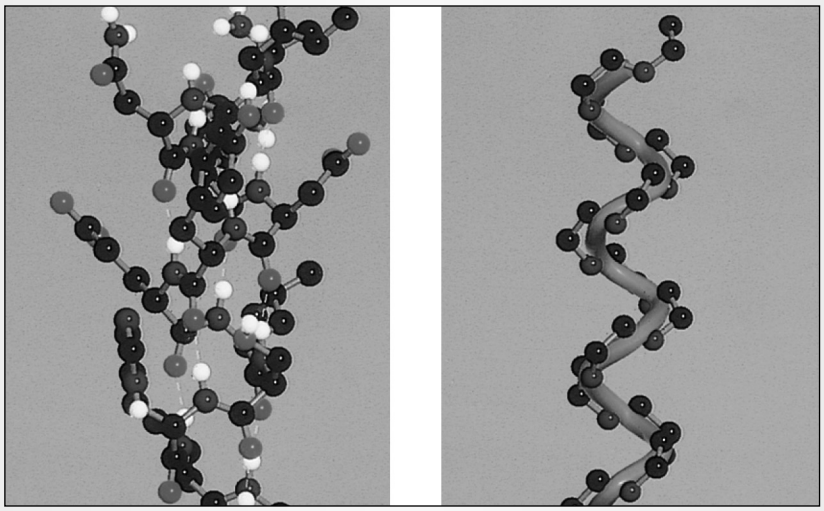


Figura 29D-2 A hélice α. No modelo à esquerda são apresentadas as ligações de hidrogênio entre os resíduos de aminoácidos vizinhos que levam à estrutura helicoidal. No modelo à direita, somente os átomos na cadeia polipeptídica são mostrados para revelar com mais clareza a estrutura helicoidal. (De D. L. Reger, S. R. Goode e E. E. Mercer, *Chemistry:* Principles and Practice. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1993.)

A estrutura terciária é a forma global tridimensional na qual a hélice α ou fita β-pregueada se dobra em conseqüência das interações entre resíduos distantes na estrutura primária. As proteínas podem também apresentar uma estrutura quaternária, a qual descreve como as cadeias de polipeptídeos se juntam em uma proteína que contém mais de uma cadeia.

A efetividade de uma enzima como catalisador é denominada **atividade enzimática**. A atividade está relacionada de perto com o formato tridimensional da proteína, particularmente do seu sítio ativo. Em geral, o sítio ativo é a parte da proteína à qual o substrato se liga. A especificidade da enzima depende em grande parte da estrutura da região do sítio ativo. Uma explicação do papel do sítio ativo é o modelo "fechadura e chave". Nesse modelo, o encaixe estereoquímico preciso do substrato no sítio ativo é responsável pela especificidade da catálise.

Um número enorme de enzimas tem sido descoberto, porém apenas uma fração dessas tem sido isolada e purificada. A disponibilidade comercial de algumas das enzimas mais úteis tem impulsionado um grande interesse no seu uso analítico. As enzimas têm sido ligadas covalentemente em suportes sólidos ou têm sido encapsuladas em geis e membranas para tornarem-se reutilizáveis e para reduzir o custo das análises.

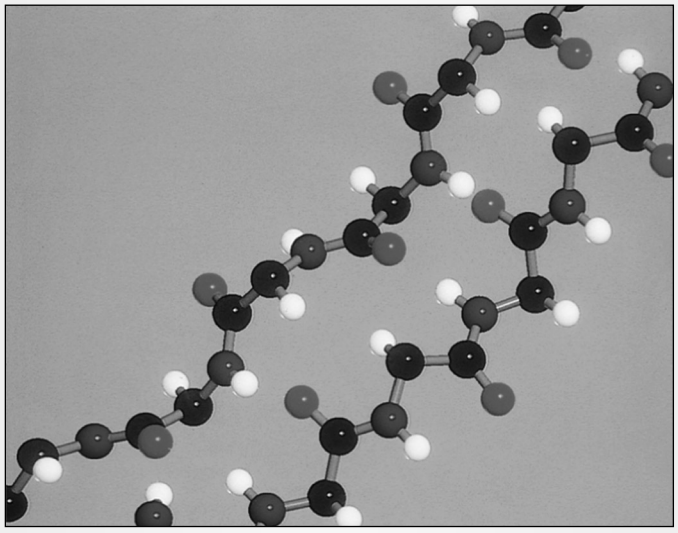


Figura 29D-3 A fita β-pregueada. Observe que as ligações de hidrogênio ocorrem entre diferentes secções da cadeia polipeptídica ou entre as diferentes cadeias, levando a uma estrutura mais estendida. (De D. L. Reger, S. R. Goode e E. E. Mercer, *Chemistry:* Principles and Practice. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1993.)

Se a segunda etapa for consideravelmente mais lenta que a primeira (caso 1), os reagentes e ES estarão essencialmente sempre em equilíbrio. Essa situação denominada situação de equilíbrio é prontamente derivada do caso geral. Nas seções que se seguem, mostramos que, em ambos os casos, as condições da reação podem ser arranjadas de modo a produzir relações simples entre a concentração do analito e a velocidade.

Situação de Estado Estacionário

No tratamento mais geral, a lei de velocidade correspondente ao mecanismo da Equação 29-13 é derivado utilizando-se a **aproximação do estado estacionário**. Nessa aproximação, a concentração de ES é considerada pequena e relativamente constante no decorrer da reação. O complexo enzima-substrato forma-se na primeira etapa com uma constante de velocidade k_1. Ele se decompõe por dois caminhos: pela reversão

da primeira etapa (constante de velocidade k_{-1}) e pela segunda etapa para formar o produto (constante de velocidade k_2). Presumir que [ES] permaneça constante no decorrer da reação é o mesmo que pressupor que a velocidade de alteração da [ES], $d[ES]/dt$, seja igual a zero. Assim, matematicamente a hipótese do estado estacionário é escrita como

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}] = 0 \tag{29-14}$$

Na Equação 29-14, as concentrações da enzima [E] e do substrato referem-se às concentrações livres a qualquer instante t. Geralmente, queremos expressar a lei de velocidade em termos da concentração total da enzima, a qual é conhecida ou possível de ser medida. Pelo balanço de massa, a concentração total (inicial) de enzima $[\mathrm{E}]_0$ é dada por

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] \tag{29-15}$$

A velocidade de formação do produto é dada por

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{ES}] \tag{29-16}$$

Se resolvermos a Equação 29-14 para [ES], obtemos

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{k_{-1} + k_2} \tag{29-17}$$

Se agora substituirmos para [E] a expressão dada na Equação 29-15 e resolvermos novamente para [ES], obtemos

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1[\mathrm{S}]} \tag{29-18}$$

Substituindo esse valor para [ES] na Equação 29-16 e rearranjando-a leva à lei de velocidade

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{\dfrac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\mathrm{S}]} = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]} \tag{29-19}$$

na qual o termo $K_\mathrm{m} = (k_{-1} + k_2)/k_1$ é conhecido como **constante de Michaelis**. A Equação 29-19 é freqüentemente denominada **equação de Michaelis-Menten**. A partir da Equação 20-17, pode-se observar que a constante de Michaelis K_m é dada por

$$K_\mathrm{m} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{[\mathrm{ES}]} \tag{29-20}$$

A constante de Michaelis é bastante parecida com a constante de equilíbrio para a dissociação do complexo enzima-substrato. Ela é algumas vezes referida como uma **constante de pseudoequilíbrio** uma vez que k_2 no numerador previne que ela seja uma constante de equilíbrio "verdadeira". A constante de Michaelis é normalmente expressa em unidades de milimols/litro (mmol L^{-1}) e varia de 0,01 a 100 mmol L^{-1} para muitas enzimas, como pode ser visto na Tabela 29-1.

TABELA 29-1

Constantes de Michaelis para Algumas Enzimas

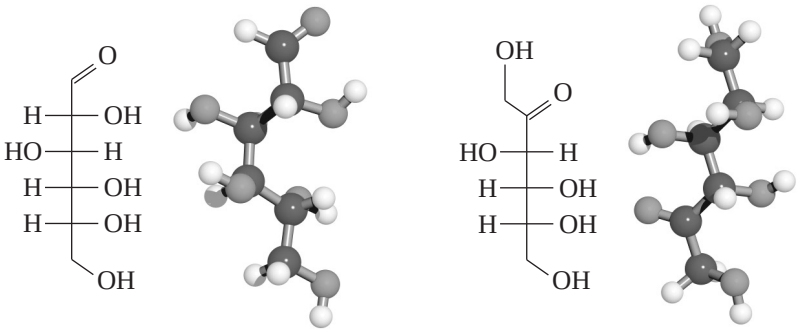
Enzima	Substrato	K_m, mmol L^{-1}
Fosfatase alcalina	*p*-Nitrofenilfosfato	0,1
Catalase	H_2O_2	25
Hexoquinase	Glicose	0,15
	Frutose	1,5
Fosfoquinase da creatina	Creatina	19
Anidrase carbônica	HCO_3^-	9,0
Quimotripsina	*n*-Benzoiltirosinamida	2,5
	n-Formiltirosinamida	12,0
	n-Acetiltirosinamida	32
	Gliciltirosinamida	122
Glucose oxidase	Glicose saturada com O_2	0,013
Lactato desidrogenase	Lactato	8,0
	Piruvato	0,125
L-aminoácido oxidase	L-leucina	1,0
Urease	Uréia	2,0
Uricase	Ácido úrico saturado com O_2	0,0175

A equação de velocidade dada pela Equação 29-19 pode ser simplificada de forma que a velocidade da reação seja proporcional à concentração da enzima ou do substrato. Por exemplo, se a concentração do substrato for grande o suficiente de forma a exceder muito a constante de Michaelis, $[S] \gg K_m$, a Equação 29-19 se reduzirá a

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[E]_0 \tag{29-21}$$

Sob essas condições, quando a velocidade for independente da concentração do substrato, a reação é dita **pseudo-ordem zero** em relação ao substrato e a velocidade é diretamente proporcional à concentração da enzima. Diz-se, então, que a enzima está **saturada** com o substrato.

◀ Para determinar enzimas, a concentração do substrato deve ser grande quando comparada com a constante de Michaelis, $[S] \gg K_m$.



Glicose D Frutose D

Modelos moleculares para a glicose e frutose. A glicose e a frutose são monossacarídeos importantes. A glicose é um poliidroxialdeído, enquanto a frutose é uma poliidroxicetona. A glicose é o combustível primário para as células biológicas. A frutose é o açúcar predominante nas frutas e vegetais. Os dois açúcares são substratos para uma ou mais enzimas.

Quando as condições são tais que a concentração de S é pequena ou K_m é relativamente grande, então $[S] \ll K_m$ e a Equação 29-19 simplifica-se para

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2}{K_m}[E]_0[S] = k'[S]$$

em que $k' = k_2[E]_0/K_m$. Portanto, a cinética é de primeira ordem em relação ao substrato. Para se empregar essa equação na determinação de concentrações do analito, é necessário medir-se $d[P]/dt$ no início da reação, no qual $[S] \approx [S]_0$, de forma que

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k'[S]_0 \tag{29-22}$$

► Para se determinar os substratos, as condições devem ser arranjadas de forma que a concentração do substrato seja pequena quando comparada com a constante de Michaelis: $[S] \ll K_m$.

As regiões nas quais as Equações 29-21 e 29-22 podem ser aplicadas são ilustradas na Figura 29-3, na qual a velocidade inicial da reação catalisada por uma enzima é colocada em forma de gráfico em função da concentração do substrato. Quando a concentração do substrato é pequena, a Equação 29-22, que é linear em relação à concentração do substrato, rege o formato da curva. E essa região é empregada para se determinar a quantidade de substrato presente.

Se quisermos determinar a quantidade de enzima, a região de alta concentração de substrato é empregada – para a qual se aplica a Equação 29-21 – e a velocidade é independente da concentração do substrato. A velocidade-limite da reação a valores altos de [S] é a velocidade máxima que pode ser obtida a uma dada concentração de enzima, $v_{máx}$, como indicado na figura. Pode ser demonstrado que o valor da concentração do substrato a exatamente $v_{máx}/2$ é igual à constante de Michaelis K_m. O Exemplo 29-4 ilustra o uso da equação de Michaelis-Menten.

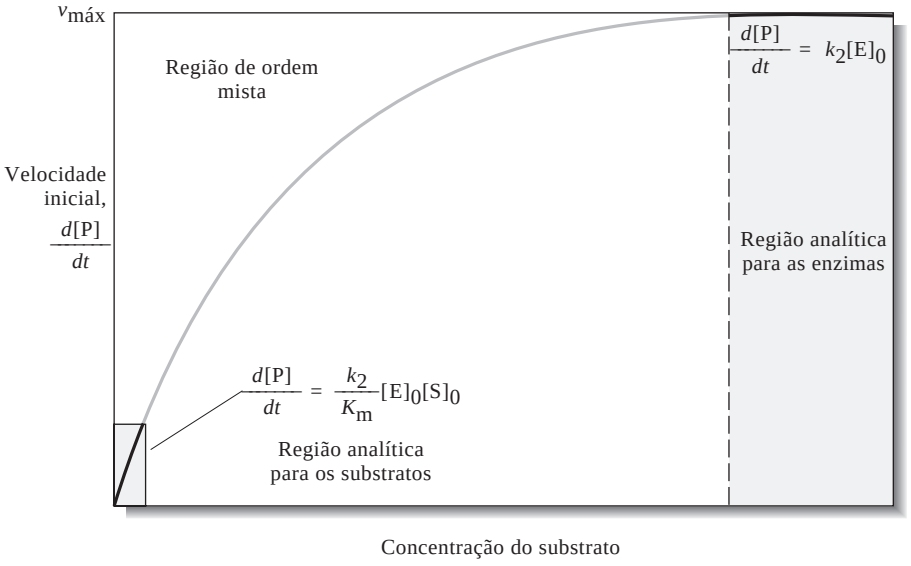


Figura 29-3 Gráfico da velocidade inicial de formação do produto em função da concentração do substrato, mostrando as partes da curva que são úteis para a determinação do substrato e da enzima.

EXEMPLO 29-4

A enzima urease, que catalisa a hidrólise da uréia, é muito empregada para a determinação desta substância em sangue. Os detalhes dessa aplicação são fornecidos no Destaque 29-3 nas páginas 896 e 893. A constante de Michaelis para a urease à temperatura ambiente é 2,0 mmol L^{-1} e $k_2 = 2{,}5 \times 10^4\ s^{-1}$ em pH 7,5. (a) Calcular a velocidade inicial da reação quando a concentração de uréia for 0,030 mmol L^{-1} e a concentração de urease for 5,0 μmol L^{-1} e (b) encontre $v_{máx}$.

(a) Da Equação 29-19,

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

No início da reação, $[S] = [S]_0$ e

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{(2{,}5 \times 10^4\ s^{-1})(5{,}0 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1})(0{,}030 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1})}{2{,}0 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1} + 0{,}030 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}}$$
$$= 1{,}8 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$$

(b) A Figura 29-3 revela que $d[P]/dt = v_{máx}$ quando a concentração do substrato é alta e a Equação 29-21 pode ser aplicada. Assim,

$$d[P]/dt = v_{máx} = k_2[E]_0 = (2{,}5 \times 10^4\ s^{-1})(5{,}0 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1}) = 0{,}125\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$$

A Situação de Equilíbrio

O caso de equilíbrio é obtido prontamente do estado estacionário geral discutido. Quando a conversão de ES a produtos é lenta comparada com a primeira etapa reversível da Equação 29-13, a primeira etapa está essencialmente em equilíbrio. Matematicamente, isso ocorre quando k_2 é muito menor que k_{-1}. Sob essas condições, a Equação 29-19 torna-se

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K + [S]} \qquad (29\text{-}23)$$

em que a constante K é agora a constante de equilíbrio verdadeira dada por $K = k_{-1}/k_1$. Observe que a forma da Equação 29-23 é idêntica à equação de Michaelis-Menten (ver Equação 29-19). Há somente uma diferença sutil nas definições de K_m e de K. Portanto, as concentrações da enzima e do substrato podem ser determinadas da mesma maneira que na situação de estado estacionário para as reações enzimáticas nas quais k_2 é pequena e a condição de equilíbrio pode ser assumida. As concentrações da enzima são determinadas sob condição na qual a concentração do substrato é alta, enquanto as concentrações do substrato são determinadas quando $[S] \ll K$.

Há muitos outros mecanismos complexos para as reações enzimáticas envolvendo reações reversíveis, múltiplos substratos, ativadores e inibidores. As técnicas para se modelar e analisar esses sistemas estão disponíveis.[5]

[5]Ver, por exemplo, I. H. Segel, *Enzyme Kinetics*. Nova York: Wiley, 1975; C. F. Lam, *Techniques for the Analysis and Modelling of Enzime Kinetic Mechanisms*. Chichester: Research Studies Press-Wiley, 1981.

Embora nossa discussão até o momento tenha sido voltada para os métodos enzimáticos, um tratamento análogo para as catálises comuns fornece leis de velocidade que são similares na forma àquelas obtidas para as enzimas. Essas expressões freqüentemente reduzem-se para o caso de primeira ordem para facilitar o tratamento dos dados. Muitos exemplos de métodos catalíticos podem ser encontrados na literatura.[6]

29B DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÃO

Muitos métodos são empregados para a determinação da velocidade de uma reação. Nesta seção, descrevemos alguns desses métodos e quando eles são empregados no decorrer de uma reação.

29B-1 Métodos Experimentais

O método pelo qual as velocidades das reações são medidas depende de a reação de interesse ser rápida ou lenta. A reação é geralmente considerada rápida se ela se processa até 50% do seu final em 10 s ou menos.

Uma **reação rápida** atinge 50% do seu final em 10 s ou menos.

Os métodos analíticos baseados em reações rápidas geralmente requerem equipamentos especiais que permitem a mistura de reagentes e a coleta dos dados rapidamente, como discutido no Destaque 29-2.

DESTAQUE 29-2

Reações Rápidas e Mistura Seguida por Interrupção de Fluxo

Um dos mais populares e confiáveis métodos para se realizar reações rápidas é a mistura seguida por interrupção de fluxo. Nessa técnica, as correntes de reagente e da amostra são misturadas rapidamente e o fluxo da solução resultante é interrompido abruptamente. O progresso da reação é então monitorado em um local ligeiramente além do ponto de mistura. O aparato mostrado na Figura 29D-4 é projetado para realizar a mistura seguida por interrupção de fluxo.

Para ilustrar a operação desse equipamento, começamos com as seringas cheias com o reagente e a amostra e com as válvulas A, B e C fechadas. A seringa de interrupção está vazia. O mecanismo de propulsão é então ativado de forma a mover rapidamente os êmbolos das seringas para a frente. O reagente e a amostra passam por dentro do misturador, onde são misturados, e imediatamente para dentro da célula de observação, como indicado pelas setas cinzas. A mistura reacional passa então para a seringa de interrupção. Eventualmente, a seringa de interrupção é preenchida e o seu êmbolo bate contra um bloco fixo. Esse evento interrompe o fluxo quase instantaneamente, e uma porção de solução recém-misturada se encontra na célula de observação. Nesse exemplo, a célula de observação é transparente de forma que um feixe de luz pode passar para que sejam efetuadas as medidas de absorbância. Dessa forma, o progresso da reação pode ser monitorado. Tudo que se requer é que o tempo morto, ou o tempo entre a mistura dos reagentes e a chegada da amostra na célula de observação, seja pequeno em relação ao tempo requerido para que a reação se processe até o seu final. Para sistemas bem projetados, nos quais o fluxo turbulento no misturador permite uma mistura rápida e eficiente, o tempo morto é da ordem de 2 a 4 ms. Assim, as reações de primeira ordem ou de pseudoprimeira ordem com $\tau \approx 25$ ms ($k \approx 40\ s^{-1}$) podem ser examinadas empregando-se a técnica de interrupção de fluxo.

Quando a reação se completa, a válvula C é aberta e o êmbolo da seringa de interrupção

[6]Ver D. Perez-Bendito e M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. Nova York: Halsted Press-Wiley, 1988; H. A. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*. Nova York: Wiley, 1988.

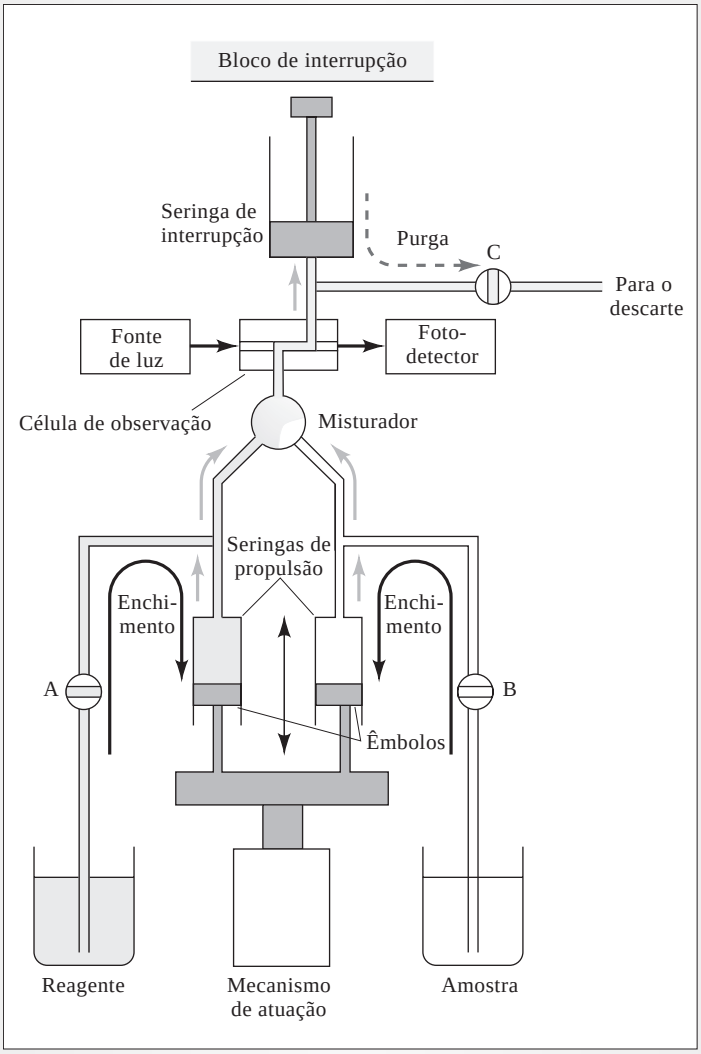


Figura 29D-4 Aparato para mistura seguida por interrupção de fluxo.

é empurrado de volta de forma a purgar essa seringa de seu conteúdo (seta tracejada). A válvula C é fechada e as válvulas A e B são abertas e o mecanismo de propulsão move-se para baixo para encher as seringas com as soluções (setas pretas largas). Nesse ponto, o aparelho está pronto para outro experimento de mistura rápida. Todo o instrumento pode ser controlado por um computador, o qual pode também coletar e analisar os dados da velocidade da reação.

A mistura seguida por interrupção de fluxo tem sido empregada em estudos fundamentais de reações rápidas e para determinações cinéticas rotineiras de analitos envolvidos em reações rápidas. Os princípios da dinâmica dos fluidos que tornam a mistura seguida por interrupção de fluxo possível e a capacidade deste e de dispositivos similares de manipular soluções são empregados em muitos contextos para misturar automaticamente as soluções e medir as concentrações do analito em inúmeros laboratórios industriais e clínicos.

Se uma reação é suficientemente lenta, os métodos convencionais de análise podem ser empregados para determinar a concentração do reagente ou produto em função do tempo. Porém, freqüentemente, a reação de interesse é muito rápida para muitas técnicas estáticas de medida – isto é, as concentrações alteram-se apreciavelmente durante o processo de medida. Sob essas circunstâncias, a reação deve ser interrompida (suprimida), enquanto a medida é feita ou uma técnica instrumental, que monitora as concentrações continuamente à medida que a reação ocorre, deve ser empregada. No primeiro caso, uma alíquota é removida da mistura reacional e é rapidamente suprimida pela adição de um reagente que se combina com um dos reagentes de forma a interromper a reação. Alternativamente, a supressão é obtida por meio de uma redução rápida da temperatura para desacelerar a reação em um nível aceitável para a etapa de medida. Infelizmente, as técnicas de supressão tendem a ser trabalhosas e geralmente demandam tempo e, portanto, não são empregadas com freqüência para as finalidades analíticas.

A forma mais conveniente de se obter dados cinéticos é monitorar o progresso de uma reação continuamente por espectrofotometria, condutimetria, potenciometria ou alguma outra técnica instrumental. Com o advento dos computadores de baixo custo, as leituras instrumentais proporcionais às concentrações dos reagentes ou produtos, ou ambos, puderam ser gravadas diretamente em função do tempo, armazenadas na memória do computador e recuperadas mais tarde para processamento.

Nas seções que se seguem, exploramos algumas estratégias empregadas nos métodos cinéticos de forma a permitir a determinação das concentrações do analito a partir dos gráficos que mostram o progresso da reação.

29-B2 Tipos de Métodos Cinéticos

Os métodos cinéticos são classificados de acordo com o tipo de relação que existe entre a variável medida e a concentração do analito.

O Método Diferencial

No **método diferencial**, as concentrações são computadas a partir das velocidades de reação por meio de uma forma diferencial da expressão da velocidade. As velocidades são determinadas medindo-se a inclinação da curva que relaciona a concentração do analito ou produto com o tempo de reação. Para ilustrar, vamos substituir $[A]_t$ da Equação 29-7 por [A] na Equação 29-4:

$$\text{velocidade} = -\left(\frac{d[\text{A}]}{dt}\right) = k[\text{A}]_t = k[A]_0\, e^{-kt} \tag{29-24}$$

Alternativamente, a velocidade pode ser expressa em termos da concentração do produto. Isto é,

$$\text{velocidade} = \left(\frac{d[\text{P}]}{dt}\right) = k[A]_0\, e^{-kt} \tag{29-25}$$

As Equações 29-24 e 29-25 mostram a dependência da velocidade com k, t e, mais importante, com $[A]_0$, a concentração inicial do analito. A qualquer tempo fixo t, o fator ke^{-kt} é constante e a velocidade é diretamente proporcional à concentração inicial do analito. O Exemplo 29-5 ilustra o uso do método diferencial para calcular a concentração inicial do analito.

EXEMPLO 29-5

A constante de velocidade para uma reação de pseudoprimeira ordem é 0,156 s^{-1}. Encontre a concentração inicial do reagente se a sua velocidade de consumo após 10,00 s do início da reação for $2{,}79 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}\,s^{-1}$.

A constante de proporcionalidade Ke^{-kt} é

$$ke^{-kt} = (0{,}156\ \text{s}^{-1})e^{-(0{,}156\ \text{s}^{-1})(10{,}00\ \text{s})} = 3{,}28 \times 10^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

Rearranjado-se a Equação 29-24 e substituindo os valores numéricos, temos

$$\begin{aligned}[A]_0 &= \text{velocidade}/ke^{-kt} \\ &= (2{,}79 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1})/(3{,}28 \times 10^{-2}\ \text{s}^{-1}) \\ &= 8{,}51 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}\end{aligned}$$

A escolha do tempo no qual a velocidade da reação é medida normalmente é baseada em fatores de conveniência, na existência de reações paralelas interferentes e na precisão inerente de se fazer a medida a um tempo em particular. Freqüentemente é vantajoso realizar a medida próximo a $t = 0$ porque essa porção da curva exponencial é aproximadamente linear (ver, por exemplo, as partes iniciais das curvas na Figura 29-1) e a inclinação é prontamente estimada da tangente à curva. Além disso, se a reação for de pseudo-primeira ordem, uma pequena quantidade de reagente em excesso é consumida de forma que nenhum erro seja produzido por alterações em k resultantes de alterações na concentração do reagente. Finalmente, o erro relativo na determinação da inclinação é mínimo no início da reação porque ela é máxima nessa região.

A Figura 29-4 ilustra como o método diferencial é empregado para a determinação da concentração de um analito $[A]_0$ a partir dos dados experimentais para a reação mostrada na Equação 29-1. As curvas contínuas na Figura 29-4a são gráficos das concentrações do produto medidas experimentalmente [P] em função do tempo de reação para quatro soluções padrão de A. Essas curvas são empregadas para se preparar a curva analítica diferencial mostrada na Figura 29-4b. Para se obter as velocidades, traçam-se tangentes a cada uma das curvas na Figura 29-4a a um tempo próximo a zero (linhas pontilhadas na parte a). As inclinações das tangentes são colocadas em um gráfico em função de [A], fornecendo a linha reta mostrada na Figura 29-4b. As amostras desconhecidas são tratadas da mesma forma, e as concentrações do analito são determinadas a partir da curva analítica.

Naturalmente, não é necessário que se registre toda a curva de velocidade, como foi feito na Figura 29-4a, uma vez que somente uma pequena parte do gráfico é empregada para se obter a inclinação. Tão logo um número suficiente de pontos tenha sido coletado para se determinar a inclinação inicial com precisão, pode-se economizar tempo e simplificar o processo como um todo. Procedimentos mais sofisticados de manipulação dos dados e de análise numérica permitem a medida da velocidade com precisão mesmo a tempos maiores; sob certas circunstâncias essas medidas são mais exatas e mais precisas do que aquelas feitas próximo a $t = 0$.

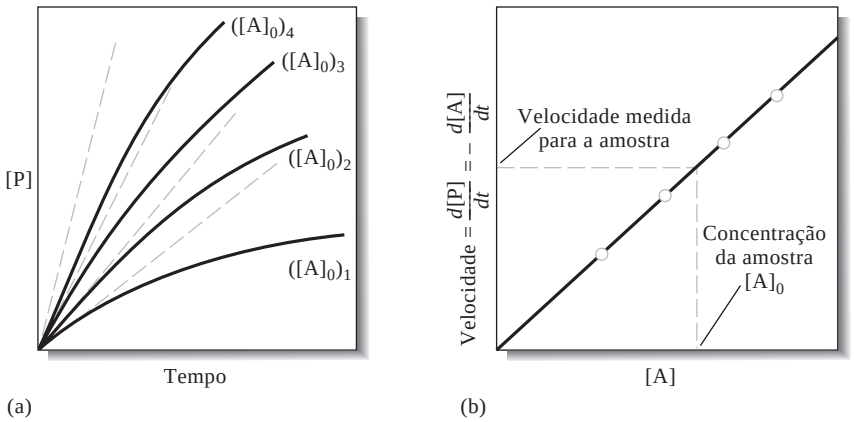


Figura 29-4 Gráfico dos dados de uma determinação de A pelo método diferencial. (a) Linhas contínuas representam os dados experimentais da concentração do produto em função do tempo para quatro concentrações iniciais de A. As linhas interrompidas são as tangentes às curvas a $t \rightarrow 0$. (b) Gráfico das inclinações obtidas a partir das tangentes em (a) em função da concentração do analito.

Métodos Integrais

Contrastando com os métodos diferenciais, os **métodos integrais** aproveitam as formas integradas das leis de velocidade, como aquelas mostradas pelas Equações 29-6, 29-7 e 29-9.

Métodos Gráficos A Equação 29-6 pode ser rearranjada para fornecer

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0 \tag{29-26}$$

Assim, um gráfico do logaritmo natural das concentrações de A (ou P) medidas experimentalmente em função do tempo deveria fornecer uma linha reta com inclinação igual a $-k$ e com intercepto igual a $\ln[A]_0$. O uso desse procedimento para a determinação de nitrometano é ilustrado pelo Exemplo 29-6.

EXEMPLO 29-6

Os dados da primeira coluna da Tabela 29-2 foram registrados para a decomposição de pseudoprimeira ordem do nitrometano na presença de excesso de base. Encontre a concentração inicial de nitrometano e a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem da reação.

Os valores computados para o logaritmo natural das concentrações de nitrometano são apresentados na terceira coluna da Tabela 29-2. Os dados dão origem ao gráfico da Figura 29-5. Uma análise de quadrados mínimos dos dados (ver Seção 8C-2) leva a um intercepto b igual a

$$b = \ln[CH_3NO_2]_0 = -5{,}129$$

a qual após exponenciação fornece

$$[CH_3NO_2]_0 = 5{,}92 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

TABELA 29-2
Dados para a Decomposição de Nitrometano

Tempo, s	$[CH_3NO_2]$, mol L^{-1}	$\ln[CH_3NO_2]$
0,25	$3{,}86 \times 10^{-3}$	−5,557
0,50	$2{,}59 \times 10^{-3}$	−5,956
0,75	$1{,}84 \times 10^{-3}$	−6,298
1,00	$1{,}21 \times 10^{-3}$	−6,717
1,25	$0{,}742 \times 10^{-3}$	−7,206

A análise de quadrados mínimos também fornece a inclinação da linha m, a qual nesse caso é

$$m = -1{,}62 = -k$$

e, assim,

$$k = 1{,}62 \text{ s}^{-1}$$

Métodos de Tempo Fixo Os métodos de tempo fixo são baseados na Equação 29-7 ou 29-9. A primeira pode ser rearranjada para

$$[A]_0 = \frac{[A]_t}{e^{-kt}} \tag{29-27}$$

A maneira mais simples de se empregar essa relação é realizar uma calibração experimental com uma solução padrão que apresente uma concentração de $[A]_0$ conhecida. Após um tempo de reação cuidadosamente medido t, $[A]_t$ é determinada e utilizada para se avaliar a constante e^{-kt} pela Equação 29-27. As amostras de concentração desconhecidas são então analisadas medindo-se $[A]_t$ após exatamente o mesmo tempo de reação e empregando o valor para e^{-kt} para computar as concentrações do analito.

A Equação 29-27 pode ser facilmente modificada para a situação na qual [P] é medida experimentalmente em vez de [A]. A Equação 29-9 pode ser rearranjada para determinar $[A]_0$. Isto é

$$[A]_0 = \frac{[P]_t}{1 - e^{-kt}} \tag{29-28}$$

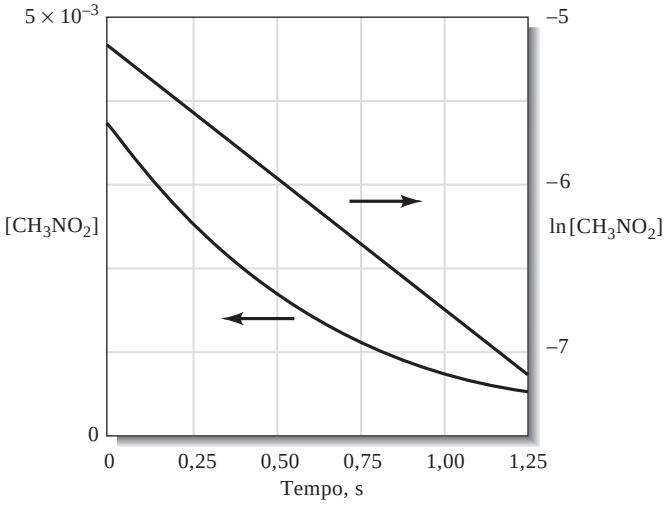


Figura 29-5 Gráfico da concentração de nitrometano e o logaritmo natural da concentração de nitrometano em função do tempo. Os dados são do Exemplo 29-6.

Uma abordagem mais interessante de utilização da Equação 29-27 ou 29-28 está em medir-se [A] ou [P] em dois tempos, t_1 e t_2. Por exemplo, se a concentração do produto está sendo determinada, podemos escrever

$$[\mathrm{P}]_{t_1} = [\mathrm{A}]_0\,(1 - e^{-kt_1})$$
$$[\mathrm{P}]_{t_2} = [\mathrm{A}]_0\,(1 - e^{-kt_2})$$

Subtraindo a primeira equação da segunda e rearranjando, obtém-se

$$[\mathrm{A}]_0 = \frac{[\mathrm{P}]_{t_2} - [\mathrm{P}]_{t_1}}{e^{-kt_1} - e^{-kt_2}} = C([\mathrm{P}]_{t_2} - [\mathrm{P}]_{t_1}) \qquad (29\text{-}29)$$

A recíproca do denominador, C, é constante para t_1 e t_2 fixados.

◄ Uma das maiores vantagens dos métodos cinéticos está na sua imunidade a erros resultantes de variações de longo tempo do sistema de medida.

O uso da Equação 29-29 tem uma vantagem fundamental comum a muitos métodos cinéticos – isto é, a determinação da concentração ou de uma variável proporcional à concentração é desnecessária. A diferença entre as duas concentrações é proporcional à concentração inicial do analito.

Um exemplo importante de um método não catalisado é a determinação pelo método do tempo fixo do íon tiocianato com base em medidas espectrofotométricas do seu complexo vermelho com ferro(III). A reação nessa aplicação é

$$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{SCN}^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{vermelho}}{\mathrm{Fe(SCN)}^{2+}}$$

Na condição de excesso de Fe^{3+}, a reação é de pseudoprimeira ordem em relação ao SCN^-. As curvas mostradas na Figura 29-6a indicam o aumento da absorbância em virtude do aparecimento do $Fe(SCN)^{2+}$ ao longo do tempo que se segue à mistura rápida de 0,100 mol L^{-1} de Fe^{3+} com várias concentrações de SCN^- a pH 2. Uma vez que a concentração de $Fe(SCN)^{2+}$ está relacionada com a absorbância pela lei de Beer, os dados experimentais podem ser empregados diretamente sem a conversão para concentração. Assim, a mudança na absorbância ΔA entre os tempos t_1 e t_2 é computada e representada por gráfico contra $[SCN^-]_0$, como na Figura 29-6b. As concentrações desconhecidas são então determinadas pela avaliação de ΔA sob as mesmas condições experimentais, obtendo-se a concentração do íon tiocianato a partir da curva analítica ou pela equação de quadrados mínimos.

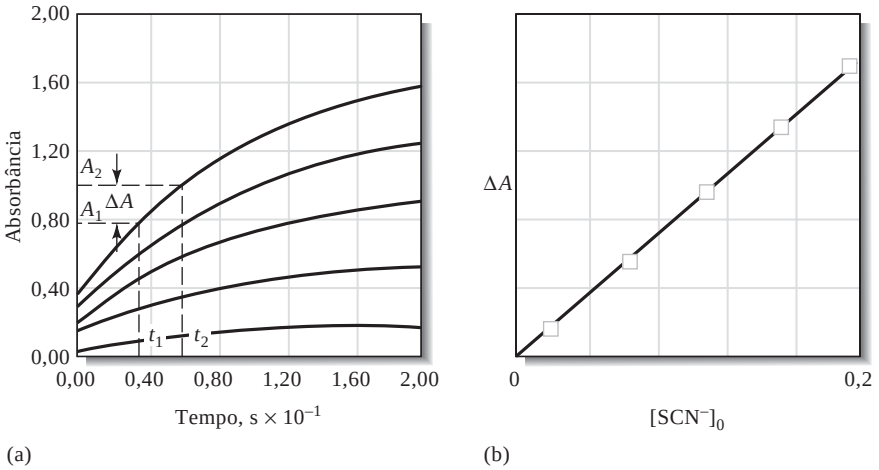


Figura 29-6 (a) Absorbância devida à formação do $Fe(SCN)^{2+}$ em função do tempo para cinco concentrações de SCN^-. (b) Gráfico da diferença de absorbância ΔA entre os tempos t_1 e t_2 em função da concentração de SCN^-.

Os métodos de tempo fixo são vantajosos porque a quantidade medida é diretamente proporcional à concentração do analito e porque as medidas podem ser feitas *a qualquer instante* durante o progresso das reações de primeira ordem. Quando os métodos instrumentais são empregados para monitorar as reações por meio de procedimentos de tempo fixo, a precisão dos resultados analíticos se aproxima da precisão do instrumento utilizado.

Métodos de Ajuste de Curvas Com os computadores conectados aos instrumentos, o ajuste de um modelo matemático para a curva do sinal ou concentração *versus* tempo é muito fácil. Essas técnicas computam os valores dos parâmetros do modelo, incluindo a concentração inicial do analito, que "melhor" se ajusta aos dados. Dentre esses, o método mais sofisticado emprega os parâmetros do modelo para estimar a resposta no estado estacionário ou de equilíbrio. Esses métodos podem fornecer uma compensação de erros porque a posição de equilíbrio é menos sensível às variáveis experimentais como a temperatura, pH e concentrações de reagentes. A Figura 29-7 ilustra o uso dessa abordagem para prever a absorbância de equilíbrio a partir dos dados obtidos durante o regime cinético da curva de resposta. A absorbância no equilíbrio é então relacionada à concentração do analito da forma usual.

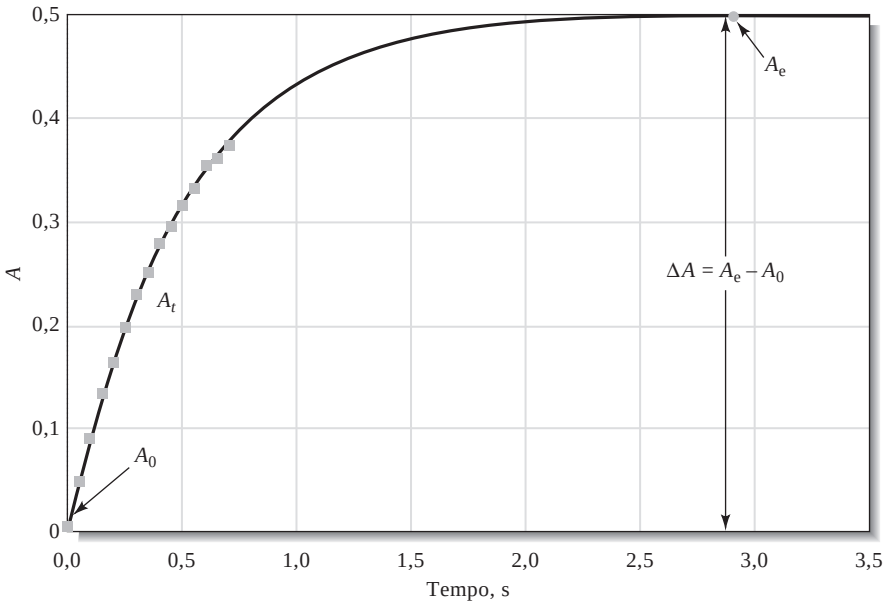
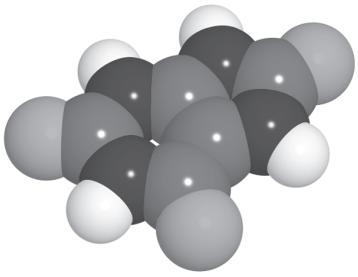


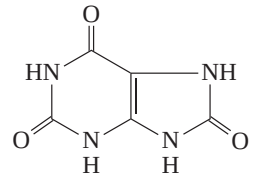
Figura 29-7 A abordagem preditiva nos métodos cinéticos. Um modelo matemático, apresentado pelos símbolos na forma de pequenos quadrados, é empregado no ajuste da resposta, apontado pela linha contínua, durante o regime cinético da reação. O modelo é então utilizado para prever o valor da concentração de equilíbrio do sinal, A_e, o qual está relacionado com a concentração do analito. No exemplo mostrado a absorbância é plotada *versus* o tempo e dados anteriores ao equilíbrio são empregados para prever A_e, o valor de equilíbrio, exposto na forma de círculo. (Reproduzido com permissão de G. L. Mieling e H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, p. 1611. Copyright da American Chemical Society.)

O computador habilita a implementação de muitas técnicas inovadoras junto aos métodos cinéticos. Alguns dos métodos recentes de compensação de erros não requerem o conhecimento *a priori* da ordem da reação para o sistema, empregando um modelo generalizado. Ainda, outros métodos calculam os parâmetros do modelo à medida que os dados são coletados em vez de empregar os métodos de processamento em batelada.

29C APLICAÇÕES DOS MÉTODOS CINÉTICOS

As reações utilizadas nos métodos cinéticos se distribuem em duas categorias: **catalisadas e não-catalisadas**. Como observado anteriormente, as reações catalisadas são as mais amplamente empregadas por causa da sua maior sensibilidade e seletividade. As reações não-catalisadas são empregadas com vantagem quando as medidas automáticas de alta velocidade são requeridas ou quando a sensibilidade do método de detecção é alta.[7]





Modelo molecular do ácido úrico. O ácido úrico é essencial ao processo digestivo. Contudo, se o corpo produz muito ácido úrico ou se ele não for excretado o suficiente, os altos níveis no sangue podem levar à concentração de cristais de uriato de sódio nas juntas e tendões. Isso causa inflamação, pressão e dores agudas associadas com a artrite ou gota.

29C-1 Métodos Catalíticos

Determinação de Espécies Inorgânicas

Muitos cátions e ânions catalisam reações indicadoras – isto é, reações cujas velocidades são medidas por métodos instrumentais, como a espectrofotometria de absorção, a espectrometria de fluorescência ou eletroquímica. As condições são empregadas de forma que a velocidade seja proporcional à concentração do catalisador e, a partir dos dados sobre a velocidade, a concentração do catalisador é determinada. Esses métodos catalíticos freqüentemente permitem a detecção extremamente sensível da concentração do catalisador. Os métodos cinéticos baseados em catálise por analitos inorgânicos são amplamente aplicados. Por exemplo, a literatura nessa área lista mais de 40 cátions e 15 ânions que têm sido determinados por uma variedade de reações indicadoras.[8] A Tabela 29-3 fornece os métodos catalíticos para várias espécies inorgânicas juntamente com as reações indicadoras empregadas, o método de detecção e o limite de detecção.

TABELA 29-3

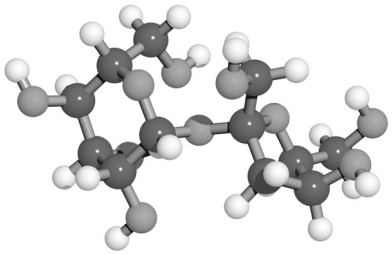
Métodos Catalíticos para Espécies Inorgânicas

Analito	Reação Indicadora	Método de Detecção	Limite de Detecção ng/mL
Cobalto	Catecol + H_2O_2	Espectrofotometria	3
Cobre	Hidroquinona + H_2O_2	Espectrofotometria	0,2
Ferro	$H_2O_2 + I^-$	Potenciometria	50
Mercúrio	$Fe(CN)_6^{4-} + C_6H_5NO$	Espectrofotometria	60
Molibdênio	$H_2O_2 + I^-$	Espectrofotometria	10
Brometo	Decomposição do BrO_3^-	Espectrofotometria	3
Cloreto	$Fe^{2+} + ClO_3^-$	Espectrofotometria	100
Cianeto	Redução do *o*-dinitrobenzeno	Espectrofotometria	100
Iodeto	Ce(IV) + As(III)	Potenciometria	0,2

[7]Para uma revisão sobre as aplicações dos métodos cinéticos, ver H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, p. 88-121. Nova York: Wiley, 1988; D. Perez-Bendito e M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, p. 31-189. Nova York: Halsted Press-Wiley, 1988.

[8]M. Kopanica e V. Stara, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, G. Svehla, (Ed.,) vol. XVIII, p. 11-227. Nova York: Elsevier, 1983.

Determinação de Espécies Orgânicas



Modelo molecular da sacarose. A sacarose é um dissacarídeo e consiste em duas unidades de monossacarídeos ligadas. Uma das unidades da sacarose é um anel de glicose (seis membros) e o outro é um anel de frutose (cinco membros). A sacarose é o açúcar comum.

Sem sombra de dúvida, as aplicações mais importantes das reações catalisadas em análises orgânicas envolvem o uso de enzimas como catalisadores. Esses métodos têm sido empregados para a determinação tanto de enzimas como de substratos e servem de base para muitos testes de rotina automáticos realizados em milhares de laboratórios ao redor do mundo. Muitos tipos de substratos enzimáticos têm sido determinados com o uso de reações catalisadas por enzimas. A Tabela 29-4 mostra alguns substratos que são determinados em diversas aplicações.[9] Uma aplicação importante é a determinação da quantidade de uréia no sangue, chamada teste de nitrogênio uréico sangüíneo (NUS). Uma descrição dessa determinação é fornecida no Destaque 29-3.

TABELA 29-4

Substratos Importantes

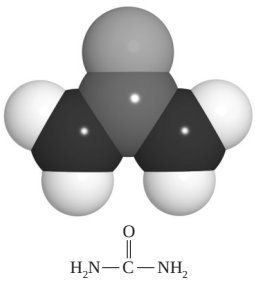
Substrato	Enzima	Aplicação
Etanol	Álcool desidrogenase	Forense, alcoolismo
Galactose	Galactose oxidase	Diagnóstico da galactosemia
Glicose	Glicose oxidase	Diagnóstico da diabetes
Lactose	Lactase	Produtos alimentícios
Maltose	α-Glicosidase	Produtos alimentícios
Penicilina	Penicilinase	Preparações farmacêuticas
Fenol	Tirosinase	Água e efluentes
Sacarose	Invertase	Produtos alimentícios
Uréia	Urease	Diagnóstico de doenças do fígado e rins
Ácido úrico	Uricase	Diagnóstico da gota, leucemia e linfoma

DESTAQUE 29-3

Determinação Enzimática de Uréia

A determinação de uréia em sangue e urina é feita freqüentemente pela medida da velocidade de hidrólise da uréia $CO(NH_2)_2$ na presença da enzima urease. A equação para a reação é

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{urease}} NH_4^+ + HCO_3^-$$



Modelo molecular da uréia. A uréia é a diamida do ácido carbônico. Ela é excretada pelos mamíferos como produto do metabolismo das proteínas.

Como sugerido pelo Exemplo 29-4, a uréia pode ser determinada pela medida da velocidade inicial da formação dos produtos dessa reação. A alta seletividade da enzima permite o uso de métodos de detecção não-seletivos, como a condutividade elétrica, para a medida da velocidade inicial. Existem instrumentos comerciais que operam com base nesse princípio. A amostra é misturada com uma pequena quantidade de solução tamponada contendo a enzima em uma célula de condutividade. A velocidade máxima de aumento da condutância é medida após 10 s da mistura e a concentração de uréia é estabelecida a partir de uma curva analítica que consiste em um gráfico da velocidade máxima inicial em função da concen-

[9]Para mais informações, ver G. G. Guilbault, *Analytical Uses of Immobilized Enzymes*. Nova York: Dekker, 1984; P. W. Carr e L. D. Bowers, *Immobilized Enzymes in Analytical Chemistry*. Nova York: Wiley, 1980.

tração de uréia. A precisão do instrumento é da ordem de 2% a 5% para as concentrações na faixa fisiológica de 2 a 10 mmol L^{-1}.

Outro método de acompanhamento da velocidade de hidrólise da uréia está baseado no uso de um eletrodo específico aos íons amônio (ver Seção 21D). Nesse caso, a produção de NH_4^+ é monitorada potenciometricamente e utilizada para se obter a velocidade da reação. Ainda em outra abordagem, a urease pode ser imobilizada sobre a superfície de um eletrodo de pH e a velocidade de alteração do pH é monitorada. Muitas enzimas têm sido imobilizadas sobre suportes como géis, membranas, paredes de tubos, pequenas esferas de vidro, polímeros e filmes finos. As **enzimas imobilizadas** mostram com freqüência um aumento de estabilidade sobre a forma em solução. Além disso, elas podem ser reutilizadas, freqüentemente por centenas ou milhares de análises.

◄ As enzimas podem ser imobilizadas por incorporação em um gel, por adsorção sobre um suporte sólido ou por ligações covalentes com um sólido.

Inúmeras espécies inorgânicas também podem ser determinadas por reações catalisadas por enzimas. Essas espécies incluem a amônia, o peróxido de hidrogênio, o dióxido de carbono e a hidroxilamina, bem como os íons nitrato, fosfato e pirofosfato.

Métodos cinéticos têm sido descritos visando à determinação quantitativa de centenas de enzimas. Algumas das enzimas que são importantes para o diagnóstico de doenças hepáticas são a transaminase glutâmica-oxaloacética presente no soro (TGOS), glutamato piruvato transaminase no soro (GPTS) e a lactato desidrogenase (LDH). Níveis elevados de TGOS, GPTS e LDH podem ocorrer também após os ataques cardíacos. Essas enzimas e a creatina fosfoquinase freqüentemente diagnosticam o infarto do miocárdio. Outras enzimas de interesse para diagnósticos incluem as hidrolase, amilase, lípase e fosfatase alcalina, fosfo-hexose isomerase e aldolase.

◄ Os métodos cinéticos são necessários para se determinar as atividades das enzimas, uma vez que a enzima é um catalisador e afeta somente a velocidade da reação.

Além disso, sabe-se que cerca de duas dúzias de cátions e ânions desconhecidos inorgânicos diminuem a velocidade de certas reações indicadoras catalisadas por enzimas. Esses *inibidores* podem ser determinados a partir do decréscimo da velocidade causado pela sua presença.

Os ativadores enzimáticos são substâncias, geralmente íons inorgânicos, que são necessários para que certas enzimas se tornem catalisadores ativos. Os ativadores podem ser determinados pelo seu efeito nas velocidades das reações catalisadas por enzimas. Por exemplo, foi relatado que concentrações de magnésio tão baixas como 10 ppb podem ser determinadas em plasma sangüíneo com base na ativação da enzima desidrogenase isocítrica por esse íon.

◄ As enzimas podem ser empregadas na determinação de ativadores e inibidores. Os ativadores aumentam a velocidade da reação, enquanto os inibidores a diminuem.

29C-2 Reações Não-catalisadas

Como observado anteriormente, os métodos cinéticos baseados em reações não-catalisadas não são tão empregados como aqueles nos quais um catalisador esteja envolvido. Já descrevemos dois desses métodos (páginas 891, 892 e 893).

Geralmente as reações não-catalisadas são úteis quando reagentes seletivos são empregados conjuntamente com métodos de detecção sensíveis. Por exemplo, a seletividade dos agentes complexantes pode ser controlada ajustando-se o pH do meio na determinação de íons metálicos, como discutido na Seção 17D-8. A sensibilidade pode ser obtida pelo uso de detecção espectrofotométrica para monitorar reagentes que formam complexos com altas absortividades molares. A determinação de Cu^{2+}, apresentada no Problema 29-13, é um exemplo. Uma alternativa altamente sensível é selecionar complexos que fluorescem de forma

que a velocidade de alteração da fluorescência possa ser utilizada como medida da concentração do analito (ver Problema 29-14).

A precisão dos métodos cinéticos catalíticos e não-catalíticos depende das condições experimentais como o pH, força iônica e temperatura. Com o controle cuidadoso dessas variáveis, desvios padrão relativos de 1% a 10% são típicos. A automação dos métodos cinéticos e a análise computadorizada dos dados podem com freqüência levar à precisão relativa para 1% ou melhor.

29C-3 Determinação Cinética de Componentes em Misturas

Uma aplicação importante dos métodos cinéticos está na determinação de espécies muito semelhantes entre si em misturas, como os cátions de metais alcalinos terrosos ou os compostos inorgânicos com mesmos grupos funcionais. Por exemplo, suponha que duas espécies A e B reajam com um reagente comum em excesso para formar produtos sob condições de pseudoprimeira ordem:

$$A + R \xrightarrow{k_A} P$$

$$B + R \xrightarrow{k_B} P'$$

Em geral, k_A e k_B diferem uma da outra. Assim, se $k_A > k_B$, A é consumido antes que B. É possível mostrar que se a razão k_A/k_B for maior que cerca de 500, o consumo de A estará completo a 99% antes que 1% de B tenha sido gasto. Dessa forma, é possível a determinação diferencial de A sem a interferência significativa de B desde que a velocidade seja medida logo após a mistura.

Quando a razão das duas constantes for pequena, a determinação das duas espécies ainda é possível por meio de métodos mais complexos de tratamento de dados. Muitos desses métodos empregam técnicas quimiométricas multivariadas similares àquelas descritas no Destaque 8-3. Os detalhes sobre os **métodos cinéticos multicomponentes** estão além do escopo deste livro.[10]

EXERCÍCIOS NA WEB

Vá ao endereço *http://www.thomsonlearning.com.br*. A partir do menu das Chapter Resources, escolha *Web Works*. Localize a seção referente ao Capítulo 29 e você encontrará *links* para diversos fabricantes de instrumentos que produzem os analisadores de glicose baseados em reações enzimáticas. Encontre uma companhia que produza um analisador espectrofotométrico e uma que produza um analisador eletroquímico. Compare e contraponha as características dos dois instrumentos.

QUESTÕES E PROBLEMAS

29-1. Defina os seguintes termos na forma como são empregados nos métodos cinéticos de análise.
*(a) ordem de uma reação.
(b) pseudoprimeira ordem.
*(c) enzima.
(d) substrato.
*(e) constante de Michaelis.
(f) método diferencial.
*(g) método integral.
(h) reação indicadora.

[10]Para algumas aplicações de métodos cinéticos a misturas multicomponentes veja H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, p. 122-148. Nova York: Wiley, 1988; D. Perez-Bendito e M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, p. 172-189. Nova York: Halsted Press-Wiley, 1988.

29-2. A análise de uma mistura multicomponente por métodos cinéticos é, algumas vezes, referida como "separação cinética". Explique o significado desse termo.

***29-3.** Explique por que as condições de pseudoprimeira ordem são empregadas nos métodos cinéticos.

29-4. Liste três vantagens dos métodos cinéticos. Você pode estabelecer duas possíveis limitações dos métodos cinéticos quando comparados com os métodos de equilíbrio?

***29-5.** Desenvolva uma expressão para a meia-vida do reagente em um processo de primeira ordem em termos da constante de velocidade *k*.

29-6. Encontre o tempo de vida natural em segundos para as reações de primeira ordem correspondentes a

*(a) $k = 0{,}351$.
(b) $k = 6{,}62$.
*(c) $[A]_0 = 1{,}06$ mol L^{-1} e $[A]_t = 0{,}150$ mol L^{-1} a $t = 4.125$ s.
(d) $[P]_\infty = 0{,}176$ mol L^{-1} e $[P]_t = 0{,}0423$ mol L^{-1} a $t = 9{,}62$ s. (Suponha que 1 mol do produto seja formado para cada mol do analito que reage.)
*(e) meia-vida $t_{1/2} = 15{,}8$ anos.
(f) $t_{1/2} = 0{,}478$ s.

29-7. Encontre a constante de primeira ordem para uma reação que se completa em 55,8% após

*(a) 0,0100 s.
(b) 0,100 s.
*(c) 1,00 s.
(d) 5,280 s.
*(e) 26,8 μs.
(f) 8,86 ns.

29-8. Calcule o número de tempos de vidas τ necessários para que uma reação de pseudoprimeira ordem atinja os seguintes níveis de finalização:

(a) 10%.
(b) 50%.
(c) 90%.
(d) 99%.
(e) 99,9%.
(f) 99,99%.

29-9. Encontre o número de meias-vidas necessário para se atingir os níveis de finalização da reação listados no Problema 29-8.

29-10. Encontre o erro relativo associado com a hipótese de que k' não varia no decorrer de uma reação de pseudoprimeira ordem sob as seguintes condições.

	Extensão da Reação, %	Excesso de Reagente
*(a)	1	5×
(b)	1	10×
*(c)	1	50×
(d)	1	100×
*(e)	5	5×
(f)	5	10×
*(g)	5	100×
(h)	63,2	5×
*(i)	63,2	10×
(j)	63,2	50×
*(k)	63,2	100×

29-11. Mostre que para uma reação enzimática que obedece à Equação 29-19, a concentração do substrato para a velocidade $v_{máx}/2$ é igual a K_m.

***29-12.** A Equação 29-19 pode ser rearranjada para produzir a equação

$$\frac{1}{d[P]/dt} = \frac{K_m}{v_{máx}[S]} + \frac{1}{v_{máx}}$$

em que $v_{máx} = k_2[E]_0$, a velocidade máxima quando [S] é grande.

(a) Sugira uma forma de empregar essa equação na construção de uma curva analítica (de trabalho) para a determinação enzimática do substrato.
(b) Descreva como a curva de trabalho resultante pode ser empregada para se determinar K_m e $v_{máx}$.

***29-13.** O cobre(II) forma um complexo 1:1 com o agente complexante R em meio ácido. A formação do complexo pode ser monitorada por espectrofotometria a 480 nm. Use os seguintes dados coletados sob condições de pseudoprimeira ordem para construir uma curva analítica da velocidade *versus* a concentração de R. Encontre a concentração de cobre(II) em uma amostra cuja velocidade sob as mesmas condições seja $7{,}0 \times 10^{-3}$ A s^{-1}.

$c_{Cu^{2+}}$, ppm	Velocidade, $A\ s^{-1}$
3,0	$3{,}6 \times 10^{-3}$
5,0	$5{,}4 \times 10^{-3}$
7,0	$7{,}9 \times 10^{-3}$
9,0	$1{,}03 \times 10^{-2}$

29-14. O alumínio forma um complexo 1:1 com 2-hidroxi-1-naftaldeído-*p*-metoxibenzoil-hidraxonal que exibe emissão fluorescente a 475 nm. Sob condições de pseudoprimeira ordem, um gráfico da velocidade inicial da reação (unidades de emissão por

segundo) *versus* a concentração de alumínio (em μmol L^{-1}) fornece a reta descrita pela equação

$$\text{velocidade} = 1{,}74c_{Al} - 0{,}225$$

Encontre a concentração de alumínio em uma solução que exibe uma velocidade de 0,76 unidades de emissão por segundo sob as mesmas condições experimentais.

***29-15.** A enzima monoamina oxidase catalisa a oxidação de aminas a aldeídos. Para a triptamina, o K_m para a enzima é $4{,}0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e $v_{máx} = k_2[E]_0 = 1{,}6 \times 10^{-3}$ μmol L^{-1} min a pH 8. Encontre a concentração de uma solução de triptamina que reage a uma velocidade de 0,22 μmol L^{-1} min^{-1} na presença de monoamina oxidase sob essas condições. Assuma que [triptamina] $\ll K_m$.

29-16. Os seguintes dados representam a concentração do produto *versus* o tempo durante os estágios iniciais de reações de pseudoprimeira ordem para concentrações iniciais do analito $[A]_0$ diferentes.

t, s	[P] M				
0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
10	0,00004	0,00018	0,00027	0,00037	0,00014
20	0,00007	0,00037	0,00055	0,00073	0,00029
50	0,00018	0,00091	0,00137	0,00183	0,00072
100	0,00036	0,00181	0,00272	0,00362	0,00144
$[A]_0$, mol L^{-1}	0,01000	0,05000	0,07500	0,10000	desconhecido

Para cada concentração do analito, encontre a velocidade inicial média para as cinco janelas de tempo fornecidas. Faça um gráfico da velocidade inicial *versus* a concentração do analito. Obtenha a inclinação e intercepto por quadrados mínimos e determine a concentração desconhecida.

Dica: Uma boa forma de se calcular a velocidade inicial para uma dada concentração consiste em encontrar $\Delta[P]/\Delta t$ para o intervalo de 0 a 10 s, para 10 a 20 s, para 20 a 50 s e para 50 a 100 s; e então fazer uma média dos quatro valores obtidos. Alternativamente, a inclinação obtida por quadrados mínimos de um gráfico de [P] *versus t* para o intervalo de 0 a 100 s pode ser utilizada.

***29-17.** Empregue o Excel para calcular as concentrações do produto *versus* tempo para uma reação de pseudoprimeira ordem com $k' = 0{,}015$ s^{-1} e $[A]_0 = 0{,}005$ mol L^{-1}. Use tempos de 0,000 s; 0,001 s; 0,01 s; 0,1 s; 0,2 s; 0,5 s; 1,0 s; 2,0 s; 5,0 s; 10,0 s; 20,0 s; 50,0 s; 100,0 s; 200,0 s; 500,0 s e 1.000,0 s. A partir dos dois primeiros valores de tempo, encontre a velocidade inicial "verdadeira" da reação. Determine aproximadamente qual é a porcentagem de finalização da reação que ocorre antes que a velocidade inicial caia a (a) 99% e (b) 95% do seu valor verdadeiro.

29-18. Problema Desafiador. A hidrólise do *N*-glutaril-L-fenilanina-*p*-nitroanilida (GFNA) pela enzima α-quimotripsina (QT) para formar a *p*-nitroanilina e *N*-glutaril-L-fenilalanina segue o mecanismo de Michaelis-Menten nos seus estágios iniciais.

(a) Mostre que a Equação 29-19 pode ser manipulada para fornecer a seguinte transformação:

$$\frac{1}{v_i} = \frac{K_m}{v_{máx}[S]_0} + \frac{1}{v_{máx}}$$

em que v_i corresponde à velocidade inicial, (d[P]/dt), $v_{máx}$ é igual a $k_2[E]_0$ e $[S]_0$ se refere à concentração inicial de GFNA. Essa equação é freqüentemente denomina-da equação de Lineweaver-Burke. Um gráfico de $1/v_i$ *versus* $1/[S]_0$ é chama-do gráfico de Lineweaver-Burke.

(b) Para $[QT] = 4{,}0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}, empregue os seguintes resultados e o gráfico de Lineweaver-Burke para determinar K_m, $v_{máx}$ e k_2.

$[GPNA]_0$, mmol L^{-1}	v_i, μmol L^{-1} s^{-1}
0,250	0,037
0,500	0,063
10,0	0,098
15,0	0,118

(c) Mostre que a equação de Michaelis-Menten para a velocidade inicial pode ser transformada para fornecer a equação de Hanes-Woolf:

$$\frac{[S]}{v_i} = \frac{[S]_0}{v_{máx}} + \frac{K_m}{v_{máx}}$$

Use um gráfico de Hanes-Woolf dos dados da parte (b) para determinar K_m, $v_{máx}$ e k_2.

(d) Mostre que a equação de Michaelis-Menten para a velocidade inicial pode ser transformada para fornecer a equação de Eadie-Hofster:

$$v_i = -\frac{K_m v_i}{[S]_0} + v_{máx}$$

Empregue um gráfico de Eadie-Hofster com os dados da parte (b) para determinar K_m, $v_{máx}$ e k_2.

(e) Comente sobre qual desses gráficos deve ser mais exato para a determinação de K_m e $v_{máx}$, sob as circunstâncias fornecidas. Justifique.

(f) O substrato GFNA deve ser determinado em uma amostra biológica empregando-se os dados da parte (b) na construção de uma curva analítica. Três amostras foram analisadas sob as mesmas condições da parte (b) e forneceram velocidades iniciais de 0,069; 0,102; e 0,049 μmol L^{-1} s^{-1}. Quais eram as concentrações de GFNA nessas amostras?

CAPÍTULO 30

Introdução às Separações Analíticas

As separações são extremamente importantes em síntese, na química industrial, nas ciências biomédicas e nas análises químicas. Por exemlo, a primeira etapa no processo de refino do petrôleo é separá-lo em duas frações com base no ponto de ebulição em grandes torres de destilação. O petrôleo é enviado a um grande destilador e a mistura, aquecida. Os materiais com os menores pontos de ebulição vaporizam-se primeiro. O vapor move-se para cima na torre ou coluna de destilação onde se recondensa na forma de um líquido muito mais puro. Controlando-se as temperaturas da caldeira e da coluna, pode-se controlar a faixa de ponto de ebulição da fração condensada.

As separações analíticas ocorrem em uma escala de laboratório muito menor que na escala industrial. Os métodos de separação introduzidos neste capítulo incluem a precipitação, a destilação, a extração, a troca iônica e várias outras técnicas cromatográficas.

Poucas técnicas de medidas empregadas na análise química são específicas para uma única espécie química; em conseqüência, uma parte importante da maioria das análises lida com as espécies concomitantes que ou atenuam o sinal do analito ou produzem um sinal que é indistinguível daquele do analito. A substância que afeta o sinal analítico ou o sinal de fundo é denominada **interferência** ou **interferente**.

Um **interferente** é uma espécie química que produz um erro sistemático em uma análise pelo aumento ou atenuação do sinal analítico ou do sinal de fundo.

Muitos métodos podem ser empregados para se lidar com as interferências nos procedimentos analíticos, como discutido na Seção 8C-3. As **separações** isolam o analito dos constituintes potencialmente intereferentes. Além disso, as técnicas como a de modificação de matriz, o mascaramento, a diluição e a saturação são freqüentemente empregadas para compensar ou reduzir o efeito de interferentes. Neste capítulo, focalizaremos os métodos de separação, os quais constituem os métodos mais empregados e poderosos de tratamento de interferências.

Os princípios básicos de uma separação são apresentados na Figura 30-1.[1] Como exibido, as separações podem ser completas ou parciais. O processo de separação envolve o transporte do material e a redistribuição espacial dos seus componentes. Nota-se que uma separação requer sempre energia, porque o processo reverso de mistura, a volume constante, é espontâneo, sendo acompanhado de um aumento de entropia. As separações podem ser preparativas ou analíticas. Focalizaremos aqui as separações analíticas, embora muitos dos princípios estejam também envolvidos nas separações preparativas.

[1] Veja J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, p. 1-7. Nova York: Wiley, 1991.

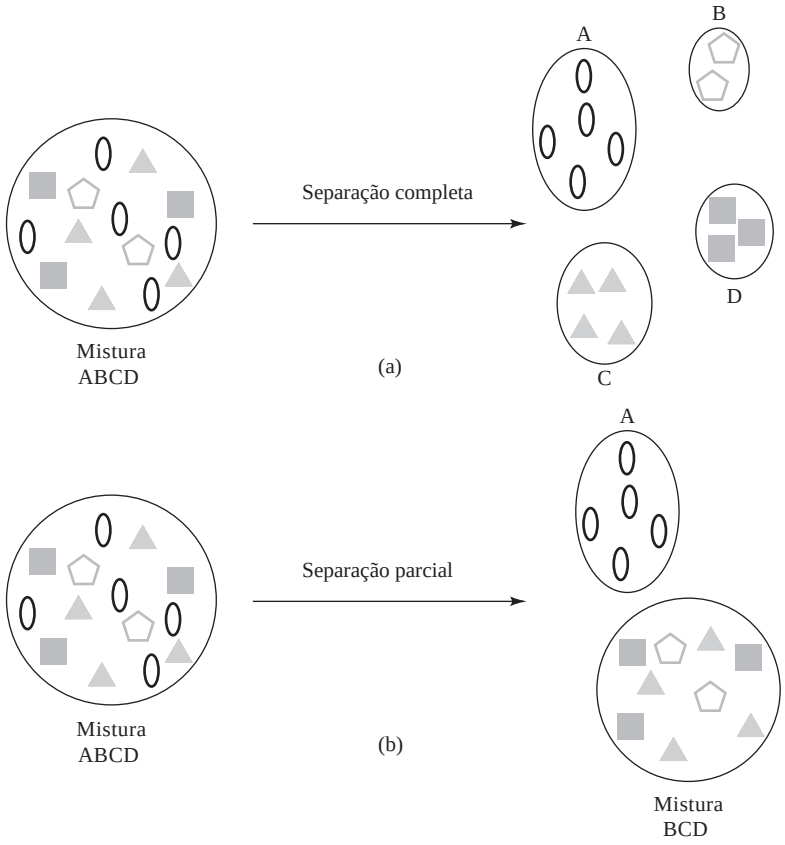


Figura 30-1 Princípios de uma separação. Em (a), uma mistura de quatro componentes é separada completamente de forma que cada componente ocupa uma região do espaço diferente. Em (b) uma separação parcial é mostrada. Nesse caso, a espécie A é isolada do restante da mistura de B, C e D. O inverso dos processos de separação apresentados é a mistura a volume constante.

Os objetivos de uma separação analítica são geralmente a eliminação ou redução de interferentes de forma que a informação analítica quantitativa sobre uma mistura complexa possa ser obtida. As separações também podem permitir a identificação dos constituintes separados se as correlações apropriadas forem feitas ou se uma técnica de medida sensível à estrutura, como espectrometria de massas, for empregada. Em técnicas como a cromatografia, a informação quantitativa é obtida quase simultaneamente com a separação. Em outros procedimentos, a etapa de separação é distinta e bastante independente da etapa de medida posterior.

A Tabela 30-1 lista vários métodos de separação que são de uso comum, incluindo (1) a precipitação química ou eletrolítica, (2) a destilação, (3) a extração por solventes, (4) a troca iônica, (5) a cromatografia, (6) a eletroforese e (7) o fracionamento por campo e fluxo. Os quatro primeiros são discutidos da Seção 30A até a 30E deste capítulo. Uma introdução à cromatografia é apresentada na Seção 30F. Os Capítulos 31 e 32 abordam a cromatografia gasosa e líquida, respectivamente, enquanto o Capítulo 33 aborda a eletroforese, fracionamento por campo e fluxo e outros métodos de separação.

30A SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO

As separações por precipitação requerem uma alta diferença de solubilidade entre o analito e os potenciais interferentes. A viabilidade teórica desse tipo de separação pode ser determinada por meio de cálculos de solubilidade, tais como aqueles mostrados na Seção 11C. Infelizmente, muitos outros fatores podem impedir o uso da precipitação para produzir uma separação. Por exemplo, os vários fenômenos de coprecipitação descritos na Seção 12A-5 podem causar uma contaminação extensiva do precipitado por um componente indesejado, mesmo que o produto de solubilidade do contaminante não tenha sido excedido.

TABELA 30-1

Métodos de Separação

Método	Base do Meetodo
Separação mecânica de fases	
Precipitação e filtração	Diferenças na solubilidade dos compostos formados
Destilação	Diferenças na volatilidade dos compostos
Extração	Diferenças na solubilidade em dois líquidos imiscíveis
Troca iônica	Diferenças na interação de reagentes com uma resina de troca iônica
Cromatografia	Diferenças na velocidade de movimentação de solutos passando por uma fase estacionária
Eletroforese	Diferenças na velocidade de migração de espécies com carga em um campo elétrico
Fracionamento por campo e fluxo	Diferenças na interação com um campo ou gradiente aplicado perpendicularmente à direção de transporte

De forma distinta, a velocidade de uma precipitação pode ser tão lenta que impeça o seu uso em uma separação. Finalmente, quando os precipitados formam-se como suspensões coloidais, a coagulação pode ser difícil ou lenta, particularmente quando se pretende isolar uma pequena quantidade de fase sólida.

Muitos agentes precipitantes têm sido empregados para separações inorgânicas quantitativas. Alguns daqueles mais úteis são descritos nas seções que seguem.

30A-1 Separações Baseadas no Controle da Acidez

Existem diferenças enormes nas solubilidades dos hidróxidos, óxidos hidratados e ácidos de vários elementos. Além disso, a concentração de íons hidrogênio ou hidróxidos pode ser variada de um fator de 10^{15} ou mais em uma solução e pode ser prontamente controlada por meio do emprego de tampões. Em conseqüência, muitas separações baseadas no controle do pH estão, em teoria, disponíveis para os químicos. Na prática, essas separações podem ser agrupadas em três categorias: (1) aquelas feitas em soluções relativamente concentradas de ácidos fortes, (2) aquelas feitas em soluções tamponadas em valores intermediários de pH, e (3) aquelas feitas em soluções concentradas de hidróxido de potássio ou sódio. A Tabela 30-2 lista algumas separações comuns que podem ser feitas pelo controle de acidez.

30A-2 Separações de Sulfetos

Com exceção dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, a maioria dos cátions formam sulfetos muito pouco solúveis cujas solubilidades diferem grandemente entre si. Em virtude do fato de que é relativamente fácil controlar-se a concentração de íons sulfeto em uma solução aquosa de H_2S pelo ajuste do pH (ver Seção 11C-2), as separações baseadas na formação de sulfetos encontraram uso extensivo. Os sulfetos podem ser convenientemente precipitados a partir de uma solução homogênea, com o ânion sendo gerado pela hidrólise da tioacetamida (ver Tabela 12-1).

► Lembre-se da Equação 11-42, $[S^{2-}] = \dfrac{1{,}2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$

TABELA 30-2

Separações Baseadas no Controle de Acidez

Reagente	Espécies de Precipitados Formados	Espécies que Não Precipitam
HNO_3 concentrado e a quente	Óxidos de W(VI), Ta(V), Nb(V), Si(IV), Sn(IV), Sb(V)	A maioria dos íons metálicos
Tampão NH_3/NH_4Cl	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Metais alcalinos e alcalinos terrosos, Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)
Tampão $HOAc/NH_4OAc$	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II) Mg(II), Sn(II), Zn(II)
$NaOH/Na_2O_2$	Fe(III), a maioria dos íons +2, terras raras	Zn(II), Al(III), Cr(VI), V(V), U(VI)

Os equilíbrios iônicos que influenciam a solubilidade dos precipitados de sulfeto foram considerados na Seção 11C-2. Contudo, esses tratamentos podem não fornecer conclusões realísticas sobre a viabilidade das separações quando se considera a co-precipitação e a velocidade lenta com a qual alguns sulfetos se formam. Por essas razões, os químicos freqüentemente valem-se de resultados prévios e de observações empíricas para indicar se uma dada separação é possível de ser conseguida com sucesso.

A Tabela 30-3 mostra algumas separações comuns que podem ser obtidas com o sulfeto de hidrogênio por meio do controle do pH.

30A-3 Separações por Outros Precipitantes Inorgânicos

De forma geral, não há outros íons inorgânicos que sejam úteis para separações como os íons hidróxido e sulfeto. Os íons fosfato, carbonato e oxalato são freqüentemente empregados como precipitantes para cátions, porém seu comportamento não é seletivo; portanto, as separações prévias devem ser realizadas antes do seu uso.

O cloreto e o sulfato são úteis em razão de seu comportamento altamente seletivo. O primeiro é empregado para separar a prata de muitos outros metais, e o último, geralmente para isolar um grupo de metais que inclui o chumbo, o bário e o estrôncio.

30A-4 Separações por Precipitantes Orgânicos

Os reagentes orgânicos selecionados para isolar diversos íons inorgânicos foram discutidos na Seção 12D-3. Alguns desses precipitantes orgânicos, como a dimetilglioxima, são úteis por causa de sua seletividade notável ao formar precipitados com poucos íons. Outros, como a 8-hidroxiquinolina, formam compostos muito pouco solúveis com uma série de cátions. A seletividade desse tipo de reagente é conseqüência da alta faixa de solubilidade entre seus produtos de reação e também em decorrência de o reagente precipitante ser, ordinariamente, um ânion que é a base conjugada de um ácido fraco. Dessa forma, as separações baseadas em controle de pH podem ser realizadas, assim como com o sulfeto de hidrogênio.

30A-5 Separação de Espécies Presentes em Níveis de Traços por Precipitação

Um problema freqüentemente encontrado na análise de traços é o isolamento de espécies de interesse, que podem estar presentes em quantidades de microgramas, de componentes majoritários da amostra. Embora essa separação seja algumas vezes baseada em precipitação, a técnica requerida difere daquelas empregadas quando o analito está presente em grandes quantidades.

Diversos problemas acompanham a separação quantitativa de elementos-traço por precipitação, mesmo quando as perdas por solubilidade não são importantes. A supersaturação com freqüência atrasa a formação do precipitado e a coagulação de pequenas quantidades de uma substância coloidal dispersa é sempre difícil. Além disso, é provável que uma fração do precipitado sólido seja perdida durante a transferência e a filtração. Para minimizar essas dificuldades, uma certa quantidade de algum outro íon, que também forma um precipitado com o reagente, é freqüentemente adicionada à solução. O precipitado do íon adicionado é denominado

TABELA 30-3

Precipitação de Sulfetos

Elementos	Condições para Precipitação*	Condições para a Não Precipitação*
Hg(II), Cu(II), Ag(I)	1, 2, 3, 4	
As(V), As(III), Sb(V), Sb(III)	1, 2, 3	4
Bi(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II)	2, 3, 4	1
Sn(IV)	2, 3	1, 4
Zn(II), Co(II), Ni(II)	3, 4	1, 2
Fe(II), Mn(II)	4	1, 2, 3

*1 = 3 mol L^{-1} HCl; 2 = 0,3 mol L^{-1} HCl; 3 = tamponado a pH 6 com acetato; 4 = tamponado a pH 9 com $NH_3/(NH_4)_2S$.

Um **coletor** é empregado para remover constituintes-traço de uma solução.

coletor e remove a espécie desejada presente em menor quantidade da solução. Por exemplo, para isolar o manganês como o seu dióxido muito pouco solúvel, uma pequena quantidade de ferro(III) é geralmente adicionada à solução do analito antes da introdução da amônia como agente precipitante. O óxido básico de ferro(III) remove mesmo o menor traço de dióxido de manganês. Outros exemplos incluem o uso de óxido básico de alumínio como coletor de quantidades-traço de titânio e o uso de sulfeto de cádmio para a coleta de traços de zinco e chumbo. Muitos outros coletores são descritos por Sandell e Onishi.[2]

Um coletor pode remover um constituinte como resultado de similaridades nas suas solubilidades. Outros coletores funcionam por co-precipitação, na qual o componente de menor concentração é adsorvido ou incorporado no precipitado coletor como resultado da formação de cristais mistos. É claro que um coletor não deve interferir com o método selecionado para determinar o componente-traço.

30A-6 Separação por Precipitação Eletrolítica

A precipitação eletrolítica é um método muito útil para efetuar separações. Nesse processo, a espécie mais facilmente reduzida, seja o componente desejado ou o não-desejado, é isolada como uma fase em separado. Esse método torna-se particularmente efetivo quando o potencial do eletrodo de trabalho é controlado a um nível predeterminado (ver Seção 22B).

O cátodo de mercúrio (página 648) tem encontrado ampla aplicação na remoção de muitos íons metálicos antes da análise da solução residual. Em geral, os metais reduzíveis mais facilmente que o zinco são convenientemente depositados em mercúrio, deixando íons como alumínio, berílio, metais alcalinos terrosos e metais alcalinos em solução. O potencial requerido para diminuir a concentração do íon metálico a qualquer nível que se queira é calculado diretamente a partir de dados polarográficos.

30A-7 Precipitação de Proteínas Induzida por Sais

Uma forma comum de separar as proteínas é pela adição de altas concentrações de sais. Esse procedimento é chamado ***salting out*** da proteína. A solubilidade das moléculas de proteínas mostra uma dependência complexa em relação ao pH, temperatura, natureza da proteína e a concentração do sal empregada. Para concentrações baixas de sal, a solubilidade geralmente aumenta com a concentração salina. Esse efeito ***salting in*** é explicado pela teoria de Debye-Hückel. Os contra-íons do sal envolvem a proteína e o efeito resultante é um decréscimo na atração eletrostática entre as moléculas de proteína. Isso, por sua vez, leva a um aumento de solubilidade com o aumento da força iônica.

A altas concentrações de sal, contudo, o efeito repulsivo de cargas iguais é reduzido, assim como são as forças que levam à solvatação da proteína. Quando essas forças são reduzidas o suficiente, a proteína precipita e o *salting out* é observado. O sulfato de amônio é um sal de baixo custo, amplamente empregado em razão de sua efetividade e alta solubilidade inerentes.

A altas concentrações, a solubilidade de uma proteína, S, é dada pela seguinte equação empírica:

$$\log S = C - K\mu \qquad (30\text{-}1)$$

em que C é uma constante que é função do pH, da temperatura e da proteína; K, a constante de *salting out* que é função da proteína e do sal empregado; e μ, a força iônica.

As proteínas comumente são menos solúveis nos seus pontos isoelétricos. Dessa forma, a combinação de uma alta concentração salina com o controle do pH é empregada para efetuar o *salting out*. As misturas de proteínas podem ser separadas aumentando-se a força iônica em etapas. Deve-se tomar cuidado com algumas proteínas, pois o sulfato de amônio pode desnaturá-las. Os solventes alcoólicos são algumas vezes utilizados no lugar de sais. Eles reduzem a constante dielétrica e subseqüentemente reduzem a solubilidade por meio da diminuição das interações entre a proteína e o solvente.

[2] E. B. Sandell e H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 4. ed., p. 709-721. Nova York: Interscience, 1978.

30B SEPARAÇÕES DE ESPÉCIES POR DESTILAÇÃO

As destilações são amplamente empregadas para separar os compostos voláteis de interferentes não-voláteis. Um exemplo comum é a separação de analitos de nitrogênio de muitas outas espécies pela conversão do nitrogênio à amônia, a qual é então destilada a partir de uma solução alcalina. Outros exemplos incluem a separação do carbono como dióxido de carbono e enxofre como dióxido de enxofre.

30C SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO

A extensão segundo a qual os solutos, quer inorgânicos quer orgânicos, distribuem-se entre duas fases líquidas imiscíveis difere significativamente e essas diferenças têm sido empregadas por décadas para realizar as separações de espécies químicas. Essa seção considera as aplicações do fenômeno de distribuição nas separações analíticas.

30C-1 Princípios

A partição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis é um fenômeno de equilíbrio governado pela **lei de distribuição**. Se o soluto da espécie A distribui-se entre a água e uma fase orgânica, o equilíbrio resultante pode ser escrito como

$$\mathrm{A}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{A}(org)$$

em que as letras entre parênteses referem-se às fases aquosa e orgânica, respectivamente. Idealmente, a razão das atividades para A nas duas fases será uma constante e independente da quantidade total de A; isto é, a uma dada temperatura,

$$K = \frac{(a_{\mathrm{A}})_{\mathrm{org}}}{(a_{\mathrm{A}})_{\mathrm{aq}}} \approx \frac{[\mathrm{A}]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{aq}}} \tag{30-2}$$

em que $(a_{\mathrm{A}})_{\mathrm{org}}$ e $(a_{\mathrm{A}})_{\mathrm{aq}}$ são as atividades de A em cada fase e os termos entre colchetes são as concentrações em mol L^{-1} de A. A constante de equilíbrio K é conhecida como **constante de distribuição**. Como em muitos equilíbrios, sob muitas circunstâncias, as concentrações molares podem substituir as atividades sem que se cause um erro significativo. Geralmente, o valor numérico de K aproxima-se da razão entre a solubilidade de A em cada um dos solventes.

As constantes de distribuição são úteis porque nos permitem calcular a concentração do analito que permanece em solução após um número i de extrações. Também fornecem orientação sobre a forma mais eficiente de se realizar uma separação extrativa. Assim, podemos mostrar (ver Destaque 30-1) que para o sistema simples, descrito pela Equação 30-2, a concentração de A que permanece na fase aquosa após i extrações com um solvente orgânico ($[\mathrm{A}]_i$) é dada pela equação

$$[\mathrm{A}]_i = \left(\frac{V_{\mathrm{aq}}}{V_{\mathrm{org}}K + V_{\mathrm{aq}}}\right)^i [\mathrm{A}]_0 \tag{30-3}$$

em que $[\mathrm{A}]_i$ é a concentração de A que permanece na solução aquosa após V_{aq} mL da solução de concentração original de $[\mathrm{A}]_0$ com i porções do solvente orgânico, cada uma com volume de V_{org}. O Exemplo 30-1 ilustra como essa equação pode ser empregada para decidir sobre a forma mais eficiente de se realizar uma extração.

◀ É sempre melhor empregar pequenas porções do solvente para se extrair uma amostra do que extrair com uma única porção de maior volume.

EXEMPLO 30-1

A constante de distribuição do iodo entre um solvente orgânico e H_2O é 85. Encontre a concentração de I_2 que permanece na camada aquosa após a extração de 50,0 mL de $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de iodo com as seguintes quantidades de solvente orgânico: (a) 50,0 mL; (b) duas porções de 25,0 mL; (c) cinco porções de 10,0 mL.

Substituindo-se na Equação 30-3, obtém-se

$$\text{(a)}\ [I_2]_1 = \left(\frac{50{,}0}{(50{,}0 \times 85) + 50{,}0}\right)^1 \times 1{,}00 \times 10^{-3} = 1{,}16 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{(b)}\ [I_2]_2 = \left(\frac{50{,}0}{(25{,}0 \times 85) + 50{,}0}\right)^2 \times 1{,}00 \times 10^{-3} = 5{,}28 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{(c)}\ [I_2]_5 = \left(\frac{50{,}0}{(10{,}0 \times 85) + 50{,}0}\right)^5 \times 1{,}00 \times 10^{-3} = 5{,}29 \times 10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

Note o aumento das eficiências de extração que resulta da divisão do volume original de 50 mL do solvente em duas porções de 25 mL ou cinco de 10 mL.

A Figura 30-2 mostra que a melhoria da eficiência de múltiplas extrações cai rapidamente à medida que o volume total é subdividido em menores e menores porções. De forma clara, ganha-se pouco ao dividir o solvente extrator em mais do que cinco ou seis porções.

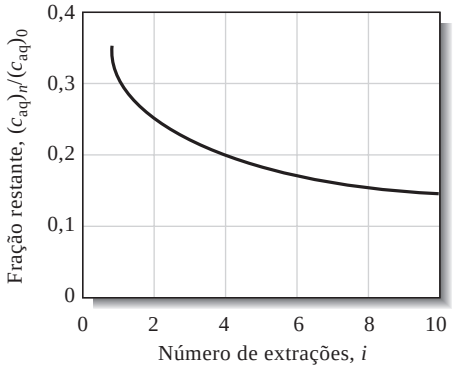


Figura 30-2 Gráfico da Equação 30-3 presumindo que $K = 2$ e $V_{aq} = 100$ mL. O volume total de solvente orgânico foi pressuposto como 100 mL, de forma que $V_{org} = 100/n_i$.

DESTAQUE 30-1

Derivação da Equação 30-3

Considere um sistema simples, descrito pela Equação 30-2. Suponha n_0 mmol do soluto A em V_{aq} mL de uma solução aquosa, extraído com V_{org} mL de um solvente orgânico imiscível. No equilíbrio, n_1 mmol de A vai restar na fase aquosa e $(n_0 - n_1)$ mmols serão transferidos para a fase orgânica. As concentrações de A nas duas fases serão então

$$[A]_1 = \frac{n_1}{V_{aq}}$$

e

$$[A]_{org} = \frac{(n_0 - n_1)}{V_{org}}$$

A substituição dessas quantidades na Equação 30-2 e após os rearranjos resulta

$$n_1 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}}\right) n_0$$

De maneira similar, o número de milimols, n_2, restantes após a segunda extração com o mesmo volume de solvente será

$$n_2 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}}\right) n_1$$

A substituição da equação anterior nessa expressão fornece

$$n_2 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}}\right)^2 n_0$$

Pelo mesmo argumento, o número de milimols, n_i, que resta após i extrações é dado pela expressão

$$n_i = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}}\right)^i n_0$$

Finalmente, essa equação pode ser escrita em termos das concentrações iniciais e finais de A na fase aquosa pela substituição das relações

$$n_i = [A]_i V_{aq} \qquad \text{e} \qquad n_0 = [A]_0 V_{aq}$$

Assim,

$$[A]_i = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}}\right)^i [A]_0$$

que é a Equação 30-3.

30C-2 Extração de Espécies Inorgânicas

Uma extração é freqüentemente mais atraente que um método de precipitação para a separação de espécies inorgânicas. Os processos de equilíbrio e separação de fases em um funil de separação são menos tediosos e demandam menor tempo que a precipitação convencional, a filtração e a lavagem.

Separação de Metais como Quelatos

Muitos agentes quelantes são constituídos de ácidos fracos que reagem com os íons metálicos para formar complexos neutros altamente solúveis em solventes orgânicos, tais como éteres, hidrocarbonetos, cetonas e espécies cloradas (incluindo o clorofórmio e o tetracloreto de carbono).[3] A maioria dos quelatos metálicos não-carregados, contudo, é praticamente insolúvel em água. De forma similar, os agentes quelantes por si mesmos são freqüentemente bastante solúveis em solventes orgânicos, mas apresentam solubilidade limitada em água.

A Figura 30-3 mostra o equilíbrio que se desenvolve quando uma solução aquosa de um cátion divalente, tal como o zinco(II), é extraído com uma solução orgânica contendo um grande excesso de

[3] O uso de solventes clorados está diminuindo por causa da preocupação com seus efeitos sobre a saúde humana e por causa do seu possível papel na depleção da camada de ozônio.

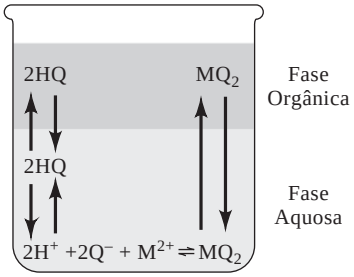


Figura 30-3 Equilíbrios na extração de um cátion metálico M^{2+} em um solvente orgânico imiscível contendo 8-hidroxiquinolina.

8-hidroxiquinolina (ver a Seção 12D-3 para a estrutura e reações desse agente quelante). Quatro equilíbrios são mostrados. O primeiro envolve a distribuição da 8-hidroxiquinolina, HQ, entre as camadas orgânica e aquosa. O segundo é a dissociação ácida da HQ para formar os íons H^+ e Q^- na fase aquosa. O terceiro equilíbrio refere-se à reação de formação do complexo gerando MQ_2. O quarto corresponde à distribuição do quelato entre os dois solventes. Se não fosse pelo quarto equilíbrio, MQ_2 iria precipitar da solução aquosa. O equilíbrio total é a soma dessas quatro reações, ou

$$2HQ(org) + M^{2+}(aq) \rightleftharpoons MQ_2(org) + 2H^+(aq)$$

A constante de equilíbrio para essa reação é

$$K' = \frac{[MQ_2]_{org}[H^+]^2_{aq}}{[HQ]^2_{org}[M^{2+}]_{aq}}$$

De forma usual, HQ está presente na fase orgânica em grande excesso em relação a M^{2+} na fase aquosa de forma que $[HQ]_{org}$ permanece essencialmente constante durante a extração. A expressão da constante de equilíbrio pode ser então simplificada para

$$K'[HQ]^2_{org} = K = \frac{[MQ_2]_{org}[H^+]^2_{aq}}{[M^{2+}]_{aq}}$$

ou

$$\frac{[MQ_2]_{org}}{[M^{2+}]_{aq}} = \frac{K}{[H^+]^2_{aq}}$$

Assim, vemos que a razão de concentração das espécies metálicas nas duas fases é inversamente proporcional ao quadrado da concentração de íons hidrogênio na fase aquosa. As constantes de equilíbrio K variam amplamente de um íon metálico para outro; essas diferenças freqüentemente tornam possível extrair-se seletivamente um cátion de uma mistura com outro pelo tamponamento da solução aquosa em um nível no qual um dos cátions é extraído quase completamente, enquanto o segundo permanece na fase aquosa também quase completamente.

Muitas separações extrativas úteis com 8-hidroxiquinolina têm sido desenvolvidas. Além disso, numerosos agentes quelantes, que se comportam de forma similar, são descritos na literatura.[4] Em conseqüência, as extrações controladas por pH provêm um método poderoso de separação de íons metálicos.

Extração de Cloretos e Nitratos de Metais

Inúmeras espécies inorgânicas podem ser separadas por meio de extração com solventes adequados. Por exemplo, uma extração simples em éter de uma solução 6 mol L^{-1} de ácido clorídrico vai proporcionar a transferência de mais de 50% de diversos íons para a fase orgânica; incluindo entre esses o ferro(III), o antimônio(V), o titânio(III), o ouro(III), o molibdênio(VI) e o estanho(IV). Outros íons, tais como o alumínio(III) e os cátions divalentes do cobalto, chumbo, manganês e níquel, não são extraídos.

O urânio(VI) pode ser separado de elementos como o chumbo e o tório pela extração com éter de uma solução que seja 1,5 mol L^{-1} de ácido nítrico e saturada com nitrato de amônio. O bismuto e o ferro(III) são também extraídos em alguma extensão nesse meio.

[4] Por exemplo, ver J. A. Dean, in *Analytical Chemistry Handbook*. Nova York: McGraw-Hill, 1995, p. 2.24.

30C-3 Extração em Fase Sólida

Existem diversas limitações nas extrações líquido-líquido. Com as extrações a partir de soluções aquosas, os solventes que podem ser empregados devem ser imiscíveis com a água e não devem formar emulsões. Outra dificuldade é que as extrações líquido-líquido usam volumes de solventes relativamente grandes, o que causa problemas com o descarte de resíduos. Também, muitas dessas extrações são realizadas manualmente e, como tal, são demoradas e tediosas.

A **extração em fase sólida**, ou extração líquido-sólido, pode contornar muitos desses problemas.[5] As técnicas de extração em fase sólida empregam membranas, pequenas colunas descartáveis na forma de seringas ou cartuchos. Um composto orgânico hidrofóbico recobre ou está quimicamente ligado à sílica granulada formando a fase sólida extratora. Os compostos podem ser não-polares, moderadamente polares ou polares. Por exemplo, um octadecil (C_{18}) ligado à sílica (ODS) é uma fase sólida comum. Os grupos funcionais ligados à fase sólida atraem os compostos hidrofóbicos presentes na amostra por meio de interações de van der Waals e os extraem da solução aquosa.

Um sistema típico de cartucho para as extrações em fase sólida é apresentado na Figura 30-4. A amostra é colocada no cartucho e aplica-se pressão através de uma seringa ou por uma linha de ar ou nitrogênio. Alternativamente, vácuo pode ser empregado para passar a amostra pelo extrator. As moléculas orgânicas são extraídas da amostra e concentradas na fase sólida. Estas podem ser posteriormente desalojadas da fase sólida por um solvente como o metanol. Os componentes podem ser concentrados através da extração de um grande volume de água e posterior remoção com um pequeno volume de solvente. Os métodos de pré-concentração são freqüentemente necessários para os métodos analíticos de traços. Por exemplo, as extrações em fase sólida são utilizadas para a determinação de constituintes orgânicos em água potável por meio de métodos aprovados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) – Environmental Protection Agency. Em alguns procedimentos de extração, as impurezas são extraídas pela fase sólida, enquanto os compostos de interesse passam sem ser retidos.

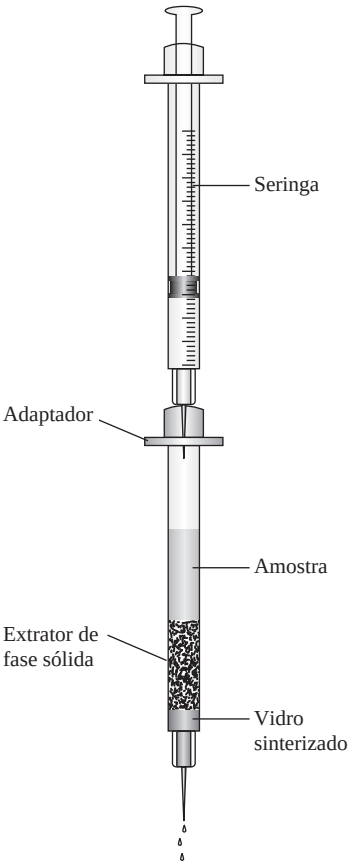


Figura 30-4 Extração em fase sólida realizada em um pequeno cartucho. A amostra é colocada no cartucho e aplica-se pressão por meio do êmbolo da seringa. Alternativamente, vácuo pode ser empregado para aspirar a amostra através do agente extrator.

Além dos cartuchos recheados, a extração em fase sólida pode ser feita pelo uso de pequenas membranas ou discos de extração. Estes apresentam as vantagens de reduzir o tempo de extração e a quantidade de solvente. A extração em fase sólida pode ser feita em sistemas de fluxo, o que pode automatizar o processo de pré-concentração.

Uma técnica correlata, denominada **microextração em fase sólida**, emprega uma fibra de sílica fundida recoberta com um polímero não-volátil para extrair os analitos orgânicos diretamente de amostras aquosas ou do espaço livre (*headspace*) sobre as amostras.[6] O analito distribui-se entre a fibra e a fase líquida. Os analitos são posteriormente desorvidos termicamente na cabeça de um injetor de um cromatógrafo a gás (ver Capítulo 31). A fibra extratora é montada em um suporte que se parece com uma seringa comum. Essa técnica combina a amostragem e a pré-concentração em uma única etapa.

---

[5] Para mais informações, ver *Solid-Phase Extractions:* Principles, Techniques and Applications, N. J. K. Simpson, Ed. Nova York: Dekker, 2000; J. S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*. Nova York: Wiley, 1999; E. M. Thurman e M. S. Mills, *Solid-Phase Extraction: Principles and Pratice*. Nova York: Wiley, 1998.

[6] Para mais informações, ver *Solid-Phase Microextraction:* A Practical Guide, S. A. S. Wercinski, Ed. Nova York: Dekker, 1999; *Applications of Solid Phase Microextraction*, J. Pawliszyn, Ed. Londres: Royal Society of Chemistry, 1999.

30D SEPARAÇÃO DE ÍONS POR TROCA IÔNICA

A troca iônica é um processo pelo qual os íons presos em um sólido poroso e essencialmente insolúvel são trocados por íons presentes em uma solução que é levada ao contato com o sólido. As propriedades de troca iônica de argilas e zeólitas têm sido reconhecidas e estudadas por mais de um século. As resinas sintéticas trocadoras de íons foram inicialmente produzidas em 1935 e desde essa época encontraram ampla aplicação no amolecimento de água, na desionização de água, na purificação de soluções e na separação de íons.

► No processo de troca iônica, os íons presos sobre uma resina trocadora de íons são trocados por íons da solução que é colocada em contato com a resina.

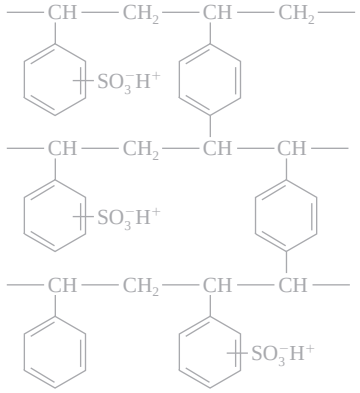


Figura 30-5 Estrutura de uma resina trocadora de íons de poliestireno com ligações cruzadas. Resinas similares apresentam a substituição dos grupos $-SO_3^-H^+$ por grupos $-COO^-H^+$, $-NH_3^+OH^-$ e $-N(CH_3)_3^+OH^-$.

30D-1 Resinas Trocadoras de Íons

As resinas sintéticas trocadoras de íons são polímeros de alto peso molecular que contêm um grande número de grupos funcionais iônicos por molécula. As resinas trocadoras de cátions contêm grupos ácidos, enquanto as resinas trocadoras de ânions possuem grupos básicos. Os trocadores do tipo ácido forte apresentam grupos ácidos sulfônicos ($-SO_3^-H^+$) ligados à matriz polimérica (Figura 30-5) e têm aplicação mais ampla que os trocadores tipo ácido fraco, os quais devem sua ação a grupos carboxílicos ($-COOH$). De forma similar, os trocadores de ânions tipo base forte possuem grupos amínicos quaternários [$-N(CH_3)_3^+OH^-$], enquanto os do tipo base fraca contêm aminas secundárias ou terciárias.

A troca de cátion é ilustrada pelo equilíbrio

$$\underset{\text{sólido}}{x\text{RSO}_3^-\text{H}^+} + \underset{\text{solução}}{\text{M}^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{(\text{RSO}_3^-)_x\text{M}^{x+}} + \underset{\text{solução}}{x\text{H}^+}$$

em que M^{x+} representa um cátion e R, *a parte da molécula da resina que contém um grupo ácido sulfônico*. O equilíbrio análogo envolvendo um trocador de ânion tipo base forte e o ânion A^{x-} é

$$\underset{\text{sólido}}{x\text{RN(CH}_3)_3^+\text{OH}^-} + \underset{\text{solução}}{\text{A}^{x-}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{[\text{RN(CH}_3)_3^+]_x\text{A}^{x-}} + \underset{\text{solução}}{x\text{OH}^-}$$

30D-2 Equilíbrio de Troca Iônica

O equilíbrio de troca iônica pode ser tratado pela lei da ação das massas. Por exemplo, quando uma solução diluída contendo íons cálcio passa através de uma coluna recheada com uma resina ácida sulfônica, o seguinte equilíbrio é estabelecido:

$$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{H}^+(res) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(res) + 2\text{H}^+(aq)$$

para o qual uma constante de equilíbrio K' é dada por

$$K' = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{res}}[\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq}}[\text{H}^+]_{\text{res}}^2} \qquad (30\text{-}4)$$

Como usual, os termos entre colchetes representam as concentrações em mol L^{-1} (estritamente, as atividades) das espécies nas duas fases. Note que $[Ca^{2+}]_{res}$ e $[H^+]_{res}$ são as concentrações molares dos dois íons *na fase sólida*. Em contraste com muitos sólidos, no entanto, essas concentrações podem variar de zero a algum valor máximo quando todos os sítios negativos na resina são ocupados por somente uma espécie.

As separações por troca iônica são realizadas ordinariamente sob condições nas quais um íon predomina em *ambas* as fases. Assim, na remoção de íons cálcio de uma solução diluída e um pouco ácida, a concentração do íon cálcio será muito menor que aquela do íon hidrogênio em ambas as fases aquosa e da resina; isto é

$$[Ca^{2+}]_{res} \ll [H^+]_{res}$$

e

$$[Ca^{2+}]_{aq} \ll [H^+]_{aq}$$

Como conseqüência, a concentração de íon hidrogênio é essencialmente constante em ambas as fases e a Equação 30-4 pode ser rearranjada para

$$\frac{[Ca^{2+}]_{res}}{[Ca^{2+}]_{aq}} = K' \frac{[H^+]^2_{res}}{[H^+]^2_{aq}} = K \qquad (30\text{-}5)$$

em que K é uma constante de distribuição análoga àquela que governa um equilíbrio de extração (ver Equação 30-2). Observe que K na Equação 30-5 representa a afinidade da resina pelo íon cálcio em relação a outro íon (no caso o H^+). De forma geral, sempre que K para um íon for grande, existe uma forte tendência de a fase de resina reter aquele íon; quando K for pequeno, o oposto é verdadeiro. A seleção de um íon comum como referência (tal como o H^+) permite uma comparação das constantes de distribuição para vários íons em relação a um dado tipo de resina. Esses experimentos revelam que os íons polivalentes são muito mais fortemente retidos do que as espécies monocarregadas. Dentro de um dado grupo, as diferenças existentes entre os valores de K parecem estar relacionadas com o tamanho do íon hidratado, bem como com outras propriedades. Assim, para uma resina sulfonada típica trocadora de cátion, os valores de K para íons univalentes decrescem segundo a ordem $Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$. Para cátions bivalentes, a ordem é $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+}$.

30D-3 Aplicações dos Métodos de Troca Iônica

As resinas trocadoras de íons são empregadas para eliminar os íons que, de outra forma, causariam interferência nas análises. Por exemplo, o ferro(III), o alumínio(III) e muitos outros cátions tendem a co-precipitar com o sulfato de bário durante a determinação de íon sulfato. A passagem da solução contendo sulfato por uma resina trocadora de cátions resulta na retenção destes e na liberação de um número de mols equivalente de íons hidrogênio. Os íons sulfato passam livremente através da coluna e podem ser precipitados como sulfato de bário a partir do efluente.

Outra aplicação importante das resinas trocadoras de íons envolve a concentração de íons de soluções diluídas. Assim, traços de elementos metálicos em grandes volumes de águas naturais podem ser coletados em uma coluna trocadora de cátions e subseqüentemente liberado da resina por tratamento com um pequeno volume de uma solução ácida; o resultado é uma solução consideravelmente mais concentrada para a análise por absorção atômica ou espectrometria de emissão em plasma (ver Capítulo 28).

O conteúdo salino total de uma amostra pode ser determinado pela titulação do íon hidrogênio liberado quando uma alíquota da amostra passa através de um trocador de cátion na sua forma ácida. De maneira similar, uma solução padrão de ácido clorídrico pode ser preparada pela diluição a um volume conhecido do efluente resultante do tratamento de uma resina trocadora de cátions com uma massa conhecida de cloreto de sódio. A substituição por uma resina trocadora de ânions em sua forma básica permitirá a preparação de uma solução padrão de base. As resinas trocadoras de íons são empregadas também de forma ampla nos equipamentos de tratamento de água domésticos, como discutido no Destaque 30-2.

Como mostrado na Seção 32D, as resinas trocadoras de íons são particularmente úteis para as separações cromatográficas de espécies inorgânicas e orgânicas.

DESTAQUE 30-2

Tratamento de Água de Uso Doméstico

A água dura é aquela rica em sais de cálcio, magnésio e ferro. Os cátions da água dura combinam-se com os ânions dos ácidos graxos do sabão para formar sais insolúveis conhecidos como **coalho** ou **coalho de sabão**. Em áreas nas quais a água é particularmente dura, esses precipitados podem ser observados como anéis cinza ao redor das banheiras e pias.

Um método de resolver o problema da água dura nas casas consiste em trocar os íons de cálcio, de magnésio e de ferro por íons de sódio que formam sais solúveis de ácidos graxos. Um amolecedor comercial de água é composto por um tanque que contém uma resina de troca iônica, um reservatório de armazenamento para o cloreto de sódio e várias válvulas e reguladores para controlar o fluxo de água, como mostrado na Figura 30D-1. Durante a recarga ou ciclo de regeneração, a água contendo uma alta concentração de sal presente no reservatório é dirigida através da resina de troca iônica, de forma que os sítios da resina sejam ocupados pelos íons Na^+.

$$\underset{\text{sólido}}{(RSO_3^-)_xM^{x+}} + \underset{\text{água}}{xNa^+} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{xRSO_3^-Na^+} + \underset{\text{água}}{M^{x+}} \quad \text{(regeneração)}$$

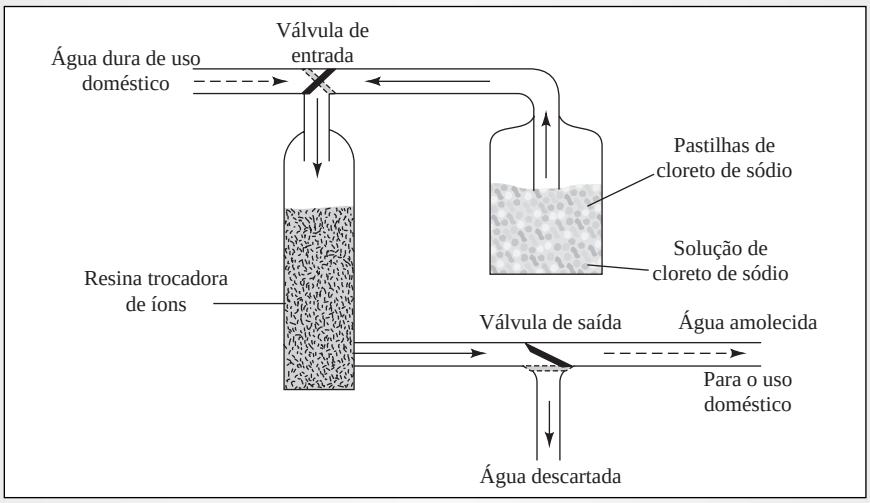


Figura 30D-1 Esquema de um amolecedor de água de uso doméstico. Durante o ciclo de recarga as válvulas estão nas posições mostradas. A água contendo sal do reservatório passa através da resina trocadora de íons e é descartada. Os íons sódio da água salgada são trocados com os íons presentes na resina deixando-a na forma sódica. Durante o uso da água, as válvulas são acionadas e a água dura passa através da resina na qual os cátions de cálcio, de magnésio e de ferro substituem os íons de sódio ligados à resina.

Os cátions M^{x+}(cálcio, magnésio ou ferro) liberados são dirigidos para o descarte durante esse ciclo.

Após o ciclo de regeneração, as válvulas que controlam o acesso à resina trocadora e à saída dela são alteradas de forma que a água do encanamento da residência passa pela resina e daí para as torneiras da casa. Quando a água dura passa através da resina, os cátions M^{x+} são trocados por íons Na^+ e a água é amolecida.

$$\underset{\text{sólido}}{xRSO_3^-Na^+} + \underset{\text{água}}{M^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{(RSO_3^-)_xM^{x+}} + \underset{\text{água}}{xNa^+} \quad \text{(uso na residência)}$$

Com o uso, a resina trocadora de íons acumula gradualmente os cátions da água dura. Portanto, o sistema deve ser periodicamente regenerado através da passagem de água salgada, desviando os íons da água dura para o esgoto. Após o amolecimento, os sabões são muito mais efetivos porque se mantêm dispersos na água e não formam o coalho de sabão. O cloreto de potássio é também empregado no lugar do cloreto de sódio e é particularmente vantajoso para pessoas que se encontram em dieta com restrição de ingestão de sódio. Os amolecedores baseados em cloreto de potássio são, contudo, mais caros do que com base em cloreto de sódio.

30E SEPARAÇÕES CROMATOGRÁFICAS

A cromatografia é um método empregado de forma ampla e que permite a separação, identificação e determinação de componentes químicos em misturas complexas. Nenhum outro método de separação é tão poderoso e de aplicação tão generalizada como a cromatografia.[7] O restante deste capítulo é dedicado aos princípios gerais que se aplicam a todos os tipos de cromatografia. Os Capítulos 31 a 33 abordam algumas aplicações da cromatografia e de métodos correlatos.

Cromatografia é uma técnica na qual os componentes de uma mistura são separados com base nas diferenças de velocidade nas quais são transportados através de uma fase fixa estacionária por uma fase móvel líquida ou gasosa.

30E-1 Descrição Geral da Cromatografia

O termo **cromatografia** é difícil de ser definido rigorosamente porque o nome tem sido aplicado a diversos sistemas e técnicas. Todos esses métodos, contudo, apresentam em comum o uso de uma **fase estacionária** e de uma **fase móvel**. Os componentes de uma mistura são transportados através da fase estacionária pelo fluxo da fase móvel e as separações ocorrem com base nas diferenças de velocidade de migração entre os componentes da fase móvel.

A **fase estacionária** em cromatografia é imobilizada em uma coluna ou sobre uma superfície plana.

A **fase móvel** em cromatografia movimenta-se através da fase estacionária transportando a mistura dos analitos. A fase móvel pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico.

30E-2 Classificação dos Métodos Cromatográficos

Os métodos cromatográficos são de dois tipos básicos. Na **cromatografia em coluna**, a fase estacionária é mantida em um tubo estreito e a fase móvel, forçada através do tubo sob pressão ou por gravidade. Na **cromatografia planar**, a fase estacionária é suportada sobre uma placa plana ou nos poros de um papel. Nesse caso, a fase móvel desloca-se através da fase estacionária por ação da capilaridade ou sob a influência da gravidade. Abordaremos aqui somente a cromatografia em coluna.

◄ A **cromatografia planar** e a **cromatografia em coluna** são baseadas nos mesmos tipos de equilíbrios.

◄ A cromatografia gasosa e a cromatografia com fluido supercrítico requerem o uso de uma coluna. Somente as fases móveis líquidas podem ser empregadas em superfícies planas.

Como mostrado na primeira coluna da Tabela 30-4, os métodos cromatográficos dividem-se em três categorias baseadas na natureza da fase móvel: líquida, gasosa e fluido supercrítico. A segunda coluna da tabela revela que há cinco tipos de cromatografia líquida e dois tipos de cromatografia gasosa que diferem na natureza da fase estacionária e nos tipos de equilíbrios entre as fases.

TABELA 30-4

Classificação dos Métodos Cromatográficos em Coluna

Classificação Geral	Método Específico	Fase Estacionária	Tipo de Equilíbrio
Cromatografia gasosa (CG)	Gás-líquido (CGL)	Líquido adsorvido ou ligado à superfície de um sólido	Partição entre o gás e o líquido
	Gás-sólido	Sólido	Adsorção
Cromatografia líquida (CL)	Líquido-líquido ou partição	Líquido adsorvido ou ligado à superfície de um sólido	Partição entre líquidos imiscíveis
	Líquido-sólido ou adsorção	Sólido	Adsorção
	Troca iônica	Resina trocadora de íons	Troca iônica
	Exclusão por tamanho	Líquido nos interstícios de um sólido polimérico	Partição/penetração
	Afinidade	Líquido específico para determinado grupo ligado a uma superfície sólida	Partição entre líquido superficial e o líquido móvel
Cromatografia supercrítica (CS) (fase móvel é um fluido supercrítico)		Espécies orgânicas ligadas a uma superfície sólida	Partição entre o fluido supercrítico e a fase ligada

[7] As referências gerais sobre cromatografia incluem P. Sewell e B. Clarke, *Chromatographic Separations*. Nova York: Wiley, 1988; *Chromatographic Theory and Basic Principles*, J. A. Jonsson, Ed. Nova York: Marcel Dekker, 1987; A. Braithwaite e F. J. Smith, *Chromatographic Methods*, 5. ed. Londres: Blackie, 1996.

30E-3 Eluição em Cromatografia em Coluna

A Figura 30-6 revela como dois componentes de uma amostra, A e B, são resolvidos por **eluição** em uma coluna recheada. A coluna consiste em um tubo estreito recheado com um sólido inerte finamente dividido que retém a fase estacionária na sua superfície. A fase móvel ocupa os espaços entre as partículas do recheio. Inicialmente, a solução da amostra contendo a mistura de A e B na fase móvel é introduzida na cabeça da coluna como uma zona estreita, como mostrado na Figura 30-6 no tempo t_0. Os dois componentes distribuem-se entre a fase móvel e a fase estacionária. A eluição ocorre forçando os componentes da amostra através da coluna, introduzindo-se a fase móvel continuamente.

A **eluição** é um processo no qual os solutos são lavados através da fase estacionária pelo movimento de uma fase móvel. A fase móvel que deixa a coluna é denominada **eluato**.

Um **eluente** é um solvente empregado para transportar os componentes de uma mistura através de uma fase estacionária.

Com a primeira introdução da fase móvel nova, o **eluente** – a porção da amostra contida na fase móvel – desloca-se através da coluna, e uma partição adicional entre a fase móvel recém-introduzida e a fase estacionária vai ocorrer (tempo t_1). A partição entre a fase nova recém-introduzida e a fase estacionária ocorre simultaneamente no local da amostra original.

Outras adições do solvente transportam as moléculas do soluto através da coluna em uma série contínua de transferências entre as duas fases. Em virtude do fato de que o movimento do soluto pode ocorrer somente na fase móvel, a velocidade *média* com a qual o soluto migra *depende da fração de tempo que permanece nessa fase*. Essa fração é pequena para os solutos que são fortemente retidos pela fase estacionária (componente B na Figura 30-6, por exemplo) e maior quando a retenção na fase móvel for mais provável (componente A). Idealmente, as diferenças resultantes nas velocidades levam os componentes da mistura a se separar em **bandas** ou **zonas** ao longo do comprimento da coluna (ver Figura 30-7). O isolamento das espécies separadas pode ser conseguido passando-se uma quantidade suficiente de fase móvel através da coluna de forma a transportar as bandas individuais para além do final da coluna (para ser *eluídas* da coluna), onde elas possam ser coletadas ou detectadas (tempos t_3 e t_4 na Figura 30-6).

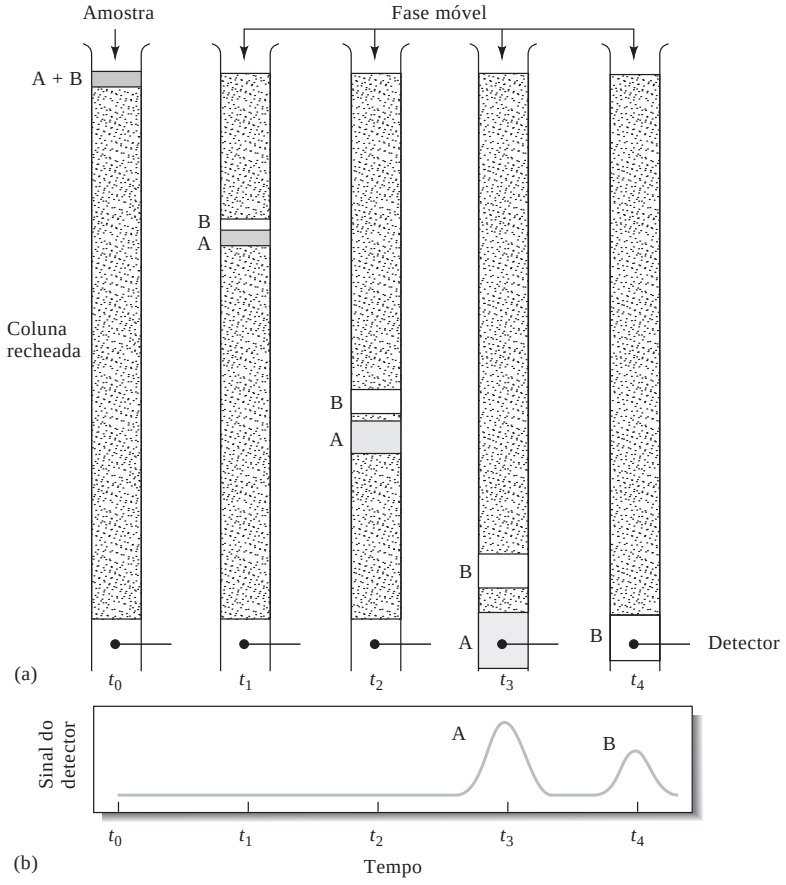


Figura 30-6 (a) Diagrama descrevendo a separação de uma mistura dos componentes A e B por eluição em cromatografia em coluna. (b) O sinal do detector em vários estágios da eluição mostrados em (a).

Cromatogramas

Se um detector que responde à concentração do soluto for posicionado no final da coluna durante a eluição e seu sinal for registrado em função do tempo (ou do volume de fase móvel), uma série de picos será obtida, como mostrado na parte de baixo da Figura 30-6. Esse gráfico, chamado **cromatograma**, é útil para análises qualitativas e quantitativas. As posições dos picos no eixo do tempo podem ser empregadas para identificar os componentes da amostra; as áreas sob os picos provêm uma medida quantitativa da quantidade de cada uma das espécies.

Um **cromatograma** é um gráfico de alguma função da concentração do soluto *versus* o tempo de eluição ou volume de eluição.

Métodos de Melhoria do Desempenho da Coluna

A Figura 30-7 mostra os perfis de concentração para as bandas que contêm os solutos A e B na coluna da Figura 30-6 no tempo t_1 e mais tarde no tempo t_2.[8] Uma vez que B é mais fortemente retido pela fase estacionária que A, B se atrasa durante a migração. Claramente, a distância entre os dois aumenta à medida que eles se movem pela coluna. Contudo, ao mesmo tempo, ocorre o alargamento de ambas as bandas, o que diminui a eficiência da coluna, considerada como um dispositivo de separação. Enquanto o alargamento da banda é inevitável, as condições para que isso ocorra de forma mais lenta que a separação das bandas podem ser freqüentemente determinadas. Assim, como exposto na Figura 30-7, uma separação total das espécies é possível se a coluna for suficientemente longa.

◄ A cromatografia foi inventada pelo botânico russo Mikhail Tswett logo após a virada do século XX. Ele empregou a técnica para separar vários pigmentos de plantas, como as clorofilas e xantofilas, passando soluções dessas espécies através de colunas de vidro recheadas com carbonato de cálcio finamente dividido. As espécies separadas apareceram como bandas coloridas na cluna, o que explica o nome que ele escolheu para o método (do grego *chroma*, que significa "cor", e *graphein*, que significa "escrever").

Muitas variáveis físicas e químicas influenciam as velocidades de separação das bandas e o seu alargamento. Como conseqüência, melhores separações podem ser geralmente obtidas pelo controle das variáveis que aumentam a velocidade de separação das bandas ou diminuem a velocidade de alargamento delas. Essas alternativas estão ilustradas na Figura 30-8.

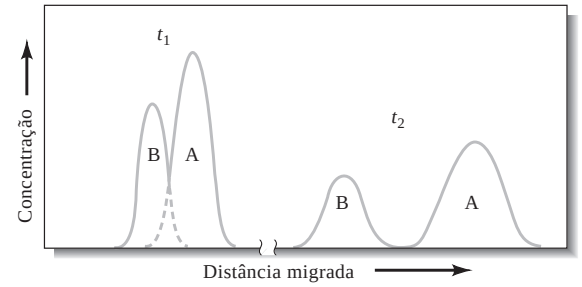


Figura 30-7 Perfis de concentração das bandas dos solutos A e B em dois diferentes momentos durante sua migração através da coluna, mostrada na Figura 30-6. Os tempos t_1 e t_2 são indicados na Figura 30-6.

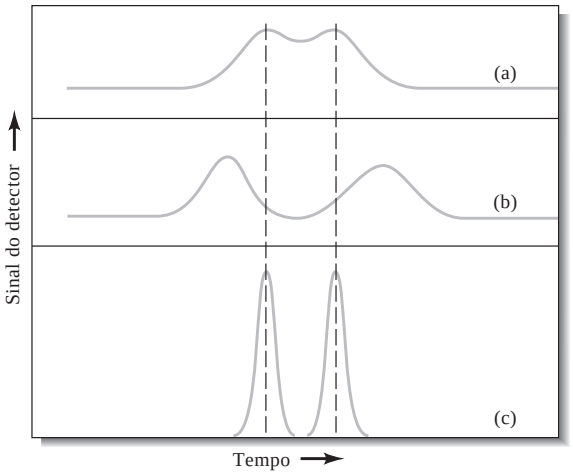


Figura 30-8 Cromatograma de dois componentes ilustrando dois métodos de melhorar a separação: (a) cromatograma original com picos sobrepostos; (b) melhoria proporcionada pelo aumento da separação das bandas; (c) melhoria proporcionada pela diminuição das larguras.

[8] Observe que as posições relativas das bandas para A e B no perfil de concentração da Figura 30-7 parecem estar invertidas em relação às suas posições na parte de baixo da Figura 30-6. A diferença é que a abscissa representa a distância ao longo da coluna na Figura 30-7, mas na Figura 30-6 ela corresponde ao tempo. Assim, na Figura 30-6, a parte *frontal* do pico está à esquerda e a *cauda* à direita; na Figura 30-7 o inverso é verdadeiro.

As variáveis que influenciam as velocidades relativas nas quais os solutos migram através da fase estacionária são descritas na próxima seção. Após essa discussão, voltaremos aos fatores que exercem um papel relevante no alargamento das zonas.

30E-4 Velocidades de Migração dos Solutos

A eficiência de uma coluna cromatográfica em separar dois solutos depende em parte das velocidades relativas segundo as quais as duas espécies são eluídas. Essas velocidades, por sua vez, são determinadas pelas razões das concentrações dos solutos em cada uma das fases.

Constantes de Distribuição

Todas as separações cromatográficas estão baseadas em diferenças de extensão na qual os solutos são distribuídos entre as fases móvel e estacionária. Para o soluto de espécie A, o equilíbrio envolvido é descrito pela equação

$$\text{A}(\textit{móvel}) \rightleftharpoons \text{A}(\textit{estacionária}) \tag{30-6}$$

A **constante de distribuição** para um soluto em cromatografia é igual à razão da sua concentração na fase estacionária e à sua concentração na fase móvel.

A constante de equilíbrio K_c para essa reação é denominada **constante de distribuição**, a qual é definida como

$$K_c = \frac{(a_A)_E}{(a_A)_M} \tag{30-7}$$

em que $(a_A)_E$ é a atividade do soluto na fase estacionária e $(a_A)_M$, a atividade na fase móvel. Freqüentemente substituímos $(a_A)_E$ pela concentração analítica molar do soluto na fase estacionária, c_E e $(a_A)_M$ por sua concentração analítica molar na fase móvel, c_M. Dessa forma, escrevemos a Equação 30-7 como

$$K_c = \frac{c_E}{c_M} \tag{30-8}$$

Idealmente, a constante de distribuição permanece invariável sobre uma faixa ampla de concentração do soluto; isto é, c_E é diretamente proporcional a c_M.

O **tempo morto** (tempo de retenção da fase móvel) t_M é o tempo necessário para que um soluto não retido passe através de uma coluna cromatográfica. Todos os componentes permanecem por esse intervalo de tempo na fase móvel. As separações são baseadas nos tempos distintos t_E que os componentes permanecem na fase estacionária.

Tempos de Retenção

A Figura 30-9 é um cromatograma simples constituído de somente dois picos. O pico pequeno à esquerda é devido às espécies que *não* são retidas pela fase estacionária. O tempo t_M entre a injeção da amostra e o aparecimento desse pico é denominado, algumas vezes, **tempo morto** ou **tempo de retenção da fase móvel**. O tempo morto fornece uma medida da velocidade média de migração da fase móvel e constitui-se em um parâmetro importante na identificação dos picos dos analitos. Todos os componentes permanecem na fase móvel por um tempo t_M. Para auxiliar na medida de t_M, uma espécie não retida pode ser adicionada se não estiver já presente na amostra ou na fase móvel. O pico maior à direita na Figura 30-9 é o do analito. O tempo requerido para

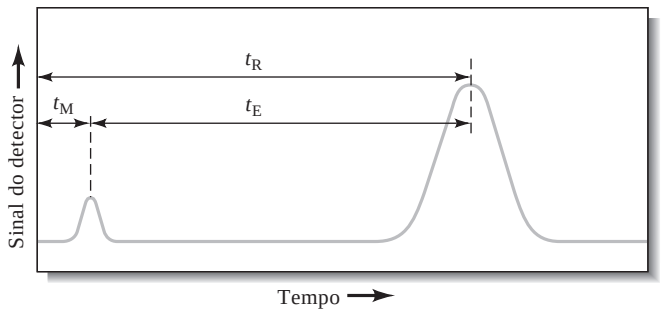


Figura 30-9 Um cromatograma típico para uma mistura de dois componentes. O pico pequeno à esquerda representa um soluto que não é retido na coluna e, portanto, atinge o detector quase imediatamente após o início da eluição. Assim, seu tempo de retenção t_M é aproximadamente igual ao tempo requerido por uma molécula da fase móvel para passar pela coluna.

que essa zona atinja o detector após a injeção da amostra é chamado **tempo de retenção**, sendo representado pelo símbolo t_R. O analito foi retido porque permanece por um tempo t_E na fase estacionária. O tempo de retenção é então

O **tempo de retenção** t_R é o tempo decorrido entre a injeção da amostra e o aparecimento do pico do soluto no detector de uma coluna cromatográfica.

$$t_R = t_E + t_M \tag{30-9}$$

A velocidade de migração linear média do soluto, $\bar{v}$ (geralmente em cm s^{-1}), é

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \tag{30-10}$$

em que L é o comprimento do recheio da coluna. De forma semelhante, a velocidade média linear, u, das moléculas da fase móvel é

$$u = \frac{L}{t_M} \tag{30-11}$$

A Relação entre a Vazão Volumétrica e a Velocidade Linear

Experimentalmente, em cromatografia o fluxo de fase móvel é caracterizado pela sua vazão volumétrica, F (cm^3 min^{-1}), na saída da coluna. Para uma coluna de tubo aberto, F está relacionada com a velocidade linear na saída da coluna u_o

$$F = u_o A = u_o \times \pi r^2 \tag{30-12}$$

em que A é a área transversal do tubo (πr^2). Para uma coluna recheada, o volume total da coluna não está disponível para o líquido e, portanto, a Equação 30-12 deve ser modificada para

$$F = \pi r^2 u_o \varepsilon \tag{30-13}$$

em que ε é a fração do volume total disponível para o líquido (porosidade da coluna).

A Relação entre a Velocidade de Migração e a Constante de Distribuição

Para relacionar a velocidade de migração do soluto com a sua constante de distribuição, expressamos a velocidade como uma fração da velocidade na fase móvel:

$$\bar{v} = u \times \text{fração de tempo que o soluto permanece na fase móvel}$$

Contudo, essa fração é igual ao número de mols médio do soluto na fase móvel a qualquer instante dividido pelo número de mols total do soluto na coluna:

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{mols do soluto na fase móvel}}{\text{número de mols total do soluto}}$$

O número de mols total do soluto na fase móvel é igual à concentração molar, c_M, do soluto naquela fase multiplicado pelo seu volume, V_M. De forma semelhante, o número de mols do soluto na fase estacionária é dado pelo produto da concentração c_E do soluto na fase estacionária o seu volume, V_E. Portanto,

$$\bar{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_E V_E} = u \times \frac{1}{1 + c_E V_E / c_M V_M}$$

A substituição da Equação 30-8 nesta equação fornece uma expressão para a velocidade de migração do soluto em função da sua constante de distribuição, bem como em função dos volumes das fases estacionária e móvel:

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + K_c V_E / V_M} \tag{30-14}$$

Os dois volumes podem ser estimados pelo método de preparação da coluna.

O Fator de Retenção, k

O fator de retenção é um parâmetro experimental importante amplamente empregado na comparação das velocidades de migração de solutos em colunas.[9] Para o soluto A, o fator de retenção k_A é definido como

$$k_A = \frac{K_A V_E}{V_M} \tag{30-15}$$

em que K_A é a constante de distribuição para o soluto A. A substituição da Equação 30-15 na Equação 30-14 fornece

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + k_A} \tag{30-16}$$

Para mostrar como k_A pode ser derivado a partir de um cromatograma, substituímos as Equações 30-10 e 30-11 na Equação 30-16:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + k_A} \tag{30-17}$$

Essa equação rearranja-se para

$$k_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_E}{t_M} \tag{30-18}$$

O **fator de retenção** k_A para o soluto A está relacionado à velocidade com a qual A migra através da coluna. É o intervalo de tempo que um soluto permanece na fase estacionária relativo ao tempo que este permanece na fase móvel.

► Idealmente, os fatores de retenção para os analitos em uma amostra situam-se entre 1 e 5.

Como mostrado na Figura 30-9, t_R e t_M são prontamente obtidos de um cromatograma. Um fator de retenção próximo à unidade significa que aquele soluto emerge da coluna em um tempo próximo daquele de retenção da fase móvel (tempo morto). Quando o fator de retenção é maior que, digamos, 20 ou 30, os tempos de eluição tornam-se muito longos. Idealmente, as separações são realizadas sob condições nas quais os fatores de retenção para os solutos na mistura situam-se na faixa de 1 a 5.

Os fatores de retenção em cromatografia gasosa podem ser variados alterando-se a temperatura e o recheio da coluna, como discutido no Capítulo 31. Na cromatografia líquida, os fatores de retenção podem ser manipulados para fornecer melhores separações por meio da variação da composição das fases móvel e estacionária, como ilustrado no Capítulo 32.

O **fator de seletividade** α para os solutos A e B é definido como a razão entre a constante de distribuição do soluto mais retido (B) e a constante de distribuição para o soluto menos retido (A).

O Fator de Seletividade

O **fator de seletividade** α (ou fator de separação) de uma coluna para dois solutos A e B é definido como

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \tag{30-19}$$

[9] Na literatura antiga, essa constante era chamada fator de capacidade e recebia o símbolo k'. Em 1993, contudo, o comitê da IUPAC sobre nomenclatura analítica recomendou que essa constante fosse denominada *fator de retenção* e simbolizada por k.

em que K_B é a constante de distribuição para a espécie mais fortemente retida B e K_A, a constante para a espécie menos retida A, que é eluída mais rapidamente. De acordo com essa definição, *α é sempre maior que a unidade*.

A substituição da Equação 30-15 e da equação análoga para o soluto B na Equação 30-19 fornece uma relação entre o fator de seletividade para os dois solutos e seus fatores de retenção:

◄ O fator de seletividade para dois analitos em uma coluna fornece uma medida de quão bem a coluna vai separá-los.

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \tag{30-20}$$

em que k_B e k_A são os fatores de retenção para B e para A, respectivamente. A substituição da Equação 30-18 para os dois solutos na Equação 30-20 fornece uma expressão que permite a determinação de α a partir de um cromatograma experimental:

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \tag{30-21}$$

Na Seção 30E-7, mostramos como se emprega o fator de retenção para calcular o poder de resolução de uma coluna.

30E-5 Alargamento de Banda e Eficiência da Coluna

A eficiência de uma coluna cromatográfica é afetada pela grandeza do alargamento de banda que ocorre quando o composto passa pela coluna. Antes de definir a eficiência de uma coluna em termos mais quantitativos, vamos examinar as razões pelas quais as bandas tornam-se largas à medida que se movem através da coluna.

A Teoria do Não-equilíbrio (Rate Theory) *da Cromatografia*

A **teoria do não-equilíbrio** (*rate theory*) **da cromatografia** descreve os formatos e larguras das bandas de eluição em termos quantitativos com base em um mecanismo de movimentação aleatória de migração das moléculas através da coluna. Uma discussão detalhada dessa teoria está além do escopo deste texto. Podemos, contudo, fornecer uma visão qualitativa do porquê as bandas se alargam e quais variáveis melhoram a eficiência de uma coluna.[10]

Se examinarmos os cromatogramas mostrados neste e no próximo capítulo, você verá que os picos de eluição parecem muito com uma curva gaussiana normal de erros encontrada nos Capítulos 6 e 7. Como mostrado na Seção 6A-2, as curvas normais de erro são racionalizadas presumindo-se que a incerteza associada com qualquer medida seja a soma de um grande número de incertezas individualmente indetectáveis e aleatórias. Cada uma delas tem probabilidade igual de assumir um valor positivo ou negativo. De forma semelhante, o formato típico gaussiano do pico cromatográfico pode ser atribuído à combinação aditiva de movimentos aleatórios das várias moléculas à medida que elas se deslocam através da coluna. Pressupomos, na discussão que se segue, que uma zona estreita contendo o analito fora introduzida de forma que a largura da injeção não seja um fator determinante para a largura total da banda eluída. É importante observar que as larguras das bandas eluídas nunca podem ser menores que a largura da zona de injeção.

É instrutivo considerar-se uma única molécula do soluto à medida que esta sofre milhares de transferências entre as fases estacionária e móvel durante a eluição. O tempo de residência em qualquer uma das fases é altamente irregular. A transferência de uma fase para a outra requer energia e a molécula deve adquiri-la de sua vizinhança. Assim, o tempo de residência em uma dada fase pode ser curto após algumas transferências e relativamente longo após outras. Recorde-se de que o deslocamento através da coluna pode ocorrer *somente quando a molécula está na fase móvel*. Em conseqüência, certas partículas movem-se ra-

[10] Para mais informações, ver J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, p. 94-96, Nova York: Wiley, 1991.

pidamente em virtude da sua inclusão acidental na fase móvel na maior parte do tempo, enquanto outras se atrasam porque aconteceu de elas serem incorporadas na fase estacionária à maior parte do tempo. O resultado desses processos individuais é um espalhamento simétrico de velocidades ao redor de um valor médio, o qual representa o comportamento médio da molécula do analito.

Como mostrado na Figura 30-10, alguns picos cromatográficos não são ideais e exibem uma **cauda** ou **alargamento frontal**. No primeiro caso, a cauda do pico, que aparece à direita no cromatograma, se estende bastante, enquanto a parte frontal do pico é bem abrupta. No alargamento frontal o inverso é verdadeiro. Uma causa comum de ocorrência de caudas e alargamentos frontais é a variação da constante de distribuição com a concentração. O alargamento frontal também surge quando a quantidade de amostra introduzida na coluna é muito grande. As distorções desse tipo são indesejáveis porque levam a uma separação mais pobre e a tempos de eluição menos reprodutíveis. Na discussão que se segue, presume-se que os efeitos de cauda e frontal sejam mínimos.

Descrição Quantitativa da Eficiência da Coluna

Dois termos relacionados são empregados amplamente para as medidas quantitativas da eficiência da coluna cromatográfica: (1) **altura de prato** H e (2) **contagem de pratos** ou **número de pratos teóricos** N. As duas estão relacionadas pela equação

$$N = \frac{L}{H} \tag{30-22}$$

em que L é o comprimento (geralmente em cm) do recheio da coluna. A eficiência cromatográfica aumenta à medida que o número de pratos se torna maior, conforme a altura do prato H torna-se menor. Enormes diferenças em eficiência são encontradas entre as colunas em virtude das diferenças no tipo da coluna e nas fases estacionárias e móveis. As eficiências, em termos do número de pratos, podem variar de algumas centenas até várias centenas de milhares. As alturas de prato entre alguns décimos até um milésimo de centímetro ou menores não são incomuns.

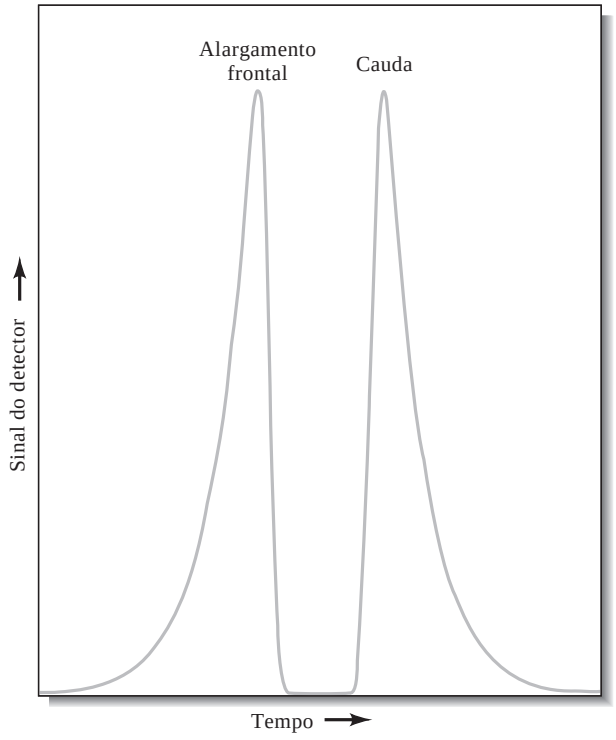


Figura 30-10 Ilustração dos efeitos de cauda e alargamento frontal em picos cromatográficos.

Na Seção 6B-2 apontamos para a largura de uma curva gaussiana, descrita pelo desvio padrão σ e pela variância σ^2. Visto que as bandas cromatográficas são normalmente gaussianas e uma vez que a eficiência da coluna é refletida na largura dos picos cromatográficos, a variância por unidade de comprimento da coluna é empregada pelos cromatografistas como uma medida da eficiência da coluna. Isto é, a eficiência da coluna H é definida como

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \tag{30-23}$$

Essa definição da eficiência de uma coluna é ilustrada na Figura 30-11a, que mostra uma coluna que apresenta um comprimento de recheio de L cm. Acima desse esquema (Figura 30-11b) está um gráfico mostrando a distribuição das moléculas ao longo do comprimento da coluna no momento que o pico do analito atinge o final do recheio (isto é, no tempo igual ao tempo de retenção). A curva é gaussiana e as regiões $L + 1\sigma$ e $L - 1\sigma$ são indicadas por linhas verticais interrompidas. Observe que L tem unidades de centímetros e σ^2, de centímetros ao quadrado; assim, H representa também uma distância linear em centímetros (ver Equação 30-23). De fato, a altura de prato pode ser pensada como o comprimento de coluna que contém uma fração do analito que está entre L e $L - \sigma$. Uma vez que a área sob a curva normal de erro limitada por $\pm\sigma$ é de cerca de 68% da área total (página 113), a altura de prato, como definida, contém 34% do analito.

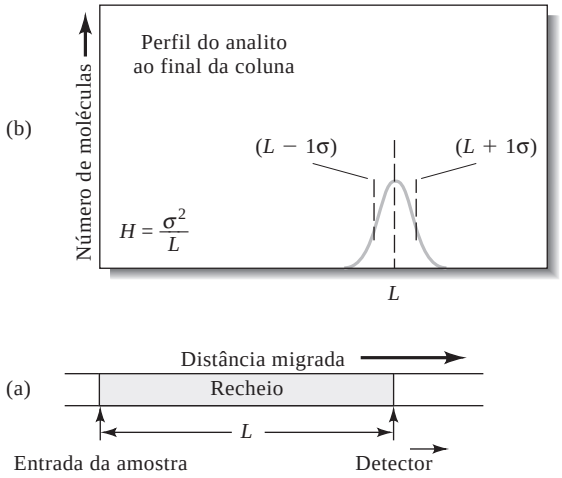


Figura 30-11 Definição da altura de prato, $H = \sigma^2/L$. Em (a), o comprimento da coluna é mostrado como a distância do ponto de injeção até o detector. Em (b), a distribuição gaussiana das moléculas é exibida.

DESTAQUE 30-3

Qual é a Origem dos Termos **Prato** e **Altura de Prato**?

Em 1952 o Prêmio Nobel foi ganho por dois ingleses, A. J. P. Martin e R. L. M. Synge, pelo seu trabalho no desenvolvimento da cromatografia moderna. Nos seus estudos teóricos, eles adaptaram um modelo que foi originalmente desenvolvido nos anos 1920 para descrever as separações ou fracionamentos em colunas de destilação. As colunas de fracionamento, as quais foram empregadas inicialmente pela indústria petrolífera para separar hidrocarbonetos similares, consistiam em pratos tipo bolha recoberta interconectados (ver Figura 30D-2) nos quais o equilíbrio líquido-vapor era alcançado quando a coluna operava sob regime de refluxo.

(*continua*)

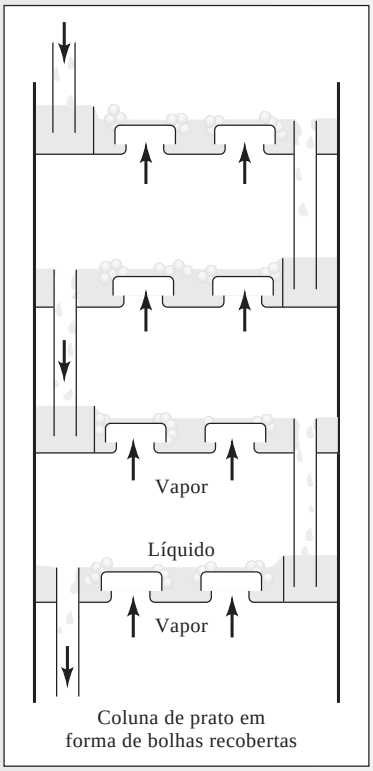


Figura 30D-2 Pratos em uma coluna de fracionamento.

Martin e Synge trataram a coluna cromatográfica como se fosse feita de uma série de pratos nos quais as condições de equilíbrio sempre prevaleciam. Esse modelo de pratos é bem-sucedido ao explicar o formato gaussiano dos picos cromatográficos, bem como os fatores que influenciam as diferenças nas velocidades de migração dos solutos. Contudo, o modelo de pratos não é bem-sucedido ao tentar explicar o alargamento das zonas por causa da suposição básica de que as condições de equilíbrio prevalecem através da coluna durante a eluição. Essa suposição nunca poderia ser válida nas condições dinâmicas que existem em uma coluna cromatográfica, nas quais as fases estão se movendo passando uma sobre a outra em um ritmo que não oferece tempo suficiente para que o estado de equilíbrio seja obtido.

Uma vez que o modelo de pratos não constitui uma representação muito boa de uma coluna cromatográfica, sugerimos que você (1) evite atribuir qualquer significado aos termos *prato* e *altura de prato* e (2) veja esses termos como designadores da eficiência da coluna que são mantidos por razões históricas somente e não porque apresentem qualquer significado físico. Infelizmente, esses termos estão tão entranhados na literatura cromatográfica que a sua substituição por designações mais apropriadas parece improvável, pelo menos no futuro próximo.

Determinação Experimental do Número de Pratos em uma Coluna

O número de pratos teóricos, N, e a altura de prato, H, são amplamente utilizados na literatura e pelos fabricantes de instrumentos como uma medida do desempenho da coluna. A Figura 30-12 indica como N pode ser determinado a partir de um cromatograma. Nesse caso, o tempo de retenção do pico t_R e a largura do pico na sua base W (em unidades de tempo) são medidos. Pode-se mostrar (ver Destaque 30-4) que o número de pratos pode ser calculado pela relação simples

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \qquad (30\text{-}24)^{11}$$

Para se obter H, o comprimento da coluna é medido e a Equação 30-23 é aplicada.

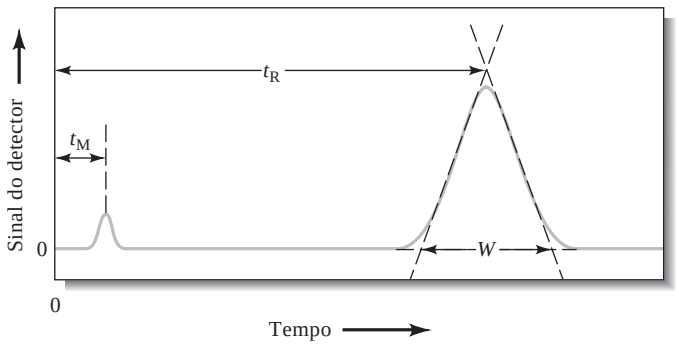


Figura 30-12 Determinação do número de pratos, $N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$.

[11] Muitos sistemas de dados cromatográficos empregam a largura à meia-altura, $W_{1/2}$, nesse caso $N = 5{,}54(t_R/W_{1/2})^2$.

DESTAQUE 30-4

Derivação da Equação 30-24

A variância do pico mostrado na Figura 30-12 apresenta unidades de segundos ao quadrado porque a abscissa é o tempo em segundos (ou algumas vezes em minutos). Essa variância em base de tempo é designada geralmente como τ^2 para se distinguir de σ^2, a qual tem unidades de centímetros ao quadrado. Os dois desvios padrão τ e σ estão relacionados por

$$\tau = \frac{\sigma}{L/t_R} \tag{30-25}$$

em que L/t_R é a velocidade linear média de um soluto em centímetros por segundo.

A Figura 30-12 ilustra uma forma simples de se obter o valor aproximado de τ a partir de um cromatograma experimental. As tangentes nos pontos de inflexão em ambos os lados do pico cromatográfico são extrapoladas de modo a formar um triângulo com a linha de base. Pode-se mostrar que a área sob esse triângulo é aproximadamente 96% da área total sob o pico. Na Seção 6B-2, pôde-se observar que cerca de 96% da área sob um pico gaussiano está incluída entre mais ou menos dois desvios padrão ($\pm 2\sigma$) do seu máximo. Assim, os interceptos mostrados na Figura 30-12 ocorrem a aproximadamente $\pm 2\tau$ do máximo e $W = 4\tau$, em que W é a grandeza da base do triângulo. Substituindo essas relações na Equação 30-25 e rearranjando-a obtém-se

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R}$$

Substituindo σ desta equação na Equação 30-23, temos

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \tag{30-26}$$

Para se obter N, substituímos na Equação 30-22 e rearranjamos para obter

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$$

Assim, N pode ser calculado a partir de duas medidas de tempo, t_R e W; para obter H, o comprimento do recheio da coluna L deve ser conhecido também.

Para se obter H, mede-se o comprimento da coluna L e aplica-se a Equação 30-23.

30E-6 Variáveis que Afetam a Eficiência da Coluna

O alargamento de banda reflete a perda de eficiência de uma coluna. Quanto mais lentos forem os processos de transferência de massa que ocorrem quando o soluto migra através da coluna, mais larga será a banda na saída da coluna. Algumas das variáveis que afetam as velocidades de transferência de massa podem ser controladas e exploradas para melhorar as separações. A Tabela 30-5 lista as variáveis mais importantes.

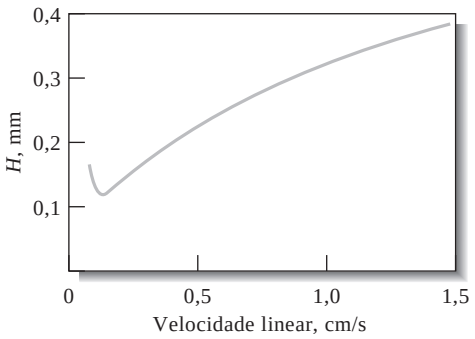
O Efeito da Vazão da Fase Móvel

A extensão do alargamento de uma banda depende do tempo que a fase móvel esteja em contato com a fase estacionária, o qual por sua vez depende da vazão da fase móvel. Por essa razão, os estudos sobre

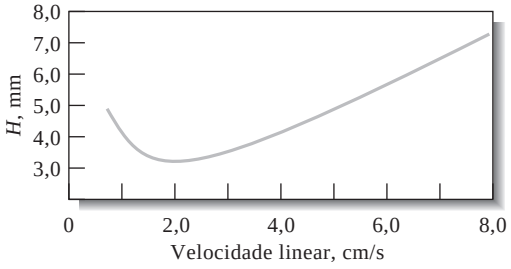
A **velocidade linear** e a **vazão** são duas quantidades diferentes, porém relacionadas. A velocidade linear é relacionada com a vazão através da área da secção transversal e da porosidade (coluna recheada) da coluna (ver as Equações 30-12 e 30-13).

eficiência têm sido normalmente feitos determinando-se H (pela Equação 30-26) como uma função da velocidade da fase móvel. Os gráficos para as cromatografias líquida e gasosa representados na Figura 30-13 são típicos dos resultados obtidos nesses estudos. Enquanto ambos mostram um mínimo para H (ou um máximo em eficiência) a baixas velocidades lineares, o mínimo para cromatografia líquida geralmente ocorre a vazões que estão bem abaixo daquelas para a cromatografia gasosa. Freqüentemente essas vazões são tão baixas que o mínimo valor de H não é obtido em cromatografia líquida sob condições normais de operação.

Geralmente os cromatogramas líquidos são obtidos a menores velocidades lineares que os cromatogramas gasosos. Além disso, como exposto na Figura 30-13, as alturas de pratos em colunas para a cromatografia líquida são pelo menos uma ordem de grandeza menor que aqueles encontrados em colunas para a cromatografia gasosa. Contra essa vantagem está o fato de que é impraticável empregar-se colunas para a cromatografia líquida mais longas que 25 ou 50 cm em decorrência da alta queda de pressão. Por outro lado, as colunas para a cromatografia gasosa podem apresentar comprimentos de 50 m ou superior. Conseqüentemente, o número total de pratos, e assim a eficiência global da coluna, é em geral superior para as colunas empregadas em cromatografia gasosa.



(a) Cromatografia líquida



(b) Cromatografia gás-líquido

Figura 30-13 O efeito da vazão da fase móvel sobre a altura de prato para (a) cromatografia líquida e (b) para cromatografia gasosa.

TABELA 30-5

Variáveis que Influenciam a Eficiência de uma Coluna

Variável	Símbolo	Unidades Usuais
Velocidade linear da fase móvel	u	cm s^{-1}
Coeficiente de difusão na fase móvel*	D_M	cm^2 s^{-1}
Coeficiente de difusão na fase estacionária*	D_E	cm^2 s^{-1}
Fator de retenção (ver Equação 30-18)	k	sem unidade
Diâmetro das partículas do recheio	d_p	cm
Espessura da camada de líquido que recobre a fase estacionária	d_f	cm

*Aumenta com a elevação da temperatura e com o decréscimo da viscosidade.

Teoria do Alargamento de Banda

Nos últimos 40 anos, uma quantidade enorme de trabalhos experimentais e teóricos têm sido dedicados ao desenvolvimento de relações quantitativas que descrevam os efeitos das variáveis experimentais listadas na Tabela 30-5 sobre a altura de prato para os vários tipos de colunas. Talvez uma dúzia de equações ou mais tenha sido divulgada e aplicada com vários graus de sucesso para se calcular a altura de prato. Nenhuma delas é inteiramente adequada para explicar as interações físicas e os efeitos que levam ao alargamento de zona e assim a baixas eficiências das colunas. Contudo, algumas dessas equações, embora imperfeitas, têm sido empregadas com freqüência para mostrar uma direção para a melhoria do desempenho das colunas. Uma delas é apresentada aqui.

A eficiência de uma coluna para cromatografia capilar e colunas recheadas operando a baixas vazões pode ser aproximada pela expressão

$$H = \frac{B}{u} + C_E u + C_M u \tag{30-27}$$

em que H é a altura de prato em centímetros e u, a velocidade linear da fase móvel em centímetros por segundo.[12] A quantidade B é o **coeficiente de difusão longitudinal** e C_E e C_M são os **coeficientes de transferência de massa** para a fase estacionária e móvel, respectivamente.

A velocidades altas em colunas recheadas, nas quais os efeitos de fluxo predominam sobre a difusão, a eficiência pode ser aproximada por

$$H = A + \frac{B}{u} + C_E u \tag{30-28}$$

em que A é um coeficiente que descreve os efeitos dos múltiplos caminhos, como será discutido mais tarde. A Equação 30-28 é equivalente à bem conhecida **equação de van Deemter**, a qual, com freqüência, é empregada para descrever a eficiência cromatográfica.

O Termo de Difusão Longitudinal *B/u* A difusão é um processo no qual as espécies migram de uma região mais concentrada de um meio para uma mais diluída. A velocidade de migração é proporcional à diferença de concentração entre as regiões e ao **coeficiente de difusão** D_M das espécies. Esse último, que constitui uma medida da mobilidade da substância em um dado meio, é uma constante para uma dada espécie e igual à velocidade de migração sob um gradiente unitário de concentração.

Em cromatografia, a difusão longitudinal resulta na migração do soluto do centro da banda (na qual a concentração é maior) para as regiões mais diluídas de qualquer lado (isto é, na direção do fluxo e na direção oposta do fluxo). A difusão é uma fonte comum de alargamento de banda em cromatografia gasosa, na qual a velocidade de difusão das moléculas é alta. O fenômeno é de pequena importância em cromatografia líquida, na qual as velocidades de difusão são muito menores. A grandeza do termo B na Equação 30-27 é predominantemente determinado pelo coeficiente de difusão D_M do analito na fase móvel e é diretamente proporcional a essa constante.

Os estudos teóricos sobre o alargamento de zona realizados em 1950 por engenheiros químicos holandeses levaram à **equação de van Deemter**, a qual pode ser escrita na forma

$$H = A + B/u + Cu$$

em que as constantes A, B e C são os coeficientes do efeito de múltiplos caminhos, da difusão longitudinal e de transferência de massa, respectivamente. Hoje, consideramos a equação de van Deemter apropriada somente para colunas recheadas operando a altas vazões. Para os outros casos, a Equação 30-27 fornece geralmente melhor descrição.

Como mostrado pela Equação 30-27, a contribuição da difusão longitudinal na altura do prato é inversamente proporcional à velocidade linear do eluente. Essa relação não é surpreendente, uma vez que o analito permanece na coluna por um período mais breve quando a vazão é alta. Assim, a difusão a partir do centro da banda para as duas laterais tem menos tempo para ocorrer.

[12] S. J. Hawkes, *J. Chem. Educ.*, 1983, n. 60, p. 393.

Os decréscimos iniciais em H mostrados em ambas as curvas na Figura 30-13 são conseqüência direta da difusão longitudinal. Observe que o efeito é muito menos pronunciado em cromatografia líquida em razão das velocidades de difusão muito menores em uma fase móvel líquida. A diferença marcante nas alturas de prato indicadas pelas duas curvas na Figura 30-13 pode ser explicada também considerando-se as velocidades relativas de difusão longitudinal nas duas fases móveis. Isto é, os coeficientes de difusão em um meio gasoso são de ordens de grandeza superiores que em um meio líquido. Dessa forma, o alargamento de banda ocorre em uma extensão muito maior em cromatografia gasosa que em cromatografia líquida.

► Os coeficientes de difusão em gases são normalmente cerca de 1.000 vezes maiores que os coeficientes de difusão em líquidos.

O Termo de Transferência de Massa na Fase Estacionária $C_E u$ Quando a fase estacionária é um líquido imobilizado, o coeficiente de transferência de massa é diretamente proporcional ao quadrado da espessura do filme sobre as partículas, d_f^2, e inversamente proporcional ao coeficiente de difusão, D_E, do soluto no filme. Esses efeitos podem ser compreendidos considerando-se que ambos reduzem a freqüência média na qual as moléculas do analito atingem a interface onde a transferência para a fase móvel pode ocorrer. Isto é, com filmes mais espessos, as moléculas devem, em média, deslocar-se mais para atingir a superfície e, com coeficientes de difusão menores, elas se deslocam mais lentamente. O resultado é uma velocidade de transferência de massa lenta, ocasionando um aumento na altura de prato.

Quando a fase estacionária é uma superfície sólida, o coeficiente de transferência de massa C_E é diretamente proporcional ao tempo requerido para as espécies serem adsorvidas ou desorvidas, o que, por sua vez, é inversamente proporcional à constante de primeira ordem para os processos.

O Termo de Transferência de Massa na Fase Móvel $C_M u$ Os processos de transferência de massa que ocorrem na fase móvel são suficientemente complexos para que não tenhamos ainda uma descrição quantitativa completa. Contudo, temos uma boa compreensão qualitativa das variáveis que afetam o alargamento de zona por causa deles e essa compreensão tem levado a melhorias em todos os tipos de colunas cromatográficas.

O coeficiente de transferência de massa na fase móvel C_M é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão do analito na fase móvel, D_M. Para as colunas recheadas, C_M é proporcional ao quadrado do diâmetro das partículas do material de recheio, d_p^2. Para as colunas capilares, C_M é proporcional ao quadrado do diâmetro da coluna d_c^2 e é uma função da vazão.

A contribuição da transferência de massa na fase móvel para a altura de prato é o produto do coeficiente de transferência de massa C_M (o qual é função da velocidade do solvente), bem como da velocidade do solvente por si mesmo. Desse modo, a contribuição líquida de $C_M u$ para a altura de prato não é linear em u (ver a curva indicada por $C_M u$ na Figura 30-15), mas carrega uma dependência complexa em relação à velocidade do solvente.

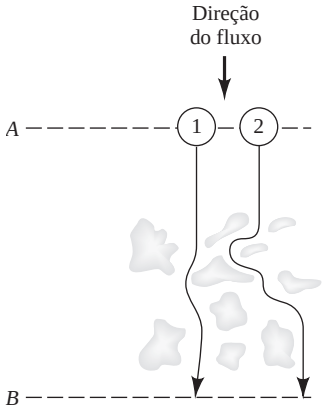


Figura 30-14 Caminhos típicos que duas moléculas percorrem durante a eluição. Observe que a distância percorrida pela molécula 2 é maior que aquela percorrida pela molécula 1. Assim, a molécula 2 vai chegar em B mais tarde que a molécula 1.

O alargamento de zona na fase móvel é decorrente em parte de uma quantidade enorme de caminhos, os quais uma molécula (ou íon) pode percorrer para encontrar a sua saída de uma coluna recheada. Como mostrado na Figura 30-14, as extensões desses caminhos podem diferir significativamente; assim, os tempos de residência na coluna para moléculas da mesma espécie são também variáveis. As moléculas do soluto atingem o final da coluna após um certo intervalo de tempo, o que leva a um alargamento de banda. Esse efeito dos múltiplos caminhos, que às vezes é denominado ***eddy diffusion***, deveria ser independente da velocidade do solvente se este não fosse parcialmente afetado pela difusão ordinária, a qual leva as moléculas a ser transferidas de uma corrente que segue um determinado caminho para outra que percorre outra rota. Se a velocidade de fluxo é muito baixa, um grande número dessas transferências vai ocorrer e cada molécula vai experimentar numerosos caminhos ao se deslocar pela coluna, permanecendo um breve intervalo de tempo em cada um deles. Em conseqüência, a velocidade com a qual cada molécula se move através da coluna tende a se aproximar da velocidade média.

Dessa maneira, a velocidades baixas da fase móvel, as moléculas não são significativamente dispersas pelo efeito dos múltiplos caminhos. A velocidades moderadas ou altas, contudo, não há tempo suficiente para a média por difusão ocorrer e o alargamento de banda em razão dos diferentes caminhos é observado. A velocidades suficientemente altas, o efeito dos caminhos múltiplos torna-se independente da vazão.

◄ Os caminhos da fase móvel através da coluna são numerosos e têm diferentes comprimentos.

Superposto ao efeito dos múltiplos caminhos está aquele devido às regiões estagnadas da fase móvel, retida na fase estacionária. Assim, quando um sólido serve como fase estacionária, seus poros são preenchidos com volumes *estáticos* de fase móvel. As moléculas do soluto devem então difundir-se através dessas regiões estagnadas antes que a transferência entre a fase móvel *em movimento* e a fase estacionária possa ocorrer. Essa situação não ocorre somente com as fases sólidas estacionárias, mas também com as fases líquidas imobilizadas sobre os sólidos porosos porque o líquido imobilizado não preenche completamente os poros.

A presença de regiões estagnadas de fase móvel reduz a velocidade do processo de troca e resulta em uma contribuição para a altura de prato que é diretamente proporcional à velocidade da fase móvel e inversamente proporcional ao coeficiente de difusão para o soluto na fase móvel. Um acréscimo no volume interno acompanha então um aumento no tamanho da partícula.

◄ As regiões estagnadas de solvente contribuem para o aumento de H.

O Efeito da Velocidade da Fase Móvel nos Termos da Equação 30-27 A Figura 30-15 mostra a variação dos três termos na Equação 30-27 em função da velocidade da fase móvel. A curva acima é a soma desses vários efeitos. Observe que existe uma vazão ótima na qual a altura do prato é mínima e a eficiência de separação é máxima.

Sumário dos Métodos de Redução do Alargamento de Banda Para as colunas recheadas, uma variável que afeta a eficiência da coluna é o diâmetro das partículas que constituem o recheio. Para as colunas capilares, o diâmetro da coluna por si mesmo é uma variável importante. O efeito do diâmetro de partícula é demonstrado pelos dados apresentados na Figura 30-16 para a cromatografia gasosa. Um gráfico semelhante para a cromatografia líquida é mostrado na Figura 32-1. Para obter vantagem do efeito do diâmetro da coluna, colunas cada vez mais finas têm sido empregadas ultimamente.

◄ Para as colunas recheadas, o alargamento de banda é minimizado pelo diâmetro pequeno das partículas. Para as colunas capilares, diâmetros pequenos da própria coluna reduzem o alargamento de banda.

Em fases móveis gasosas, a velocidade de difusão longitudinal pode ser reduzida apreciavelmente pela redução da temperatura e assim do coeficiente de difusão. A conseqüência é uma altura de prato significativamente menor a baixas temperaturas. Esse efeito não é em geral observado em cromatografia líquida porque a difusão é lenta, de forma que o termo de difusão longitudinal exerce um pequeno efeito sobre a altura de prato global.

Em fases estacionárias líquidas, a espessura da camada líquida adsorvida deve ser minimizada uma vez que C_E na Equação 30-27 é proporcional ao quadrado dessa variável.

◄ O coeficiente de difusão D_M exerce um efeito maior em cromatografia gasosa que em cromatografia líquida.

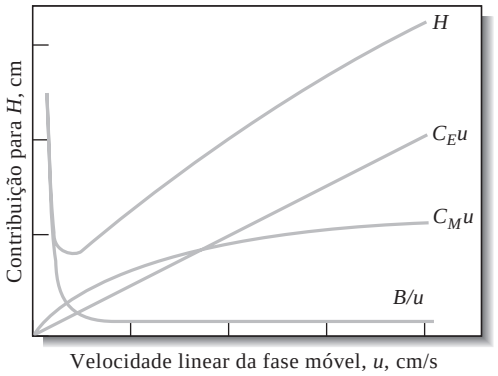


Figura 30-15 Contribuição dos vários termos de transferência de massa para a altura de prato. $C_E u$ surge da velocidade de transferência de massa para e da fase estacionária; $C_M u$ vem da limitação na velocidade de transferência de massa na fase móvel; e B/u está associado com a difusão longitudinal.

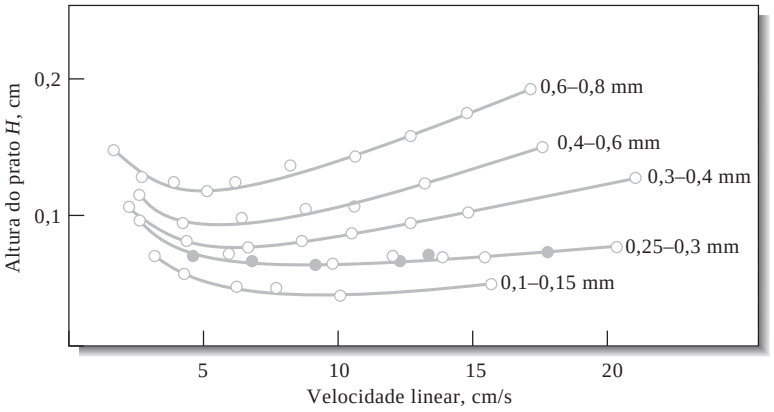


Figura 30-16 O efeito do tamanho de partícula na altura de prato para colunas recheadas para a cromatografia gasosa. Os números à direita de cada curva são os diâmetros das partículas. (De J. Boheman e J. H. Purnell, in *Gas Chromatography 1958*, D. H. Desty, Ed. Nova York: Academic Press, 1958.)

30E-7 Resolução de uma Coluna

A **resolução** de uma coluna cromatográfica é uma medida quantitativa da sua habilidade em separar os analitos A e B.

A **resolução** R_s de uma coluna nos diz quanto duas bandas se distanciam uma em relação a outra em comparação com as suas larguras. A resolução fornece uma medida quantitativa da habilidade da coluna em separar dois analitos. O significado desse termo é ilustrado na Figura 30-17, que consiste em cromatogramas para as espécies A e B em três colunas com diferente poder de resolução. A resolução de cada coluna é definida como

$$R_s = \frac{\Delta Z}{\frac{W_A}{2} + \frac{W_B}{2}} = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \qquad (30\text{-}29)$$

em que os termos do lado direito são definidos na figura.

É evidente, a partir da Figura 30-17, que uma resolução de 1,5 fornece uma separação essencialmente completa de A e B, enquanto uma resolução de 0,75 não o faz. A uma resolução de 1,0, a zona de A contém aproximadamente 4% de B e a zona de B, aproximadamente 4% de A. A uma resolução de 1,5, a sobreposição é aproximadamente de 0,3%. A resolução para uma dada fase estacionária pode ser melhorada aumentando-se o comprimento da coluna e, dessa forma, o número de pratos. Uma conseqüência adversa do aumento no número de pratos, contudo, é o acréscimo no tempo requerido para a separação dos componentes.

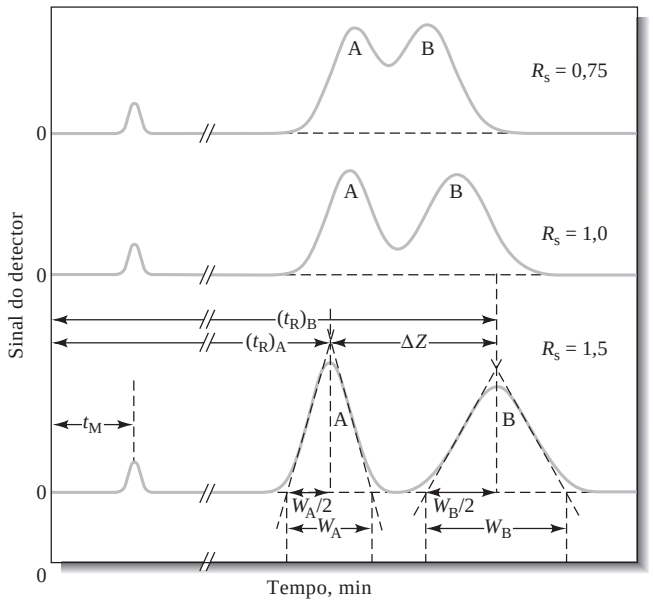


Figura 30-17 Separação a três valores de resolução: $R_s = 2\Delta Z/(W_A + W_B)$.

O Efeito do Fator de Retenção e do Fator de Seletividade sobre a Resolução

Uma equação útil pode ser prontamente derivada para relacionar a resolução de uma coluna com o número de pratos que ela contém, bem como com os fatores de retenção e de seletividade de um par de solutos na coluna. Assim, pode ser demonstrado[13] que, para os dois solutos A e B na Figura 30-17, a resolução é dada pela equação

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k_B}{1 + k_B}\right) \tag{30-30}$$

em que k_B é o fator de retenção da espécie que se move mais lentamente e α, o fator de seletividade. Essa equação pode ser rearranjada para fornecer o número de pratos necessários para se obter uma dada resolução:

$$N = 16R_s^2\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{1 + k_B}{k_B}\right)^2 \tag{30-31}$$

O Efeito da Resolução no Tempo de Retenção

Como mencionado anteriormente, a meta em cromatografia é obter-se a maior resolução possível no menor intervalo de tempo possível. Infelizmente, essas metas tendem a ser incompatíveis e um compromisso entre as duas é geralmente necessário. O tempo $(t_R)_B$ requerido para a eluição dos dois componentes na Figura 30-17 com uma resolução de R_s é dado por

$$(t_R)_B = \frac{16R_s^2H}{u}\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\frac{(1 + k_B)^3}{(k_B)^2} \tag{30-32}$$

em que u é a velocidade linear da fase móvel.

EXEMPLO 30-2

As substâncias A e B apresentam tempo de retenção de 16,40 e 17,63 min, respectivamente, em uma coluna de 30,0 cm. Uma espécie não retida passa através da coluna em 1,30 min. As larguras de pico (na base) para A e B são 1,11 e 1,21 min, respectivamente. Calcule (a) a resolução da coluna, (b) o número médio de pratos na coluna, (c) a altura de prato, (d) o comprimento da coluna necessário para se obter uma resolução de 1,5 e (e) o tempo necessário para se eluir a substância B da coluna com R_s igual a 1,5.

(a) Empregando-se a Equação 30-29, encontramos

$$R_s = \frac{2(17{,}63 - 16{,}40)}{1{,}11 + 1{,}21} = 1{,}06$$

(b) A Equação 30-24 permite o cálculo de N

$$N = 16\left(\frac{16{,}40}{1{,}11}\right)^2 = 3.493 \qquad \text{e} \qquad N = 16\left(\frac{17{,}63}{1{,}21}\right)^2 = 3.397$$

$$N_{avg} = \frac{3.493 + 3.397}{2} = 3.445$$

(c) $H = \frac{L}{N} = \frac{30{,}0}{3.445} = 8{,}7 \times 10^{-3}\,\text{cm}$

(continua)

[13] Ver D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ed., p. 689. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

(d) k e α não se alteram muito com o aumento de N e L. Assim, substituindo N_1 e N_2 na Equação 30-30 e dividindo uma das equações resultantes pela outra, obtém-se

$$\frac{(R_s)_1}{(R_s)_2} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}}$$

em que os subscritos 1 e 2 referem-se à coluna original e à mais longa, respectivamente. Substituindo os valores apropriados para N_1, $(R_s)_1$ e $(R_s)_2$, têm-se

$$\frac{1{,}06}{1{,}5} = \frac{\sqrt{3.445}}{\sqrt{N_2}}$$

$$N_2 = 3.445\left(\frac{1.5}{1{,}06}\right)^2 = 6{,}9 \times 10^3$$

Mas

$$L = NH = 6{,}9 \times 10^3 \times 8{,}7 \times 10^{-3} = 60 \text{ cm}$$

(e) Substituindo $(R_s)_1$ e $(R_s)_2$ na Equação 30-32 e dividindo, temos

$$\frac{(t_R)_1}{(t_R)_2} = \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} = \frac{17{,}63}{(t_R)_2} = \frac{(1{,}06)^2}{(1{,}5)^2}$$

$$(t_R)_2 = 35 \text{ min}$$

Portanto, para se obter uma resolução melhor, o comprimento da coluna e, conseqüentemente, o tempo necessário para a separação devem ser dobrados.

Técnicas de Otimização

As Equações 30-30 e 30-32 servem como guias para a escolha das condições que levam a um grau de resolução desejado com o mínimo gasto de tempo. Um exame dessas equações revela que cada uma delas é constituída por três partes. A primeira descreve a eficiência da coluna em termos de $\sqrt{N}$ ou H. A segunda, que é um quociente que contém α, é um termo de seletividade que depende das propriedades dos dois solutos. A terceira parte é o termo do fator de retenção, o qual é um quociente contendo k_B; o termo depende das propriedades de ambos, o soluto e a coluna.

Variação na Altura de Prato Como mostrado pela Equação 30-30, a resolução de uma coluna aumenta com a raiz quadrada do acréscimo do número de pratos que ela contém. Contudo, o Exemplo 30-2e revela que o aumento do número de pratos eleva o tempo de separação, a menos que o aumento possa ser feito pela redução da altura de prato e não pelo aumento do comprimento da coluna.

Os métodos de minimização da altura de prato, discutidos na Seção 30E-6, incluem a redução do tamanho de partícula do material de recheio, do diâmetro da coluna e da espessura do filme líquido. A otimização da vazão da fase móvel também é útil.

Variação no Fator de Retenção Freqüentemente, uma separação pode ser melhorada significativamente por meio da manipulação do fator de retenção k_B. O aumento de k_B geralmente eleva a resolução (mas à custa do tempo de eluição). Para determinar a faixa ótima de valores para k_B é conveniente que se escreva a Equação 30-30 na forma

$$R_s = Q\left(\frac{k_B}{1 + k_B}\right)$$

e a Equação 30-32 como

$$(t_R)_B = Q'\left(\frac{(1 + k_B)^3}{(k_B)^2}\right)$$

em que Q e Q' contêm o restante dos termos nas duas equações. A Figura 30-18 mostra um gráfico de R_s/Q e $(t_R)_B/Q'$ em função de k_B, assumindo que Q e Q' permanecem aproximadamente constantes. É evidente que os valores de k_B maiores que cerca de 10 devem ser evitados porque fornecem um pequeno aumento na resolução elevando significativamente o tempo requerido para a separação. O mínimo na curva de eluição-tempo ocorre a $k_B \approx 2$. Em geral, então, o valor ótimo de k_B encontra-se entre 1 e 5.

Normalmente, a maneira mais fácil de melhorar a resolução é pela otimização de k. Para as fases móveis gasosas, k pode ser freqüentemente melhorado com a alteração da temperatura. Para as fases móveis líquidas, a alteração na composição do solvente, com freqüência, permite a manipulação de k para se obter melhores separações. Um exemplo de efeito drástico que uma alteração relativamente simples na composição do solvente pode ocasionar está demonstrado na Figura 30-19. Nesse exemplo, pequenas variações na razão entre metanol e água convertem os cromatogramas insatisfatórios (a e b) em outros que apresentam picos bem separados para cada componente (c e d). Para a maioria dos casos, o cromatograma mostrado em (c) é o melhor, uma vez que este mostra uma resolução adequada em um tempo menor. O fator de retenção é influenciado também pela espessura do filme da fase estacionária.

Variação do Fator de Seletividade A otimização de k e o aumento de N não são suficientes para fornecer uma separação satisfatória de dois solutos em um tempo razoável quando α se aproxima da unidade. Deve-se, então, buscar uma forma de aumentar α, mantendo-se k na faixa de 1 a 10. Muitas opções estão disponíveis. Da mais para a menos desejável, considerando o que se pode conseguir e a conveniência, as opções são (1) alteração da composição da fase móvel, (2) alteração da temperatura da coluna, (3) alteração na composição da fase estacionária e (4) utilização de efeitos químicos especiais.

Um exemplo do uso da opção 1 foi relatada para a separação de anisol ($C_6H_5OCH_3$) e benzeno.[14] Com uma fase móvel constituída por uma mistura de 50% de água e metanol, k era igual a 4,5 para o anisol e 4,7 para o benzeno, enquanto α era igual a 1,04. A substituição da fase móvel aquosa contendo 37% de tetra-hidrofurano forneceu valores de k iguais a 3,9 e 4,7 e um valor de α de 1,20. A sobreposição dos picos era significativa com o primeiro sistema solvente e desprezível com o segundo.

Uma forma menos conveniente, mas em geral altamente efetiva de se melhorar α, mantendo-se os valores de k na sua faixa ótima, é alterar a composição da fase estacionária. Para tirar vantagem dessa opção, a maioria dos laboratórios que realizam separações cromatográficas geralmente mantém diversas colunas que podem ser facilmente trocadas.

A elevação da temperatura causa normalmente um aumento de k, contudo, tem pouco efeito sobre os valores de α em cromatografia líquido-líquido e líquido-sólido. Em contraste, na cromatografia por troca iônica, os efeitos da temperatura podem ser grandes o suficiente para que valha a pena explorar essa opção antes de se buscar a troca do material de recheio da coluna.

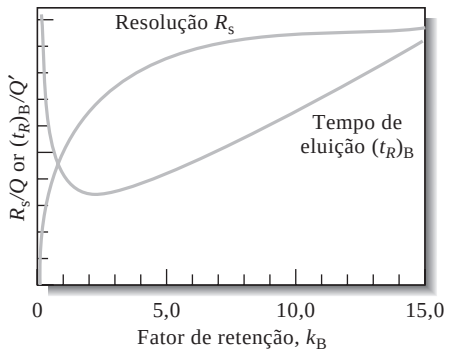


Figura 30-18 Efeito do fator de retenção k_B sobre a resolução R_s e o tempo de eluição $(t_R)_B$. Presume-se que Q e Q' permanecem constantes com variações em k_B.

[14] L. R. Snyder e J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2.ed., p. 75. Nova York: Wiley, 1979.

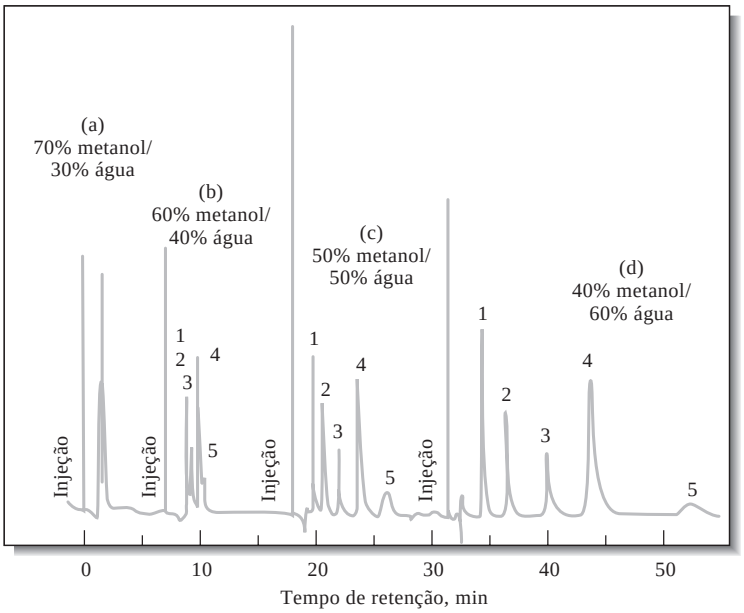
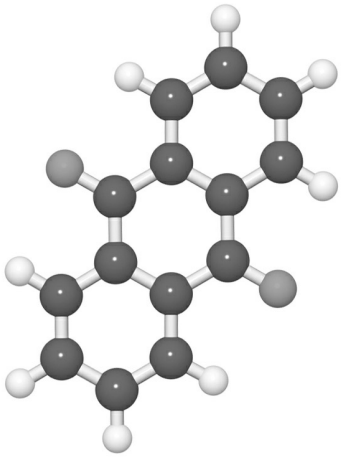


Figura 30-19 O efeito da alteração do solvente nos cromatogramas. Analitos: (1) 9,10-antraquinona; (2) 2-metil-9,10-antraquinona; (3) 2-etil-9,10-antraquinona; (4) 1,4-dimetil-9,10-antraquinona; (5) 2-*t*-buti1-9,10-antraquinona.



Modelo molecular da 9,10-antraquinona.

Um último método para melhorar a resolução consiste em incorporar à fase estacionária espécies que complexam ou interagem com um ou mais componentes da amostra. Um exemplo bem conhecido do uso dessa opção ocorre quando um adsorvente impregnado com sal de prata é empregado para melhorar a separação de olefinas. A melhoria é conseqüência da formação de complexos entre os íons prata e os compostos orgânicos insaturados.

O Problema Geral da Eluição

A Figura 30-20 mostra alguns cromatogramas hipotéticos para uma mistura de seis componentes constituída por três pares de componentes com ampla diferença de constantes de distribuição e, dessa forma, com fatores de retenção também bastante diferentes. No cromatograma (a), as condições foram ajustadas de forma que os fatores de retenção para os componentes 1 e 2 (k_1 e k_2) estejam na faixa ótima de 1 a 5. Contudo,

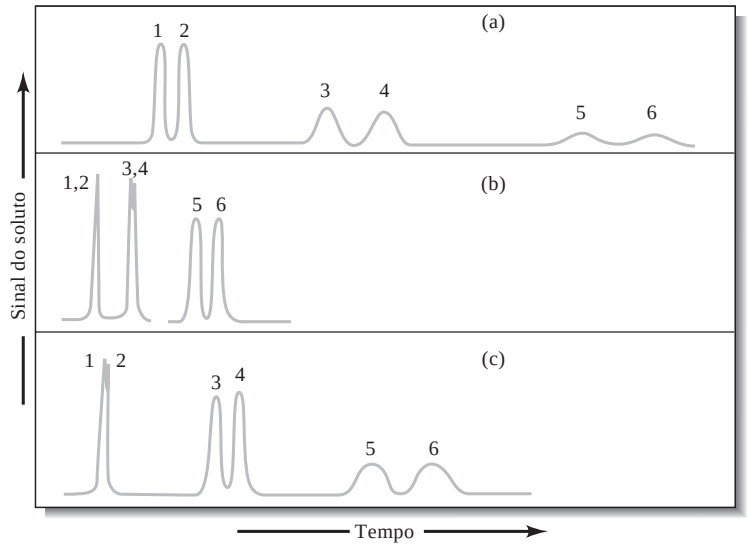


Figura 30-20 O problema geral da eluição em cromatografia.

os fatores para os outros componentes estão longe do ótimo. Assim, as bandas correspondentes aos componentes 5 e 6 aparecem somente após um longo intervalo de tempo; além disso, as bandas são tão largas que torna difícil a sua identificação de forma inequívoca.

Como mostrado no cromatograma (b), a alteração das condições para se otimizar a separação dos componentes 5 e 6 aproxima os picos dos quatro primeiros componentes de forma que sua resolução não seja satisfatória. No entanto, o tempo de eluição é ideal.

O fenômeno ilustrado na Figura 30-20 é encontrado com freqüência o suficiente para receber um nome: o **problema geral de eluição**. Uma solução comum para esse problema está na alteração das condições que determinam os valores de k à medida que a separação se processa. Essas alterações podem ser realizadas em batelada ou de forma contínua. Assim, para a mistura exibida na Figura 30-20, as condições de saída podem ser aquelas que produzem o cromatograma (a). Imediatamente após a eluição dos componentes 1 e 2, as condições podem ser alteradas para aquelas que melhor separam os componentes 3 e 4 (como no cromatograma (c)). Com o aparecimento dos picos para esses componentes, a eluição pode ser finalizada sob condições empregadas para produzir o cromatograma (b). Freqüentemente, esse procedimento leva a uma separação satisfatória de todos os componentes da mistura em um tempo mínimo.

Em cromatografia líquida, as alterações em k são produzidas pela variação da composição da fase móvel durante a eluição. Esse procedimento é denominado **eluição por gradiente** ou **programação de solvente**. A eluição sob condição de composição constante da fase móvel é chamada **eluição isocrática**. Em cromatografia gasosa, a temperatura pode ser alterada em uma forma conhecida para modificar os valores de k. Esse modo de **programação de temperatura** pode auxiliar a encontrar as condições ótimas para muitas separações.

30E-8 Aplicações da Cromatografia

A cromatografia é uma ferramenta versátil e poderosa para separar espécies químicas semelhantes. Além disso, ela pode ser empregada para a identificação qualitativa e determinação quantitativa das espécies separadas. Exemplos de aplicações dos vários tipos de cromatografia são dados nos Capítulos 31 e 32.

EXERCÍCIOS NA WEB

Utilize o programa Google para realizar uma busca sobre cauda de picos em cromatografia líquida de fase reversa. Descreva o fenômeno e discuta as formas pelas quais a cauda pode ser minimizada. Faça, também, uma busca sobre os efeitos da temperatura em cromatografia líquida. Descreva como a temperatura influencia as separações cromatográficas. Com base no que você aprendeu, a programação de temperatura poderia ser de algum valor para auxiliar na separação em cromatografia líquida? Por que sim ou por que não?

QUESTÕES E PROBLEMAS

***30-1.** O que é um agente mascarante e como ele funciona?

30-2. Quais são os dois eventos que acompanham o processo de separação?

***30-3.** Identifique três métodos baseados na separação mecânica de fase.

30-4. Qual é a diferença entre as estruturas de uma resina trocadora de íons ácida forte e uma fraca?

30-5. Defina

*(a) eluição.
(b) fase móvel.
*(c) fase estacionária.
(d) razão de partição.
*(e) tempo de retenção.
(f) fator de retenção.
*(g) fator de seletividade.
(h) altura de prato.

30-6. Liste as variáveis que levam ao alargamento de zona em cromatografia.

***30-7.** Qual é a diferença entre as cromatografias gás-líquido e líquido-líquido?

30-8. Qual é a diferença entre as cromatografias líquido-líquido e líquido-sólido?

***30-9.** Descreva um método de determinação do número de pratos em uma coluna.

30-10. Identifique dois métodos gerais para melhorar a resolução de duas substâncias em uma coluna cromatográfica.

***30-11.** A constante de distribuição para X entre *n*-hexano e água é 9,6. Calcule a concentração de X que resta na fase aquosa, após 50,0 mL de uma solução 0,150 mol L^{-1} de X terem sido extraídos com as seguintes quantidades de *n*-hexano:
(a) uma porção de 40,0 mL.
(b) duas porções de 20,0 mL.
(c) quatro porções de 10,0 mL.
(d) oito porções de 5,00 mL.

30-12. O coeficiente de distribuição de Z entre *n*-hexano e água é 6,25. Calcular a porcentagem de Z que resta em 25,0 mL de água que era originalmente 0,0600 mol L^{-1} em Z, após a extração com os seguintes volumes de *n*-hexano:
(a) uma porção de 25,0 mL.
(b) duas porções de 12,5 mL.
(c) cinco porções de 5,00 mL.
(d) dez porções de 2,50 mL.

***30-13.** Qual é o volume de *n*-hexano necessário para reduzir a concentração de X no Problema 30-11 a $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} se 25,0 mL de uma solução 0,0500 mol L^{-1} de X forem extraídos com
(a) porções de 25,0 mL?
(b) porções de 10,0 mL?
(c) porções de 2,0 mL?

30-14. Qual é o volume de *n*-hexano necessário para reduzir a concentração de Z no Problema 30-12 a $1{,}00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} se 40,0 mL de uma solução 0,0200 mol L^{-1} de Z forem extraídos com
(a) porções de 50,0 mL de *n*-hexano?
(b) porções de 25,0 mL?
(c) porções de 10,0 mL?

***30-15.** Qual é o valor mínimo do coeficiente de distribuição que permite a remoção de 99% de um soluto de 50,0 mL de água com
(a) duas extrações com 25,0 mL de tolueno?
(b) cinco extrações com 10,0 mL de tolueno?

30-16. Se 30,0 mL de água contendo 0,0500 mol L^{-1} de Q são extraídos com quatro porções de 10,0 mL de um solvente orgânico imiscível, qual é o valor mínimo do coeficiente de distribuição que permite a transferência do soluto para a camada orgânica restando:
*(a) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}
(b) $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}
(c) $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}

***30-17.** Uma solução aquosa de 0,150 mol L^{-1} de um ácido fraco HA foi preparada a partir do composto puro e três alíquotas de 50,0 mL foram transferidas para balões volumétricos de 100,0 mL. A solução 1 foi diluída a 100,0 mL com 1,0 mol L^{-1} de $HClO_4$; a solução 2, com 1,0 mol L^{-1} de NaOH; e a solução 3, com água. Uma alíquota de 25,0 mL de cada uma das soluções foram extraídas com 25,0 mL de *n*-hexano. O extrato da solução 2 não continha nenhum traço detectável de espécies com A, indicando que a espécie A^- não é solúvel no solvente orgânico. O extrato da solução 1 não continha nenhum ClO_4^- ou $HClO_4$, mas tinha 0,0454 mol L^{-1} de HA (encontrado por re-extração com NaOH padrão e titulação de retorno com HCl padrão). O extrato da solução 3 continha 0,0225 mol L^{-1} de HA. Pressuponha que o HA não se dissocie ou se associe no solvente orgânico e calcule
(a) a razão de distribuição para o HA entre os dois solventes.
(b) a concentração das *espécies* HA e A^- na solução aquosa 3 após a extração.
(c) a constante de dissociação de HA em água.

30-18. Para determinar a constante de equilíbrio para a reação

$$I_2 + 2SCN^- \rightleftharpoons I(SCN)_2^- + I^-$$

25,0 mL de uma solução aquosa 0,0100 mol L^{-1} de I_2 foi extraída com 10,0 mL de $CHCl_3$. Após a extração, as medidas espectrofotométricas revelaram que a concentração de I_2 *na camada aquosa* era igual a $1{,}12 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Uma solução aquosa que era 0,0100 mol L^{-1} em I_2 e 0,100 mol L^{-1} em KSCN foi preparada. Depois da extração de 25,0 mL dessa solução com 10,0 mL de $CHCl_3$, a concentração de I_2 *na camada de* $CHCl_3$ foi determinada por medidas espectrofotométricas como $1{,}02 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}.
(a) Qual é a constante de distribuição do I_2 entre $CHCl_3$ e H_2O?
(b) Qual é a constante de formação do $I(SCN)_2^-$?

***30-19.** O conteúdo total de cátions em águas naturais é freqüentemente determinado pela troca dos cátions por íons hidrogênio, empregando-se uma resina trocadora de íons fortemente ácida; 25,0 mL de uma amostra de água natural foram diluídos a 100 mL com água destilada e 2,0 g de uma resina trocadora de cátions, adicionados. Após agitação, a mistura foi filtrada e o sólido retido no papel-filtro foi lavado com três porções de 15,0 mL de água. O filtrado e as águas de lavagem requereram 15,3 mL de uma solução 0,0202 mol L^{-1} de NaOH para obter o ponto final com verde de bromocresol.

(a) Calcular o número de miliequivalentes de cátions presentes em exatamente 1,00 L da amostra. (Aqui, a massa equivalente de um cátion é a sua fórmula-grama, dividida pela sua carga.)

(b) Expresse os resultados em termos de miligramas de $CaCO_3$ por litro.

30-20. Um ácido orgânico foi isolado e purificado por recristalização do seu sal de bário. Para determinar o equivalente-grama do ácido, uma amostra de 0,393 g do sal foi dissolvido em cerca de 100 mL de água. A solução foi passada através de uma resina trocadora de íons fortemente ácida e a coluna, lavada com água; o eluato e as lavagens foram titulados com 18,1 mL de uma solução 0,1006 mol L^{-1} de NaOH até o ponto final da fenolftaleína.

(a) Calcular o equivalente-grama do ácido orgânico.

(b) Uma curva de titulação potenciométrica da solução-resultante quando uma segunda amostra foi tratada da mesma forma revelou dois pontos finais: um a pH = 5 e o outro a pH = 9. Qual é a massa molar do ácido?

***30-21.** Descreva a preparação de exatamente 2,00 L de uma solução de HCl 0,1500 mol L^{-1} a partir de NaCl com grau de padrão primário utilizando uma resina trocadora e íons.

30-22. Uma solução aquosa contendo $MgCl_2$ e HCl foi analisada primeiramente titulando-se uma alíquota de 25,00 mL até o ponto final do verde de bromocresol com 18,96 mL de uma solução 0,02762 mol L^{-1} de NaOH. Uma alíquota de 10,00 mL foi diluída a 50,00 mL com água destilada e passada através de uma resina trocadora de íons fortemente ácida. O eluato e as lavagens requereram 36,54 mL da solução de NaOH para atingir o mesmo ponto final. Determine as concentrações molares de HCl e $MgCl_2$ na amostra.

***30-23.** Uma coluna tubular empregada em cromatografia gasosa tinha um diâmetro interno de 0,25 mm. Uma vazão de 1,0 mL min^{-1} foi empregada. Encontre a velocidade linear em cm s^{-1} na saída da coluna.

30-24. Uma coluna recheada de cromatografia gasosa tinha um diâmetro interno de 5,0 mm. A vazão medida na saída da coluna era de 50 mL min^{-1}. Se a porosidade da coluna era de 0,45, qual era a velocidade de fluxo linear em cm s^{-1}.

***30-25.** Os seguintes dados são para uma coluna de cromatografia líquida:

Comprimento do recheio	24,7 cm
Vazão	0,313 mL min^{-1}
V_M	1,37 mL
V_E	0,164 mL

O cromatograma de uma mistura das espécies A, B, C e D forneceu os seguintes dados:

	Tempo de Retenção, min	Largura do Pico na Base (W), min
Não retido	3,1	—
A	5,4	0,41
B	13,3	1,07
C	14,1	1,16
D	21,6	1,72

Calcular

(a) o número de pratos de cada pico.

(b) a média e o desvio padrão para N.

(c) a altura de prato para a coluna.

30-26. A partir dos dados do Problema 30-25, calcule para A, B, C e D

(a) o fator de retenção.

(b) a constante de distribuição.

***30-27.** A partir dos dados do Problema 30-25, calcule para as espécies B e C

(a) a resolução.

(b) o fator de seletividade.

(c) o comprimento da coluna necessário para separar as duas espécies com uma resolução de 1,5.

(d) o tempo necessário para separar as duas espécies na coluna na parte (c).

30-28. A partir dos dados do Problema 30-25, calcule para as espécies C e D

(a) a resolução.

(b) o comprimento da coluna necessário para separar as duas espécies com uma resolução de 1,5.

***30-29.** Os seguintes dados foram obtidos para a cromatografia gás-líquido em uma coluna recheada de 40 cm:

Composto	t_R, min	W, min
Ar	1,9	—
Metilciclo-hexano	10,0	0,76
Metilciclo-hexeno	10,9	0,82
Tolueno	13,4	1,06

Calcular
(a) o número médio de pratos a partir dos dados.
(b) o desvio padrão para a média em (a).
(c) a altura média de prato da coluna.

30-30. Com relação ao Problema 30-29, calcular a resolução para
(a) metilciclo-hexeno e metilciclo-hexano.
(b) metilciclo-hexeno e tolueno.
(c) metilciclo-hexano e tolueno.

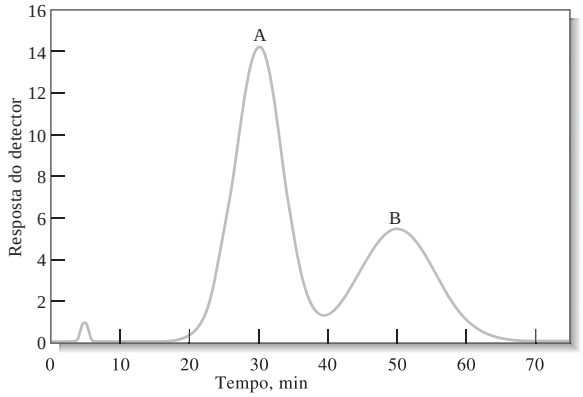
***30-31.** Se a resolução de 1,5 for desejada na separação de metilciclo-hexano e metilciclo-hexeno no Problema 30-29
(a) quantos pratos são necessários?
(b) qual é o comprimento da coluna se o mesmo recheio for empregado?
(c) qual é o tempo de retenção para o metilciclo-hexeno na coluna na parte (b)?

30-32. Se V_E e V_M para a coluna no Problema 30-29 são 19,6 e 62,6 mL, respectivamente, e o pico do ar não-retido aparece após 1,9 min, calcular:
(a) o fator de retenção para cada composto.
(b) a constante de distribuição para cada composto.
(c) o fator de seletividade para o metilciclo-hexano e metilciclo-hexeno.

***30-33.** A partir de estudos de distribuição, as espécies M e N mostram as constantes de distribuição água/hexano de 5,93 e 6,11, respectivamente ($K = [M]_{aq}/[M]_{hex}$). As duas espécies devem ser separadas por eluição com o hexano em uma coluna recheada com sílica gel contendo água adsorvida. A razão V_E/V_M para o recheio é 0,398.
(a) Calcular o fator de retenção para cada soluto.
(b) Calcular o fator de seletividade.
(c) Quantos pratos são necessários para se obter uma resolução de 1,5?
(d) Qual deve ser o comprimento da coluna se a altura de prato do recheio é $1{,}9 \times 10^{-3}$ cm?
(e) Se uma velocidade linear de 6,50 cm min^{-1} for empregada quanto tempo vai demorar para se eluir as duas espécies?

30-34. Repita os cálculos do Problema 30-33 presumindo que $K_M = 5{,}81$ e $K_N = 6{,}20$.

30-35. Problema Desafiador. Um cromatograma de uma mistura de dois componentes obtido em uma coluna de cromatografia líquida de 25 cm é mostrado na figura. A vazão foi de 0,40 mL min^{-1}.



(a) Encontre os tempos nos quais os componentes A e B permanecem na fase estacionária.
(b) Encontre os tempos de retenção para A e B.
(c) Determine os fatores de retenção para os dois componentes.
(d) Encontre as larguras de cada pico e aquelas a meia-altura para cada pico.
(e) Ache a resolução para os dois picos.
(f) Encontre o número médio de pratos para a coluna.
(g) Ache a altura média do prato.
(h) Qual comprimento de coluna seria necessário para se obter uma resolução de 1,75?
(i) Qual o tempo seria necessário para se obter a resolução da parte (h)?
(j) Suponha que o comprimento da coluna seja estabelecido em 25 cm e que o material de recheio seja fixo. Quais medidas você poderia tomar para aumentar a resolução de forma a obter uma separação ao nível da linha-base?
(k) Existem algumas medidas que você poderia tomar para obter melhor separação em um período de tempo mais curto com a mesma coluna da parte (j)?

CAPÍTULO 31

Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma das técnicas mais empregadas em análises qualitativas e quantitativas. Colunas capilares são utilizadas em determinações por cromatografia gasosa a temperaturas que excedem 400 °C. Aplicações a essas altas temperaturas requerem fases estacionárias especiais e tubos que não se decompõem. Assim os tubos de muitas colunas são os feitos de aço inoxidável.

Este capítulo considera a cromatografia gasosa em detalhe, inclusive as colunas e as fases estacionárias que são mais amplamente utilizadas. Embora este capítulo esteja primariamente voltado para a cromatografia gás-líquido, ele contém uma breve discussão sobre cromatografia gás-sólido.

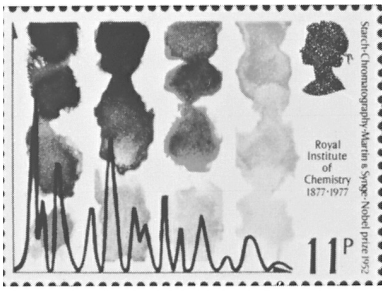
Na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra vaporizada são separados em conseqüência de sua partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro da coluna.[1] Ao realizar-se uma separação por cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e injetada na cabeça da coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo de fase móvel gasosa inerte. Em contraste, com muitos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito; sua única função é transportar o analito através da coluna.

Dois tipos de cromatografia gasosa são encontrados: **cromatografia gás-líquido** (CGL) e **cromatografia gás-sólido** (CGS). A cromatografia gás-líquido encontra amplo uso em todas as áreas da ciência; seu nome é geralmente abreviado para **cromatografia gasosa** (CG). A cromatografia gás-sólido é baseada em uma fase estacionária sólida na qual a retenção dos analitos ocorre por adsorção. A cromatografia gás-sólido tem aplicação limitada em virtude da retenção semipermanente de moléculas polares ativas e efeito de cauda severo nos picos de eluição (como conseqüência da natureza não-linear do processo de adsorção). Assim, essa técnica não encontrou ampla aplicação exceto na separação de certas espécies gasosas de baixo peso molecular; discutiremos esse método brevemente na Seção 31D.

Na **cromatografia gás-líquido**, a fase móvel é um gás, enquanto a fase estacionária é um líquido retido na superfície de um sólido inerte por adsorção ou ligação química.

Na **cromatografia gás-sólido**, a fase móvel é um gás, ao passo que a fase estacionária é um sólido que retém os analitos por adsorção física. A cromatografia gás-sólido permite a separação de gases de baixa massa molecular, como os componentes do ar, sulfeto de hidrogênio, monóxido de carbono e óxido de nitrogênio.

[1] Para um tratamento detalhado da CG, ver J. Willet, *Gas Chromatography*. Nova York: Wiley, 1987; R. L. Grob, Ed. *Modern Pratice of Gas Chromatography*, 3. ed. Nova York: Wiley, 1995; R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*, 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1997; H. M. McNair e J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*. Nova York: Wiley, 1998.



Selo postal honrando os bioquímicos Archer J. P. Martin (1910–2002) e Richard L. M. Synge (1914-1994), que ganharam o Prêmio Nobel de Química de 1952 pelas suas contribuições ao desenvolvimento da cromatografia moderna.

A cromatografia gás-líquido é baseada na partição do analito entre a fase móvel gasosa e uma fase líquida imobilizada na superfície de um material sólido inerte de recheio ou nas paredes de um tubo capilar. O conceito de cromatografia gás-líquido foi enunciado pela primeira vez em 1941 por Martin e Synge, que foram também responsáveis pelo desenvolvimento da cromatografia de partição líquido-líquido. Contudo, mais de uma década se passou antes que o valor da cromatografia gás-líquido fosse demonstrado experimentalmente e que essa técnica passasse a ser empregada como uma ferramenta rotineira no laboratório. Em 1955, o primeiro instrumento comercial para a cromatografia gás-líquido surgiu no mercado. Desde essa época, o crescimento nas aplicações dessa técnica tem sido fenomenal. Atualmente, muitas centenas de milhares de cromatógrafos a gás estão em uso em todo o mundo.

31A INSTRUMENTOS PARA A CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO

Muitas alterações e melhorias nos instrumentos para a cromatografia gasosa apareceram no mercado desde o seu lançamento comercial. Nos anos 1970, os integradores eletrônicos e os processadores de dados baseados em computadores tornaram-se comuns. Os anos 1980 e 90 testemunharam o uso dos computadores para o controle automático da maioria dos parâmetros instrumentais, como a temperatura da coluna, vazões e a injeção da amostra; o desenvolvimento de instrumentos de alto desempenho a custos moderados e, talvez o mais importante, o desenvolvimento das colunas tubulares abertas que são capazes de separar os componentes de misturas complexas de forma relativamente rápida. Hoje, cerca de 50 fabricantes de instrumentos oferecem cerca de 150 modelos diferentes de equipamentos cromatográficos a gás a preços que variam de US$ 1.000 até mais de US$ 50.000. Os componentes básicos de um instrumento típico que permite realizar a cromatografia gasosa são mostrados na Figura 31-1 e são brevemente descritos nesta seção.

31A-1 Sistema de Gás de Arraste

A fase móvel em cromatografia gasosa é denominada **gás de arraste** e deve ser quimicamente inerte. O hélio é a fase móvel gasosa mais comum, embora o argônio, o nitrogênio e o hidrogênio sejam também empregados. Esses gases estão disponíveis em cilindros pressurizados. Reguladores de pressão, manômetros e medidores de vazão são necessários para se controlar a vazão do gás.

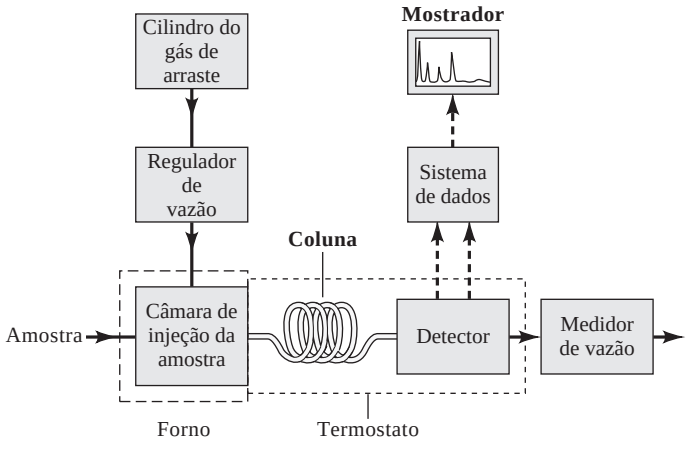


Figura 31-1 Diagrama de blocos de um cromatógrafo a gás típico.

As vazões são normalmente controladas por um regulador de pressão de dois estágios no cilindro do gás e algum tipo de regulador de pressão ou regulador de fluxo montado no cromatógrafo. As pressões de entrada situam-se na faixa de 10 a 50 psi (libras/polegada^2) acima da pressão ambiente, o que produz vazões de 25 a 150 mL min^{-1} em colunas recheadas e de 1 a 25 mL min^{-1} para as colunas capilares de tubo aberto. Geralmente, admite-se que as vazões serão constantes se a pressão de entrada permanecer constante. As vazões podem ser estabelecidas por meio de um rotâmetro colocado na cabeça da coluna; esse dispositivo não é tão exato como um medidor de bolhas simples. Normalmente, o medidor de vazão está localizado no final da coluna, como indicado na Figura 30-1. Um filme de sabão é formado no caminho do gás quando um bulbo de borracha contendo uma solução aquosa de sabão ou detergente é pressionado; o tempo necessário para que esse filme se mova entre duas graduações em uma bureta é medido e convertido em vazão volumétrica. Note que as vazões e as velocidades lineares de fluxo são relacionadas pela Equação 30-12 ou pela Equação 30-13.

31A-2 Sistema de Injeção da Amostra

A eficiência da coluna requer que a amostra seja de tamanho adequado e introduzida como uma zona "estreita" de vapor; a injeção lenta ou de amostras muito volumosas causa o espalhamento das bandas e uma resolução pobre. Seringas calibradas, são empregadas para a injeção de amostras líquidas por meio de diafragmas ou septos de silicone em uma porta de admissão da amostra aquecida localizada na cabeça da coluna. A porta de admissão da amostra (Figura 31-2) ordinariamente é mantida a cerca de 50 °C acima do ponto de ebulição do componente menos volátil da amostra. Para as colunas analíticas recheadas normais, o tamanho da amostra pode variar de poucos décimos de microlitro até 20 μL. As colunas capilares necessitam de amostras menores por um fator de 100 ou maior. Um divisor de amostra é freqüentemente necessário com colunas capilares para desviar para a coluna uma pequena fração conhecida (1:100 a 1:500) do volume injetado, enviando o restante para o descarte. Os cromatógrafos a gás comerciais desenhados para empregar colunas capilares incorporam esses divisores; também permitem a injeção sem divisão de fluxo quando colunas recheadas são empregadas.

Para o trabalho quantitativo, volumes de amostra mais reprodutíveis para ambos, líquidos e gases, são obtidos por uma válvula de amostragem, como aquela exibida na Figura 31-3. Esses dispositivos possibilitam uma reprodutibilidade relativa do volume injetado da amostra melhor que 0,5%. As amostras sólidas são introduzidas como soluções ou, alternativamente, são seladas em *vials* de parede fina que podem ser inseridos na cabeça da coluna e perfurados ou quebrados externamente.

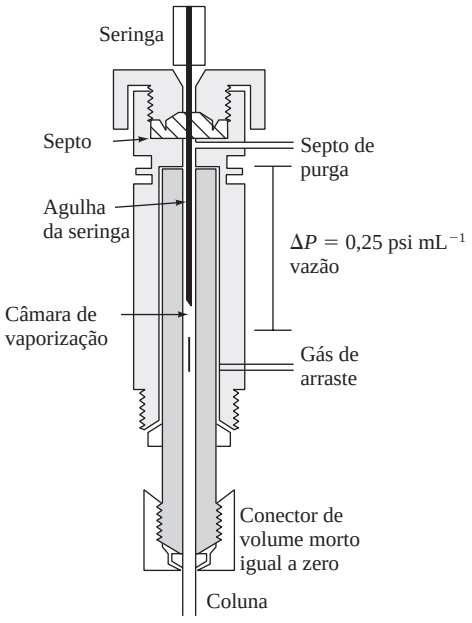


Figura 31-2 Vista da secção transversal de uma injetor vaporizador direto tipo *microflash*.

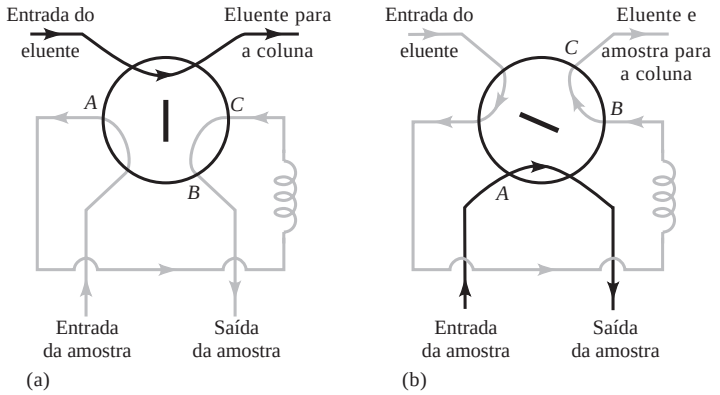


Figura 31-3 Válvula de amostragem tipo rotatória: A válvula permanece na posição (a) para que a alça *ACB* seja preenchida com a amostra; na posição (b) a amostra é introduzida na coluna.

31A-3 Configurações de Colunas e Fornos para as Colunas

Dois tipos gerais de colunas são encontrados em cromatografia gasosa: **colunas recheadas** e **colunas tubulares abertas**, ou **colunas capilares**. No passado, a ampla maioria das análises cromatográficas empregava as colunas recheadas. Para a maioria das aplicações atuais, as colunas recheadas têm sido substituídas pelas colunas tubulares abertas, mais eficientes e mais rápidas.

As colunas cromatográficas variam em comprimento desde menos que 2 m até 50 m ou mais. São construídas de aço inoxidável, vidro, sílica fundida ou Teflon. Para serem inseridas nos fornos para termostatização, as colunas são geralmente enroladas em bobinas com diâmetro de 10 a 30 cm (Figura 31-6). Uma discussão detalhada sobre as colunas, recheios de colunas e fases estacionárias pode ser encontrada na Seção 31B.

A temperatura da coluna é uma variável importante que deve ser controlada dentro de poucos décimos de grau para se obter boa precisão. Assim, a coluna é normalmente abrigada em um forno termostatizado. A temperatura ótima da coluna depende do ponto de ebulição da amostra e do grau de separação requerido. Grosseiramente, uma temperatura igual ou ligeiramente superior ao ponto de ebulição médio da amostra proporciona tempos de eluição razoáveis (2 a 30 min). Para as amostras com uma ampla faixa de ponto de ebulição, é freqüentemente desejável que se empregue uma **programação de temperatura**, pela qual a temperatura da coluna é aumentada, quer seja continuamente quer em etapas, à medida que a separação se processa. A Figura 31-4 mostra a melhoria que se consegue em um cromatograma por meio da programação de temperatura.

A **programação de temperatura** em cromatografia gasosa envolve o aumento da temperatura da coluna continuamente ou em etapas durante a eluição.

Geralmente, a resolução ótima está associada com uma temperatura mínima; o preço de se reduzir a temperatura, contudo, é um aumento no tempo de eluição e, portanto, no tempo necessário para se completar a análise. As Figuras 31-4a e 31-4b ilustram esse princípio.

31A-4 Sistemas de Detecção

Dezenas de detectores têm sido investigados e empregados em separações cromatográficas a gás. Descreveremos primeiramente as características que são as mais desejáveis para um detector em cromatografia gasosa e então discutiremos os sistemas de detecção mais amplamente utilizados.

Características de um Detector Ideal

O detector ideal para a cromatografia gasosa apresenta as seguintes características:

1. Sensibilidade adequada. Em geral, as sensibilidades nos detectores atuais situam-se na faixa de 10^{-8} a 10^{-15} g do soluto/s.
2. Boa estabilidade e reprodutibilidade.
3. Resposta linear aos solutos que se estenda a várias ordens de grandeza.

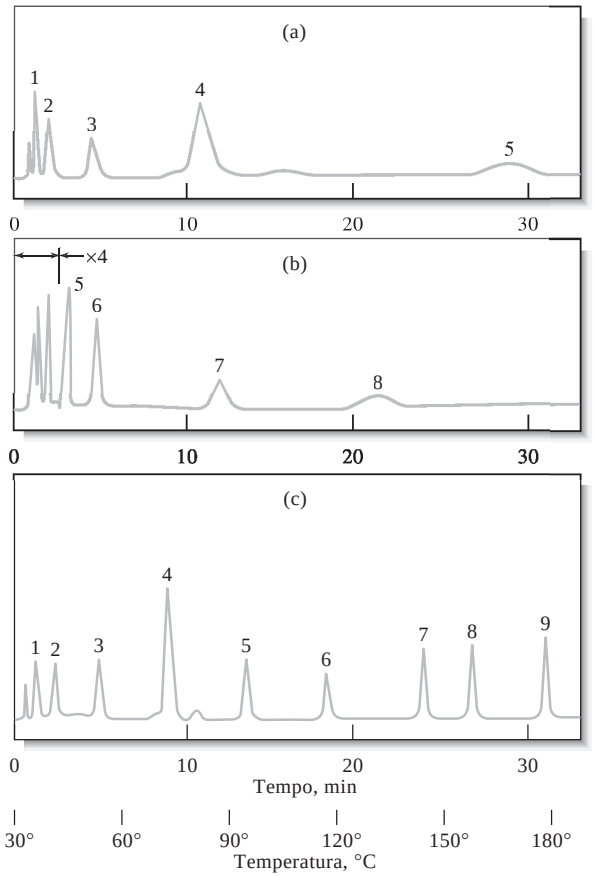


Figura 31-4 Efeito da temperatura nos cromatogramas a gás. (a) Isotérmico a 45 ºC; (b) isotérmico a 145 ºC; (c) programado de 30 ºC a 180 ºC. (De W. E. Harris e H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, p. 10. Nova York: Wiley, 1996. Reproduzido com permissão do autor.)

4. Faixa de temperatura desde a ambiente até pelo menos 400 ºC.
5. Um tempo de resposta curto e independente da vazão.
6. Uma alta confiabilidade e facilidade de uso. O detector deve, na medida do possível, tolerar a ação de operadores inexperientes.
7. Similaridade de resposta a todos os solutos ou, alternativamente, uma resposta altamente previsível e seletiva a uma ou mais classes de solutos.
8. Não deve destruir a amostra.

É desnecessário dizer que nenhum detector existente atualmente exibe todas essas características. Alguns dos detectores mais comuns são listados na Tabela 31-1. Quatro dos detectores mais utilizados são descritos nos parágrafos a seguir.

TABELA 31-1

Detectores para a Cromatografia Gasosa

Tipo	Amostras a que são Aplicáveis	Limite de Detecção Típico
Ionização em chama	Hidrocarbonetos	0,2 pg s^{-1}
Condutividade térmica	Detector universal	500 pg/ mL^{-1}
Captura de elétrons	Compostos halogenados	5 fg s^{-1}
Espectrômetro de massas	Ajustável a qualquer espécie	0,25–100 pg
Termiônico	Compostos de nitrogênio e fósforo	0,1 pg s^{-1} (P) 1 pg s^{-1} (N)
Condutividade eletrolítica (Hall)	Compostos contendo halogênios enxofre ou nitrogênio	0,5 pg s^{-1} Cl 2 pg s^{-1} S 4 pg s^{-1} N
Fotoionização	Compostos ionizáveis pela radiação UV	2 pg s^{-1} C
Infravermelho com transformada de Fourier	Compostos orgânicos	0,2 – 40 ng

Detectores de Ionização em Chama

O detector de ionização em chama (DIC) é o mais empregado em aplicações da cromatografia gasosa em geral. Em um detector como aquele ilustrado na Figura 31-5, o efluente da coluna é dirigido para uma pequena chama de ar/hidrogênio. A maioria dos compostos orgânicos produz íons e elétrons quando pirolizados à temperatura de uma chama ar/hidrogênio. A detecção envolve o monitoramento da corrente produzida pela coleta desses portadores de carga. Poucas centenas de volts são aplicadas entre a ponta do queimador e um eletrodo, localizado acima da chama, serve para coletar os íons e elétrons. A corrente resultante ($\sim 10^{-12}$ A) é medida com um picoamperímetro.

A ionização de compostos de carbono na chama é um processo ainda pouco compreendido, embora tenha sido observado que o número de íons produzidos é grosseiramente proporcional ao número de átomos de carbono *reduzidos* na chama. Uma vez que o detector de ionização em chama responde ao número de átomos de carbono que entram no detector por unidade de tempo, ele é um dispositivo *sensível à massa* em vez da concentração. Em conseqüência, esse detector apresenta a vantagem de que a alteração da vazão da fase móvel exerce um pequeno efeito sobre a sua resposta.

Grupos funcionais como carbonila, álcool, halogênicos e amínicos produzem poucos ou nenhum íon na chama. Além disso, o detector é insensível para gases não combustíveis como H_2O, CO_2, SO_2 e NO_x. Essas propriedades tornam o detector de ionização em chama muito mais útil para a análise de amostras orgânicas, incluindo aquelas contaminadas com água e com óxidos de nitrogênio e enxofre.

O detector de ionização exibe uma sensibilidade alta ($\sim 10^{-13}$ g s^{-1}), larga faixa linear de resposta ($\sim 10^7$) e baixo ruído. Geralmente é robusto e fácil de se usar. Uma desvantagem do detector de ionização em chama é que ele destrói a amostra durante a etapa de combustão.

Detectores de Condutividade Térmica

O **detector de condutividade térmica** (DCT), que foi um dos primeiros detectores para cromatografia gasosa, ainda encontra ampla aplicação. Esse dispositivo consiste em uma fonte aquecida eletricamente cuja temperatura à potência elétrica constante depende da condutividade térmica do gás que a envolve. O elemento aquecido pode ser um fio fino de platina, ouro ou tungstênio (Figura 31-6a) ou, alternativamente, um pequeno termistor. A resistência elétrica desse elemento depende da condutividade térmica do gás. Os detectores geminados são geralmente empregados, um deles está localizado acima da câmara de injeção da amostra e o outro imediatamente após a coluna; alternativamente, a corrente de gás pode ser dividida.

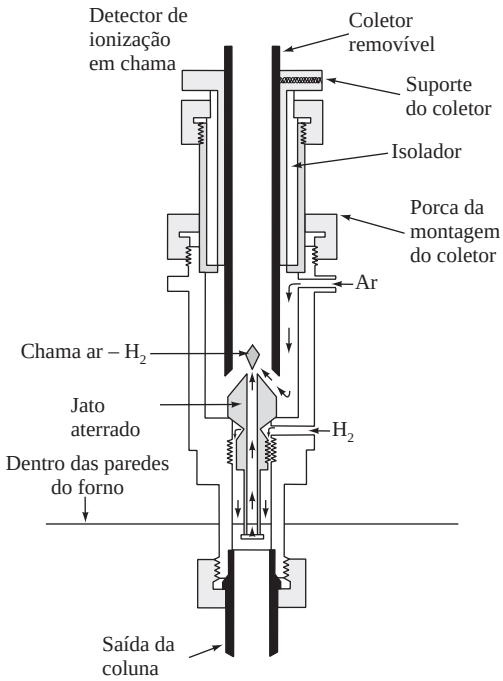


Figura 31-5 Um detector de ionização em chama típico. (Cortesia da Agilent Technologies, Palo Alto, CA.)

Os detectores são incorporados a dois braços de um circuito de ponte (ver Figura 31-6) de forma que a condutividade térmica do gás de arraste seja cancelada. Além disso, os efeitos de variação na temperatura, pressão e alimentação elétrica são minimizados. As condutividades térmicas do hélio e hidrogênio são aproximadamente de seis a dez vezes maiores que aquelas da maioria dos compostos orgânicos. Assim, mesmo pequenas quantidades de espécies orgânicas proporcionam um decréscimo relativamente grande na condutividade térmica do efluente da coluna, o que resulta em um aumento apreciável da temperatura do detector. A detecção por condutividade térmica é menos satisfatória quando se emprega gases cujas condutividades se aproximam muito daquelas dos componentes da amostra.

As vantagens do detector de condutividade térmica estão na sua simplicidade, na sua ampla faixa dinâmica linear (cerca de cinco ordens de grandeza), na sua resposta abrangente a espécies orgânicas e inorgânicas e na sua característica não-destrutiva, que permite que os solutos sejam coletados após a detecção. A principal limitação dos detectores de condutividade térmica está na sua sensibilidade relativamente baixa. Outros tipos de detectores excedem essa sensibilidade por fatores de 10^4 a 10^7.

Detectores de Captura de Elétrons

O **detector de captura de elétrons** (DCE) tornou-se um dos mais amplamente empregados para as amostras ambientais em virtude de ele responder seletivamente aos compostos orgânicos contendo halogênios, como pesticidas e bifenilas policloradas. Nesse detector, a amostra eluída de uma coluna passa sobre uma fonte radiativa emissora b, geralmente níquel-63. Um elétron do emissor causa a ionização do gás carregador (freqüentemente nitrogênio) e a produção de uma rajada de elétrons. Na ausência de espécies orgânicas, produz-se uma corrente constante entre um par de eletrodos em decorrência desse processo de ionização. Contudo, a corrente decresce significativamente na presença de moléculas orgânicas que contêm grupos funcionais eletronegativos que tendem a capturar elétrons. Os compostos halogenados, peróxidos, quinonas e grupos nitro são detectados com alta sensibilidade. O detector é insensível a grupos funcionais como aminas, alcoóis e hidrocarbonetos.

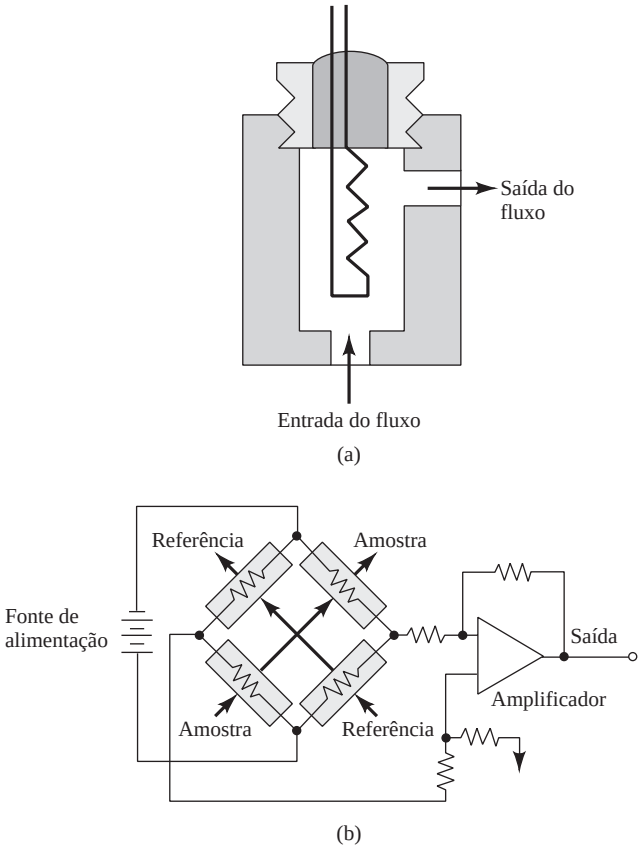


Figura 31-6 Esquema de (a) uma cela de um detector de condutividade térmica e (b) de um arranjo de duas celas de detecção da amostra e duas celas de referência (de J. Hinshaw, *LC-GC*, 1990, n. 8, p. 298. Com permissão.)

Os detectores de captura de elétrons são altamente sensíveis e apresentam a vantagem de não alterar a amostra significativamente (em contraste com o detector de ionização em chama, que consome a amostra). Contudo, a resposta linear do detector é limitada a cerca de duas ordens de grandeza.

Espectrometria de Massas

Um dos detectores mais poderosos para a cromatografia gasosa é o espectrômetro de massas. A combinação da cromatografia a gás e a espectrometria de massas é conhecida como CG-MS[2] (do português cromatografia gasosa e do inglês *mass spectrometry*). Como discutido no Capítulo 28, um espectrômetro de massas mede a razão massa/carga (m/z) de íons que são produzidos pela amostra. A maioria dos íons produzidos apresenta uma carga unitária($z = 1$), de forma que a maioria dos espectrometristas de massas refere-se à medida de massa dos íons quando, na verdade, a razão massa/carga é que é medida.

Um diagrama de blocos de um espectrômetro de massas moleculares é mostrado na Figura 31-7. As moléculas da amostra entram no espectrômetro de massas pelo sistema de entrada. No caso de um CG, a amostra está na forma de vapor e a entrada deve ser interfaceada entre a pressão atmosférica do sistema de CG e a baixa pressão (10^{-5} a 10^{-8}) do sistema do espectrômetro de massas. Um sistema complexo de vácuo é necessário para manter a pressão baixa. No espectrômetro de massas, as moléculas da amostra entram em uma fonte de ionização que ioniza a amostra. As fontes de ionização para a espectrometria de massas moleculares são energéticas o suficiente para quebrar as ligações químicas das moléculas da amostra, mas não suficientemente energéticas para decompor as moléculas da amostra em seus átomos constituintes, assim como acontece em espectrometria atômica (ver Capítulo 28).

As fontes de ionização em CG/MS produzem fragmentos, os quais podem também ser ionizados. Portanto, os íons das moléculas da amostra, denominados **íons moleculares**, íons de fragmentos e moléculas não-ionizadas, saem da fonte de ionização. As moléculas não-carregadas e os fragmentos são normalmente extraídos da fonte de íons através de bombas de vácuo empregadas para produzir o ambiente de baixa pressão. A próxima seção do espectrômetro de massas é o estágio analisador. O analisador serve para selecionar os íons de acordo com seus valores m/z, assim como na espectrometria de massas atômicas (ver Seção 28F-2). Os íons separados são então detectados e um gráfico contendo a intensidade do sinal gerado pelo íon *versus* m/z é produzido pelo sistema de dados.

O espectro de massas de uma molécula simples, CO_2, é representado na Figura 31-8. Observe que muitos íons de fragmentos estão presentes. Quebrando-se uma ligação C—O no íon molecular leva a formar CO^+ ($m/z = 28$) e O^+ ($m/z = 16$). A perda de dois átomos de oxigênio leva a C^+ ($m/z = 12$). Somente íons positivos estão presentes nesse exemplo. Os íons negativos também podem ser produzidos e detectados.

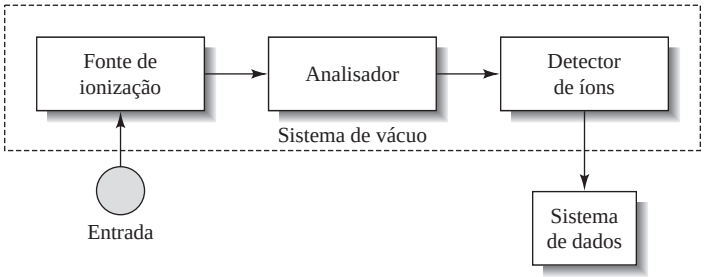


Figura 31-7 Diagrama de blocos de um espectrômetro de massas. A amostra entra na fonte de ionização através de um sistema de entrada. As moléculas da amostra são convertidas a íons e freqüentemente fragmentadas na fonte de ionização. Então, os íons passam para o analisador no qual são separados de acordo com a suas razões massa/carga. A seguir, os íons separados atingem um detector de íons no qual produzem um sinal elétrico que é registrado e representado na forma de gráfico pelo sistema de dados.

[2] Ver M. McMaster e C. McMaster, *GC/MS: A Practical User's Guide*. Nova York: Wiley-VCH, 1998.

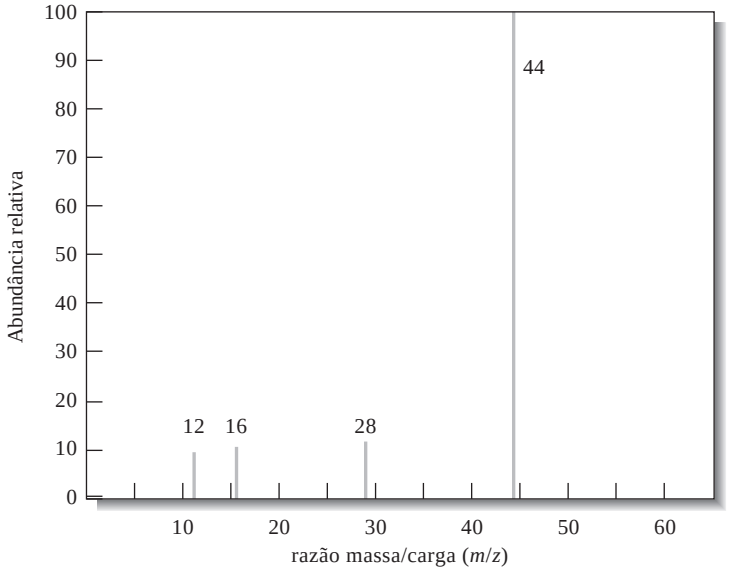


Figura 31-8 Espectro de massas do CO_2. Observe que o íon molecular aparece na razão $m/z = 44$ (C = 12, O = 16). Os íons de fragmentos aparecem a valores de $m/z = 28$, 16 e 12. Estes correspondem ao CO^+, O^+ e C^+, respectivamente.

TABELA 31-2

Fonte de Ionização para Espectrometria de Massas Moleculares

Tipo Básico	Nome e Abreviatura	Método de Ionização	Tipo de Espectro
Fase gasosa	Impacto de elétrons (IE)	Elétrons energéticos	Padrão de fragmentação
	Ionização química (IQ)	Íons reagentes gasosos	Adultos de prótons, poucos fragmentos
Desorção	Bombardeamento com átomos rápidos (BAR)	Feixe atômico energético	Íons moleculares e fragmentos
	Desorção/ionização a laser assistida por matriz (MALDI)	Fótons de alta energia	Íons moleculares, íons com cargas múltiplas
	Ionização por *eletrospray* (IES)	Campo elétrico produz aerossol carregado que se desolvata	Íons com cargas múltiplas moleculares

Sistemas de Entrada Além das entradas de CG, as amostras podem ser introduzidas em um espectrômetro de massas moleculares de diversas formas. Os sólidos podem ser colocados na ponta de um bastão, inseridos na câmara de vácuo e evaporados ou sublimados por aquecimento. Os líquidos podem ser introduzidos através de entradas com fluxo controlado ou podem ser desorvidos de uma superfície sobre a qual foram colocados, formando um filme fino. Geralmente, as amostras para espectrometria de massas devem ser puras porque a fragmentação que ocorre leva a uma interpretação muito difícil de espectros de misturas. A cromatografia gasosa constitui uma forma ideal de introduzir misturas, pois os seus componentes são separados pela CG antes da sua introdução no espectrômetro de massas.

Fontes de Ionização Muitos tipos diferentes de fontes de ionização estão disponíveis para a espectrometria de massas moleculares. As fontes empregadas com maior freqüência são listadas na Tabela 31-2.[3] Uma das mais comuns é aquela de impacto de elétrons (IE). Nessa fonte, as moléculas são bombardeadas com um feixe de elétrons de alta energia. Isso produz íons positivos, íons negativos e espécies neutras. Os íons positivos são dirigidos para o analisador por repulsão eletrostática.

Em IE, o feixe de elétrons é tão energético que muitos fragmentos são produzidos. Esses fragmentos, contudo, são muito úteis na identificação das espécies moleculares que entram no espectrômetro de massas. Somente o impacto de elétrons e a ionização química são empregados junto à CG-MS.

[3] Para uma tabela mais extensiva de fontes de ionização, ver D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., p. 500. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

Analisadores O analisador de massas separa os íons de acordo com os valores de *m/z*. Os analisadores mais comuns são listados na Tabela 31-3.[4] Os analisadores mais comuns para CG-EM são os filtros de massa tipo quadrupolo e os que empregam armadilha de íons (*ion trap*). Os espectrômetros de massas de alta resolução utilizam o analisador de duplo foco, o analisador de ressonância ciclotrônica ou o analisador de tempo de vôo.

Detectores de Íons Em muitos espectrômetros, os íons são detectados após colidirem com a superfície de um detector. As colisões causam a emissão de elétrons, fótons ou outros íons. Estes podem ser medidos por detectores de carga ou radiação. Por exemplo, um detector comum é o **multiplicador de elétrons**, que foi descrito na Seção 28F-3. No detector de ressonância ciclotrônica de íons, estes induzem um sinal cujas freqüências são inversamente relacionadas aos valores de *m*/*z*. As freqüências são decodificadas por técnicas de transformada de Fourier.

O Instrumento Completo de CG-MS O esquema de um sistema completo de CG-MS é mostrado na Figura 31-9. A amostra é injetada no capilar da CG (ver Seção 31B-1) e o efluente penetra em uma entrada de um espectrômetro de massas tipo quadrupolo. As moléculas são fragmentadas e ionizadas pela fonte e analisadas e detectadas pelo multiplicador de elétrons.

TABELA 31-3

Analisadores de Massas Comuns para a Espectrometria de Massas

Tipo Básico	Princípio da Análise
Setor magnético	Deflexão dos íons em um campo magnético. As trajetórias dos íons dependem do valor de *m*/*z*.
Dupla focalização	Focalização eletrostática seguida de deflexão por campo magnético. As trajetórias dependem do valor de *m*/*z*.
Quadrupolo	Movimentação do íon em campos *cc* e de radiofreqüência. Somente certos valores de *m/z* passam.
Armadilha de íons (*ion trap*)	Retenção de íons no espaço definido por eletrodos anelares e casquete. O campo elétrico ejeta seqüencialmente os íons de valores crescentes de *m*/*z*.
Ressonância ciclotrônica de íons	Retenção de íons em uma cela cúbica sob influência da voltagem e do campo magnético. A freqüência orbital está relacionada ao inverso do valor de *m*/*z*.
Tempo de vôo	Íons com energia cinética iguais entram em um tubo onde se movem livremente. A velocidade e assim o tempo de chegada ao detector dependem da massa.

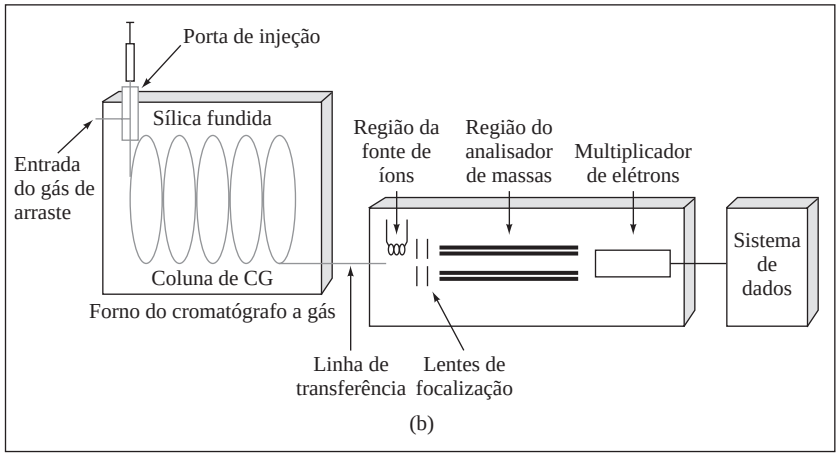


Figura 31-9 Esquema de um instrumento CG-MS típico capilar. O efluente do CG passa para a entrada do espectrômetro de massas, no qual as moléculas de gás presentes são fragmentadas, ionizadas, analisadas e detectadas.

[4] Para uma discussão mais extensiva sobre os analisadores de massas, ver referência 3, p. 514-518.

Em CG-MS, o espectrômetro de massas varre as massas repetidamente durante o experimento cromatográfico. Se o cromatograma ocorre em dez minutos, por exemplo, e uma varredura é obtida a cada segundo, 600 espectros de massas serão registrados. Os dados podem ser analisados pelo sistema de dados de diversas formas. Primeira, a abundância dos íons em cada espectro pode ser somada e colocada em um gráfico em função do tempo para fornecer um **cromatograma do total de íons**. Esse gráfico é similar a um cromatograma convencional. Pode-se também mostrar o espectro de massas em um tempo particular durante o cromatograma para identificar-se as espécies que estão eluindo naquele momento. Finalmente, pode-se selecionar um valor único de m/z e monitorá-lo durante o experimento cromatográfico, uma técnica que é denominada **monitoramento de íon selecionado**.

Outros Tipos de Detectores

Outros detectores importantes para CG incluem o detector termiônico, o detector de condutividade eletrolítica ou de efeito Hall e o detector de fotoionização. O detector termiônico apresenta uma construção similar ao DIC. No detector termiônico, os compostos contendo nitrogênio e fósforo produzem um aumento da corrente em chamas nas quais um sal de metal alcalino é vaporizado. O detector termiônico é amplamente empregado para pesticidas organofosforados e compostos farmacêuticos.

Nos detectores de condutividade eletrolítica, os compostos contendo halogênios, enxofre ou nitrogênio são misturados com um gás reagente em um pequeno tubo de reação. Os produtos são então dissolvidos em um líquido, o qual produz uma solução condutora. A alteração na condutividade resultante da presença de um composto ativo é medida. No detector de fotoionização, as moléculas são fotoionizadas por radiação ultravioleta. Os íons e elétrons produzidos são coletados com um par de eletrodos polarizados e a corrente resultante é medida. O detector é freqüentemente usado para as moléculas aromáticas ou outras moléculas que são facilmente fotoionizáveis.

A cromatografia gasosa é geralmente acoplada a técnicas seletivas da espectroscopia ou eletroquímica. Discutimos CG-MS, porém a cromatografia gasosa pode ser combinada também com muitas outras técnicas, como a espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear, suprindo o químico de ferramentas poderosas de identificação de componentes de misturas complexas. Essas técnicas combinadas são muitas vezes chamadas **métodos hifenados**.[5]

Os **métodos hifenados** acoplam a capacidade de separação da cromatografia com a capacidade de detecção qualitativa e quantitativa dos métodos espectrais.

Nos primeiros métodos hifenados, os eluatos da coluna cromatográfica eram coletados como frações separadas em um coletor resfriado e um detector não-destrutivo e não-seletivo era empregado para indicar seu aparecimento. A composição da fração era investigada por ressonância magnética nuclear, espectrometria no infravermelho ou de massas ou medidas eletroanalíticas. Uma limitação séria a essa abordagem era a quantidade muito pequena (normalmente micromols) de soluto presente em uma fração.

A maioria dos métodos hifenados modernos monitora o efluente da coluna cromatográfica continuamente por meio de métodos espectroscópicos. A combinação de duas técnicas baseadas em diferentes princípios pode levar a uma alta seletividade. Os instrumentos atuais de CG baseados no uso de computadores incorporam grandes bases de dados para a comparação de espectros e identificação de compostos.

31B COLUNAS E FASES ESTACIONÁRIAS PARA A CROMATOGRAFIA GASOSA

Os estudos pioneiros em cromatografia gasosa foram realizados, no início dos anos 1950, em colunas recheadas, nas quais a fase estacionária era constituída de um filme fino de líquido retido por adsorção na superfície de um suporte sólido inerte finamente dividido. A partir de estudos teóricos feitos durante esse período inicial, tornou-se aparente que as colunas não recheadas com diâmetro de poucos décimos de

[5] Para revisões sobre métodos hifenados, ver C. L. Wilkins, *Science*, 1983, n. 222, p. 251; *Anal. Chem.*, 1989, n. 59, p. 571A.

milímetro poderiam proporcionar separações superiores do que aquelas obtidas em colunas recheadas quanto à velocidade e à eficiência da coluna. Nessas **colunas capilares**, a fase estacionária é constituída por um filme de líquido de espessura igual a poucos décimos de micrômetro recobrindo uniformemente o interior do tubo capilar. Nos anos 1950, essas colunas tubulares abertas foram construídas; as características do desempenho previsto foram confirmadas experimentalmente em vários laboratórios, com colunas tubulares abertas contendo 300.000 pratos ou mais tendo sido descritas.[6]

A despeito dessas características espetaculares de desempenho, as colunas capilares não ganharam ampla aceitação e uso até mais de duas décadas após a sua invenção. As razões para esse atraso foram muitas, incluindo a pequena capacidade de amostra, fragilidade das colunas, problemas mecânicos associados com a introdução da amostra e com a conexão da coluna com o detector, dificuldades de recobrimento da coluna de forma reprodutível, a vida curta de colunas preparadas de forma ineficiente, a tendência das colunas de entupirem e as patentes, que restringiram o desenvolvimento comercial a um único fabricante. (A patente original expirou em 1977.) No final dos anos 1970 esses problemas tornaram-se contornáveis e muitas companhias de instrumentos começaram a oferecer colunas tubulares abertas a um custo razoável. Em conseqüência, temos visto um crescimento importante no uso de colunas capilares desde essa época.

31B-1 Colunas Capilares ou Tubulares Abertas

As colunas tubulares abertas ou capilares são de dois tipos básicos: **coluna tubular aberta de parede recoberta** (TAPR) – WCOT, do inglês *wall-coated open tubular* – e **colunas tubulares abertas revestidas com suporte** (TARS) – SCOT, do inglês *support-coated open tubular*.[7] A colunas de parede recoberta são simplesmente tubos capilares recobertos com uma fina camada de fase estacionária. Nas colunas revestidas com suporte, a superfície interna do capilar é revestida com um filme fino ($\sim$30 μm) de um material de suporte, com terra diatomácea. Esse tipo de coluna retém uma quantidade de fase estacionária muitas vezes maior que uma coluna de parede recoberta e assim apresenta maior capacidade de amostra. Geralmente, a eficiência de uma coluna TARS é menor que uma coluna TAPR, mas significativamente maior que a de uma coluna recheada.

As primeiras colunas TAPR foram construídas de aço inoxidável, alumínio, cobre ou plástico. Posteriormente, o vidro foi utilizado. Freqüentemente, o vidro é corroído com ácido clorídrico gasoso, soluções aquosas fortes de ácido clorídrico ou hidrogeno fluoreto de potássio, o que proporciona uma superfície rugosa que retém a fase estacionária mais firmemente. As colunas capilares mais empregadas são as **colunas tubulares abertas de sílica fundida** (CTAS) – FSOT, do inglês *fused-silica open tubular*. Os capilares de sílica fundida são puxados a partir de sílica purificada especial que contém quantidades mínimas de óxidos metálicos. Esses capilares apresentam paredes muito mais finas que os de vidro. Os tubos têm sua resistência reforçada por meio do recobrimento externo de proteção de poliimida, o qual é aplicado à medida que o tubo capilar é puxado. As colunas resultantes são bastante flexíveis e podem ser enroladas em bobinas com diâmetros de poucas polegadas. Essas colunas estão disponíveis comercialmente e oferecem muitas vantagens importantes como resistência física, reatividade muito menor em relação aos componentes da amostra e flexibilidade. Para a maioria das aplicações, elas têm substituído as colunas de vidro antigas do tipo TAPR.

► As **colunas tubulares abertas de sílica fundida (colunas CTAS ou, em inglês, FSOT)** são correntemente as colunas mais amplamente utilizadas em CG.

[6] Em 1987, o recorde mundial de comprimento para uma coluna aberta e de número de pratos teóricos foi estabelecido, como atestado no *Livro Guinness dos Recordes Mundiais*, pela Chrompack International Corporation da Holanda. A coluna era de sílica fundida puxada em uma única peça com diâmetro interno de 0,32 mm e comprimento de 2.100 m ou 1,3 milhas. A coluna era recoberta com um filme de polidimetil siloxano de 0,1 m. Uma seção de 1.300 m dessa coluna continha mais de 2 milhões de pratos.

[7] Para uma descrição detalhada das colunas tubulares abertas, ver M. L. Lee, F. J. Yang e K. D. Bartle, *Open Tubular Column Gas Chromatography:* Theory and Practice. Nova York: Wiley, 1984.

TABELA 31-4

Propriedades e Características de Colunas Típicas para CG

	Tipo de Coluna			
	CTAS* (FSOT)	TAPR† (WCOT)	TARS‡ (SCOT)	Recheada
Comprimento, m	10–100	10–100	10–100	1–6
Diâmetro interno, mm	0,1–0,3	0,25–0,75	0,5	2–4
Eficiência, prato/m	2.000–4.000	1.000–4.000	600–1.200	500–1.000
Tamanho da amostra, ng	10–75	10–1000	10–1000	$10–10^6$
Pressão relativa	Baixa	Baixa	Baixa	Alta
Velocidade relativa	Rápida	Rápida	Rápida	Lenta
É flexível?	Sim	Não	Não	Não
Estabilidade química	Melhor	→		Pior

*Coluna tubular aberta de sílica fundida.
†Coluna tubular aberta de parede recoberta.
‡Coluna tubular aberta revestida com suporte (também chamada coluna tubular aberta com camada porosa (TACP – PLOT, do inglês *porous layer open tubular*).

As colunas tubulares abertas de sílica mais amplamente empregadas apresentam diâmetros de 0,32 e 0,25 mm. As colunas de alta resolução são vendidas com diâmetros de 0,20 e 0,15 mm. Essas colunas são de uso mais complexo e são mais restritivas com relação aos sistemas de injeção e detecção. Assim, um divisor de amostra deve ser empregado para reduzir o tamanho da amostra injetada na coluna e um sistema de detecção mais sensível com baixo tempo de resposta é necessário.

Recentemente, capilares de 530 μm, algumas vezes denominados **colunas *megabore***, têm surgido no mercado. Essas colunas toleram amostras de tamanho similar àqueles para as colunas recheadas. As características de desempenho das colunas tubulares abertas *megabore* são tão boas como aquelas de diâmetros menores, porém são significativamente melhores que aquelas das colunas recheadas.

A Tabela 31-4 compara as características de desempenho de colunas capilares de sílica fundida com outros tipos de colunas de parede recoberta, bem como com as de colunas com suporte revestido e recheadas.

31B-2 Colunas Recheadas

As colunas recheadas são atualmente fabricadas de tubos de vidro ou metal; elas apresentam um comprimento típico entre 2 e 3 m e diâmetro interno de 2 a 4 mm. Esses tubos são densamente recheados com um material uniforme e finamente dividido, ou suporte sólido, que é recoberto com uma camada fina (0,05 a 1 μm) de fase estacionária líquida. Os tubos são enrolados na forma de bobinas com diâmetros aproximados de 15 cm para possibilitar uma termostatização conveniente no forno.

Materiais Sólidos de Suporte

O recheio, ou suporte sólido em uma coluna recheada, serve para fixar a fase estacionária líquida de forma que a maior área superficial possível esteja exposta à fase móvel. O suporte ideal consiste em pequenas partículas uniformes e esféricas com boa resistência mecânica e com uma área superficial de pelo menos 1 m^2/g. Além disso, o material deve ser inerte a temperaturas elevadas e deve ser molhado uniformemente pela fase líquida. Nenhuma substância que preencha perfeitamente todos esses critérios se encontra disponível.

Os recheios empregados inicialmente, e ainda os mais amplamente utilizados, para a cromatografia gasosa eram preparados com terra diatomácea de ocorrência natural, a qual consiste em esqueletos de milhares de espécies de plantas unicelulares que habitaram os antigos lagos e mares. Esses materiais de suporte são freqüentemente tratados quimicamente com dimetilclorosilano, o qual produz uma camada de grupos metila. Esse tratamento reduz a tendência de o recheio absorver moléculas polares.

Tamanho de Partículas dos Suportes

Como mostrado na Figura 30-16 (página 934), a eficiência de uma coluna cromatográfica aumenta rapidamente com a diminuição do diâmetro de partícula do recheio. Contudo, a diferença de pressão requerida para manter uma vazão aceitável do gás de arraste varia de forma inversa com o quadrado do diâmetro de partícula; essa última relação tem estabelecido os limites sobre o tamanho de partículas utilizado em cromatografia, porque não é conveniente empregar-se diferenças de pressão maiores que cerca de 50 psi. Como resultado, as partículas de suporte usuais são de 60 a 80 mesh (250 a 170 μm) ou de 80 a 100 mesh (170 a 149 μm).

31B-3 Fases Estacionárias Líquidas

As propriedades desejáveis de uma fase líquida imobilizada em uma coluna cromatográfica gás-líquido incluem (1) *baixa volatilidade* (idealmente, o ponto de ebulição do líquido deve ser pelo menos 100 °C maior que a temperatura máxima de operação da coluna); (2) *estabilidade térmica*; (3) *inércia química* e (4) *características de solvente* apropriadas para que os valores de k e α (ver Seção 30E-4) para os solutos a serem resolvidos caiam dentro de uma faixa adequada.

Muitos líquidos têm sido propostos como fases estacionárias no desenvolvimento da cromatografia gás-líquido. Atualmente menos de uma dúzia são de uso comum. A escolha apropriada de uma fase estacionária é freqüentemente crucial para o sucesso de uma separação. Existem orientações qualitativas para efetuar-se essa escolha, porém, no final, a melhor fase estacionária somente pode ser determinada de forma experimental no laboratório.

O tempo de retenção para um analito na coluna depende da sua constante de distribuição que, por sua vez, está relacionada com a natureza química da fase estacionária. Para separar os vários componentes de uma amostra, suas constantes de distribuição devem ser suficientemente diferentes para possibilitar uma separação bem definida. Ao mesmo tempo, essas constantes não devem ser extremamente grandes ou extremamente pequenas porque: o primeiro caso leva os tempos de retenção a valores proibitivos e, o segundo, resulta em tempos de retenção tão curtos que as separações são incompletas.

Para se obter um tempo de residência razoável na coluna, um analito deve mostrar algum grau de compatibilidade (solubilidade) com a fase estacionária. Nesse caso, o princípio segundo o qual "igual dissolve igual" se aplica, onde "igual" refere-se à polaridade do analito e à do líquido imobilizado. A polaridade é o efeito de campo elétrico na vizinhança imediata da molécula e é medido pelo momento de dipolo das espécies. As fases estacionárias polares contêm grupos como —CN, —CO e —OH. As fases estacionárias do tipo hidrocarbonetos e os dialquil siloxanos são não-polares, enquanto as fases de poliésteres são altamente polares. Os analitos polares incluem os alcoóis, ácidos e aminas; os solutos de polaridade média englobam os éteres, as cetonas e os aldeídos. Os hidrocarbonetos saturados são não-polares. Geralmente, a polaridade da fase estacionária deve igualar-se à dos componentes da amostra. Quando se tem uma boa igualdade, a ordem de eluição é determinada pelo ponto de ebulição dos eluentes.

► As polaridades de grupos funcionais orgânicos na ordem crescente são: hidrocarbonetos alifáticos < olefinas < hidrocarbonetos aromáticos < haletos < sulfetos < éteres < compostos nitro < ésteres, aldeídos, cetonas < alcoóis, aminas < sulfonas < sulfóxidos < amidas < ácidos carboxílicos < água.

Algumas Fases Estacionárias Comuns

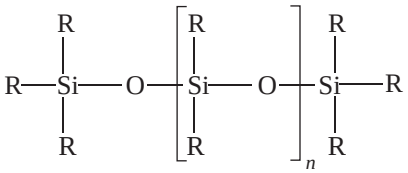
A Tabela 31-5 lista as fases estacionárias mais empregadas em colunas recheadas e colunas tubulares abertas de cromatografia gasosa na ordem crescente de polaridade. Esses seis líquidos provavelmente podem prover separações satisfatórias para 90% ou mais das amostras encontradas pelos cientistas.

TABELA 31-5

Algumas Fases Líquidas Estacionárias para a Cromatografia Gás-Líquido

Fase Estacionária	Nome Comercial Comum	Temperatura Máxima, °C	Aplicações Comuns
Polidimetilsiloxano	OV-1, SE-30	350	Fase não-polar de uso geral, hidrocarbonetos aromáticos, polinucleares, esteróides, PCBs
5% fenil-polidimetil-siloxano	OV-3, SE-52	350	Éteres metílicos de ácidos graxos, alcalóides, drogas, compostos halogenados
50% fenil-polidimetilsiloxano	OV-17	250	Drogas, esteróides, pesticidas, glicóis
50% trifluorpropil polidimetilsiloxano	OV-210	200	Aeromáticos clorados, nitroaromáticos, benzenos alquil substituídos
Polietileno glicol	Carbowax 20M	250	Ácidos livres, alcoóis, éteres, óleos essenciais, glicóis
50% cianopropil-polidimetilsiloxano	OV-275	240	Ácidos gaxos poliinsaturados, ácidos rosíneos, ácidos livres, alcoóis

Cinco dos líquidos listados na Tabela 31-5 são polidimetilsiloxanos que apresentam a estrutura geral



No primeiro deles, polidimetilsiloxano, os grupos —R são todos —CH_3, definindo um líquido que é relativamente não-polar. Nos outros polisiloxanos mostrados na tabela, uma fração dos grupos metílico é substituída por grupos funcionais como fenil (—C_6H_5), cianopropil(—C_3H_6CN) e trifluoropropil (—$C_3H_6CF_3$). As porcentagens em cada caso referem-se à quantidade de substituição de grupos metílico pelo grupo indicado no nome na cadeia do polisiloxano. Assim, por exemplo, o 5% fenil-polidimetil-siloxano apresenta um anel fenílico ligado a 5% do número de átomos de silício no polímero. Essas substituições aumentam a polaridade dos líquidos em vários graus.

A quinta entrada na Tabela 31-5 é um polietileno glicol com estrutura

$$HO—CH_2—CH_2—(O—CH_2—CH_2)_n—OH$$

Esse composto encontra amplo uso na separação de espécies polares.

Fases Estacionárias Ligadas e Com Ligações Entrecruzadas

As colunas comerciais são anunciadas como constituídas de fases estacionárias ligadas, com ligações entrecruzadas, ou ambos. O propósito da ligação e do entrecruzamento é a obtenção de maior durabilidade da fase estacionária, que pode ser lixiviada pelo solvente quando o filme se torna contaminado. Com o uso, colunas não tratadas perdem lentamente suas fases estacionárias devido ao "sangramento", no qual uma pequena quantidade de líquido imobilizado é arrastada para fora da coluna durante o processo de eluição. O sangramento é acentuado quando a coluna precisa ser lavada com um solvente para remover os contaminantes. A ligação química e as ligações entrecruzadas inibem o sangramento.

A ligação envolve anexar uma camada monomolecular da fase estacionária à superfície de sílica da coluna por meio de uma ligação química. Para as colunas comerciais, a natureza da reação é uma propriedade industrial.

As ligações entrecruzadas são feitas *in situ* após a coluna ter sido recoberta com um dos polímeros listados na Tabela 31-5. Uma forma de se obter as ligações entrecruzadas baseia-se na incorporação de um peróxido no líquido original. Quando o filme é aquecido, uma reação entre os grupos metílicos das cadeias do polímero é iniciada por um mecanismo radicalar livre. As moléculas do polímero são então ligadas entre si por ligações carbono–carbono. Os filmes resultantes são mais difíceis de serem extraídos e apresentam maior estabilidade térmica que os filmes não tratados. As ligações entrecruzadas podem ser iniciadas também por exposição das colunas recobertas à radiação gama.

Espessura do Filme

As colunas comerciais contendo fases estacionárias cujas espessuras variam de 0,1 a 5 μm estão disponíveis. A espessura do filme afeta primariamente o caráter da retenção e a capacidade da coluna, como discutido na Seção 30E-6. Os filmes espessos são empregados com compostos altamente voláteis, porque esses filmes retêm os solutos por um tempo mais longo, provendo assim maior intervalo de tempo para que a separação ocorra. Os filmes finos são úteis para separar as espécies de baixa volatilidade em um tempo razoável. Para muitas aplicações de colunas de 0,25 ou 0,32 mm, uma espessura de filme de 0,25 μm é recomendada. Nas colunas *megabore*, são geralmente empregados filmes de 1 a 1,5 μm. Atualmente colunas com filmes de 8 μm de espessura estão sendo comercializadas.

31C APLICAÇÕES DA CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO

A cromatografia gás-líquido pode ser aplicada às espécies relativamente voláteis e termicamente estáveis a temperaturas de até poucas centenas de graus Celsius. Um grande número de compostos de interesse possui essas qualidades. Conseqüentemente, a cromatografia gasosa tem sido amplamente aplicada na separação e determinação de componentes em variados tipos de amostras. A Figura 31-14 mostra os cromatogramas para algumas dessas aplicações.

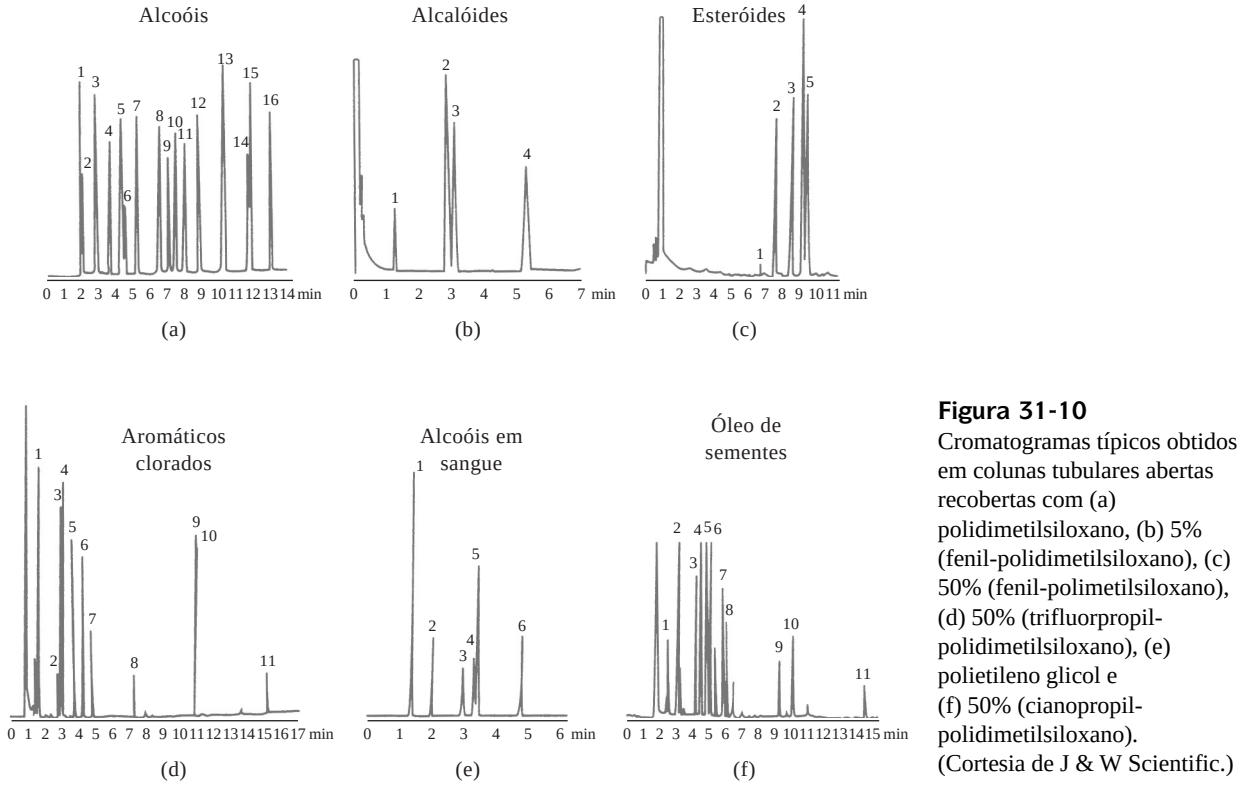


Figura 31-10
Cromatogramas típicos obtidos em colunas tubulares abertas recobertas com (a) polidimetilsiloxano, (b) 5% (fenil-polidimetilsiloxano), (c) 50% (fenil-polimetilsiloxano), (d) 50% (trifluorpropil-polidimetilsiloxano), (e) polietileno glicol e (f) 50% (cianopropil-polidimetilsiloxano). (Cortesia de J & W Scientific.)

31C-1 Análise Qualitativa

Os cromatogramas obtidos por CG são amplamente utilizados para se estabelecer a pureza de compostos orgânicos. Os contaminantes, se presentes, são revelados pelo aparecimento de picos adicionais; as áreas sob esses picos fornecem estimativas grosseiras da extensão da contaminação. A técnica é também útil para se avaliar a eficiência dos processos de purificação.

Em teoria, os tempos de retenção em CG deveriam ser úteis para identificar-se os componentes em misturas. Na verdade, contudo, a aplicabilidade desses dados é limitada pelo número de variáveis que devem ser controladas para se obter resultados reprodutíveis. Contudo, a cromatografia gasosa provê um meio excelente de confirmação da presença ou ausência de compostos suspeitos em uma mistura, supondo que uma amostra autêntica da substância esteja disponível. Nenhum outro pico deve aparecer no cromatograma da mistura em adição ao do composto conhecido e o aumento de intensidade de um pico previamente existente deve ser observado. A evidência é particularmente convincente se o efeito puder ser duplicado em colunas diferentes e a diferentes temperaturas. Por outro lado, porque um cromatograma fornece uma informação única sobre cada espécie da mistura (o tempo de retenção), a aplicação da técnica na análise qualitativa de amostras complexas de composição desconhecida é limitada.

Essa limitação tem sido contornada em sua maior parte pela ligação das colunas cromatográficas diretamente a espectrômetros ultravioleta, infravermelho e de massas. Os instrumentos hifenados resultantes constituem ferramentas poderosas para a identificação de componentes de misturas complexas (ver Seção 31A-4). Um exemplo do uso da espectrometria de massas combinada com a cromatografia gasosa para a identificação de constituintes do sangue é dado no Destaque 31-1.

Embora um cromatograma possa não levar a uma identificação positiva das espécies presentes em uma amostra, este freqüentemente provê uma evidência segura da *ausência* de uma espécie. Assim, se a amostra falha em produzir um pico com o mesmo tempo de retenção que um padrão obtido sob condições idênticas, isso é uma evidência forte de que o composto em questão está ausente (ou presente em concentração abaixo do limite de detecção do procedimento).

31C-2 Análise Quantitativa

A cromatografia gasosa deve seu enorme crescimento em parte à sua velocidade, simplicidade, custo relativamente baixo e ampla aplicabilidade a separações. É duvidoso, contudo, que a CG poderia ter se tornado tão amplamente utilizada, se não fosse capaz de fornecer informações quantitativas sobre as espécies separadas.

A CG quantitativa está baseada na comparação da altura ou da área de um pico analítico com aquele de um ou mais padrões. Se as condições são controladas adequadamente, ambos os parâmetros variam linearmente com a concentração. A área de um pico é independente dos efeitos de alargamento discutidos anteriormente. Portanto, considerando esse fato, a área é um parâmetro analítico mais satisfatório que a altura do pico. Contudo, as alturas de pico são medidas de forma mais fácil e, para os picos estreitos, mais exata. A maioria dos instrumentos cromatográficos modernos é equipada com computadores que fornecem medidas de áreas relativas. Se esse equipamento não está disponível, uma estimativa manual deve ser feita. Um método simples que funciona bem para os picos simétricos de largura razoável consiste em multiplicar a altura do pico pela sua largura medida na metade da sua altura.

Calibração com Padrões

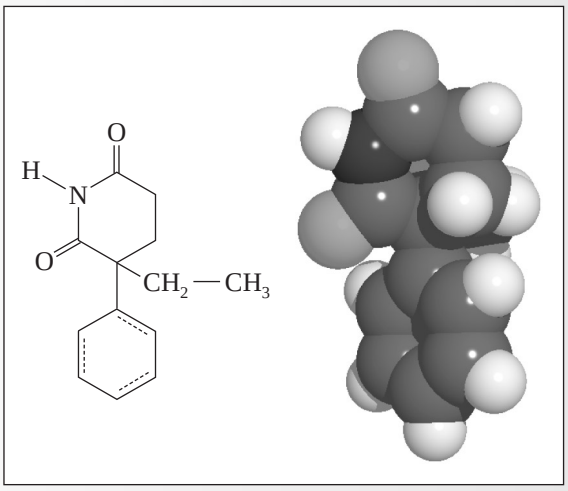
O método mais direto de análise cromatográfica gasosa quantitativa envolve a preparação de uma série de soluções padrão cuja composição se aproxima daquela da amostra (método do padrão externo). Os cromatogramas para os padrões são obtidos e as alturas dos picos ou suas áreas são empregadas em um gráfico em função da concentração para se obter uma curva analítica. Um gráfico dos dados deve fornecer uma linha reta passando pela origem; as análises quantitativas são baseadas nesse gráfico. A calibração deve ser freqüente para maior exatidão.

DESTAQUE 31-1

Uso da CG-MS na Identificação de um Metabólito de um Medicamento no Sangue[8]

Um paciente em coma estava sob suspeita de ter ingerido uma dose excessiva de um medicamento, a glutetimida (Doriden), tendo em vista um frasco vazio do medicamento encontrado próximo a ele. Um cromatograma a gás foi obtido de um extrato de plasma do seu sangue e dois picos foram encontrados, como mostrado na Figura 31D-1. O tempo de retenção para o pico 1 correspondeu ao da glutetimida, mas o composto responsável pelo pico 2 não era conhecido. A possibilidade de que o paciente tivesse ingerido outra droga foi considerada. Contudo, o tempo de retenção para o pico 2 sob as condições empregadas não correspondia a nenhum outro medicamento acessível ao paciente nem a qualquer droga ilícita. Portanto, uma cromatografia acoplada à espectrometria de massas foi utilizada para se estabelecer a identidade do pico 2 e para confirmar a identidade do pico 1 antes de se submeter o paciente a qualquer tratamento.

O extrato de plasma foi submetido a uma análise por CG-MS e o espectro de massas apresentado na Figura 31D-2a confirmou que o pico 1 era devido à glutetimida. Um pico no espectro de massas com razão massa-carga de 217 representa a razão correta para o íon molecular da glutetimida e o espectro de massas mostrou-se igual àquele de uma amostra conhecida de glutetimida. O espectro de massas do pico 2, contudo, mostrou uma massa para o íon molecular na razão massa-carga de 233, como pode ser visto na Figura 31D-2b. Isso difere da massa molecular do íon da glutetimida por 16 unidades de massa. Vários outros picos no espectro de massas do pico 2 diferem daqueles da glutetimida por 16 unidades de massa, indicando a incorporação de oxigênio na molécula de glutetimida. Isso levou os cientistas a acreditar que o pico 2 era devido a um metabólito 4-hidroxi da droga original (droga pai).



Estrutura e modelo molecular da glutetimida.

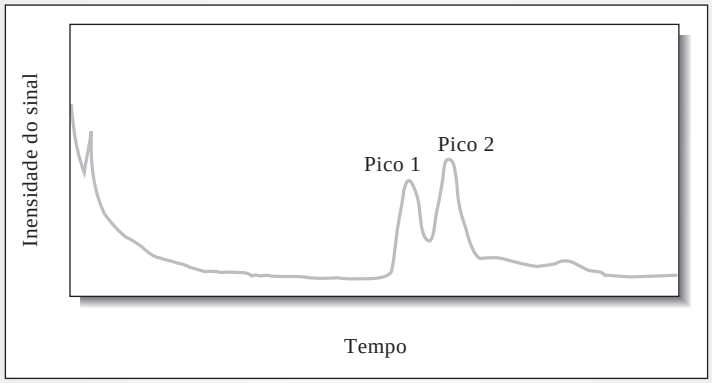


Figura 31D-1 Cromatograma a gás de um extrato de plasma sangüíneo de uma vítima de superdosagem de medicamento . O pico 1 ocorreu a um tempo de retenção apropriado para ser identificado como a glutetimida, porém, o composto responsável pelo pico 2 era desconhecido até que foi feita uma CG-MS.

(continua)

[8] De J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3. ed., p. 22-25. Nova York: Lippincott-Raven, 1997.

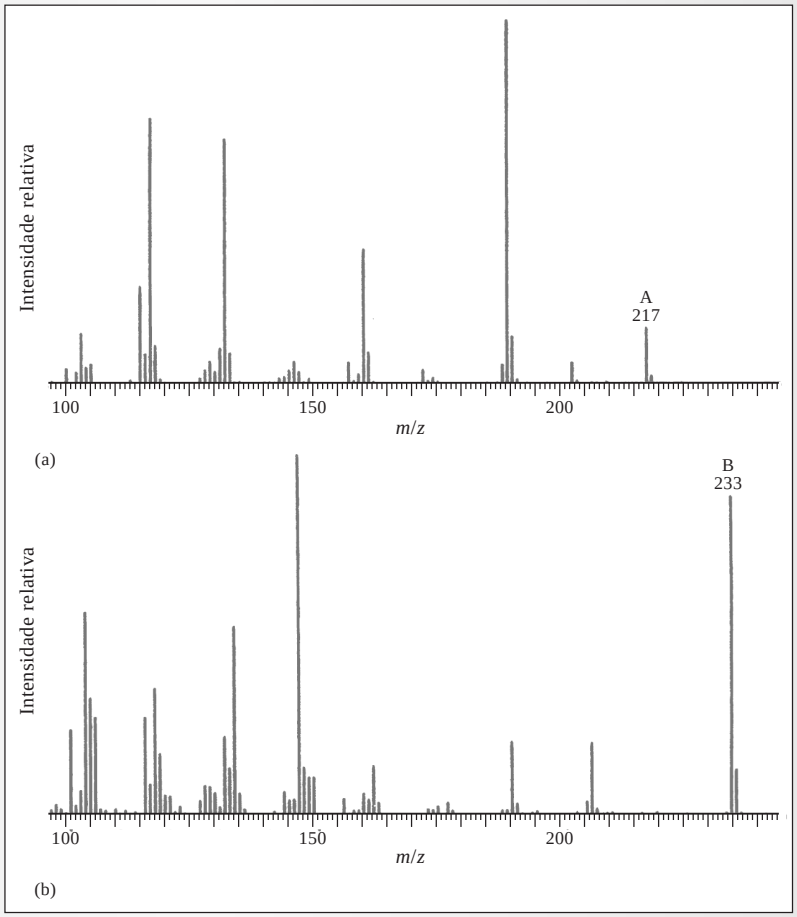
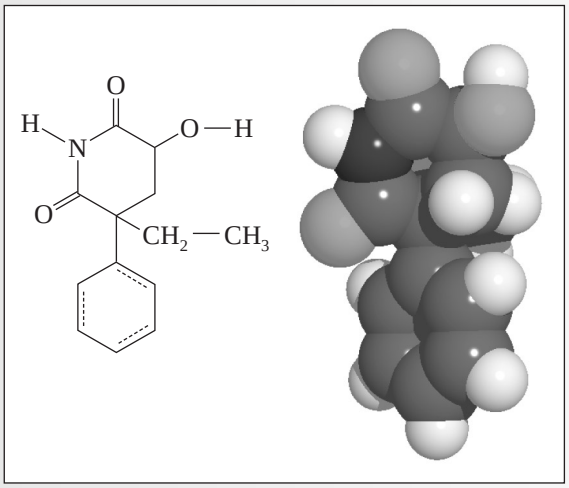


Figura 31D-2 (a) Espectro de massas obtido durante a eluição do pico 1 do cromatograma de CG da Figura 31D-1. Esse espectro de massas é idêntico àquele da glutetimida. (b) Espectro de massas obtido durante a eluição do pico 2 do cromatograma mostrado na Figura 31D-1. A fragmentação dos dois compostos produz íons que são separados no espectrômetro de massas. Cada pico do espectro de massas aparece a uma razão massa-carga (m/z) correspondente à massa do fragmento para íons de carga única. O pico A em $m/z = 217$ no espectro de cima (a) corresponde à massa molar da glutetimida e o espectro de massas é idêntico àquele de uma amostra pura do composto. Dessa forma, o espectro de massas identifica conclusivamente o composto suspeito como glutetimida. O pico B no espectro de baixo (b) aparece a uma $m/z = 233$, exatamente 16 unidades de massa a mais que a glutetimida. Essa evidência sugere a presença de um átomo extra de oxigênio na molécula, que corresponde ao metabólito 4-hidroxi apresentado a seguir. (De J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3. ed., p. 24. Filadélfia: Lippincott-Raven, 1997. Com permissão.)



Estrutura e modelo molecular do metabólito 4-hidroxi.

Um derivado anidrídico acético do material do pico 2 foi então preparado e descobriu-se que este era idêntico ao acetato derivado do 4-hidroxi-2-etil-2fenilglutarimida, o metabólito mostrado ao lado. Esse metabólito é conhecido por exibir efeitos tóxicos em animais. O paciente foi então submetido a uma hemodiálise, que removeu o metabólito polar mais rapidamente que a droga menos polar que o originou. Rapidamente, o paciente recobrou a consciência.

O Método do Padrão Interno

A maior precisão em CG quantitativa é obtida empregando-se padrões internos porque as incertezas introduzidas pela injeção da amostra, vazão e variações nas condições da coluna são minimizadas. Nesse procedimento, uma quantidade cuidadosamente medida de um padrão interno é introduzida em cada padrão de calibração e na amostra (ver Seção 8C-3) e a razão entre área do pico do analito (ou sua altura de pico) e a área do pico do padrão interno (ou sua altura) é utilizada como parâmetro analítico (ver Exemplo 31-1). Para que esse método seja bem-sucedido, é necessário que o pico do padrão interno seja bem separado dos picos dos outros componentes da amostra. Contudo, deve aparecer próximo ao pico do analito. Naturalmente, o padrão interno deve estar ausente na amostra a ser analisada. Empregando-se um padrão interno adequado, precisões relativas de 0,5% a 1% têm sido relatadas.

EXEMPLO 31-1

Os picos cromatográficos podem ser influenciados por uma variedade de fatores instrumentais. Podemos freqüentemente compensar as variações nesses fatores empregando o método do padrão interno. Nesse caso, adicionamos a mesma quantidade de padrão interno às misturas contendo quantidades conhecidas do analito e as amostras de concentração desconhecida do analito. Calculamos então a razão entre a altura do pico (ou área) para o analito e aquela do padrão interno.

Os dados mostrados na tabela foram obtidos durante a determinação de um hidrocarboneto C_7 com um composto semelhante adicionado a cada padrão e à amostra como padrão interno.

Porcentagem do Analito	Altura do Pico para o Analito	Altura do Pico para o Padrão Interno
0,05	18,8	50,0
0,10	48,1	64,1
0,15	63,4	55,1
0,20	63,2	42,7
0,25	93,6	53,8
Amostra	58,9	49,4

Elabore uma planilha de cálculo para determinar as razões das alturas dos picos do analito e do padrão interno e faça um gráfico dessas razões *versus* a concentração do analito. Determine a concentração na amostra e o seu desvio padrão.

A planilha é exposta na Figura 31-11. Os dados são inseridos nas colunas de A a C, como mostrado. Nas células D4 a D9, as razões das alturas dos picos são calculadas pela fórmula apresentada na célula de documentação A22. Um gráfico da curva de calibração também é exibido na figura. A estatística da regressão linear é calculada nas células B11 a B20 usando a mesma abordagem descrita na Seção 8C-2. Os resultados estatísticos são calculados pelas fórmulas nas células de documentação A23 a A31. A porcentagem de analito na amostra foi determinada como (0,163 $\pm$0,008)%.

	A	B	C	D	E	F	G
1	**CG quantitativa empregando o método do padrão interno**						
2		Altura do pico	Altura do pico para	Razão das alturas dos picos do			
3	Porcentagem do analito	para o analito	o padrão interno	analito/padrão interno			
4	0,050	18,8	50,0	0,38			
5	0,100	48,1	64,1	0,75			
6	0,150	63,4	55,1	1,15			
7	0,200	63,2	42,7	1,48			
8	0,250	93,6	53,8	1,74			
9	Amostra	58,9	49,4	1,19			
10	**Equação de regressão**						
11	Inclinação	6,914515					
12	Intercepto	0,062202					
13	Concentração da amostra	0,163440					
14	**Análise de erro**						
15	Erro padrão em Y	0,049960					
16	*N*	5					
17	S_{xx}	0,025					
18	*y* (razão média)	1,1					
19	*M*	1					
20	Desvio padrão em c	0,007939					
21	**Documentação da Planilha**						
22	Célula D4=B4/C4						
23	Célula B11=INCLINAÇÃO(D4:48,A4:A8)						
24	Célula B12=INTERCEPTO(D4:D8,A4:A8)						
25	Célula B13=(D9-B12)/B11						
26	Célula B15=STEYX(D4:D8,A4:A8)						
27	Célula B16=COUNT(A4:A8)						
28	Célula B17=B16*VARP(A4:A8)						
29	Célula B18=MÉDIA(D4:D8)						
30	Célula B19=insira o número de replicatas						
31	Célula B20=B15/B11*SQRT(B19+/B16+(D19-B18)^2)/((B11^2*B17))						

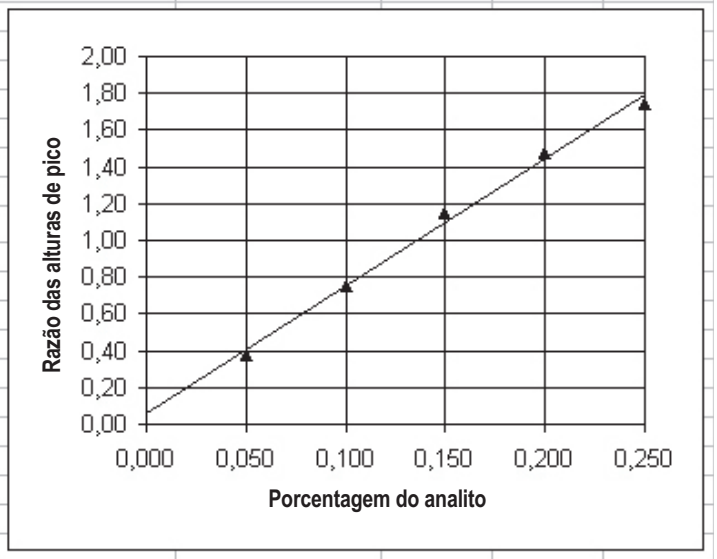


Figura 31-11 Planilha para ilustrar o método do padrão interno para a determinação de um hidrocarboneto C_7 através de CG.

DESTAQUE 31-2

Cromatografia Gasosa de Alta Velocidade[9]

A cromatografia gasosa tem sempre focalizado a obtenção de resoluções cada vez maiores de forma a separar misturas cada vez mais complexas. Em muitas separações, as condições são alteradas para separar o par de componentes de separação mais difícil, denominado **par crítico**. Muitos dos componentes de interesse, sob essas condições, são separados muito mais que o necessário. A idéia básica da CG de alta velocidade é que, para muitas separações de interesse, uma alta velocidade pode ser obtida, embora em detrimento da seletividade e da resolução.

A fim de visualizar como arranjar as condições para as separações de alta velocidade, podemos escrever a Equação 30-17 como

$$\frac{L}{t_R} = u \times \frac{1}{1 + k_n} \qquad (31\text{-}1)$$

(continua)

[9] Para uma revisão, ver R. Sacks, H. Smith e M. Nowak, *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, p. 29A.

em que k_n é o fator de retenção para o último componente de interesse no cromatograma. Se rearranjarmos a Equação 31-1 e resolvermos para o tempo de retenção do último componente de interesse, obtemos

$$t_R = \frac{L}{u} \times (1 + k_n) \qquad (31\text{-}2)$$

A Equação 31-2 nos diz que podemos obter uma separação mais rápida empregando uma coluna mais curta, vazões do gás de arraste maiores que as usuais e fatores de retenção pequenos. O preço a ser pago é a redução no poder de resolução, causada pelo aumento na largura da banda, e na capacidade de pico reduzida (isto é, o número de picos que pode ser incluído em um cromatograma).

Sacks e co-autores, na Universidade de Michigan,[10] têm desenvolvido a instrumentação e avaliado as condições cromatográficas para otimizar a velocidade de separação a um custo mínimo em termos de resolução e capacidade de pico. Eles desenvolveram sistemas para produzir colunas sintonizáveis e para realizar uma programação de temperatura de alta velocidade. Uma coluna sintonizável é uma combinação serial de uma coluna polar e uma não-polar. A Figura 31D-3 mostra a separação de 12 compostos antes do início da rampa programada de temperatura e de 19 compostos após o início da programação de temperatura. O tempo total necessário foi de 140 s. Esses pesquisadores também têm utilizado a CG de alta velocidade com detecção com espectrometria de massas, incluindo a detecção por tempo de vôo.[11]

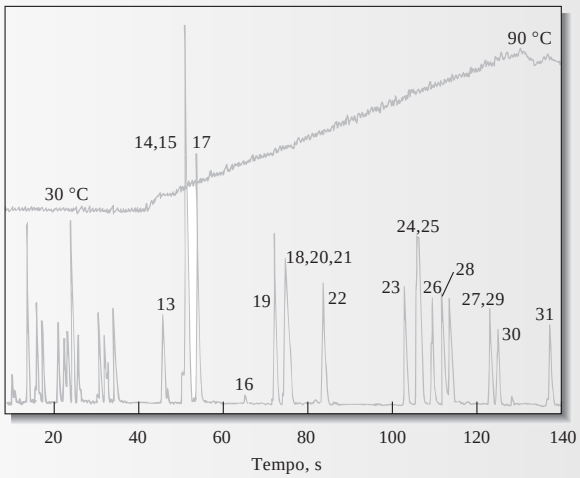


Figura 31D-3 Cromatograma de alta velocidade obtido em operação isotérmica (30 ºC) por 37 s seguida de uma rampa de temperatura de 35 ºC/min até 90 ºC. (Reproduzida com permissão de H. Smith e R. D. Sacks, *Anal. Chem*., 1998, v. 70, p. 4960. Copyright da American Chemical Society).

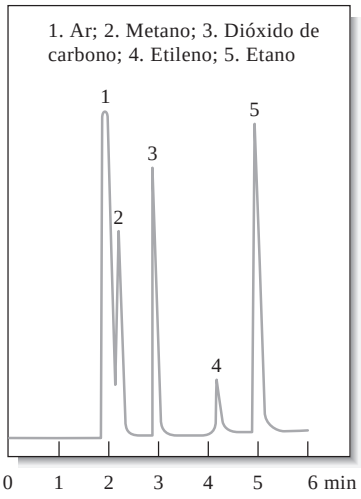


Figura 31-12 Cromatograma típico gás-sólido empregando uma coluna TACP.

31D CROMATOGRAFIA GÁS-SÓLIDO

A cromatografia gás-sólido é baseada na adsorção das substâncias gasosas sobre as superfícies sólidas. Os coeficientes de distribuição geralmente são muito maiores que aqueles para a cromatografia gás-líquido. Conseqüentemente, a cromatografia gás-sólido é útil para a separação de espécies que não são retidas pelas colunas gás-líquido, como os componentes do ar, sulfeto de hidrogênio, dissulfeto de carbono, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e gases raros.

A cromatografia gás-sólido é realizada com colunas recheadas ou tubulares abertas. Para essa última, uma camada fina do adsorvente é fixada às paredes internas do capilar. Essas colunas são denominadas algumas vezes **colunas tubulares abertas com camada porosa**, ou colunas TACP (PLOT, em inglês, *porous-layer open tubular*). A Figura 31-12 mostra uma aplicação típica de uma coluna TACP.

[10] H. Smith e R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, p. 1960.

[11] C. Leonard e R. Sacks, *Anal. Chem*., 1999, v. 71, p. 5177.

EXERCÍCIOS NA WEB

Dirija seu navegador para o endereço *http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/*. A partir do menu do Chapter Resources, selecione *Web Works*. Localize a seção do Capítulo 31 e você vai encontrar várias conexões com os fabricantes de instrumentos para a cromatografia gasosa. Clique em uma dessas conexões e investigue as características de um instrumento tipo *premium* de CG e de um instrumento de rotina. Compare e mostre as diferenças dessas características. Preste muita atenção, em sua comparação, ao tamanho do forno, à incerteza na temperatura do forno, à capacidade da unidade em realizar a programação de temperatura, aos tipos de detectores disponíveis e aos tipos de sistemas de análise de dados.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***31-1.** Quais são as diferenças entre a cromatografia gás-líquido e gás-sólido?

31-2. Quais tipos de misturas são separados por cromatografia gás-sólido?

***31-3.** Por que a cromatografia gás-sólido não é extensivamente utilizada como a cromatografia gás-líquido?

31-4. Como funciona um medidor de vazão de bolha de sabão?

***31-5.** O que é um cromatograma?

31-6. O que significa programação de temperatura em cromatografia gás-líquido?

***31-7.** Descreva as diferenças físicas entre as colunas tubulares e as recheadas. Quais são as vantagens e desvantagens de cada uma delas?

31-8. Quais variáveis devem ser controladas para se obter dados quantitativos satisfatórios de um cromatograma?

***31-9.** Qual é o material de recheio empregado na maioria das colunas para cromatografia gasosa?

31-10. Descreva o princípio no qual cada um dos seguintes detectores para cromatografia gasosa está baseado: (a) condutividade térmica, (b) ionização em chama, (c) captura de elétrons, (d) termiônico e (e) fotoionização.

***31-11.** Quais são as principais vantagens e as principais limitações dos detectores listados no Problema 31-10?

31-12. O que são métodos cromatográficos *hifenados*? Descreva brevemente três métodos hifenados.

***31-13.** O que são colunas tubulares abertas tipo *megabore*? Por que elas são empregadas?

31-14. Quais são as diferenças entre as seguintes colunas tubulares abertas?
(a) colunas TACP.
(b) colunas TAPR.
(c) colunas TARS.

31-15. Quais propriedades uma fase líquida estacionária deve apresentar para ser utilizada em cromatografia gasosa?

31-16. Quais são as vantagens das colunas capilares de sílica fundida quando comparadas às colunas de vidro ou metal?

***31-17.** Qual é o efeito da espessura da fase estacionária nos cromatogramas a gás?

31-18. Por que as fases estacionárias para cromatografia gasosa são freqüentemente ligadas e interligadas (ligadas de forma entre cruzada)? O que significam esses termos?

***31-19.** Liste as variáveis que levam a (a) alargamento de banda e (b) separação de bandas em cromatografia gás-líquido.

31-20. Um método de determinação quantitativa da concentração de constituintes de uma amostra analisada por cromatografia gasosa é a normalização de área. Nesse procedimento, a eluição completa de todos os constituintes da amostra é necessária. A área de cada pico é medida e corrigida para a resposta do detector para os diferentes eluatos. Essa correção envolve a divisão da área por um fator de correção empiricamente determinado. A concen-

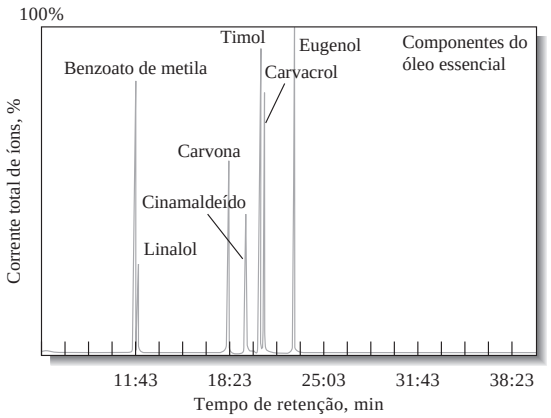
tração do analito é encontrada a partir da razão entre a sua área corrigida e a área total corrigida de todos os picos. Para um cromatograma contendo três picos, as áreas relativas foram determinadas como 16,4; 45,2; e 30,2, na ordem do aumento do tempo de retenção. Calcule a porcentagem de cada composto se as respostas relativas do detector forem 0,60, 0,78 e 0,88, respectivamente.

***31-21.** As áreas sob os picos e as respostas relativas do detector são empregadas para determinar as concentrações de cinco espécies em uma amostra. O método da normalização de área descrito no Problema 31-20 é utilizado. As áreas relativas para os cinco picos cromatográficos são dadas na tabela. Também são mostradas as respostas relativas do detector. Calcule a porcentagem de cada componente na mistura.

Composto	Área Relativa do Pico	Resposta Relativa do Detector
A	32,5	0,70
B	20,7	0,72
C	60,1	0,75
D	30,2	0,73
E	18,3	0,78

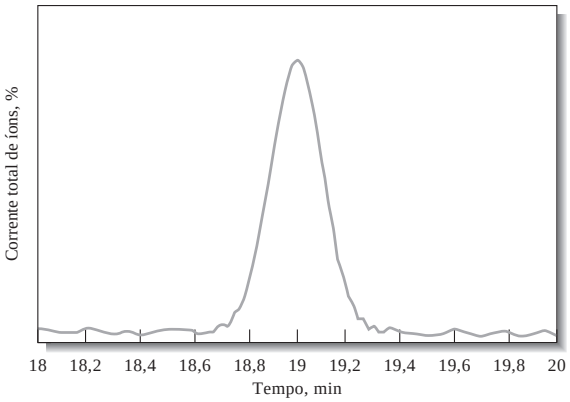
31-22. Para os dados fornecidos no Exemplo 31-1, compare o método dos padrões externos com o método do padrão interno. Faça um gráfico da altura do pico do analito *versus* a porcentagem do analito e determine a sua quantidade na amostra empregando os resultados para o padrão interno. Seus resultados são mais precisos quando o método do padrão interno é utilizado? Se forem, forneça algumas possíveis razões para isso.

31-23. Problema Desafiador. O cinamaldeído é o componente responsável pelo aroma de canela. Também é um potente composto antimicróbico presente nos óleos essenciais (ver M. Friedman, N. Kozukue e L. A. Harden, *J. Agric. Food Chem*., 2000, v. 48, p. 5702). A resposta de CG de uma mistura artificial contendo seis componentes de óleo essencial e benzoato de metila como padrão interno é mostrada na figura.



Cromatograma a gás. (Reproduzido com permissão de M. Friedman, N. Kozukuc e L. A. Harden; *J. Agric. Fed. Chem*., 2000, v. 48, p. 570. Copyright da American Chemical Society.)

(a) A seguinte figura é uma ampliação idealizada de uma região próxima ao pico do cinamaldeído.



Cromatograma ampliado.

Determine o tempo de retenção para o cinamaldeído.

(b) A partir da figura na parte (a), determine o número de pratos teóricos para a coluna.

(c) A coluna de sílica fundida apresentava um diâmetro de 0,25 mm por um comprimento de 30 cm com um filme de 0,25 μm de espessura. Determine a altura equivalente de prato teórico a partir dos dados das partes (a) e (b).

(d) Os dados quantitativos foram obtidos empregando-se o benzoato de metila como padrão interno. Os seguintes resultados foram obtidos para as curvas de calibração de cinamaldeído, eugenol e timol. Os valores abaixo de cada componente representam a área do pico do componente dividida pela área do pico do padrão interno.

Concentração, mg da amostra/ 200 μL	Cinamaldeído	Eugenol	Timol
0,50		0,4	
0,65			1,8
0,75	1,0	0,8	
1,10		1,2	
1,25	2,0		
1,30			3,0
1,50		1,5	
1,90	3,1	2,0	4,6
2,50	4,0		5,8

Determine as equações das curvas de calibração para cada componente. Inclua os valores de R^2.

(e) A partir dos dados da parte (d) determine qual dos componentes apresenta a maior sensibilidade para a curva de calibração. Qual apresenta a menor?

(f) Uma amostra contendo os três óleos essenciais da parte (d) fornece as áreas de pico relativas à área do padrão interno: cinamaldeído, 2,6; eugenol, 0,9; timol, 3,8. Determine as concentrações de cada um dos óleos essenciais na amostra e os desvios padrão na concentração.

(g) Um estudo foi feito sobre a decomposição do cinamaldeído em óleo de canela. O óleo foi aquecido por diversos períodos a diferentes temperaturas. Os dados a seguir foram obtidos.

Temp, °C	Tempo, min	% Cinamaldeído
25, inicial		90,9
40	20	87,7
	40	88,2
	60	87,9
60	20	72,2
	40	63,1
	60	69,1
100	20	66,1
	40	57,6
	60	63,1
140	20	64,4
	40	53,7
	60	57,1
180	20	62,3
	40	63,1
	60	52,2
200	20	63,1
	40	64,5
	60	63,3
210	20	74,9
	40	73,4
	60	77,4

Utilize a ANOVA para determinar se a temperatura exerce algum efeito sobre a decomposição do cinamaldeído. Da mesma forma, estipule se o tempo de aquecimento tem algum efeito.

(h) Com os dados da parte (g), presuma que a decomposição se inicie a 60 °C. Teste a hipótese de que não há nenhum efeito da temperatura ou do tempo.

CAPÍTULO 32

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tornou-se uma ferramenta analítica indispensável. Os laboratórios criminais e os programas de televisão policiais e forenses, como CSI, CSI Miami, Crossing Jordan e Law and Order, freqüentemente empregam a CLAE no processo de obtenção de evidências criminais.

Este capítulo aborda a teoria e a prática da CLAE, incluindo as cromatografias por adsorção, por troca iônica, por exclusão, por afinidade e cromatografia quiral. A CLAE encontra aplicações não apenas em química forense, como também em bioquímica, ciências ambientais, ciências dos alimentos, química farmacológica e em toxicologia.

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é o tipo mais versátil e mais amplamente empregado de cromatografia por eluição. Essa técnica é utilizada pelos químicos para separar e determinar espécies em uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos. Na cromatografia líquida, a fase móvel é um solvente líquido, o qual contém a amostra na forma de uma mistura de solutos. O tipo de cromatografia líquida de alta eficiência é geralmente definido pelo mecanismo de separação ou pelo tipo de fase estacionária. Estes incluem (1) **partição** ou **cromatografia líquido-líquido**; (2) **adsorção** ou **cromatografia líquido-sólido**; (3) **troca iônica** ou **cromatografia de íons**; (4) **cromatografia por exclusão**; (5) **cromatografia por afinidade**; e (6) **cromatografia quiral**.

Inicialmente, a cromatografia líquida era realizada em colunas de vidro com diâmetro interno de talvez 10 a 50 mm. As colunas eram recheadas com partículas sólidas recobertas com um líquido adsorvido, que formava a fase estacionária. Para assegurar vazões razoáveis através desse tipo de fase estacionária, o tamanho das partículas sólidas era mantido acima de 150 a 200 μm; mesmo assim, as vazões eram de poucos décimos de mililitro por minuto, na melhor das hipóteses. As tentativas de acelerar esse procedimento clássico por meio da aplicação de vácuo ou pressão não foram efetivas porque o aumento na vazão era acompanhado pela elevação na altura de prato e pela redução da eficiência da coluna.

Bem cedo, durante o desenvolvimento da teoria da cromatografia líquida, foi reconhecido que uma diminuição significativa das alturas de prato poderia ser obtida se o tamanho das partículas do recheio pudesse ser reduzido. Esse efeito é apontado pelos dados na Figura 32-1. Observe que o mínimo mostrado na Figura 30-13a (página 930) não é atingido em quaisquer dessas curvas. A razão para essa diferença é que a difusão em líquidos é muito mais lenta que em gases; conseqüentemente, seu efeito na altura de prato somente é observado a vazões muito pequenas.

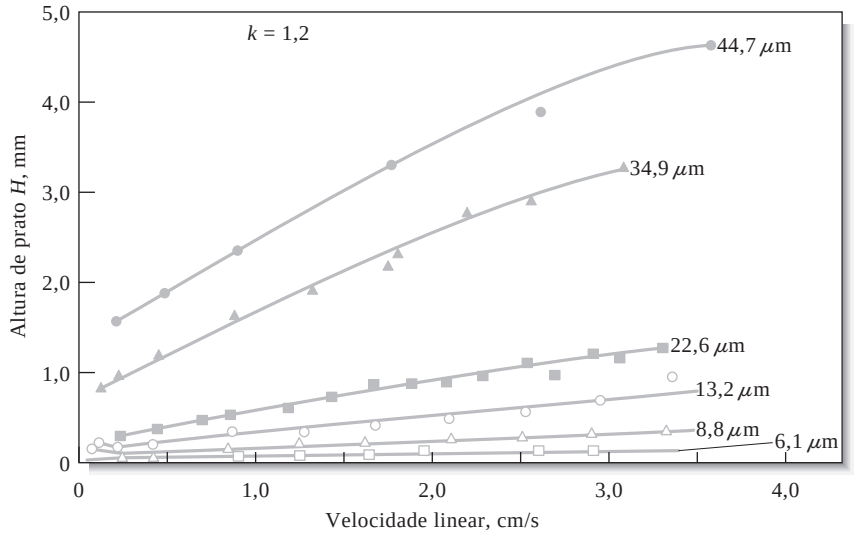


Figura 32-1 O efeito do tamanho de partícula do recheio e da vazão sobre a altura de prato em cromatografia líquida. (De R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.*, 1973, v. 11, p. 92. Reproduzido do *Journal of Chromatographic Science* com permissão da Preston Publications, uma divisão da Preston Industries, Inc.)

Não foi antes do final dos anos 1960 que se desenvolveu a tecnologia para produzir e utilizar recheios com diâmetros de partículas tão pequenos como 3 a 10 μm. Essa tecnologia necessitou de instrumentos capazes de fornecer pressões de bombeamento muito mais altas que os dispositivos simples que os precederam. Simultaneamente, os detectores foram desenvolvidos para permitir o monitoramento contínuo dos efluentes das colunas. O termo cromatografia líquida de alta eficiência é sempre empregado para distinguir essa tecnologia dos procedimentos cromatográficos realizados em colunas simples que os precederam.[1] A cromatografia de coluna simples, contudo, ainda encontra considerável uso para propósitos preparativos.

A **cromatografia líquida de alta eficiência, CLAE**, é um tipo de cromatografia que emprega uma fase móvel líquida e uma fase estacionária muito finamente dividida. Para se obter vazões satisfatórias, o líquido deve ser pressurizado a muitas centenas de libras por polegada quadrada.

As aplicações dos tipos mais comuns de CLAE para várias espécies de analitos são mostradas na Figura 32-2. Observe que os vários tipos de cromatografia líquida tendem a ser complementares do ponto de vista das aplicações. Por exemplo, para os analitos com massas molares maiores que 10.000, um dos dois tipos de métodos de exclusão por tamanho é freqüentemente empregado: permeação em gel para as espécies não-polares e filtração em gel para os compostos polares ou iônicos. Para as espécies iônicas de baixa massa molar, a cromatografia por troca iônica é geralmente o método selecionado. As espécies pequenas polares, mas não-iônicas, são separadas com melhor eficiência pelos métodos por partição.

32A INSTRUMENTAÇÃO

Pressões de bombeamento de muitas atmosferas são requeridas para se obter vazões razoáveis com recheios na faixa de tamanho de 3 a 10 μm, que é comum na cromatografia líquida moderna. Em conseqüência dessas altas pressões, o equipamento para a cromatografia líquida de alta eficiência tende a ser consideravelmente mais complexo e caro do que aquele encontrado em outros tipos de cromatografia. A Figura 32-3 apresenta um diagrama especificando os componentes importantes de um instrumento típico de CLAE.

[1] Para uma discussão detalhada sobre os sistemas CLAE, ver L. R. Snyder e J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3. ed. Nova York: Wiley, 1996; S. Lindsay, *High Performance Liquid Chromatography*. Nova York: Wiley, 1992; R. P. W. Scott, *Liquid Chromatography for the Analyst*. Nova York: Marcel Dekker, 1995.

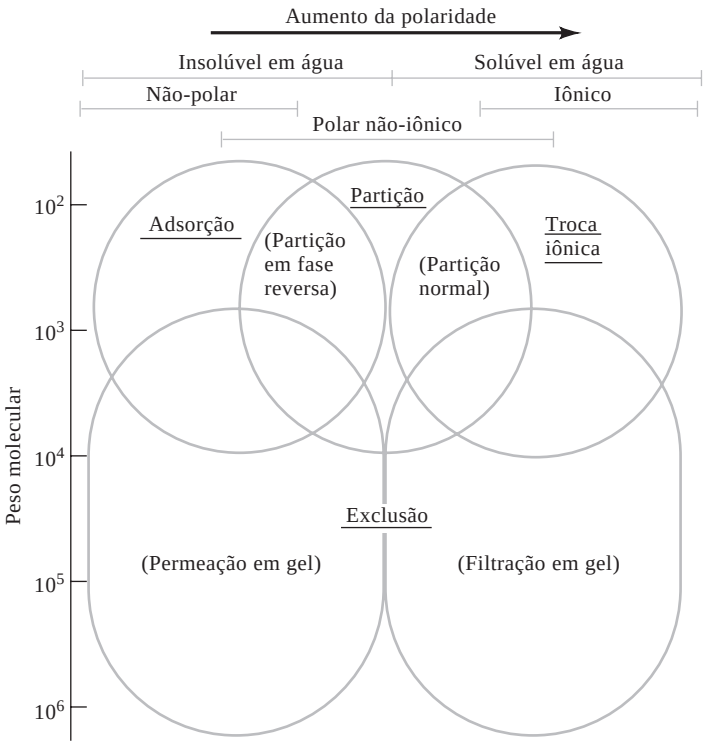


Figura 32-2 Aplicações da cromatografia líquida. Observe que os tipos de cromatografia à direita do diagrama são mais adequados para os compostos polares. As técnicas na parte de baixo do diagrama são mais adequadas para as espécies de alta massa molecular. (De D. L. Saunders, in *Chromatography*, 3. ed., E. Heftmann, Ed., p. 81. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1975.)

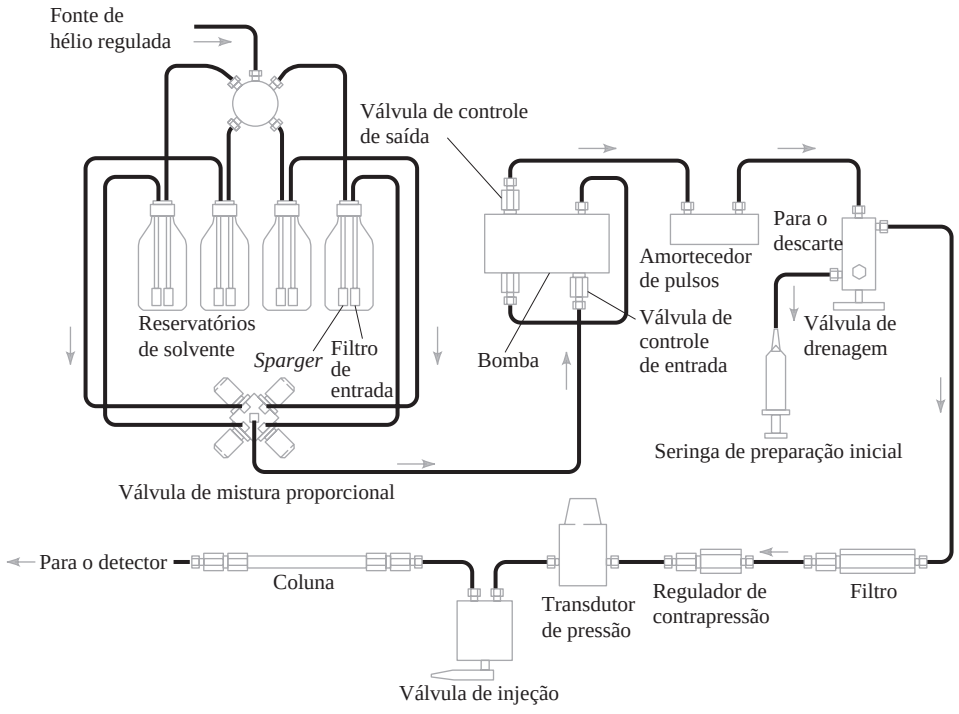


Figura 32-3 Diagrama de blocos mostrando os componentes típicos de um sistema para CLAE. (Cortesia da Perkin Elmer Corp. Norwalk, CT.)

32A-1 Reservatórios de Fase Móvel e Sistemas de Tratamento de Solventes

Um instrumento moderno de CLAE é equipado com um ou mais reservatórios de vidro, cada um deles tendo 500 mL ou mais de um solvente. Freqüentemente são tomadas medidas para a remoção de gases dissolvidos e de partículas presentes nos líquidos. Os primeiros produzem bolhas na coluna causando, assim, um alargamento de banda; além disso, as bolhas e os particulados interferem no desempenho da maioria dos detectores. Os desgaseificadores podem ser constituídos por sistemas de aplicação de vácuo, sistemas de destilação, um dispositivo de aquecimento e agitação ou, como mostrado na Figura 32-3, um sistema de *sparging*, no qual os gases dissolvidos são arrastados para fora da solução por pequenas bolhas de um gás inerte que não é solúvel na fase móvel.

Sparging é o processo pelo qual os gases dissolvidos são arrastados para fora de um solvente por pequenas bolhas de um gás inerte e insolúvel.

Uma eluição com um único solvente ou com uma mistura de solventes de composição constante é **isocrática**. Na **eluição por gradiente**, dois (e às vezes mais) sistemas solventes que diferem significativamente em polaridade são empregados. A razão entre os dois solventes varia em uma forma pré-programada durante a separação, algumas vezes de forma contínua e por vezes em etapas. Como exposto na Figura 32-4, a eluição por gradiente geralmente melhora a eficiência da separação, da mesma forma que a programação de temperatura o faz na cromatografia gasosa. Os instrumentos modernos de CLAE são equipados com válvulas que introduzem líquidos a partir de dois ou mais reservatórios em proporções que podem ser variadas continuamente (ver Figura 32-3).

Uma **eluição isocrática** em CLAE é aquela na qual a composição do solvente permanece constante.

Uma **eluição por gradiente** em CLAE é aquela na qual a composição do solvente é alterada continuamente ou em uma série de etapas.

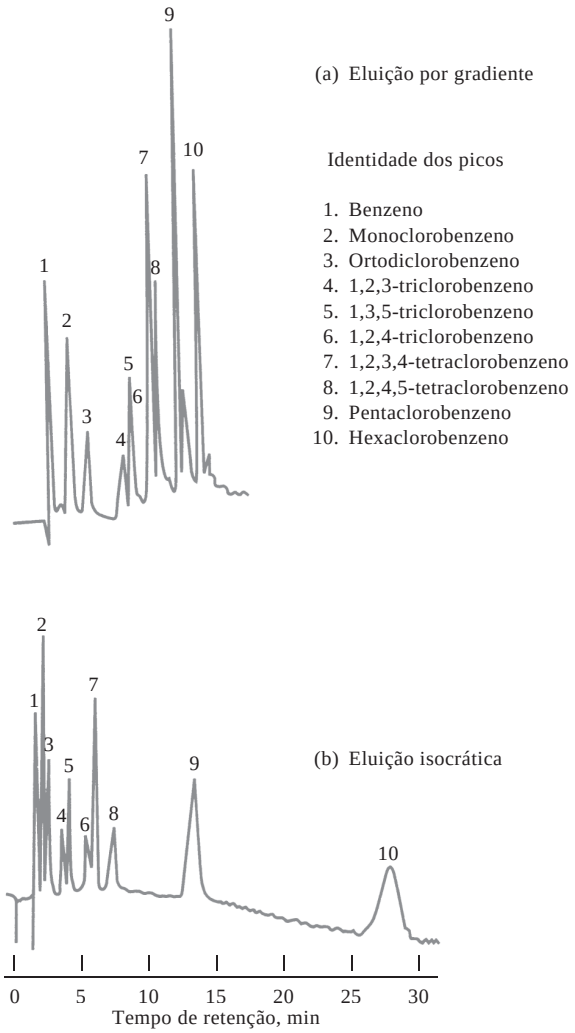


Figura 32-4 Melhoria na eficiência de separação por eluição por gradiente. (De J. J. Kirkland, Ed., *Modern Practice of Liquid Chromatography*, p. 88. Nova York: Interscience, 1971.)

32A-2 Sistemas de Bombeamento

Os requisitos para as bombas de cromatografia líquida incluem (1) habilidade de gerar pressões de até 6.000 psi (libras/polegadas quadradas), (2) saída livre de pulsação, (3) vazões na faixa de 0,1 a 10 mL/min, (4) reprodutibilidade relativa da vazão de 0,5% ou melhor e (5) resistência à corrosão por uma grande variedade de solventes. As altas pressões geradas pelas bombas de cromatografia líquida não representam risco de explosão porque os líquidos não são muito compressíveis. Assim, a ruptura de um componente resulta somente em vazamento do solvente. Contudo, esse vazamento pode constituir um risco de incêndio ou para o ambiente, dependendo do tipo de solvente.

Há três tipos principais de bomba: a de seringa acionada por rosca, a bomba recíproca e a bomba pneumática de pressão constante. As bombas de seringa produzem uma saída livre de pulsação cuja vazão pode ser controlada facilmente; no entanto, elas apresentam pequena capacidade ($\sim$250 mL) e se tornam inconvenientes quando é preciso trocar o solvente. A Figura 32-5 exibe o tipo de bomba mais amplamente empregado, a bomba recíproca. Esse dispositivo consiste em uma câmara pequena cilíndrica que é preenchida e esvaziada pela movimentação de ida e vinda de um pistão. O movimento da bomba produz um fluxo pulsado que deve ser atenuado posteriormente. As vantagens das bombas recíprocas incluem o volume interno pequeno, alta pressão de saída (até 10.000 psi), pronta adaptação à eluição por gradiente e vazões constantes, as quais são bastante independentes da queda de pressão imposta pela coluna e da viscosidade do solvente. A maioria dos cromatógrafos comerciais modernos emprega bombas recíprocas.

Alguns instrumentos usam bombas pneumáticas, que, na sua forma mais simples, consistem em um reservatório maleável de solvente inserido em um vaso que pode ser pressurizado por um gás comprimido. As bombas desse tipo são simples, de baixo custo e livres de pulsação; porém, elas apresentam capacidade e pressão de saída limitadas e as vazões são dependentes da viscosidade do solvente. Além disso, elas não podem ser adaptadas para eluição por gradiente.

32A-3 Sistema de Injeção da Amostra

O método mais empregado de introdução da amostra em cromatografia líquida é baseado em um sistema com alça de amostragem como aquele mostrado na Figura 32-6. Esses dispositivos são partes integradas de alguns equipamentos de cromatografia líquida. Freqüentemente as alças intercambiáveis estão disponíveis para permitir a escolha do volume da amostra de 5 a 500 μL. A repetibilidade relativa das injeções com uma alça de amostragem é de poucos décimos por cento. Muitos instrumentos de CLAE incorporam auto-amostradores que operam em conjunto com injetores automáticos. Esses dispositivos podem injetar volumes variáveis.

32A-4 Colunas para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As colunas cromatográficas são geralmente construídas de tubos de aço inoxidável, embora tubos de vidro ou Tygon sejam algumas vezes empregados em aplicações de baixa pressão ($<$ 600 psi). A maioria das

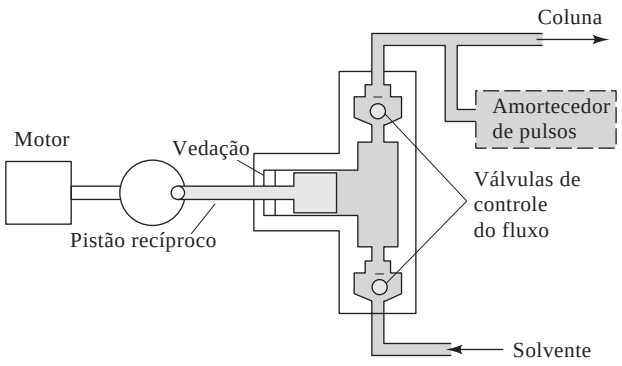


Figura 32-5 Uma bomba recíproca para CLAE.

colunas apresenta comprimento na faixa de 10 a 30 cm e possuem diâmetros internos entre 2 e 5 mm. Os recheios das colunas tipicamente apresentam partículas de diâmetros entre 3 e 10 μm. As colunas desse tipo fornecem entre 40.000 e 60.000 pratos m^{-1}. Recentemente, as microcolunas tornaram-se disponíveis com diâmetros internos de 1 a 4,6 mm e comprimentos de 3 a 7,5 cm. Essas colunas, as quais são recheadas com partículas de 3 a 5 μm, contêm cerca de 100.000 pratos m^{-1} e apresentam vantagens quanto à velocidade e consumo mínimo de solventes. Essa última vantagem é de importância significativa, pois os solventes de altíssima pureza necessários à cromatografia líquida custam muito caro, tanto para ser adquiridos como para ser descartados após o uso. A Figura 32-7 ilustra a velocidade com a qual a separação pode ser realizada nesse tipo de coluna. Nesse caso, oito componentes de diversos tipos são separados em cerca de 15 s. A coluna é de 4 cm de comprimento e possui um diâmetro interno de 4 mm, sendo recheada com partículas de 3 μm.

O tipo mais comum de recheio para a cromatografia líquida é preparado a partir de partículas de sílica, as quais são sintetizadas aglomerando-se partículas de sílica de tamanho submicrométrico sob condições que levam à formação de partículas maiores com diâmetros altamente uniformes. As partículas resultantes são geralmente recobertas com filmes orgânicos, os quais são quimicamente ou fisicamente ligados à superfície. Outros materiais de recheio incluem as partículas de alumina, de polímeros porosos e resinas de troca iônica.

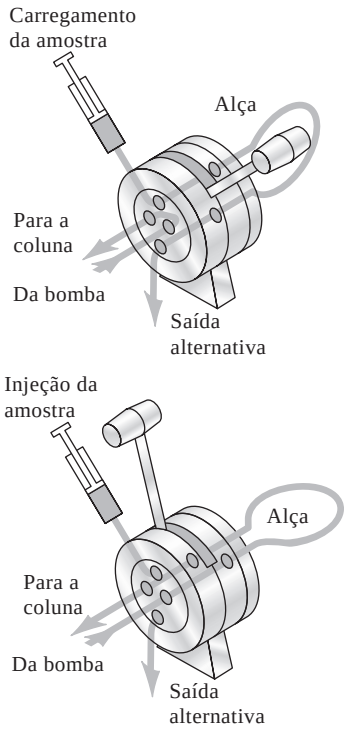


Figura 32-6 Sistema com alça de amostragem para a cromatografia líquida. (Cortesia da Beckman Coulter, Fullerton, CA.)

Colunas de Proteção ou de Guarda

Com freqüência, uma coluna curta de proteção é posicionada à frente da coluna analítica com a finalidade de aumentar a vida útil desta última, removendo o material particulado e os contaminantes dos solventes. Além disso, em cromatografia líquida, a coluna de proteção serve para saturar a fase móvel com a fase estacionária de forma que as perdas de fase estacionária na coluna analítica sejam minimizadas. A composição da coluna de proteção deve ser similar àquela da coluna analítica; o tamanho de partícula, contudo, é normalmente maior para minimizar a queda de pressão.

Termostato para Colunas

Para muitas aplicações, um controle rigoroso da temperatura não é necessário e as colunas operam à temperatura ambiente. Freqüentemente, contudo, obtêm-se melhores cromatogramas mantendo-se a coluna à temperatura constante dentro de poucos décimos de graus Celsius. A maioria dos instrumentos comerciais está equipada com aquecedores que controlam a temperatura da coluna com tolerância de poucos décimos

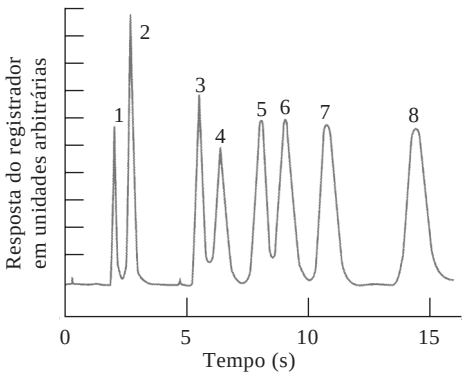
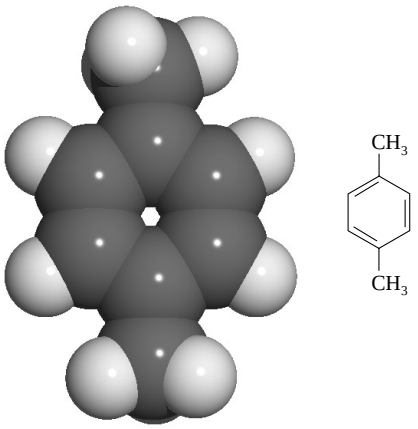


Figura 32-7 Separação isocrática de alta velocidade. Dimensões da coluna: comprimento de 4 cm, diâmetro interno de 0,4 cm; recheio: *spherisorb* 3 μm; fase móvel: 4,1 % de acetato de etila em *n*-hexano. Compostos: (1) *p*-xileno, (2) anisol, (3) acetato de benzila, (4) ftalato de dioctila, (5) ftalato de dipentila, (6) ftalato de dibutila, (7) ftalato de dipropila, (8) ftalato de dietila. (De R. P. W. Scott, *Small Bore Liquid Chromatography Columns: Their Properties and Uses*, p. 156. Nova York: Wiley, 1984. Material utilizado com permissão de Wiley-Liss, Inc., uma subsidiária da John Wiley & Sons, Inc.)

de graus desde a temperatura próxima à ambiente até 150 ºC. As colunas podem também ser munidas de uma camisa de termostatização pela qual flui a água de um banho termostático de forma a promover um controle preciso da temperatura.



Modelo molecular do *p*-xileno. Existem três isômeros do xileno: orto, meta e para. O paraxileno é utilizado na produção de fibras artificiais. O xilol é uma mistura dos três isômeros e é empregado como solvente.

32A-5 Detectores

Os detectores em CLAE devem apresentar um volume morto pequeno de forma a minimizar o alargamento de banda extra coluna. O detector deve ser pequeno e compatível com a vazão de líquido. Nenhum sistema de detecção universal de alta sensibilidade, como aqueles encontrados para a cromatografia gasosa, está disponível para a cromatografia líquida de alta eficiência. Assim, o detector a ser empregado vai depender da natureza da amostra. A Tabela 32-1 lista alguns dos detectores comuns e suas propriedades.

Os detectores mais amplamente empregados em cromatografia líquida são baseados na absorção da radiação ultravioleta ou visível (Figura 32-8). Os fotômetros e os espectrofotômetros projetados especificamente para uso com colunas cromatográficas estão disponíveis comercialmente. O primeiro geralmente faz uso das linhas a 254 nm e 280 nm de uma fonte de mercúrio, porque muitos grupos funcionais orgânicos absorvem nessa região. As fontes de deutério ou de filamento de tungstênio com fil-

TABELA 32-1

Desempenho dos Detectores para CLAE*

Detector para CLAE	Disponível Comercialmente	LD† em Massa (típico)	Faixa Linear‡ (décadas)
Absorbância	Sim	10 pg	3–4
Fluorescência	Sim	10 fg	5
Eletroquímico	Sim	100 pg	4–5
Índice de refração	Sim	1 ng	3
Condutividade	Sim	100 pg–1 ng	5
Espectrometria de massas	Sim	<1 pg	5
FTIR	Sim	1 μg	3
Espalhamento de luz	Sim	1 μg	5
Atividade óptica	Não	1 ng	4
Seletivo a elementos	Não	1 ng	4–5
Fotoionização	Não	<1 pg	4

*Do manual do fabricante, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle, Ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997; E. S. Yeung and R. E. Synovec, *Anal. Chem*., 1986, v. 58, p. 1237A.

†Limites de detecção (LD) expressos em massa são dependentes do composto, instrumento e condições da CLAE; os valores fornecidos são típicos de sistemas comerciais, quando disponíveis.

‡Valores típicos extraídos da fonte citada.

tros de interferência fornecem um meio simples de detectar as espécies absorventes. Alguns dos instrumentos modernos são equipados com discos que contêm vários filtros de interferência, os quais podem ser rapidamente trocados. Os detectores espectrofotométricos são consideravelmente mais versáteis que os fotômetros e são amplamente empregados nos instrumentos de alto desempenho. Os instrumentos modernos usam arranjos lineares de fotodiodos que podem adquirir um espectro completo à medida que o analito deixa a coluna. O uso de uma combinação de CLAE com detector de espectrometria de massas está atualmente tornando-se bastante popular. Esses sistemas de cromatografia líquida/espectrometria de massas podem identificar os analitos que deixam a coluna de CLAE,[2] como discutido no Destaque 32-1.

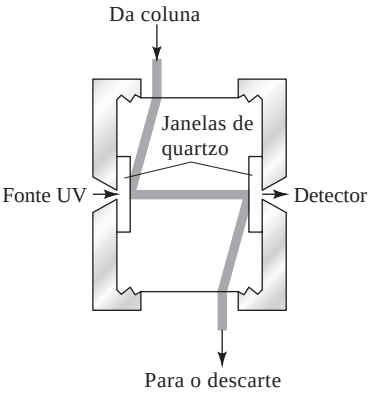


Figura 32-8 Um detector UV-visível para CLAE.

DESTAQUE 32-1

Cromatografia Líquida (CL)/Espectrometria de Massas (MS) e CL-MS-EM

A combinação da cromatografia líquida com a espectrometria de massas poderia ser vista como a fusão ideal entre a separação e a detecção. Assim como na cromatografia gasosa, o espectrômetro de massas poderia identificar as espécies à medida que elas fossem eluídas da coluna cromatográfica. Contudo, existem dois problemas principais no acoplamento dessas duas técnicas. Uma amostra no estado gasoso é necessária para a espectrometria de massas, enquanto a saída de uma coluna de CL é constituída por um soluto dissolvido em um solvente. Em uma primeira etapa, o solvente deve ser evaporado. Quando vaporizado, contudo, o solvente da CL produz um volume de vapor que é cerca de 10 a 1.000 vezes maior que o volume do gás de arraste em cromatografia gasosa. Portanto, a maior parte do solvente deve também ser removida. Diversos dispositivos têm sido desenvolvidos para resolver esse problema de remoção do solvente e para o interfaceamento da coluna de CL. Hoje em dia, a abordagem mais popular é usar a técnica de ionização à pressão atmosférica de baixa vazão. O diagrama de blocos de um sistema típico CL-MS (ou LC-MS, do inglês *Liquid Chromatography-Mass Specrometry*) é mostrado na Figura 32D-1. O sistema de CLAE é tipicamente um sistema capilar de CL em nanoescala com vazões na faixa de μL/min. Alternativamente, algumas interfaces permitem vazões tão altas como de 1 a 2 mL/min, as quais são típicas da CLAE convencional. As fontes de ionização mais comuns são a ionização por *eletrospray* e a ionização química à pressão atmosférica (ver Seção 31A-4). A combinação de CLAE e espectrometria de massas proporciona uma alta seletividade, uma vez que picos não-resolvidos podem ser isolados monitorando-se somente um valor de massa selecionado. A técnica de CL-MS pode fornecer uma impressão digital de um eluato em particular em vez de recorrer ao tempo de eluição, como na CLAE convencional. A combinação também pode fornecer a massa molar e informação estrutural e uma análise quantitativa exata.[3]

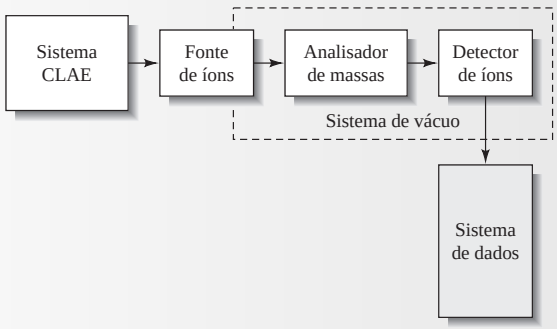


Figura 32D-1 Diagrama de blocos de um sistema CL-MS. O efluente da coluna de CL é introduzido em uma fonte de ionização à pressão atmosférica como um sistema de *eletrospray* ou ionização química. Os íons produzidos são selecionados pelo analisador de massas e detectados pelo detector de íons.

(continua)

[2] Ver R. Willoughby, E. Sheehan, S. Mitrovich, *A Global View of LC/MS*. Pittsburgh: Global View Publishing, 1998; W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 2 ed. Nova York: Dekker, 1999.

[3] Para uma revisão sobre os sistemas comerciais CL/MS, ver B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, p. 711A.

Para algumas misturas complexas, a combinação da CL com MS não fornece uma resolução suficiente. Nos anos mais recentes, tornou-se factível o acoplamento de dois ou mais analisadores de massas em conjunto em uma técnica conhecida como espectrometria de massas tandem.[4] Quando se combina a CL com a espectrometria de massas tandem, o instrumento recebe o nome de CL-MS-MS (ou LC-MS-MS).[5] Os espectrômetros de massas tandem são do tipo de triplo quadrupolo (a célula de colisão também é um quadrupolo) ou espectrômetros com quadrupolo e armadilha de íons. Um sistema de triplo quadrupolo de espectrometria de massas é mostrado na Figura 32D-2. Nesse caso, o primeiro quadrupolo age como um filtro de massas selecionando o íon de interesse. Esse íon é então fragmentado por colisão com um gás inerte em uma célula de colisão. O sistema quadrupolo final analisa os fragmentos produzidos. O sistema de triplo quadrupolo pode operar em outros modos. Por exemplo, se o primeiro quadrupolo for operado como um filtro largo de massas de forma a transmitir ampla faixa de íons e se nenhum gás de colisão estiver presente na célula de colisão, o instrumento está operando como um sistema CL-MS. O instrumento pode ser operado, varrendo-se um ou ambos os quadrupolos para produzir espectros de massas dos fragmentos dos íons selecionados pelo primeiro quadrupolo à medida que aquele quadrupolo é varrido.

Para se obter maior resolução que a que poderia ser obtida com um quadrupolo, o analisador de massas final em um sistema MS tandem pode ser um espectrômetro de massas de tempo de vôo. Os espectrômetros de massas de setor também podem ser combinados para gerar sistemas tandem. A ressonância ciclotrônica de íons e os espectrômetros com armadilha de íons podem ser operados de forma a prover não somente dois estágios, mas *n* estágios de análise de massa. Esses sistemas MS^n promovem as etapas de análise sequencialmente com um único analisador de massas. Esses têm sido combinados com sistemas CL em instrumentos $CL\text{-}MS^n$.

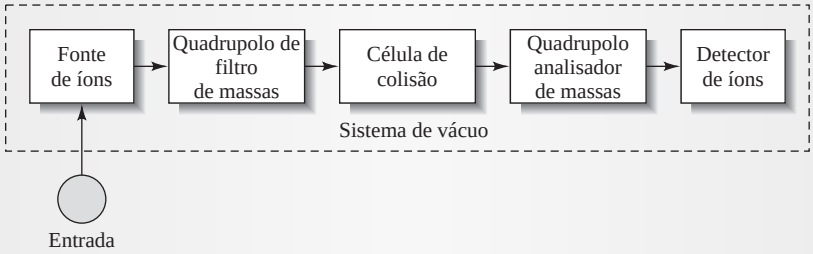


Figura 32D-2 Um sistema de espectrometria de massas tandem. Os íons produzidos na fonte são filtrados no primeiro quadrupolo de forma que somente o íon selecionado passe para a célula de colisão. Um gás de colisão promove a fragmentação do íon selecionado. Os fragmentos são selecionados pelo quadrupolo analisador de massas e detectados. Geralmente, a célula de colisão também é um quadrupolo operado de forma que os fragmentos de íons sejam dirigidos para o analisador de massas.

Outro tipo de detector, que tem encontrado uma considerável aplicação, é baseado na mudança de índice de refração do solvente causada pelas moléculas do analito. Em contraste com a maioria dos outros detectores listados na Tabela 32-1, o detector de índice de refração é de uso geral em vez de seletivo e responde à presença de todos os solutos. A desvantagem desse detector está em sua sensibilidade limitada. Muitos detectores eletroquímicos baseados em medidas potenciométricas, condutimétricas e voltamétricas foram também desenvolvidos. Um exemplo de detector amperométrico encontra-se na Figura 32-9.

[4] Para uma descrição de espectrômetros de massas tandem comerciais, ver D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, p. 265A.
[5] Para desenvolvimentos recentes em CL/MS/MS, ver R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, v. 16, p. 28.

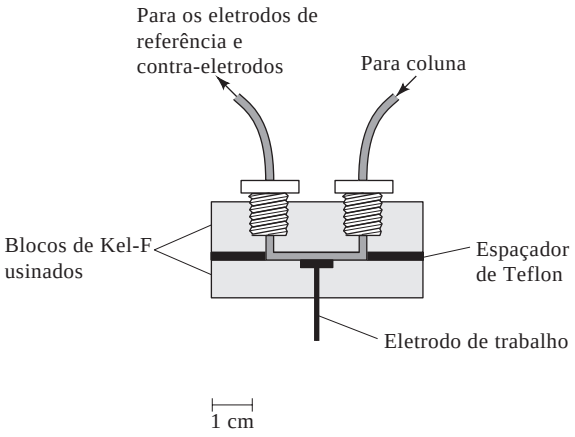


Figura 32-9 Célula amperométrica de camada fina para CLAE.

32B CROMATOGRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA POR PARTIÇÃO

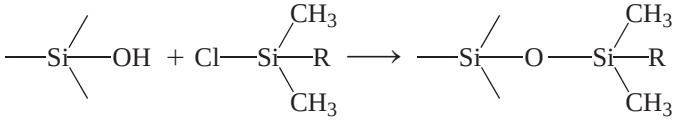
O tipo de CLAE mais utilizado é a **cromatografia por partição**, na qual a fase estacionária é um segundo líquido que é imiscível com o líquido da fase móvel. A cromatografia por partição pode ser subdividida em **cromatografia líquido-líquido** e **cromatografia líquida com fase ligada**. A diferença entre as duas está na forma com a qual a fase estacionária é imobilizada nas partículas de suporte do recheio. O líquido é imobilizado por adsorção física em cromatografia líquido-líquido, enquanto é retido por meio de ligações químicas na cromatografia líquida com fase ligada. Inicialmente a cromatografia por partição era exclusivamente do tipo líquido-líquido; atualmente, contudo, os métodos de fase ligada predominam por causa de sua maior estabilidade. Os recheios do tipo líquido-líquido estão hoje em dia relegados a certas aplicações especiais.

Na **cromatografia por partição líquido-líquido**, a fase estacionária é um solvente que é imobilizado por adsorção sobre a superfície das partículas do recheio.

Na **cromatografia líquida por partição com fase ligada**, a fase estacionária é uma espécie orgânica que é imobilizada na superfície das partículas do material de recheio por meio de ligações químicas.

32B-1 Recheios com Fases Ligadas

A maioria dos recheios com fase ligada são preparados pela reação de um organoclorosilano com os grupos —OH formados na superfície das partículas de sílica por hidrólise a quente em ácido clorídrico diluído. O produto é um organosiloxano. A reação para um sítio SiOH sobre a superfície de uma partícula pode ser escrita como



em que R é geralmente um grupo octil ou octadecil de cadeia aberta. Outros grupos funcionais orgânicos que têm sido ligados às superfícies de sílica incluem as aminas alifáticas, éteres e nitrilas, bem como hidrocarbonetos aromáticos. Assim, as fases estacionárias estão disponíveis com muitas polaridades diferentes.

Os recheios com fases ligadas apresentam como vantagem uma estabilidade muito maior que as fases estacionárias imobilizadas fisicamente. Com essas últimas, o recobrimento periódico das superfícies do sólido é necessária porque a fase estacionária é dissolvida gradualmente pela passagem da fase móvel. Além disso, a eluição por gradiente não é viável com recheios tipo líquido-líquido, novamente por causa das perdas por solubilização na fase móvel. A maior desvantagem dos recheios com fase ligada está na sua capacidade de amostra limitada (somente pequenas quantidades de amostra podem ser admitidas na coluna).

32B-2 Recheios de Fases Normal e Reversa

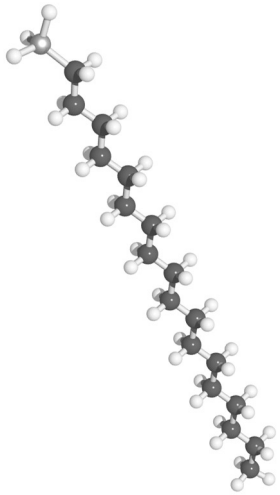
Dois tipos de cromatografia por partição podem ser distinguidos com base nas polaridades relativas da fase estacionária e móvel. Os trabalhos iniciais em cromatografia líquida foram baseados em fases estacionárias altamente polares como o trietileno glicol ou água; um solvente relativamente não-polar, como o hexano ou o éter *i*-propílico, servia, então, como fase móvel. Por razões históricas, esse tipo de cromatografia é atualmente chamado **cromatografia de fase normal**. Na **cromatografia de fase reversa**, a fase estacionária é não-polar, geralmente um hidrocarboneto, e a fase móvel corresponde a um solvente relativamente polar (como água, metanol, acetonitrila ou tetraidrofurano).[6]

Na **cromatografia por partição de fase normal**, a fase estacionária é polar e a fase móvel, apolar. Na **cromatografia por partição de fase reversa**, a polaridade dessas fases são invertidas.

Na cromatografia de fase normal, o componente *menos* polar é eluído primeiro; o *aumento* da polaridade da fase móvel *diminui* o tempo de eluição. Em contraste, na cromatografia de fase reversa, o componente *mais* polar elui primeiro e o *aumento* da polaridade da fase móvel *eleva* o tempo de eluição.

► Na cromatografia de fase normal, o analito menos polar é eluído primeiro. Na cromatografia de fase reversa, por último.

Foi estimado que mais de três quartos de todas as separações feitas por CLAE são atualmente realizadas em fase reversa com recheios com fase ligada contendo octil ou octadecil siloxano. Com o uso dessas preparações, os grupos hidrocarbonetos de cadeia longa encontram-se alinhados de forma paralela uns aos outros e perpendicular à superfície da partícula, gerando uma superfície não-polar que se assemelha a uma escova. A fase móvel empregada com esses recheios é normalmente uma solução aquosa contendo várias concentrações de solventes como metanol, acetonitrila ou tetra-hidrofurano.



Modelo molecular do octadecil-siloxano

A **cromatografia por par iônico** é um subgrupo da cromatografia em fase reversa no qual as espécies facilmente ionizáveis são separadas em colunas de fase reversa. Nesse tipo de cromatografia, um sal inorgânico contendo um contra-íon orgânico de tamanho grande, como um íon de amônio quaternário ou um sulfonato alquílico, é adicionado à fase móvel como um reagente formador de par iônico. Dois mecanismos de separação são postulados. No primeiro, o contra-íon forma um par iônico não carregado com um íon do soluto de carga oposta na fase móvel. Esse par iônico particiona-se na fase não-polar estacionária, gerando uma retenção diferencial dos solutos com base na afinidade do par iônico pelas duas fases. Alternativamente, o contra-íon é retido fortemente pela fase estacionária, normalmente neutra, atribuindo carga a essa fase. A separação de íons do soluto orgânico de carga oposta ocorre por formação de complexos de pares iônicos, os solutos mais retidos formam os complexos mais fortes com a fase estacionária. Algumas separações excepcionais de compostos iônicos e não-iônicos presentes na mesma amostra podem ser realizadas com essa forma de cromatografia por partição. A Figura 32-10 ilustra a separação de compostos iônicos e não-iônicos utilizando sulfonatos alquílicos com cadeias de vários comprimentos como agentes de formação de pares iônicos. Observe que a mistura de sulfonatos alquílicos C_{5-} e C_{7-} produz os melhores resultados para a separação.

32B-3 Escolha das Fases Móvel e Estacionária

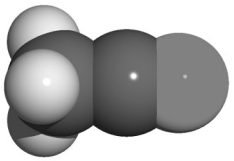
O sucesso da cromatografia por partição requer um equilíbrio adequado entre as forças intermoleculares existentes entre os três participantes no processo de separação – o analito e as fases móvel e estacionária.

[6] Para uma discussão detalhada sobre CLAE em fase reversa, ver A. M. Krstulovic e P. R. Brown, *Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography*. Nova York: Wiley, 1982.

Essas forças intermoleculares são descritas qualitativamente em termos da polaridade relativa de cada um dos três componentes. Em geral, as polaridades dos grupos funcionais orgânicos na ordem crescente são: hidrocarbonetos alifáticos < olefinas < hidrocarbonetos aromáticos < haletos < sulfetos < éteres < compostos nitro < ésteres ≈ aldeídos ≈ cetonas < alcoóis ≈ aminas < sulfonas < sulfóxidos < amidas < ácidos carboxílicos < água.

◄ A ordem de polaridade dos solventes comuns utilizados como fases móveis é água > acetonitrila > metanol > etanol > tetraidrofurano > propanol > cicloexano > hexano.

Como regra, a maioria das separações cromatográficas é realizada igualando-se a polaridade do analito com aquela da fase estacionária; uma fase móvel de polaridade consideravelmente diferente é então empregada. Esse procedimento é mais bem-sucedido que outro no qual as polaridades do analito e da fase móvel são igualadas, sendo diferentes daquela da fase estacionária. Nesse caso, a fase estacionária geralmente não consegue competir com sucesso pelos componentes da amostra; os tempos de retenção tornam-se muito curtos para permitir sua aplicação prática. No outro extremo está a situação na qual as polaridades do analito e da fase estacionária são muito parecidas; assim, os tempos de retenção tornam-se indesejavelmente longos.



Modelo molecular da acetonitrila. A acetonitrila ($CH_3C{\equiv}N$) é amplamente empregada como solvente orgânico. Seu uso como fase móvel em CL vem do fato de que ela é mais polar que o metanol, porém menos polar que a água.

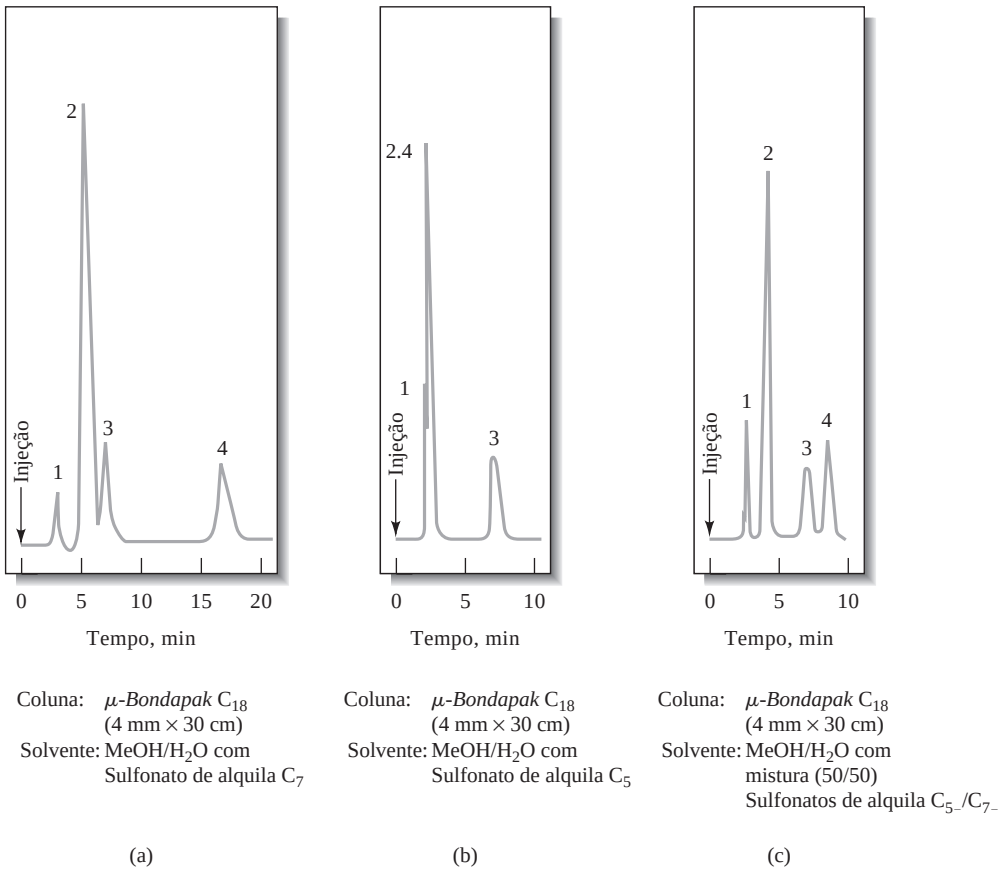


Figura 32-10 Cromatogramas ilustrando as separações de misturas de compostos iônicos e não-iônicos por cromatografia por par iônico. Compostos: (1) niacinamida, (2) pirodoxina, (3) riboflavina, (4) tiamina. Em pH 3,5 a niacinamida está fortemente ionizada, enquanto a riboflavina é não-iônica. A piridoxina e a tiamina estão fracamente ionizadas. Coluna: *μ-Bondapak*, C_{18}, 4 mm × 30 cm. Fase móvel: (a) $MeOH/H_2O$ com sulfonato de alquila C_7; (b) $MeOH/H_2O$ com sulfonato de alquila C_5; (c) $MeOH/H_2O$ com uma mistura 1:1 de sulfonato de alquila C_{5-} e C_{7-}. (Cortesia da Waters Corp., Milford, MA.)

32B-4 Aplicações

A Figura 32-11 ilustra algumas aplicações típicas da cromatografia por partição em fase ligada para separar os aditivos de bebidas refrigerantes e inseticidas organofosforados. A Tabela 32-2 ilustra a variedade de amostras para as quais a técnica pode ser aplicada.

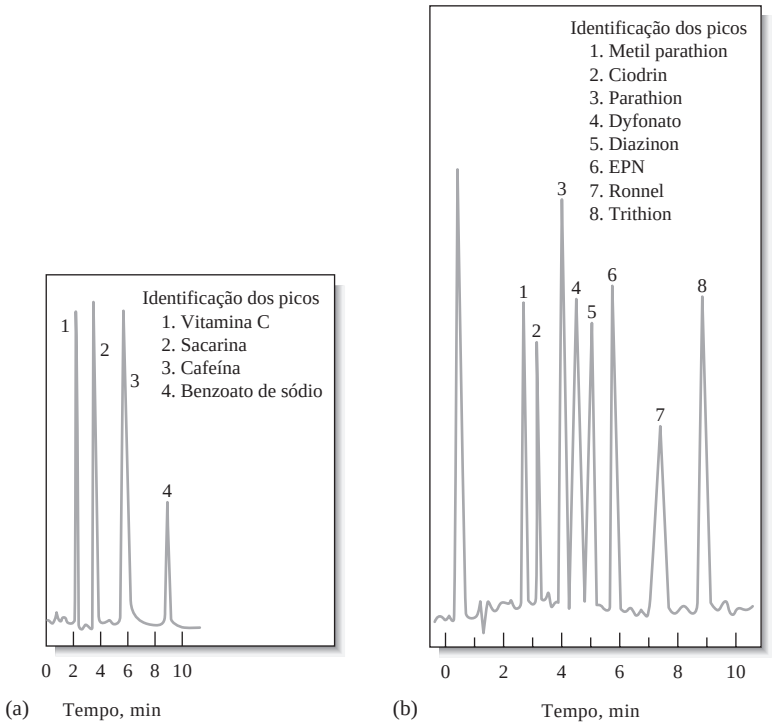


Figura 32-11 Aplicações típicas da cromatografia com fase ligada. (a) Aditivos em refrigerantes. Coluna: 4,6 × 250 mm recheada com material com fase ligada polar (nitrila). Eluição isocrática com 6% HOAc/94% H_2O. Vazão: 1,0 mL/min. (Cortesia de BTR Separations, uma afiliada da DuPont ConAgra.) (b) Inseticidas organofosforados. Coluna 4,5 × 250 mm recheada com partículas de 5 μm com fase ligada de C_8. Eluição por gradiente: 67% CH_3OH/33% H_2O até 80% CH_3OH/20% H_2O. Vazão: 2 mL/min. Ambas aplicações empregaram detectores UV a 254 nm.

TABELA 32-2

Aplicações Típicas da Cromatografia por Partição de Alta Eficiência

Campo	Misturas Típicas Separadas
Farmacêutico	Antibióticos, sedativos, esteróides, analgésicos
Bioquímico	Aminoácidos, proteínas, carboidratos, lipídeos
Produtos alimentícios	Adoçantes artificiais, antioxidantes, aflotoxinas, aditivos
Industrial químico	Aromáticos condensados, tensoativos, propelentes, corantes
Poluentes	Pesticidas, herbicidas, fenóis, bifenilas policloradas (PCBs)
Químico forense	Drogas, venenos, álcool no sangue, narcóticos
Médico clínico	Ácidos bílicos, metabólitos de drogas, extratos de urina, estrógenos

32C CROMATOGRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA POR ADSORÇÃO

O trabalho pioneiro em cromatografia foi baseado na adsorção dos analitos em uma superfície sólida. A fase estacionária, nesse caso, é a superfície de um sólido polar finamente dividido. Nesse tipo de recheio, o analito compete com a fase móvel pelos sítios da superfície do recheio e a retenção resulta das forças de adsorção.

Em **cromatografia por adsorção**, os analitos são adsorvidos sobre a superfície de um recheio polar.

32C-1 Fases Estacionária e Móvel

A sílica finamente dividida e a alumina são as únicas fases estacionárias empregadas extensivamente em cromatografia por adsorção. A sílica é preferida para a maioria (mas não todas) das aplicações por causa da sua alta capacidade de amostra e das suas várias formas úteis. As características de adsorção das duas substâncias são paralelas entre si. Para ambas, os tempos de retenção tornam-se mais longos à medida que a polaridade do analito aumenta.

Na cromatografia por adsorção, a única variável que afeta o coeficiente de distribuição dos analitos é a composição da fase móvel (contrastando com a cromatografia de partição, na qual a polaridade da fase estacionária também pode ser variada). Felizmente, uma variação enorme na retenção, e assim na resolução, acompanha as variações no sistema solvente, sendo, portanto, raro não se dispor de uma fase móvel adequada.

◄ Na cromatografia por adsorção, a fase móvel é constituída geralmente por um solvente orgânico ou por uma mistura de solventes orgânicos; a fase estacionária é composta por partículas finamente divididas de sílica ou alumina.

32C-2 Aplicações da Cromatografia por Adsorção

Atualmente, CLAE líquido-sólido é utilizada extensivamente para a separação de compostos relativamente não-polares insolúveis em água e com massas molares menores que cerca de 5.000. Uma vantagem em particular da cromatografia por adsorção, que não é compartilhada por outros métodos, está na sua habilidade de resolver as misturas isoméricas como aquelas de derivados para e metassubstituídos do benzeno.

32D CROMATOGRAFIA POR TROCA IÔNICA

Na Seção 30D, descrevemos algumas das aplicações das resinas trocadoras de íons em separações analíticas. Além disso, esses materiais são úteis como fases estacionárias para a cromatografia líquida, na qual são empregados para separar espécies carregadas.[7] Na maioria dos casos, medidas de condutividade são empregadas para detectar as espécies eluídas.

Atualmente há dois tipos de cromatografia de íons em uso: **baseada em supressor** e de **coluna única**. Elas diferem no método utilizado para prevenir que a condutividade dos eletrólitos eluentes interfiram com a medida das condutividades dos analitos.

32D-1 Cromatografia de Íons Baseada em Supressores

Os detectores de condutividade apresentam muitas propriedades de um detector ideal. Eles podem ser altamente sensíveis, são universais para as espécies carregadas e, como regra, respondem de uma forma previsível às alterações na concentração. Além disso, esses detectores são de operação simples, de baixo custo de construção e de manutenção, fáceis de serem miniaturizados e, geralmente, operam por longos períodos sem necessitar de manutenção.A única limitação no uso de detectores de condutividade, que atrasou a difusão da sua aplicação em cromatografia de íons até a metade da década de 1970, foi a alta concentração de eletrólito necessária para a eluição da maioria dos íons dos analitos em um tempo razoável. Em conseqüência, a condutividade dos componentes da fase móvel tendem a se sobrepor à dos íons dos analitos, reduzindo, assim, a sensibilidade do detector.

◄ O detector de condutividade é muito adequado para a cromatografia por troca iônica.

Em 1975, o problema criado pela alta condutância dos eluentes foi resolvido pela introdução de uma **coluna supressora do eluente** logo após a coluna trocadora de íons.[8] A coluna do supressor é recheada

[7] Para uma revisão curta sobre a cromatografia de íons, ver J. S. Fritz, *Anal. Chem*., 1987, v. 59, p. 335A; P. R. Haddad, *Anal. Chem.*, 2001, v. 73, p. 266A. Para uma descrição detalhada do método, ver H. Small, *Ion Chromatography*. Nova York: Plenum Press, 1989; D. T. Gjerde e J. S. Fritz, *Ion Chromatography*, 3. ed. Nova York: A. Heuthig, 2000.

[8] H. Small, T. S. Stevens e W. C. Bauman, *Anal. Chem*., 1975, v. 47, p. 1801.

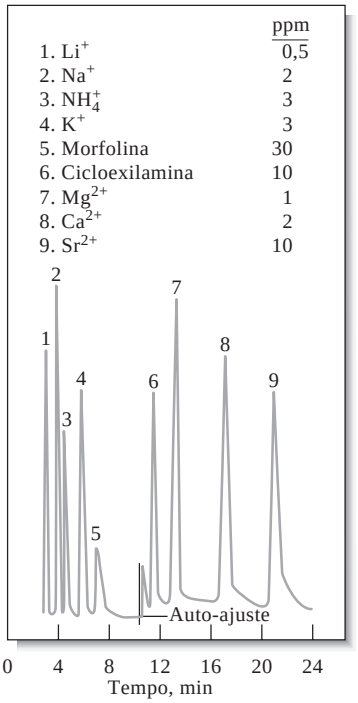


Figura 32-12 Cromatograma de íons de uma mistura de cátions. (Cortesia da Dionex, Sunnyvale, CA.)

com uma segunda resina trocadora de íons que converte efetivamente os íons do solvente de eluição para espécies moleculares de ionização limitada sem afetar a condutividade dos íons dos analitos. Por exemplo, quando se pretende separar e determinar cátions, o ácido clorídrico é selecionado como reagente eluente e a coluna de supressão é constituída por uma resina trocadora de íons na forma hidróxida. O produto da reação na coluna de supressão é a água. Isto é

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + \text{resina}^+OH^-(s) \rightarrow \text{resina}^+Cl^-(s) + H_2O$$

Os cátions do analito não são retidos por essa segunda coluna.

Na separação de ânions, o recheio supressor está na forma ácida de uma resina trocadora de cátions e o agente de eluição é constituído por bicarbonato ou carbonato de sódio. A reação no supressor é

$$Na^+(aq) + HCO_3^-(aq) + \text{resina}^-H^+(s) \rightarrow \text{resina}^-Na^+(s) + H_2CO_3(aq)$$

O ácido carbônico pouco dissociado não contribui significativamente para a condutividade.

Uma inconveniência associada com as colunas supressoras originais era a necessidade de regenerá-las periodicamente (tipicamente a cada 8 ou 10 horas) para reconverter o recheio para a sua forma ácida ou básica. Recentemente, contudo, os supressores com micromembranas que operam continuamente tornaram-se disponíveis.[9] Por exemplo, quando o carbonato ou bicarbonato de sódio devem ser removidos, o eluente passa sobre uma série de membranas ultrafinas de trocadoras de cátions que os separam de uma corrente de solução ácida de regeneração que flui continuamente na direção oposta. Os íons sódio do eluente são trocados com os íons hidrogênio na superfície interna da membrana trocadora e então migram para outra superfície para serem trocados com os íons hidrogênio do reagente regenerador. Os íons hidrogênio da solução regeneradora migram na direção inversa preservando, assim, a neutralidade elétrica.

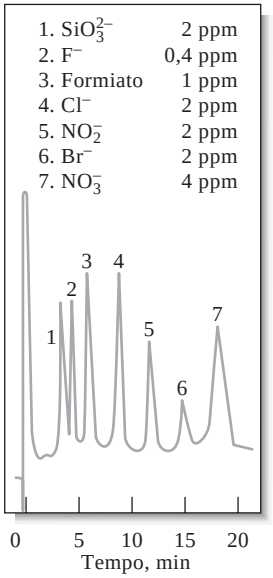


Figura 32-13 Cromatograma de íons de uma mistura de ânions. (Cortesia da Dionex, Sunnyvale, CA.)

As Figuras 32-12 e 32-13 mostram as aplicações da cromatografia de íons baseadas em uma coluna supressora e na detecção condutométrica. Nessas aplicações, os íons estão presentes na faixa de partes por milhão; o volume da amostra foi de 50 μL em um caso e de 20 μL no outro. O método é particularmente importante para a análise de ânions porque não existe outro método rápido e conveniente para resolver as misturas desse tipo.

32D-2 Cromatografia de Íons em Coluna Única

Recentemente, a instrumentação comercial para a cromatografia de íons, que não requer nenhuma coluna supressora, tornou-se disponível. Essa abordagem depende da pequena diferença de condutividade entre os íons da amostra e os íons prevalentes do eluente. Para amplificar essas diferenças, trocadores de baixa capacidade são empregados permitindo a eluição com soluções com baixas concentrações de eletrólitos. Além disso, eluentes de baixa condutividade são selecionados.[10]

[9] Para uma descrição desse dispositivo, ver G. O. Franklin, *Amer. Lab*., 1985, v. 3, p. 71.

[10] Ver R. M. Becker, *Anal. Chem*., 1980, v. 52, p. 1510; J. R. Benson, *Amer. Lab*., 1985, v. 6, p. 30; T. Jupille, *Amer. Lab*., 1986, v. 5, p. 114.

A cromatografia de íons com coluna única oferece a vantagem de não requerer equipamentos especiais para a supressão. Contudo, é um método um pouco menos sensível para determinar os ânions que os métodos que empregam as colunas supressoras.

Na **cromatografia de íons baseada em supressor**, a coluna do trocador de íons é seguida por uma **coluna supressora** ou por uma **membrana supressora** que converte um eluente iônico em espécies não-iônicas que não interferem com a detecção condutométrica dos íons dos analitos.

Na **cromatografia por troca iônica em coluna única**, os íons dos analitos são separados em um trocador de íons de baixa capacidade por meio de um eluente de pequena força iônica que não interfere com a detecção condutométrica dos íons dos analitos.

Na **cromatografia por exclusão por tamanho**, o fracionamento é baseado no tamanho das moléculas.

A **filtração em gel** é um tipo de cromatografia por exclusão por tamanho na qual o recheio é hidrofílico. É empregada para separar as espécies polares.

A **permeação em gel** é um tipo de cromatografia por exclusão por tamanho na qual o recheio é hidrofóbico. É utilizada na separação de espécies não-polares.

32E CROMATOGRAFIA POR EXCLUSÃO POR TAMANHO

A cromatografia por exclusão por tamanho ou em gel é o mais recente dos procedimentos cromatográficos. Ela se constitui em uma técnica poderosa particularmente aplicada às espécies de alta massa molar.[11]

32E-1 Recheios de Colunas

Os recheios para a cromatografia por exclusão por tamanho consistem em partículas pequenas ($\sim$10 μm) de sílica ou polímeros contendo uma rede de poros uniformes dentro dos quais as moléculas do soluto e do solvente podem difundir. Enquanto estão ocupando os poros, as moléculas estão efetivamente presas e removidas do fluxo da fase móvel. O tempo de residência médio das moléculas do analito depende do seu tamanho efetivo. As moléculas que são muito maiores que o tamanho médio dos poros do recheio são excluídas e assim não sofrem nenhuma retenção; isto é, elas se deslocam através da coluna na velocidade da fase móvel. As moléculas que são apreciavelmente menores que os poros podem penetrar por meio do labirinto dos poros e são assim retidos por tempos mais longos; elas são as últimas a ser eluídas. Entre esses dois extremos estão as moléculas de tamanho intermediário cuja penetração média nos poros do recheio depende dos seus diâmetros. O fracionamento que ocorre dentro desse grupo está diretamente relacionado com o tamanho molecular e, em alguma extensão, com a forma da molécula. Observe que as separações por exclusão por tamanho diferem de outros tipos de cromatografia sob o aspecto de que nenhuma interação física ou química entre os analitos e a fase estacionária está envolvida no processo. De fato, todos os esforços são dirigidos no sentido de se evitar essas interações, pois elas levam a uma degradação da eficiência da coluna.

Muitos recheios para a exclusão por tamanho estão no mercado. Alguns são hidrofílicos para ser empregados com fases móveis aquosas; outros são hidrofóbicos e empregados junto a solventes não-polares orgânicos. A cromatografia baseada em recheios hidrofílicos é às vezes denominada **filtração em gel**, ao passo que as técnicas baseadas em recheios hidrofóbicos são chamadas **permeação em gel**. Para ambos os tipos de recheio, muitos diâmetros de poros estão disponíveis. Geralmente, um dado recheio pode acomodar uma faixa que vai de 2 a 2,5 décadas de massa molar. A massa molar média adequada para um dado recheio pode ser tão pequena como poucas centenas ou tão grande como vários milhões de Daltons.

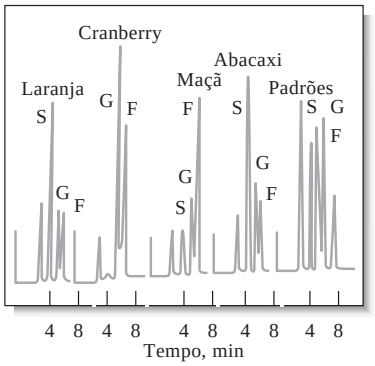


Figura 32-14 Cromatograma por filtração em gel para glicose (G), frutose (F) e sacarose (S) em sucos enlatados. (Cortesia da BTR Separations, uma afiliada da DuPont ConAgra.)

[11] Para monografias sobre esse assunto, ver *Size Exclusion Chromatography*, B. J. Hunt e S. R. Holding, Eds. Nova York: Chapman and Hall, 1988; *Handbook of Size Exclusion Chromatography*, C. S. Wu, Ed. Nova York: Dekker, 1995; *Column Handbook for Size Exclusion Chromatography*, C. S. Wu, Ed. San Diego: Academic Press, 1999.

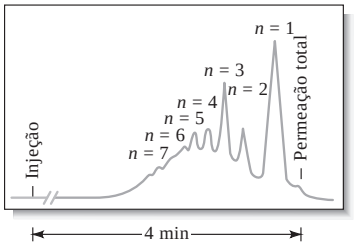


Figura 32-15 Separação dos componentes de uma resina epóxi por permeação em gel. (Cortesia da BTR Separations, uma afiliada da DuPont ConAgra.)

32E-2 Aplicações

As Figuras 32-14 e 32-15 ilustram aplicações típicas da cromatografia de exclusão por tamanho. Nos cromatogramas mostrados na Figura 32-14, um recheio hidrofílico foi utilizado para excluir as massas molares maiores que 1.000. Muitos açúcares presentes em suco enlatado puderam ser separados. O cromatograma da Figura 32-15 foi obtido com um recheio hidrofóbico e o eluente foi o tetraidrofurano. A amostra era de uma resina epóxi comercial na qual cada unidade do monômero tinha uma massa molecular de 280 (n = número de unidades do monômero).

Outra aplicação importante da cromatografia por exclusão por tamanho está na determinação rápida da massa molecular ou da distribuição de massas moleculares de polímeros de cadeia longa ou de produtos naturais. A chave para essas determinações está na calibração exata da massa molecular. As calibrações podem ser realizadas pelo uso de padrões de massa molecular conhecida (método da posição do pico) ou pelo "método universal de calibração". Esse último está baseado no princípio de que o produto da viscosidade molecular intrínseca η e a massa molecular $\mathcal{M}$ é proporcional ao volume hidrodinâmico (volume efetivo, incluindo a camada de solvatação). Idealmente, as moléculas são separadas por cromatografia por exclusão por tamanho de acordo com o volume hidrodinâmico. Portanto, uma curva de calibração universal pode ser obtida plotando-se um gráfico log $[\eta\mathcal{M}]$ *versus* o volume de retenção, V_r, em que $V_r = t_r \times F$. Alternativamente, uma calibração pode ser realizada empregando-se um detector sensível à massa molar como o detector de espalhamento de luz a baixo ângulo.

O Destaque 32-2 ilustra como a cromatografia por exclusão por tamanho pode ser empregada na separação de fulerenos.

DESTAQUE 32-2

Buckyballs: A Separação Cromatográfica de Fulerenos

Nossas idéias a cerca da natureza da matéria são com freqüência profundamente influenciadas por descobertas feitas ao acaso. Nenhum evento de memória recente tomou a imaginação dos cientistas e do público tanto quanto a descoberta inesperada em 1985 da molécula C_{60}, em forma de bola de futebol. Essa molécula, ilustrada na Figura 32D-3, a sua prima C_{70} e outras moléculas similares descobertas desde 1985 são denominadas *fulerenos* ou, mais comumente, *buckyballs*.[12] Os compostos são assim chamados em consideração a um famoso arquiteto, R. Buckminster Fuller, que projetou muitos edifícios com cúpulas geodésicas apresentando a mesma estrutura hexagonal/pentagonal como os *buckyballs*. Desde a sua descoberta, milhares de grupos de pesquisa em todo o mundo têm estudado várias propriedades físicas e químicas dessas moléculas muito estáveis. Elas representam uma terceira forma alotrópica do carbono, além do grafite e do diamante.

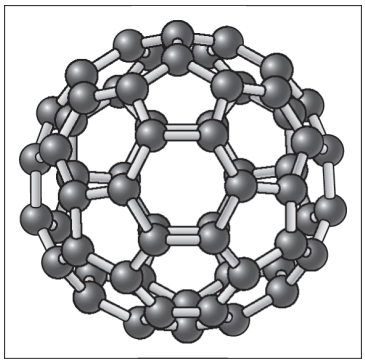


Figura 32D-3 Buckminster fulereno, C_{60}.

A preparação das *buckyballs* é quase trivial. Quando um arco *ca* é formado entre dois eletrodos de carbono em um fluxo de atmosfera de hélio, a fuligem coletada é rica em C_{60} e C_{70}. Embora a preparação seja simples, a separação e a purificação de mais do que poucos miligramas de C_{60} mostram-se demoradas e de alto custo. Quantidades relativamente grandes de *buckyballs* têm

[12] R. F. Curl e R. E. Smalley, *Sci. Am.*, 1991, v. 265 n. 4, p. 54.

sido separadas por cromatografia por exclusão por tamanho.[13] Os fulerenos são extraídos da fuligem, preparada como descrito anteriormente, e injetados em uma coluna de 199 mm × 30 cm, 500 Å Ultrastyragel (Waters Corp., Milford, MA), empregando-se o tolueno como fase móvel e detecção ultravioleta/visível, após a separação. Um cromatograma típico é mostrado na Figura 32D-4. Os picos no cromatograma estão rotulados com suas identificações e tempos de retenção.

Observe que o C_{60} elui antes do C_{70} e dos fulerenos superiores. Isso vai contra o esperado; a

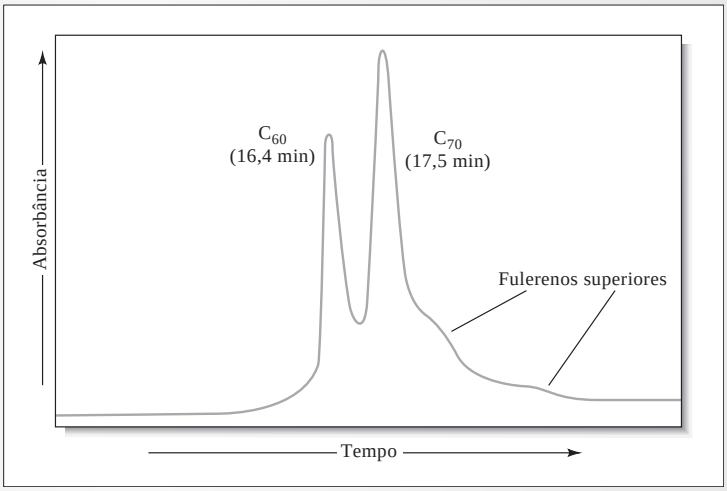


Figura 32D-4 Separação de fulerenos.

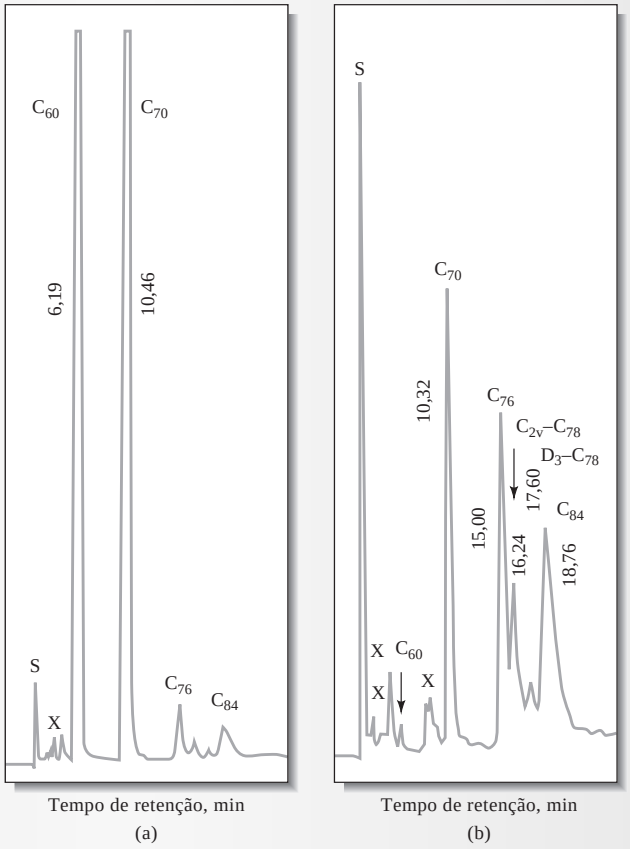


Figura 32D-5 Cromatogramas do extrato total de fuligem (a) e da fração contendo os fulerenos superiores (b) obtidos com uma coluna polimérica ODS e com fase móvel constituída de acetonitrila:tolueno. (Reproduzido com permissão de F. Diederich e R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res*., 1995, v. 25, p. 121. Copyright da American Chemical Society.)

(continua)

[13] M. S. Meier e J. P. Selegue, *J. Org. Chem*., 1992, v. 57, p. 1924; A. Gugel e K. Mullen, *J. Chromatogr*., 1993, v. 628, p. 23.

molécula menor, C_{60}, deveria ser retida mais intensamente que a C_{70} e os fulerenos superiores. Tem sido sugerido que a interação entre as moléculas, o soluto e o gel acontece na superfície deste em vez de ocorrer nos poros. Uma vez que o C_{70} e os fulerenos superiores apresentam áreas superficiais maiores que o C_{60}, os fulerenos superiores são retidos mais fortemente na superfície do gel e, assim, são eluídos após o C_{60}. Com um instrumento automático, esse método de separação pode ser empregado na preparação de vários gramas de C_{60} com pureza igual a 99,8% a partir de 5 a 10 g de uma mistura de C_{60} a C_{70} em um período de 24 horas. Essas quantidades de C_{60} podem ser então usadas para estudar a química e a física de derivados dessas formas do carbono interessantes e raras.

Atualmente, tem-se empregado extensivamente a fase estacionária ligada de sílica octadecil (SOD) na separação de fulerenos por CLAE.[14] As fases monoméricas e poliméricas SOD têm sido empregadas, produzindo maior seletividade quando comparada a outras fases. A Figura 32D-5 mostra uma separação preparativa a partir do extrato total de fuligem e da fração contendo os fulerenos superiores em uma coluna de SOD polimérica. Essas estão entre as primeiras separações dos fulerenos superiores individuais. Observe a excelente resolução quando comparada com a separação por exclusão por tamanho da Figura 32D-4.

32F CROMATOGRAFIA POR AFINIDADE

A cromatografia por afinidade envolve a ligação covalente de um reagente denominado **ligante de afinidade** a um suporte sólido.[15] Os ligantes de afinidade típicos são anticorpos, inibidores enzimáticos ou outras moléculas que se ligam reversivamente e seletivamente com as moléculas do analito na amostra. Quando uma amostra passa através da coluna, somente as moléculas que se ligam seletivamente ao ligante de afinidade são retidas. As moléculas que não se ligam passam pela coluna juntamente com a fase móvel. Após a remoção das moléculas indesejadas, os analitos retidos podem ser eluídos alterando-se as condições da fase móvel.

A fase estacionária para a cromatografia por afinidade é um sólido como a agarose ou microesferas de vidro poroso no qual o ligante de afinidade é imobilizado. A fase móvel em cromatografia por afinidade desempenha dois papéis distintos. Primeiro, ela deve permitir uma forte ligação das moléculas do analito com o ligante. Segundo, uma vez que as espécies indesejáveis tenham sido removidas, a fase móvel deve enfraquecer ou eliminar a interação entre o analito e o ligante de forma que o analito possa ser eluído. Geralmente as alterações no pH ou na força iônica são empregadas para se alterar as condições de eluição durante os dois estágios do processo.

A cromatografia por afinidade apresenta uma extraordinária seletividade como sua vantagem principal. O seu principal uso é no isolamento de biomoléculas durante a etapa preparativa.

32G CROMATOGRAFIA QUIRAL

Um avanço enorme tem sido realizado nos últimos anos em relação à separação de compostos que são imagens especulares não-sobreponíveis um do outro, os chamados **compostos quirais**. Essas imagens especulares são denominadas **enantiômeros**. Os aditivos na fase móvel ou fases estacionárias quirais são requeridos para essas separações.[16] A complexação preferencial entre o agente de resolução quiral (aditivo ou fase estacionária) e um dos isômeros resulta na separação dos enantiômeros. O **agente de resolução quiral** deve apresentar por si um caráter quiral para reconhecer a natureza quiral do soluto.

[14] K. Jinno, H. Ohta e Y. Sato, in *Separation of Fulerenes by Liquid Chromatography*, K. Jinno, Ed. Ch. 3. Londres: Royal Society of Chemistry, 1999.

[15] Para detalhes sobre a cromatografia por afinidade, ver R. R. Walton, *Anal. Chem.*, 1985, v. 57, p. 1097A; *Handbook of Affinity Chromatography*, T. Kline, Ed. Nova York: Dekker, 1993; *Analytical Affinity Chromatography*, I. M. Chaiken, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1987.

[16] *Chiral Separations: Aplications and Technology*, S. Ahuja, Ed. Washington: American Chemical Society, 1996; S. Ahuja, *Chiral Separations by Chromatography*, Nova York: Oxford University Press, 2000.

Um **agente de resolução quiral** é um aditivo da fase móvel ou uma fase estacionária quiral que complexa preferencialmente um dos enantiômeros.

As fases estacionárias quirais têm recebido maior atenção.[17] Nesse caso, um agente quiral é imobilizado sobre a superfície de um suporte sólido. Várias formas diferentes de interação podem ocorrer entre o agente de resolução quiral e o soluto.[18] Em uma das formas, a interação dá-se em virtude de forças de atração como aquelas existentes entre as ligações π, ligações de hidrogênio ou dipolos. Em outro tipo, o soluto pode se ajustar em cavidades quirais na fase estacionária para formar complexos de inclusão. Não importando como, a habilidade de separar esses compostos muito semelhantes entre si é de extrema importância em muitas áreas. A Figura 32-16 mostra a separação de uma mistura racêmica de um éster em uma fase estacionária quiral. Observe a excelente resolução obtida para os enantiômeros *R* e *S*.

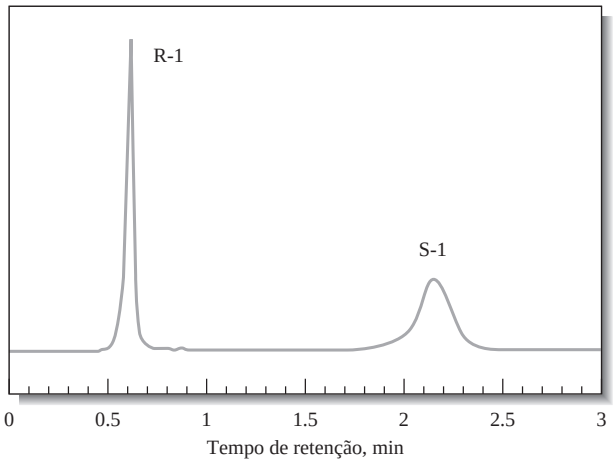


Figura 32-16 Cromatograma de uma mistura racêmica de éster **1** de N-(1-Naftil)leucina em uma fase estacionária quiral de dinitrobenzenoleucina. Os enantiômeros *R* e *S* são muito bem separados. Coluna: 4,6 × 50 mm; fase móvel, 20% 2-propanol em hexano; vazão: 1,2 mL/min; detector UV a 254 nm. (Reproduzido com permissão de L. H. Bluhm, Y. Wang e T. Li, *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, p. 5201. Copyright da American Chemical Society.)

32H COMPARAÇÃO ENTRE A CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA E A CROMATOGRAFIA GASOSA

A Tabela 32-3 fornece uma comparação entre a cromatografia líquida de alta eficiência e a cromatografia gás-líquido. Quando ambas podem ser aplicadas, a cromatografia gás-líquido oferece a vantagem da velocidade e simplicidade do equipamento. Por outro lado, a cromatografia líquida de alta eficiência pode ser aplicada a substâncias não-voláteis (incluindo os íons inorgânicos) e a materiais termicamente instáveis, enquanto a cromatografia gás-líquido não pode. Geralmente os dois métodos são complementares.

TABELA 32-3

Comparação entre a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e a Cromatografia Gás-Líquido

Características de ambos os métodos
Eficientes, altamente seletivos, amplamente aplicados
Necessitam de uma pequena quantidade de amostra
Podem ser não destrutivos da amostra
Prontamente adaptados à análise quantitativa
Vantagens da CLAE
Pode separar compostos não-voláteis e termicamente instáveis
Pode ser aplicada de forma geral a íons inorgânicos
Vantagens da CG
Equipamento simples e de baixo custo
Rápida
Resolução incomparável (com colunas capilares)
Fácil de ser interfaceada a espectrômetros de massas

[17] Para uma revisão atual sobre as fases estacionárias quirais, ver D. W. Armstrong e B. Zhang, *Anal. Chem.*, 2001, v. 73, p. 557A.
[18] Para uma revisão sobre as interações quirais, ver M. C. Ringo e C. E. Evans, *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, p. 315A.

EXERCÍCIOS NA WEB

Conecte-se a *http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/*. A partir do menu das Chapter Resources, selecione *Web Works* e localize a seção do Capítulo 32. Encontre a conexão com a revista LC-GC. A partir da página inicial da LC-GC, procure por artigos sobre LC/MS. Encontre um artigo, escrito em 2001, que compare os analisadores de massas para aplicações de LC/MS. Quais são as fontes de ionização mais empregadas para LC/MS? Descreva as diferenças na faixa de massas e na resolução entre os analisadores de massas do tipo quadrupolo, tempo de vôo e aprisionamento de íons (transformada de Fourier). Esses analisadores mostram diferenças com relação ao uso em análises qualitativas e quantitativas?

QUESTÕES E PROBLEMAS

32-1. Liste os tipos de substâncias para as quais os seguintes métodos cromatográficos são mais adequados
*(a) gás-líquido.
(b) partição em líquido.
*(c) troca iônica.
(d) adsorção em líquido.
*(e) permeação em gel.
(f) filtração em gel.
*(g) gás-sólido.

32-2. Defina
*(a) eluição isocrática.
(b) eluição por gradiente.
*(c) injeção com parada de fluxo.
(d) recheio de fase reversa.
*(e) recheio de fase normal.
(f) cromatografia por pares de íons.
*(g) cromatografia de íons.
(h) coluna supressora do eluente.
*(i) filtração em gel.
(j) permeação em gel.

32-3. Indique a ordem pela qual os seguintes compostos deverão ser eluídos de uma coluna de CLAE contendo um recheio de fase reversa:
*(a) benzeno, éter dietílico, *n*-hexano.
(b) acetona, dicloroetano, acetamida.

32-4. Indique a ordem de eluição para os seguintes compostos e uma coluna de fase normal de CLAE:
*(a) acetato de etila, ácido acético, dimetilamina.
(b) propileno, hexano, benzeno, diclorobenzeno.

***32-5.** Descreva a diferença fundamental entre as cromatografias por adsorção e por partição.

32-6. Descreva a diferença fundamental entre as cromatografias por troca iônica e por exclusão por tamanho.

***32-7.** Descreva a diferença entre as cromatografias por permeação em gel e por filtração em gel.

32-8. Quais espécies podem ser separadas por CLAE, mas não podem ser separadas por CG?

***32-9.** Descreva os diversos tipos de bombas empregados em cromatografia líquida de alta eficiência. Quais são as vantagens e desvantagens de cada um?

32-10. Descreva as diferenças entre as cromatografias de íons de coluna única e com coluna de supressão.

***32-11.** A espectrometria de massas constitui um sistema de detecção extremamente versátil para a cromatografia gasosa. Contudo, o interfaceamento de um sistema CLAE com um espectrômetro de massas é uma tarefa muito mais difícil. Descreva as razões principais pelas quais é mais difícil combinar a CLAE com a espectrometria de massas do que a CG com a espectrometria de massas.

32-12. Quais detectores para CG listados na Tabela 31-1 são adequados para a CLAE? Por que alguns deles são inadequados para a CLAE?

***32-13.** O detector ideal para CG é descrito na Seção 31A-4. Quais das oito características de um detector ideal para CG se aplicam aos detectores para a CLAE? Que características adicionais deveriam se adicionadas para descrever um detector ideal para a CLAE?

32-14. Embora a temperatura não exerça um grande efeito sobre as separações em CLAE como em CG, ela também pode exercer um papel importante. Discuta como a temperatura pode ou não influenciar as seguintes separações:
(a) uma separação de esteróides por cromatografia de fase reversa.

(b) uma separação de uma mistura de isômeros bastante semelhantes por cromatografia por adsorção.

***32-15.** Em uma separação por CLAE, dois componentes apresentam tempos de retenção que diferem por 15 s. O primeiro pico elui após 9,0 min e as larguras dos picos são aproximadamente iguais. O tempo morto t_M é de 65 s. Empregue uma planilha de cálculo para encontrar o número mínimo de pratos teóricos necessário para obter os seguintes valores de resolução, R_s: 0,50; 0,75; 0,90; 1,0; 1,10; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0; 2,5. Como os resultados iriam ser alterados se a largura do pico 2 fosse duas vezes a do pico 1?

32-16. Um método de CLAE foi desenvolvido para a separação e determinação de ibuprofen em amostras de plasma de rato como parte de um estudo do tempo de permanência da droga em animais de laboratório. Vários padrões foram cromatografados e os seguintes resultados obtidos:

Concentração de Ibuprofen μg/mL	Área Relativa do Pico
0,5	5,0
1,0	10,1
2,0	17,2
3,0	19,8
6,0	39,7
8,0	57,3
10,0	66,9
15,0	95,3

Depois, uma amostra de 10 mg/kg de ibuprofen foi administrada por via oral a um rato de laboratório. As amostras de sangue foram retiradas a vários intervalos de tempo após a administração da droga e analisadas por CLAE. Os seguintes resultados foram obtidos:

Tempo, h	Área do Pico
0	0
0,5	91,3
1,0	80,2
1,5	52,1
2,0	38,5
3,0	24,2
4,0	21,2
6,0	18,5
8,0	15,2

Encontre a concentração de ibuprofen no plasma sangüíneo para cada intervalo de tempo e faça um gráfico da concentração *versus* tempo. Em bases porcentuais, em qual período de meia hora (1º, 2º, 3º etc.) a maior parte do ibuprofen é perdida?

32-17. Problema Desafiador. Suponha por simplicidade que a altura de prato em CLAE, H, possa ser dada pela Equação 30-27 como

$$H = \frac{B}{u} + C_E u + C_M u = \frac{B}{u} + Cu$$

em que $C = C_E + C_M$.

(a) Empregando-se os cálculos para encontrar o valor mínimo para H, mostre que a velocidade $u_{ót}$ pode ser expressa como

$$u_{ót} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

(b) Mostre que isso leva a um valor mínimo da altura de prato H_{min}, dado por

$$H_{min} = 2\sqrt{BC}$$

(c) Sob certas condições cromatográficas, C_E é desprezível quando comparado com C_M. Para as colunas recheadas de CL, C_M é dado por

$$C_M = \frac{\omega d_p^2}{D_M}$$

em que ω é uma constante adimensional, d_p é o tamanho das partículas do recheio da coluna e D_M é o coeficiente de difusão na fase móvel. O coeficiente B pode ser expresso como

$$B = 2\gamma D_M$$

em que γ é também uma constante adimensional. Expresse $u_{ót}$ e H_{min} em termos de D_M, d_p e das constantes adimensionais γ e ω.

(d) Se as constantes adimensionais forem próximas da unidade, mostre que $u_{ót}$ e H_{min} podem ser expressos como

$$u_{ót} \approx \frac{D_M}{d_p} \quad \text{e} \quad H_{min} \approx d_p$$

(e) A partir das condições na parte (d), como a altura de prato poderia ser reduzida de um terço? O que aconteceria com a velocidade ótima sob essas condições? O que aconteceria com o número de pratos teóricos N para o mesmo comprimento da coluna?

(f) Para as condições na parte (e), como você manteria o mesmo número de pratos teóricos mesmo reduzindo sua altura de um terço?

(g) A discussão anterior assume que o alargamento de banda ocorre dentro da coluna. Indique duas fontes de alargamento de banda extracoluna que podem contribuir também para a largura total dos picos em CL.

CAPÍTULO 33

Outros Métodos de Separação

A eletroforese capilar (EC) tem assumido um papel de importância crescente na identificação forense de DNA. No desastre do World Trade Center, os materiais coletados no local foram transportados em comboios e embarcados para Fresh Lills Landfill no centro de Staten Island. Os restos mortais humanos foram então separados e utilizados na aquisição de provas de DNA. A eletroforese capilar foi a ferramenta mais empregada no processo de identificação. A EC é particularmente útil quando se dispõe de uma pequena quantidade de amostra e quando as amostras podem ter sido degradadas com o tempo. A EC tem sido usada para a identificação de DNA em ossos, sangue, sêmen, saliva e cabelo.

Este capítulo trata de diversos métodos de separação que não podem ser classificados diretamente, incluindo a cromatografia supercrítica, a cromatografia em papel, a eletroforese capilar e o fracionamento por campo e fluxo. O uso de EC para seqüenciamento de DNA é o assunto de destaque na seção de eletroforese deste capítulo.

Neste capítulo, discutiremos vários outros métodos para realizar as separações analíticas: cromatografia supercrítica, cromatografia em camada delgada, cromatografia em papel, eletroforese capilar e fracionamento por campo e fluxo.

33A CROMATOGRAFIA SUPERCRÍTICA

Um **fluido supercrítico** é um estado físico de uma substância mantida acima de sua temperatura crítica.

A cromatografia supercrítica (CS), na qual a fase móvel é um fluido supercrítico, é uma técnica híbrida entre a cromatografia gasosa e líquida que combina algumas das melhores características de cada uma delas. Para certas aplicações, ela parece ser claramente superior a ambas, a cromatografia gás-líquido e a cromatografia líquida de alta eficiência.[1]

33A-1 Propriedades Importantes dos Fluidos Supercríticos

A **temperatura crítica** é aquela acima da qual uma substância não pode ser liquefeita.

Um **fluido supercrítico** é formado sempre que uma substância é aquecida acima da sua **temperatura crítica**. Acima dessa temperatura, a substância não pode mais ser condensada como um líquido aumentando-se simplesmente a sua pressão. Por exemplo, o dióxido de carbono é

[1] T. L. Chester e J. D. Pinkston, *Anal. Chem*., 2002, v. 74, p. 2901; T .L. Chester e J. D. Pinkston, *Anal. Chem*., 2000, v. 72, p. 129R; T. L. Chester, J. D. Pinkston e D. B. Raynie, *Anal. Chem*., 1998, v. 70, p. 301R; K. Anton e C. Berger, Eds., *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns. Techniques and Applications*. Nova York: Dekker, 1998; M. Caude e D. Thiebaut, Eds., *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Amsterdã: Harwood, 2000.

TABELA 33-1

Comparação das Propriedades dos Fluidos Supercríticos, Líquidos e Gases*

Propriedade	Gás (STP)	Fluido Supercrítico	Líquido
Densidade, g/cm^3	$(0{,}6–2) \times 10^{-3}$	$0{,}2 - 0{,}5$	$0{,}6 - 2$
Coeficiente de difusão cm^2 s^{-1}	$(1–4) \times 10^{-1}$	$10^{-3} - 10^{-4}$	$(0{,}2–2) \times 10^{-5}$
Viscosidade, g cm^{-1} s^{-1}	$(1–3) \times 10^{-4}$	$(1–3) \times 10^{-4}$	$(0{,}2–3) \times 10^{-2}$

*Dados somente em ordem de grandeza.

um fluido supercrítico a temperaturas acima de 31 °C. Nesse estado, as moléculas do dióxido de carbono atuam independentemente umas das outras, assim como fazem em um gás.

Como mostrado na Tabela 33-1, as propriedades de um fluido supercrítico podem ser radicalmente diferentes das propriedades tanto daquelas do estado líquido como do gasoso. Por exemplo, a densidade do fluido supercrítico é tipicamente 200 a 400 vezes maior que a do gás correspondente aproximando-se daquela do estado líquido. As propriedades comparadas na Tabela 33-1 são aquelas importantes para as cromatografias gasosa, líquida e supercrítica.

◄ A densidade de um fluido supercrítico é de cerca de 200 a 400 vezes aquela do seu estado gasoso e próxima à do seu estado líquido.

Uma importante propriedade dos fluidos supercríticos relacionada com a sua alta densidade (0,2 a 0,5 g/cm^3) é a sua habilidade de dissolver moléculas grandes não-voláteis. Por exemplo, o dióxido de carbono dissolve prontamente *n*-alcanos contendo entre 5 e 22 átomos de carbono, di-*n*-alquilftalatos nos quais os grupos alquila contêm entre 4 e 16 átomos de carbonos e vários hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituídos por vários anéis.[2]

◄ Os fluidos supercríticos tendem a dissolver as moléculas grandes não-voláteis.

As temperaturas críticas para os fluidos empregados em cromatografia variam amplamente, de cerca de 30 °C até maiores que 200 °C. As temperaturas críticas mais baixas são vantajosas em cromatografia sob muitos pontos de vista. Por essa razão, a maioria dos trabalhos até o momento é focalizada nos fluidos supercríticos mostrados na Tabela 33-2. Observe que essas temperaturas e as pressões a essas temperaturas situam-se bem dentro das condições usuais da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

33A-2 Instrumentação e Variáveis Operacionais

Os instrumentos para a cromatografia supercrítica são similares aos cromatógrafos líquidos de alta eficiência, exceto que em CS a pressão da coluna é medida e controlada. Muitos fabricantes iniciaram a comercialização de instrumentos para a cromatografia supercrítica em meados dos anos 1980.[3]

TABELA 33-2

Propriedades de Alguns Fluidos Supercríticos

Fluido	Temperatura Crítica, °C	Pressão Crítica, atm	Densidade no Ponto Crítico, g/mL	Densidade a 400 atm, g/mL
CO_2	31,3	72,9	0,47	0,96
N_2O	36,5	71,7	0,45	0,94
NH_3	132,5	112,5	0,24	0,40
n-Butano	152,0	37,5	0,23	0,50

Reproduzido com permissão de M. L. Lee e K. E. Markides, *Science*, 1987, v. 235, p. 1345. Copyright American Association for the Advancement of Science. Dados obtidos de *Matheson Gas Data Book and CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

[2] Alguns processos industriais importantes são baseados na alta solubilidade de espécies orgânicas em dióxido de carbono supercrítico. Por exemplo, esse meio tem sido empregado para extrair a cafeína de grãos de café para produzir café descafeinado e para extrair a nicotina de tabaco de cigarros.

[3] Para uma descrição de vários instrumentos comerciais de CS, ver F. Wach, *Anal. Chem.*, 1994, v. 66, p. 369A; B. Erikson, *Anal. Chem.*, 1997, v. 69, p. 683A.

O Efeito da Pressão

A densidade de um fluido supercrítico aumenta rapidamente e de forma não-linear com a elevação da pressão. O aumento da densidade altera também os fatores de retenção (k) e, assim, os tempos de eluição. Por exemplo, o tempo de eluição para o hexadecano decresce de 25 para 5 min quando a pressão do dióxido de carbono aumenta de 70 a 90 atm. Um efeito similar ao da programação da temperatura na cromatografia gasosa e eluição por gradiente em CLAE pode ser obtido elevando-se linearmente a pressão da coluna ou regulando-se a pressão para se obter um aumento linear da densidade. A Figura 33-1 ilustra a melhoria nos cromatogramas obtidos por programação de pressão. A descompressão dos fluidos à medida que eles se deslocam através da coluna pode originar variações de temperatura que podem afetar as separações e as medidas termodinâmicas.

► A eluição por gradiente pode ser obtida em CS alterando-se sistematicamente a pressão da coluna ou a densidade do fluido supercrítico.

Colunas

As colunas recheadas e tubulares abertas são empregadas em cromatografia supercrítica. As colunas recheadas podem fornecer um número maior de pratos teóricos e manipular volumes grandes de amostras que as colunas tubulares abertas. Por causa da baixa viscosidade do meio supercrítico, os comprimentos das colunas podem ser muito maiores que aqueles empregados em cromatografia líquida. As colunas com comprimentos de 10 a 20 m com diâmetro interno de 50 a 100 μm são comuns. Para as separações mais difíceis, as colunas com 60 m de comprimento ou mais longas têm sido utilizadas. As colunas recheadas podem ter acima de 100.000 pratos. As tubulares abertas são similares às colunas de sílica fundida tubulares abertas (FSOT) descritas na página 959.

► As colunas muito longas podem ser usadas em CS porque a viscosidade dos fluidos supercríticos é muito baixa.

A maior parte dos recobrimentos empregados em cromatografia líquida tem sido também utilizada em cromatografia supercrítica. Tipicamente, estes são constituídos de polisilanos (ver Seção 31B-3) que são ligados quimicamente à superfície das partículas de sílica ou na parede interna de sílica dos tubos capilares. A espessura dos filmes é de 0,05 a 0,4 μm.

Fases Móveis

A fase móvel mais empregada em cromatografia supercrítica é o dióxido de carbono. Este é um excelente solvente para uma grande variedade de moléculas orgânicas não-polares. Além disso, transmite na região do ultravioleta e é inodoro, não-tóxico, acessível e de custo notavelmente baixo em relação a outros sol-

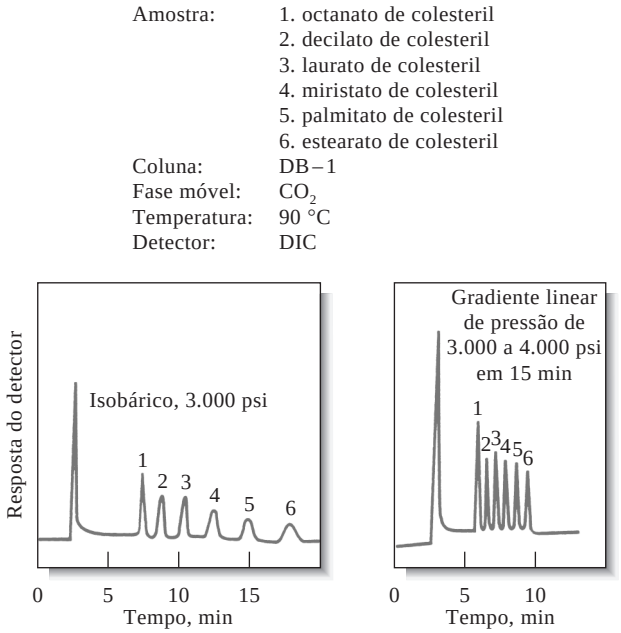


Figura 33-1 O efeito da programação de pressão em cromatografia supercrítica. Observe o menor tempo para o cromatograma com gradiente de pressão à direita em comparação com o cromatograma isobárico à esquerda. (Cortesia de Brownlee Labs., Santa Clara, CA.)

ventes cromatográficos. Sua temperatura crítica de 31 °C e sua pressão de 73 atm à temperatura crítica permitem ampla seleção de temperaturas e pressões sem que se exceda os limites operacionais dos equipamentos modernos de cromatografia de alta eficiência. Em algumas aplicações, os modificadores orgânicos polares, como o metanol, são introduzidos a baixas concentrações ($\approx$ 1%) para modificar os valores de alfa dos analitos.

Inúmeras outras substâncias têm sido empregadas como fases móveis em cromatografia supercrítica, incluindo o metano, o pentano, o diclorodifluorometano, o dietil éter e o tetraidrofurano.

Detectores

A maior vantagem da cromatografia supercrítica está no fato de que os detectores universais da cromatografia gás-líquido podem ser usados com essa técnica. Por exemplo, o conveniente detector de ionização em chama da cromatografia gás-líquido pode ser aplicado simplesmente permitindo que o fluido supercrítico de arraste se expanda através de um constritor e daí para uma chama ar-hidrogênio, na qual os íons são formados a partir dos analitos e coletados pelos eletrodos polarizados, gerando uma corrente elétrica.

33A-3 Cromatografia Supercrítica *versus* Outros Métodos de Coluna

A informação na Tabela 33-1, bem como outros dados, revela que várias propriedades dos fluidos supercríticos são intermediárias entre as propriedades dos gases e dos líquidos. Em conseqüência, esse novo tipo de cromatografia combina algumas das características de ambas as cromatografias gasosa e líquida. Assim, como na cromatografia gasosa, a cromatografia supercrítica é inerentemente mais rápida que a cromatografia líquida por causa da baixa viscosidade e das altas velocidades de difusão na fase móvel. Contudo, a alta difusibilidade leva ao espalhamento longitudinal da banda, que é um fator significativo para a cromatografia gasosa, mas não o é para a cromatografia líquida. Dessa forma, as difusibilidades e viscosidades intermediárias dos fluidos supercríticos resultam em separações mais rápidas do que podem ser obtidas com cromatografia líquida, as quais são acompanhadas por menor espalhamento de zona que o encontrado em cromatografia gasosa.

A Figura 33-2 mostra o comportamento das alturas de prato H em função da velocidade linear $\bar{u}$ em cm/s para as cromatografias líquida de alta eficiência e supercrítica. Em ambos os casos, o soluto era constituído por pireno e a fase estacionária era uma fase reversa de actadecil silano mantida a 40 °C. A fase móvel para a CLAE era a acetonitrila e água, enquanto a fase móvel para a CS era o dióxido de carbono. Essas

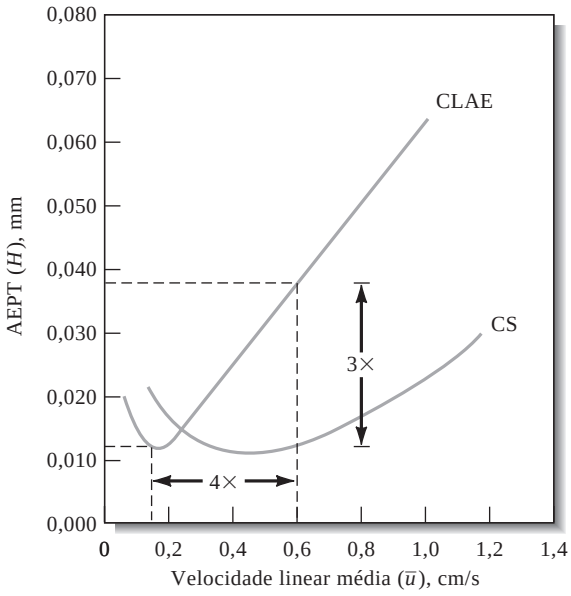
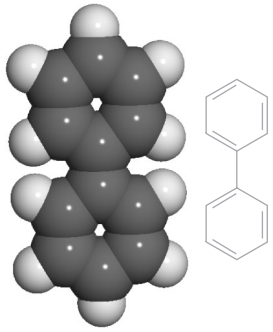


Figura 33-2 Características de desempenho de uma coluna de 5 μm de ODS quando a eluição é feita por uma fase móvel convencional (CLAE) e por dióxido de carbono supercrítico (DCS). (De D. R. Gere, *Application Note 800-3*. Hewlett-Packard Corp., Palo Alto, CA, 1983.)



Modelo molecular da estrutura da bifenila, um hidrocarboneto aromático perigoso. Este composto é utilizado como intermediário na produção de emulsificadores, polidores, plásticos e muitos outros compostos. A bifenila tem sido usada como meio de transferência de calor em fluidos de aquecimento, como carga de corantes em têxteis e papel de copiadora e como solvente em preparações farmacêuticas. Um papel impregnado com bifenila é empregado para embalar frutas cítricas de forma a reduzir o ataque por fungos. A exposição a esse composto por curtos intervalos de tempo causa irritação nos olhos e na pele e efeitos tóxicos sobre o fígado, rins e sistema nervoso. A exposição por longos períodos causou danos aos rins em animais de laboratório e pode afetar o sistema nervoso central em seres humanos.

condições forneceram aproximadamente o mesmo fator de retenção (k) para ambas as fases móveis. Observe que o mínimo de altura de prato ocorreu a velocidades lineares de 0,13 cm/s com CLAE e 0,40 cm/s com a CS. A conseqüência dessas diferenças é mostrada na Figura 33-3, em que essas mesmas condições são empregadas para a separação de pireno de bifenila. Observe que a separação em CLAE necessitou mais que o dobro do tempo necessário para a separação em CS.

Apesar dessas vantagens, a CS não tem ganho ampla aceitação por causa da complexidade e do custo da instrumentação e do pequeno número de aplicações para as quais é considerada a única técnica capaz de fornecer informações. Contudo, a CS ainda ocupa um espaço importante no mundo das separações e estabelece uma conexão entre a cromatografia gasosa e a CLAE.

33A-4 Aplicações

A cromatografia supercrítica parece apresentar um nicho potencial no espectro dos métodos cromatográficos em coluna por causa da sua aplicabilidade a uma classe de compostos para a qual a cromatografia gasosa ou a cromatografia líquida não são adequadas. Esses compostos incluem as espécies que não são voláteis ou que são termicamente instáveis e que, além disso, não contêm grupos cromóforos que possam ser empregados na sua detecção fotométrica. A separação desses compostos é possível em cromatografia supercrítica a temperaturas abaixo de 100 °C; além do mais, a detecção é realizada prontamente através de um detector de ionização em chama altamente sensível. É importante observar também que as colunas de CS apresentam a vantagem adicional de poderem ser mais facilmente interfaceadas aos espectrômetros de massas que as colunas de cromatografia líquida.

► A CS com detecção por ionização em chama funciona muito bem para os compostos não-voláteis ou termicamente instáveis que não apresentam grupos cromóforos para detecção fotométrica.

33B CROMATOGRAFIA PLANAR

Os métodos de cromatografia planar incluem a **cromatografia em camada delgada** (CCD), a **cromatografia em papel** (CP) e a **eletrocromatografia**. Todas elas fazem uso de uma camada relativamente fina de material que é auto-suportado ou que recobre uma superfície de vidro, plástico ou metal. A fase móvel movimenta-se através da fase estacionária por ação de capilaridade, algumas vezes assistida pela gravidade ou por um potencial elétrico. A cromatografia planar foi inicialmente denominada cromatografia bidimensional, muito embora esse termo atualmente signifique o acoplamento de duas técnicas cromatográficas com mecanismos de separação diferentes.

Atualmente, a maior parte da cromatografia planar é baseada na técnica de camada delgada que é mais rápida, apresenta uma melhor resolução e é mais sensível que a cromatografia em papel. Esta seção é dedicada aos métodos de camada delgada. A eletrocromatografia capilar é descrita na Seção 33D.

33B-1 O Escopo da Cromatografia em Camada Delgada

Em termos teóricos, os tipos de fases móveis e estacionárias e aplicações, a cromatografia em camada delgada e a líquida são muito similares. De fato, as placas de camada delgada podem ser empregadas com vantagem

no desenvolvimento das condições ótimas para a separação por cromatografia líquida em coluna. As vantagens de se empregar esse procedimento são a velocidade e o baixo custo dos experimentos exploratórios em camada delgada. Alguns cromatografistas postulam que os experimentos em camada delgada devem sempre preceder os experimentos em coluna.

A cromatografia em camada delgada tornou-se a técnica de uso geral na indústria de medicamentos para todas as determinações de pureza de produtos. Também encontra ampla utilização nos laboratórios clínicos e constitui a espinha dorsal de muitos estudos bioquímicos e biológicos. Finalmente, encontra uso extensivo nos laboratórios industriais.[4] Em conseqüência dessas múltiplas áreas de aplicação, a CCD mantém-se como uma técnica muito importante

33B-2 Princípios da Cromatografia em Camada Delgada

Tipicamente, as separações em camada delgada são realizadas sobre uma placa de vidro que é recoberta com uma camada fina e aderente de partículas finamente divididas. Essa camada constitui a fase estacionária. As partículas são similares àquelas descritas na discussão sobre as cromatografias em coluna por adsorção, de partição em fase normal e reversa, troca iônica e exclusão por tamanho. As fases móveis são também similares àquelas empregadas em cromatografia líquida de alta eficiência.

Preparação das Placas de Camada Delgada

Uma placa de camada delgada é preparada pelo espalhamento de uma suspensão aquosa de um sólido finamente pulverizado sobre uma superfície de vidro ou plástico limpa ou sobre uma lâmina de microscópio. Freqüentemente, um agente é incorporado à suspensão para melhorar a adesão entre as partículas e destas com o vidro. A placa permanece em descanso até que a camada seja formada e esteja fortemente aderida à superfície; para alguns usos, pode ser aquecida em um forno por várias horas. Muitos fabricantes oferecem placas pré-recobertas de diversos tipos.

Desenvolvimento da Placa

O **desenvolvimento da placa** é o processo pelo qual a amostra é arrastada através da fase estacionária pela fase móvel. Essa operação é análoga à eluição na cromatografia líquida. A forma mais comum de desenvolver uma placa é colocar uma gota da amostra próximo a uma extremidade da placa (muitas placas têm dimensões de 5 × 20 ou 20 × 20 cm) e marcar sua posição com um lápis. Após a evaporação do solvente da amostra, a placa é colocada em um recipiente saturado com vapores do solvente de desenvolvimento (desenvolvedor). Uma extremidade da placa é imersa nesse solvente tomando-se cuidado para se evitar o contato direto entre a amostra e o desenvolvedor (Figura 33-4). Depois de o desenvolvedor ter atravessado metade ou dois terços do comprimento da placa, esta é removida do recipiente e secada. As posições dos componentes são determinadas de diversas formas.

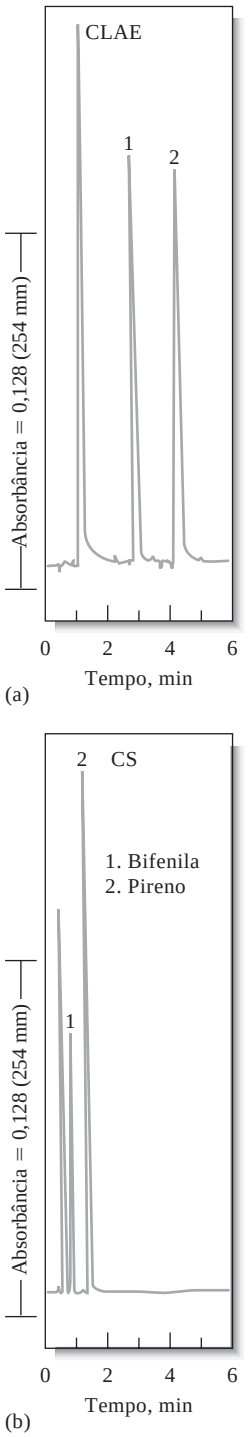


Figura 33-3 Separação de pireno e bifenil por (a) CLAE e (b) CS. (Reproduzido com permissão de D. R. Gere, *Science*, 1983, v. 222, p. 255. Copyright da American Association for the Advancement of Science.)

[4] Duas monografias dedicadas aos princípios e aplicações da cromatografia em camada delgada são de B. Fried e J. Sherma, *Thin Layer Chromatography*, 4. ed. Nova York: Dekker, 1999; R. Hamilton e S. Hamilton, *Thin Layer Chromatography*. Nova York: Wiley, 1987. Para as revisões recentes, ver J. Sherma, *Anal. Chem.*, 2002, v. 74, p. 2653; J. Sherma, 2000, v. 72, p. 9R; C. F. Poole e S. K. Poole, *Anal. Chem.*, 1994, v. 66, p. 27A.

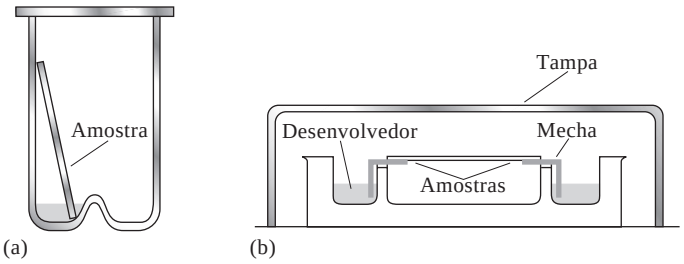


Figura 33-4 (a) Câmara de desenvolvimento de fluxo ascendente. (b) Câmara de desenvolvimento de fluxo horizontal na qual as amostras são colocadas em ambas as extremidades da placa e desenvolvidas para o centro, dobrando, assim, o número de amostras que podem ser processadas.

A Figura 33-5 ilustra a separação dos aminoácidos de uma mistura pelo desenvolvimento em duas direções (**cromatografia em camada delgada bidimensional**). A amostra foi colocada em um canto de uma placa quadrada, que foi desenvolvida na direção ascendente com o solvente A. Esse solvente foi então removido por evaporação e a placa foi submetida a uma rotação de 90 graus e, a seguir, foi desenvolvida com o solvente B. Após a remoção do solvente, as posições dos aminoácidos foram determinadas por aspersão com ninidrina, um reagente que forma um produto de cor entre rosa e vermelha com aminoácidos. As manchas foram identificadas por comparação de suas posições com aquelas de padrões.

Localização dos Analitos na Placa

Muitos métodos são empregados para se localizar os componentes da amostra após a separação. Dois métodos comuns que podem ser aplicados a muitas misturas orgânicas envolvem a aspersão com solução de iodo ou ácido sulfúrico, ambos reagem com os compostos orgânicos formando produtos de cor amarela-escura. Muitos reagentes específicos (como a ninidrina) são úteis também para localizar as espécies separadas.

> O processo de localizar os analitos em uma placa de camada delgada é denominado **visualização** ou **revelação**.

Outra forma de detecção é baseada na incorporação de um material fluorescente na fase estacionária. Após o desenvolvimento, a placa é examinada sob a luz ultravioleta. Os componentes da amostra suprimem a fluorescência do material de forma que toda a placa fluoresce, exceto os locais onde os componentes não-fluorescentes da amostra estão localizados.

33B-3 Cromatografia em Papel

As separações em cromatografia em papel são realizadas da mesma forma que em placas de camada delgada. Os papéis são fabricados com celulose altamente purificada, com controle rigoroso da porosidade e espessura. Esses papéis contêm água adsorvida suficiente para formar uma fase aquosa estacionária. Contudo, outros líquidos podem substituir a água fornecendo diferentes tipos de fases estacionárias. Por

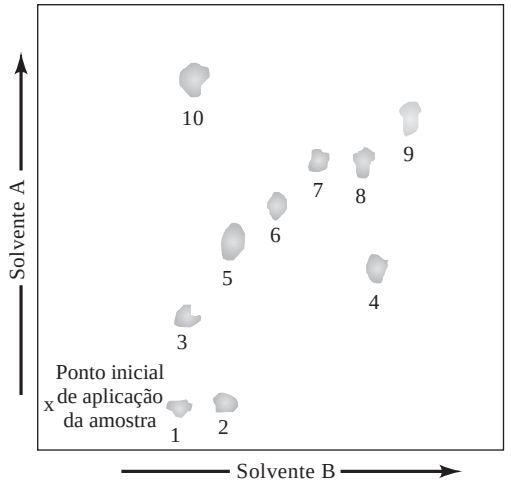


Figura 33-5 Cromatograma em camada delgada bidimensional (sílica gel) de alguns aminoácidos. Solvente A: tolueno/2-cloroetanol/piridina. Solvente B: clorofórmio/álcool benzílico/ácido acético. Aminoácidos: (1) ácido aspártico, (2) ácido glutâmico, (3) serina, (4) β-alanina, (5) glicina, (6) alanina, (7) metionina, (8) valina, (9) isoleucina e (10) cisteína.

exemplo, o papel tratado com silicone ou óleo de parafina permite a realização da cromatografia em papel de fase reversa, na qual a fase móvel é um solvente polar. Também, papéis especiais estão disponíveis comercialmente contendo um adsorvente ou uma resina trocadora de íons, possibilitando, assim, a cromatografia por adsorção e por troca iônica em papel.

33C ELETROFORESE CAPILAR[5]

A **eletroforese** é um método de separação baseado nas velocidades de migração diferenciais de espécies carregadas em um campo elétrico *cc*. Essa técnica de separação para as amostras de tamanho macro foi desenvolvida inicialmente por Arne Tiselius, um químico sueco, nos anos 1930, para o estudo de proteínas do soro sangüíneo, que ganhou o Prêmio Nobel por esse trabalho.

As separações por **eletroforese** são baseadas nas diferenças de velocidade segundo as quais as espécies com carga migram em um campo elétrico.

A eletroforese em escala macro é aplicada a uma variedade de problemas envolvendo separações analíticas difíceis: ânions e cátions inorgânicos, aminoácidos, catecolaminas, drogas, vitaminas, carboidratos, peptídeos, proteínas, ácidos nucléicos, nucleotídeos, polinucleotídeos e inúmeras outras espécies. Uma característica particular marcante da eletroforese está na sua habilidade única de separar moléculas carregadas de interesse dos bioquímicos, biólogos e químicos clínicos. Por muitos anos, a eletroforese tem sido o método mais empregado para a separação de proteínas (enzimas, hormônios, anticorpos) e ácidos nucléicos (DNA, RNA), para os quais oferece uma resolução que não encontra paralelo.[6]

Até o aparecimento da eletroforese capilar, as separações não eram realizadas em colunas, mas sim em um meio plano estabilizado como papel ou um gel poroso semi-sólido. Separações surpreendentes foram realizadas nesses meios, porém a técnica era lenta, tediosa e necessitava de uma grande habilidade do operador. No início dos anos 1980, os cientistas começaram a verificar a viabilidade de realizar as mesmas separações com microamostras em tubos capilares de sílica fundida. Seus resultados mostraram-se promissores em termos de resolução, velocidade e potencial para automação. Em conseqüência, a eletroforese capilar (EC) tornou-se uma ferramenta importante para a solução de ampla variedade de problemas analíticos envolvendo separações e este será o único tipo de eletroforese que vamos considerar.

33C-1 Instrumentação para a Eletroforese Capilar

Como mostrado na Figura 33-6, a instrumentação para a eletroforese capilar é simples.[7] Um capilar de sílica fundida preenchido com um tampão, tipicamente com um diâmetro interno entre 10 e 100 μm e com comprimento de 40 a 100 cm, é estendido entre dois reservatórios de tampão que também contêm eletrodos de platina. A introdução da amostra é realizada em uma das extremidades e a detecção na outra. Um potencial de 5 a 30 kV cc é aplicado entre os eletrodos. A polaridade dessa alta voltagem pode ser como indicado na Figura 33-6 ou pode ser revertida para possibilitar uma separação rápida de ânions.

◄ Os instrumentos de eletroforese capilar são relativamente simples.

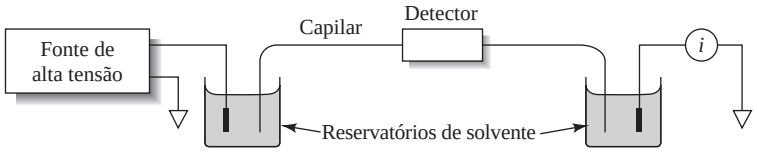


Figura 33-6 Diagrama esquemático de um sistema de eletroforese capilar de zona.

[5] Para uma discussão suplementar sobre os princípios, instrumentação e aplicações da eletroforese capilar, ver M. G. Khaledi, Ed., *High-Performance Capillary Electrophoresis: Theory, Techniques and Applications*. Nova York: Wiley, 1998; P. Camilleri, Ed., *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993; R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*. Nova York: Academic Press, 2000.

[6] Ver S. Hu e N. J. Dovichi, *Anal Chem*., 2002, v. 74, p. 2833; S. N. Krylov e N. J. Dovichi, *Anal. Chem*., 2000, v. 72, p. 111R.

[7] Para uma revisão sobre os detectores comerciais disponíveis na atualidade, ver L. DeFrancesco, *Anal. Chem*., 2001, v. 73, p. 497A.

A introdução da amostra é freqüentemente realizada por injeção sob pressão, na qual uma extremidade do capilar é inserida em um frasco contendo a amostra. O frasco é elevado por curto intervalo de tempo acima do nível do capilar para forçar a amostra para dentro do tubo. Alternativamente, vácuo pode ser aplicado no tubo, na extremidade do detector. A introdução também pode ser feita através de fluxo eletroosmótico, que será descrito na próxima seção.

Uma vez que, em muitos tipos de eletroforese, os analitos separados se movem passando por um ponto comum, os detectores são similares no desenho e na função àqueles descritos para a CLAE. A Tabela 33-3 lista os diversos métodos de detecção que têm sido relatados para a eletroforese capilar. A segunda coluna da tabela mostra os limites de detecção para esses detectores.

TABELA 33-3

Detectores para a Eletroforese Capilar

Tipo de Detector	Limite de Detecção Representativo* (atomols detectados)
Espectrometria	
Absorção†	1–1,000
Fluorescência	1–0,01
Lentes térmicas†	10
Raman†	1000
Quimiluminescência†	1–0,0001
Espectrometria de massas	1–0,01
Eletroquímicos	
Condutividade†	100
Potenciometria†	1
Amperometria	0,1

Fontes: B. Huang, J. J. Li, L. Zhang, J. K. Cheng, *Anal. Chem*, 1996, v. 68, p. 2366; S. C. Beale, *Anal. Chem*., 1998, v. 70, p. 279R; S. N. Krylov e N. J. Dovichi, *Anal. Chem*., 2000, v. 72, p. 111R; S. Hu e N. J. Dovichi, *Anal. Chem*., 2002, v. 74, p. 2833.

*Os limites de detecção cotados foram determinados com volumes injetados de 18 pL a 10 nL.

†O limite de detecção em massa foi convertido a partir do limite de determinação em concentração empregando-se um volume de injeção de 1 nL.

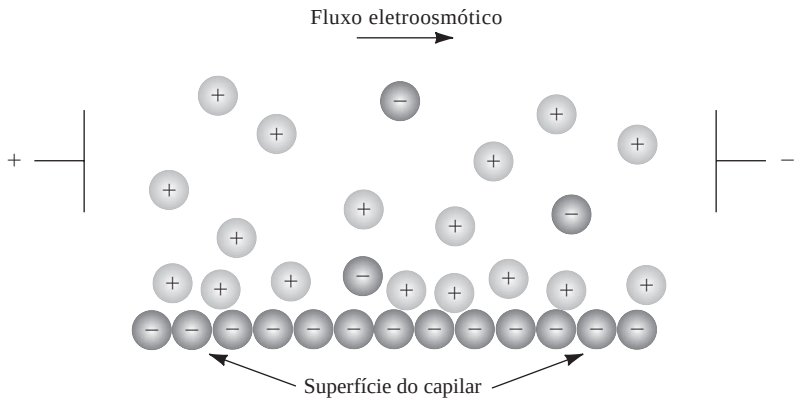


Figura 33-7 Distribuição de cargas na interface sílica/capilar e o fluxo eletroosmótico resultante. (De A. G. Ewing, R. A. Wallingford e T. M. Olefirowicz, *Anal. Chem.*, 1989, v. 61, p. 298A.)

33C-2 Fluxo Eletroosmótico

Uma característica particular da eletroforese capilar consiste no fluxo **eletroosmótico**. Quando uma alta voltagem é aplicada por meio de um capilar de sílica fundida contendo uma solução tampão, um fluxo eletroosmótico é geralmente produzido, causando uma migração do solvente em direção ao cátodo. A velocidade de migração pode ser substancial. Por exemplo, foi verificado que um tampão 50 mmol L^{-1} a pH 8 flui através de um capilar de 50 cm em direção ao cátodo a aproximadamente 5 cm/min com um potencial aplicado de 25 kV.[8]

[8] J. D. Olechno, J. M. Y. Tso, J. Thayer e A. Wainright, *Amer. Lab*., 1990, v. 22, n. 17, p. 51.

Como mostrado na Figura 33-7, a causa do fluxo eletroosmótico é a dupla camada elétrica que se desenvolve na interface sílica/solução. A valores de pH maiores que 3, a parede interna do capilar de sílica encontra-se carregada negativamente em virtude da ionização dos grupos silanóis (Si–OH) da sua superfície. Os cátions do tampão congregam-se em uma dupla camada elétrica adjacente à superfície negativa do capilar de sílica. Os cátions na camada difusa externa à dupla camada são atraídos para o cátodo, ou eletrodo negativo, e uma vez que estão solvatados arrastam o solvente com eles. Como pode-se observar na Figura 33-8, a eletroosmose leva a um fluxo líquido da solução com um perfil plano através do tubo porque o fluxo origina-se em suas paredes. Esse perfil contrasta com o perfil laminar (parabólico) observado em fluxos gerados por pressão encontrados na CLAE. Visto que o perfil é essencialmente plano, o fluxo eletroosmótico não contribui significativamente para o alargamento de banda, como o fluxo gerado por pressão o faz em cromatografia líquida.

A vazão do fluxo eletroosmótico é geralmente maior que a velocidade de migração eletroforética dos íons individuais e torna-se efetivamente a bomba de fase móvel da eletroforese capilar de zona. Mesmo que os analitos migrem de acordo com as suas cargas dentro do capilar, a vazão eletroosmótica é normalmente suficiente para arrastar todas as espécies positivas, neutras e mesmo negativas para a mesma extremidade do capilar, de forma que todas podem ser detectadas quando elas passam por um ponto comum (Figura 33-9). O **eletroferograma** resultante mostra-se como um cromatograma, porém com picos mais estreitos.

◄ O perfil de um fluxo eletroosmótico é aproximadamente plano, o que minimiza o alargamento de banda.

A eletroosmose é freqüentemente desejável em certos tipos de eletroforeses capilares, mas não o é em outros. O fluxo eletroosmótico pode ser minimizado por recobrimento da parede interna do capilar com um reagente como o trimetilclorosilano para eliminar os grupos silanóis da superfície.

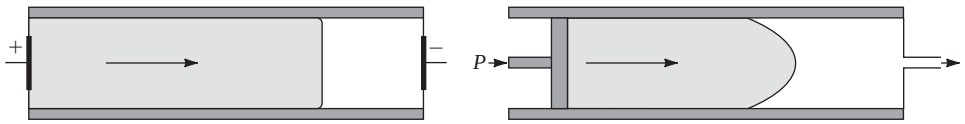


Figura 33-8 Perfis de fluxo para líquidos sob (a) fluxo eletroosmótico e (b) fluxo induzido por diferença de pressão.

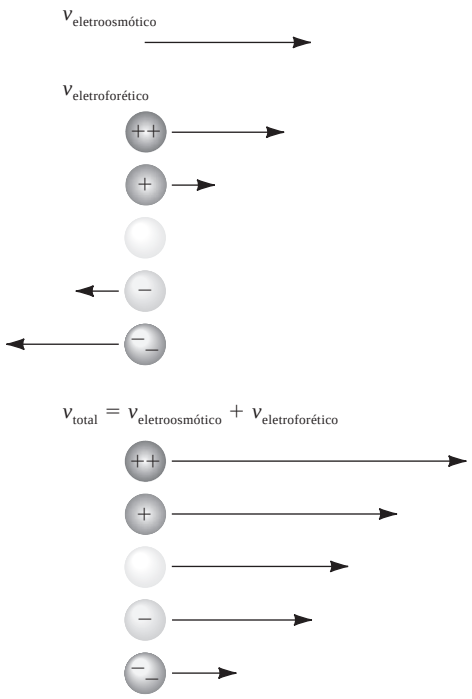


Figura 33-9 Velocidades na presença de um fluxo eletroosmótico. Os comprimentos das setas próximas aos íons indicam a grandeza de suas velocidades; a seta aponta para a direção de movimentação. O eletrodo negativo estaria à direita e o eletrodo positivo à esquerda dessa seção da solução.

33C-3 As Bases para as Separações Eletroforéticas

A velocidade de migração v de um íon em um campo elétrico é dada por

$$v = \mu_e E = \mu_e \cdot \frac{V}{L} \tag{33-1}$$

em que E é a força do campo elétrico em volts por centímetro; V, a voltagem aplicada; L, o comprimento do tubo entre os dois eletrodos; e μ_e, a **mobilidade eletroforética**, que é proporcional à carga do íon e inversamente proporcional à força de retardo por fricção sobre o íon. A força de retardo por fricção sobre um íon é determinada pelo tamanho e formato do íon e pela viscosidade do meio.

A **mobilidade eletroforética** é a razão entre a velocidade de migração de um íon e o campo elétrico aplicado.

Tem sido demonstrado que o número de pratos N de uma coluna de eletroforese capilar é dado por

$$N = \frac{\mu_e V}{2D} \tag{33-2}$$

em que D é o coeficiente de difusão do soluto (cm^2/s). Uma vez que a resolução aumenta com o número de pratos, é desejável que se aplique altas voltagens para se obter separações com uma alta resolução. Observe que, em eletroforese, ao contrário da situação em cromatografia, o número de pratos não aumenta com o comprimento da coluna.

Tipicamente, o número de pratos em eletroforese capilar é de 100.000 a 200.000 com as voltagens usuais aplicadas.

33C-4 Aplicações da Eletroforese Capilar[9]

As separações eletroforéticas são realizadas de diversas formas denominadas modos. Estes incluem a **focalização isoelétrica**, a **isotacoforese** e a **eletroforese capilar de zona** (ECZ). Consideramos aqui somente os modos da eletroforese capilar de zona na qual a composição do tampão é constante através da região de separação. O campo aplicado leva cada um dos componentes iônicos distintos da mistura a migrar de acordo com as suas próprias mobilidades e a separar-se em zonas, as quais podem ser completamente resolvidas ou podem ser parcialmente sobrepostas. As regiões completamente resolvidas apresentam regiões de tampão entre elas. A situação é análoga à cromatografia de eluição em coluna, na qual as regiões de fase móvel estão localizadas entre as zonas contendo os analitos separados.

Separação de Íons Pequenos

Em muitas separações eletroforéticas de íons pequenos, o menor tempo de análise é obtido quando os íons do analito movem-se na mesma direção do fluxo eletroosmótico. Assim, para a separação de cátions, as paredes do capilar não são tratadas e o movimento do fluxo eletroosmótico e dos cátions se dá em direção ao cátodo. Contudo, para a separação de ânions, o fluxo eletroosmótico é geralmente revertido pelo tratamento das paredes do capilar com um sal de alquilamônio, como o brometo de trimetilamônio. Os íons amônio positivamente carregados ligam-se à superfície negativamente carregada da sílica criando uma dupla camada negativamente carregada de solução, a qual é atraída para o ânodo, revertendo o sentido do fluxo eletroosmótico.

[9] Para revisões sobre as aplicações da eletroforese capilar e da eletrocromatografia, ver D. R. Baker, *Capillary Electrophoresis: An Introduction*. Nova York: Wiley, 1995; *Handbook of Capillary Electrophoresis*, 2. ed., J. P. Landers, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997; R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*. Nova York: Academic Press, 2000; S. N. Krylov e N. J. Dovichi, *Anal. Chem*., 2000, v. 72, p. 111R; S. Hu e N. J. Dovichi, *Anal. Chem*., 2002, v. 74, p. 2833.

No passado, o método mais comum de análise de íons pequenos era a cromatografia por troca iônica. Para os cátions, as técnicas preferidas têm sido a espectroscopia de absorção e a espectroscopia de emissão em plasma indutivamente acoplado. Contudo, recentemente, os métodos eletroforéticos capilares têm começado a competir com esses métodos tradicionais de análise de pequenos íons. Muitas razões relevantes para a adoção dos métodos eletroforéticos têm sido reconhecidas: menor custo dos equipamentos, necessidade de menor quantidade de amostra, velocidade muito maior e melhor resolução.

O custo inicial do equipamento e de manutenção em eletroforese é em geral significativamente menor que em cromatografia líquida e espectroscopia atômica. Assim, os instrumentos eletroforéticos comerciais são vendidos na faixa de preço de US$ 10.000 a 65.000.[10]

O volume das amostras em eletroforese situa-se na faixa de nanolitros, enquanto microlitros ou volumes maiores são normalmente necessários para outras técnicas de análise de íons pequenos. Assim, os métodos eletroforéticos são mais sensíveis que outros métodos em termos de massa (mas geralmente não em termos de concentração).

◄ As amostras podem ter volumes de poucos nanolitros em eletroforese capilar.

A Figura 33-10 ilustra a velocidade e resolução incomparáveis das separações eletroforéticas de ânions pequenos. Nesse caso, 30 ânions foram separados de forma completa em apenas três minutos. Tipicamente, uma separação por troca iônica de somente três ou quatro ânions poderia ser feita nesse curto intervalo de tempo. A Figura 33-11 mostra ainda mais a velocidade na qual as separações podem ser realizadas. Nesse caso, 19 cátions foram separados em menos de dois minutos.

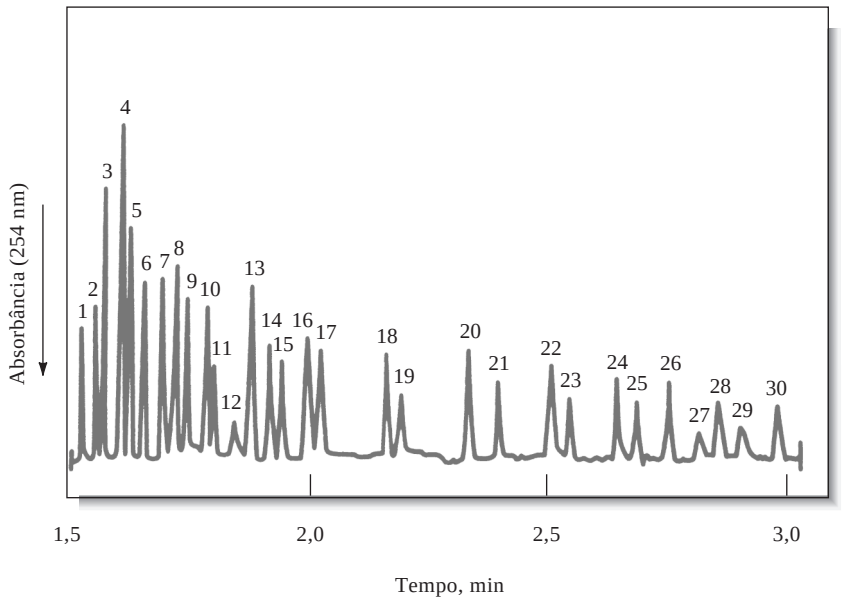


Figura 33-10 Eletroferograma mostrando a separação de 30 ânions. Diâmetro interno do capilar: 50 μm (sílica fundida). Detecção: UV indireta, 254 nm. Picos: 1 = tiossulfato (4 ppm), 2 = brometo (4 ppm), 3 = cloreto (2 ppm), 4 = sulfato (4 ppm), 5 = nitrito (4 ppm), 6 = nitrato (4 ppm), 7 = molibdato (10 ppm), 8 = azida (4 ppm), 9 = tungstato (10 ppm), 10 = monofluorfosfato (4 ppm), 11 = clorato (4 ppm), 12 = citrato (2 ppm), 13 = fluoreto (1 ppm), 14 = formiato (2 ppm), 15 = fosfato (4 ppm), 16 = fosfito (4 ppm), 17 = clorito (4 ppm), 18 = galactarato (5 ppm), 19 = carbonato (4 ppm), 20 = acetato (4 ppm), 21 = etanossulfonato (4 ppm), 22 = propionato (5 ppm), 23 = propanossulfato (4 ppm), 24 = butirato (5 ppm), 25 = butanossulfato (4 ppm), 26 = valerato (5 ppm), 27 = benzoato (4 ppm), 28 = *l*-glutamato (5 ppm), 29 = pentanossulfonato (4 ppm), 30 = *d*-gluconato (5 ppm). (Reproduzido com permissão de W. A. Jones e P. Jandik, *J. Chromatogr.*, 1991, v. 546, p. 445, com permissão da Elsevier Science.)

[10] Ver L. DeFrancesco, *Anal. Chem*., 2001, v. 73, p. 497A.

Separações de Espécies Moleculares

Uma grande variedade de moléculas pequenas de herbicidas, pesticidas e fármacos que são ou que podem ser convertidos a íons tem sido separada e analisada por ECZ. A Figura 33-12 é ilustrativa desse tipo de aplicação; três drogas antiinflamatórias, que são derivados carboxílicos, são separadas em menos de 15 min.

As proteínas, os aminoácidos e os carboidratos têm sido todos separados em tempos mínimos por ECZ. No caso de carboidratos neutros, as separações são precedidas pela formação de complexos com borato negativamente carregados. A separação de misturas de proteínas é ilustrada na Figura 33-13. O Destaque 33-1 discute o uso de arranjos de eletroforese capilar em seqüenciamento de DNA.

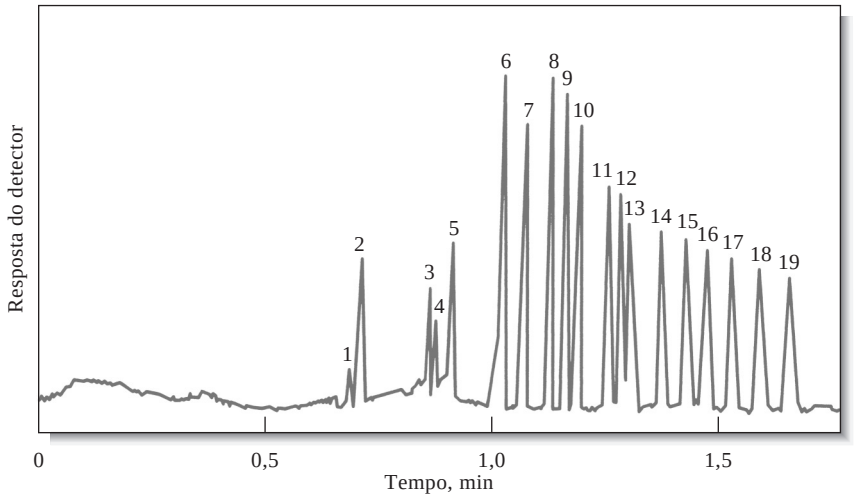


Figura 33-11 Separação de alcalinos, alcalinoterrosos e lantanídeos. Capilar: 36,5 cm × 75 μm de sílica fundida, + 30 kV. Injeção: hidrostática, 20 s a 10 cm. Detecção: UV indireta, 214 nm. Picos: 1 = rubídio (2 ppm), 2 = potássio (5 ppm), 3 = cálcio (2 ppm), 4 = sódio (1 ppm), 5 = magnésio (1 ppm), 6 = lítio (1 ppm), 7 = lantânio (5 ppm), 8 = cério (5 ppm), 9 = praseodímio (5 ppm), 10 = neodímio (5 ppm), 11 = samário (5 ppm), 12 = európio (5 ppm), 13 = gadolínio (5 ppm), 14 = térbio (5 ppm), 15 = disprósio (5 ppm), 16 = hólmio (5 ppm), 17 = érbio (5 ppm), 18 = túlio (5 ppm), 19 = itérbio (5 ppm). (De P. Jandik, W. R. Jones, O. Weston e P. R. Brown, *LC-GC*, 1991, v. 9, p. 634. Com permissão.)

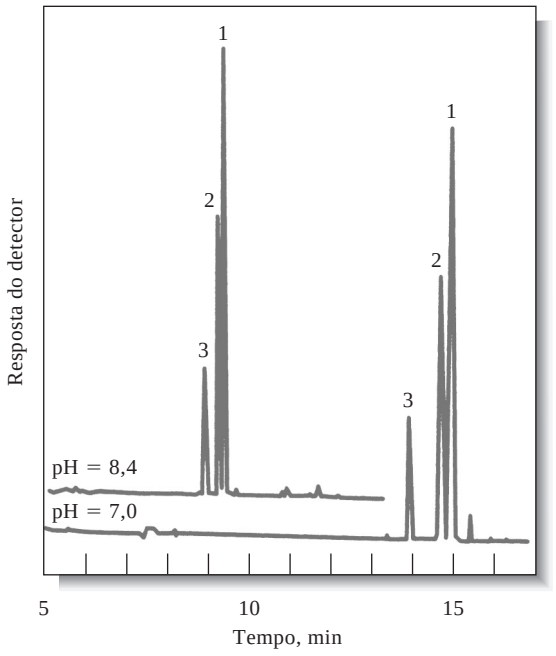


Figura 33-12 Separação de drogas antiinflamatórias por ECZ. Detecção: UV a 215 nm. Analitos: (1) naproxen, (2) ibuprofen, (3) tolmetin. (De A. Wainright, *J. Microcolumn. Sep.*, 1990, v. 2, p. 166. Reproduzido com permissão da John Wiley & Sons, Inc.)

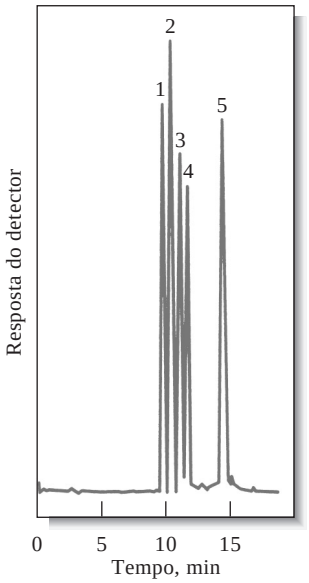
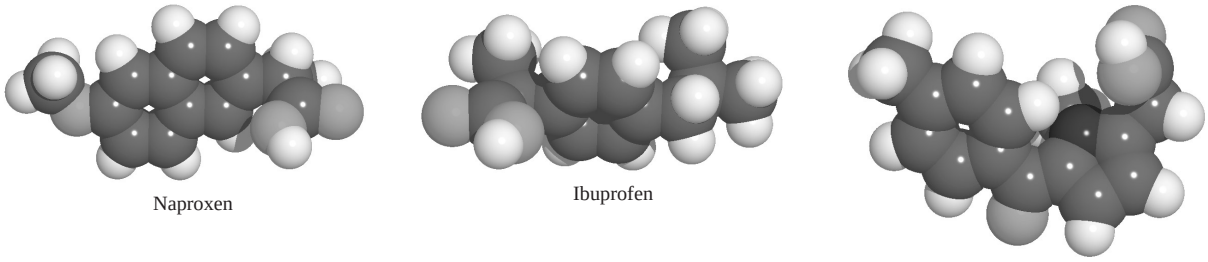


Figura 33-13 Separação por ECZ de uma mistura-modelo de proteínas. Condições: tampão pH = 2,7; detecção por absorbância a 214 nm; 22 kV, 10 μA. Os picos podem ser identificados na tabela a seguir.

Proteínas-modelo Separadas a pH 2,7

Nº do Pico	Proteínas	Massa Molecular	Ponto Isoelétrico, pH
1	Citocromo c	12.400	10,7
2	Lisozima	14.100	11,1
3	Tripsina	24.000	10,1
4	Tripsinogeno	23.700	8,7
5	Inibidor da tripsina	20.100	4,5



Modelos moleculares das drogas antiinflamatórias: naproxen, ibuprofen e tolmetin. Acredita-se que esses agentes antiinflamatórios não-esteroidais aliviam a dor pela inibição da síntese de prostaglandinas, as quais estão envolvidas na percepção da dor e na produção da febre e inflamação. O ibuprofen também é conhecido como Motrin, Advil e Nuprin. O naproxen sódico é o Aleve e o tolmetin é o Tolectin. Cada um deles tem sido empregado no tratamento dos sintomas da artrite e para aliviar a dor causada por gota, bursite, tendinite, torções, distensões e outras contusões e cólicas menstruais. O ibuprofen e o naproxen têm venda livre nos Estados Unidos.

DESTAQUE 33-1

Arranjo de Eletroforese Capilar para o Seqüenciamento de DNA

Uma das maiores metas do projeto genoma humano é determinar a ordem de ocorrência das quatro bases, adenina (A), citosina (C), guanina (G) e timina (T), em moléculas de DNA. A seqüência define o código genético de um indivíduo. A necessidade de seqüenciar o DNA tem impulsionado o desenvolvimento de muitos instrumentos analíticos novos. Entre as aborda-

(continua)

gens mais atraentes encontram-se os arranjos de eletroforese capilar.[11] Nessa técnica, 96 capilares são operados em paralelo. Os capilares são recheados com uma matriz de separação, geralmente um gel de poliacrilamida linear. Os capilares apresentam diâmetros internos de 35 a 75 μm e comprimento de 30 a 60 cm.

No seqüenciamento, o DNA extraído de células é fragmentado por vários métodos. Dependendo da base terminal do fragmento, um de quatro corantes fluorescentes é ligado aos vários fragmentos. A amostra contém muitos fragmentos de diferentes tamanhos, cada um deles com um marcador fluorescente. Sob influência do campo eletroforético, os fragmentos de menor massa molecular movem-se mais rapidamente e atingem o detector antes dos segmentos de maior massa molecular. A seqüência do DNA é determinada pela seqüência de cor do corante dos fragmentos eluídos. Um laser é empregado para excitação dos corantes fluorescentes. Muitas técnicas diferentes têm sido descritas para a detecção da fluorescência. Um dos métodos emprega um sistema de varredura de forma que o feixe de capilares se move em relação ao laser de excitação e um sistema de detecção de quatro comprimentos de onda. No sistema de detecção, ilustrado pela Figura 33D-1, um feixe de laser é focalizado sobre o arranjo de capilares por uma lente. A imagem da região iluminada pelo laser é adquirida por um detector CCD (ver Seção 25A-4). Os filtros permitem a seleção do comprimento de onda para detectar as quatro cores. A separação simultânea de 11 fragmentos de DNA em 100 capilares tem sido relatada.[12] Outros desenhos incluem sistemas de detecção tipo *sheath-flow* ou detectores que empregam dois lasers de diodo para excitação. Os instrumentos comerciais estão disponíveis com preços na faixa de US$ 85.000 até mais de US$ 300.000.[13] Os desenvolvimentos futuros devem incluir a miniaturização desses dispositivos pela tecnologia de *lab-on-a-chip* e pelas melhorias nos sistemas de detecção. Esses sistemas miniaturizados vão, eventualmente, tornar-se portáteis e poderão ser usados no campo. A eletroforese capilar tem desempenhado um papel dos mais importantes na identificação dos restos mortais do desastre do World Trade Center.

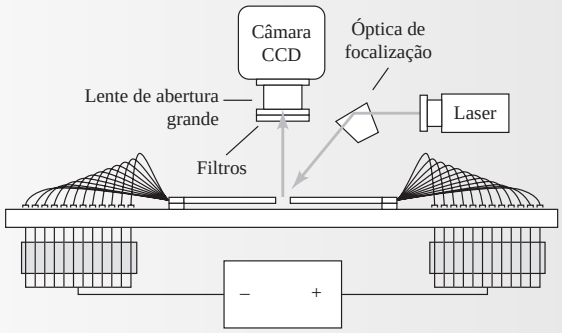


Figura 33D-1 Sistema de detecção em coluna através de fluorescência excitada por laser para arranjos de eletroforese capilar. Um laser é focalizado como uma linha sobre o arranjo de capilares a um ângulo de 45°. A fluorescência é filtrada e detectada por uma câmara de CCD empregando uma lente de grande abertura. (Reproduzido com permissão de K. Ueno e E. S. Yeung, *Anal. Chem*., 1994, v. 66, p. 1424. Copyright da American Chemical Society.)

33D ELETROCROMATOGRAFIA CAPILAR

A **eletrocromatografia capilar** (ECC) é um híbrido da CLAE e da eletroforese capilar que oferece algumas das melhores características dos dois métodos.[14] Como na CLAE, pode ser aplicada à separação de espécies neutras. Como em EC, contudo, fornece separações altamente eficientes empregando microvolumes de solução da amostra, sem a necessidade dos sistemas de bombeamento de alta pressão necessários para a CLAE. Em ECC, a fase móvel é transportada por meio de uma fase estacionária por um fluxo eletroosmótico. Como mostrado na Figura 33-8, o bombeamento eletroosmótico produz um perfil plano em vez do parabólico, como o que resulta em um fluxo induzido por pressão. O perfil plano do bombeamento osmótico produz bandas estreitas e, assim, altas eficiências de separação.

[11] Para uma revisão, ver I. Kheterpal e R. A. Mathies, *Anal. Chem*., 1999, v. 71, p. 31A.
[12] K. Ueno e E. S. Yeung, *Anal. Chem.*, 1994, v. 66, p. 1424.
[13] Para uma revisão sobre os seqüenciadores comerciais, ver J. P. Smith e V. Hinson-Smith, *Anal. Chem.*, 2001, v. 73, p. 327A.
[14] Para uma discussão sobre esse método, ver L. A. Colon, Y. Guo e A. Fermier, *Anal. Chem*., 1997, v. 69, p. 461A.

33D-1 Eletrocromatografia em Coluna Recheada

A eletrocromatografia baseada em colunas recheadas é a menos madura das técnicas de eletrosseparação. Nesse método, um solvente polar é geralmente impulsionado por fluxo eletroosmótico através de um capilar recheado com uma fase reversa de CLAE. As separações dependem da distribuição dos analitos entre a fase móvel e a fase estacionária líquida retida no recheio. A Figura 33-14 mostra um eletrocromatograma típico de uma separação de 16 hidrocarbonetos poliaromáticos em um capilar de 33 cm de comprimento com diâmetro interno de 75 μm. A fase móvel era constituída por uma solução 4 mmol L^{-1} de borato de sódio em acetonitrila. A fase estacionária era composta por partículas de octadecilsílica de 3 μm.

33D-2 Cromatografia Eletrocinética Capilar Micelar

Os métodos eletroforéticos capilares que descrevemos até agora não podem ser aplicados à separação de solutos não-carregados. Contudo, em 1984, Terabe e colaboradores[15] descreveram uma modificação do método que permitiu a separação de fenóis aromáticos e nitrocompostos de baixo peso molecular com equipamento similar àquele mostrado na Figura 33-6. Essa técnica envolve a introdução de um tensoativo em nível de concentração no qual forma **micelas**. As micelas formam-se em solução aquosa quando a concentração de espécies iônicas apresentando uma cauda longa de hidrocarboneto aumenta acima da chamada **concentração micelar crítica** (CMC). Nesse ponto, o tensoativo começa a formar agregados esféricos constituídos por 40 a 100 íons com suas caudas de hidrocarbonetos voltadas para o interior do agregado e as suas extremidades carregadas expostas à água na parte exterior. As micelas constituem uma segunda fase estável que pode incorporar os compostos não-polares no interior das partículas, constituído por hidrocarbonetos, *solubilizando*, dessa forma, espécies não-polares. Essa solubilização é a mesma observada no dia-a-dia quando um material ou superfície gordurosa é lavada com uma solução de detergente.

As **micelas** são agregados esféricos com caudas de hidrocarbonetos no seu interior e extremidades carregadas no exterior expostas à água. Ver nota de margem na página 835.

A eletroforese capilar realizada na presença de micelas é chamada **cromatografia eletrocinética capilar micelar** e recebe o acrônimo CECM (em inglês, MECC ou MEKC). Nessa técnica, os tensoativos

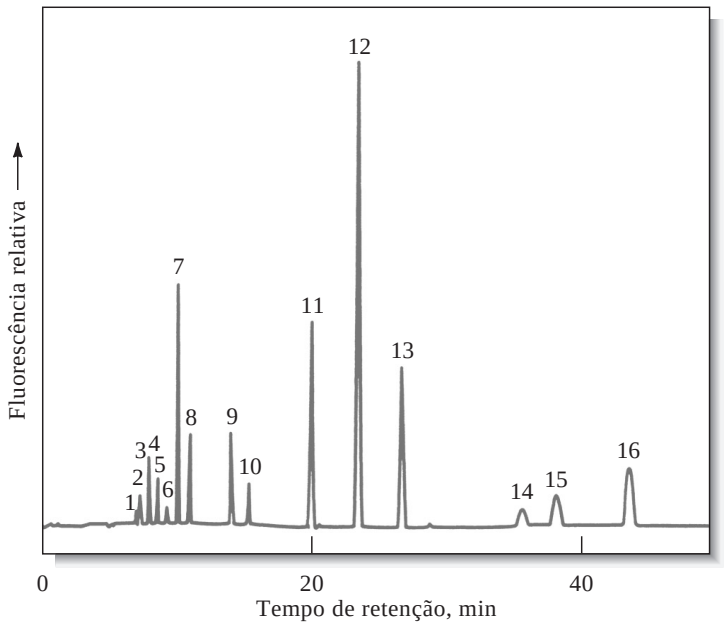


Figura 33-14 Eletrocromatograma mostrando uma separação eletrocromatográfica de 16 HPAs (~10^{-6} a 10^{-8} mol L^{-1} de cada composto). A identificação dos picos é: (1) naftaleno, (2) acenaftaleno, (3) acenafteno, (4) fluoreno, (5) fenantreno, (6) antraceno, (7) fluoranteno, (8) pireno, (9) benz[*a*]antraceno, (10) criseno, (11) benzo[*b*]fluoranteno, (12) benzo[*k*]fluoranteno, (13) benzo[*a*]pireno, (14) dibenz[*a*,*h*]antraceno, (15) benzo[*ghi*]perileno e (16) indeo [1,2,3-*cd*]pireno. (Reproduzido com permissão de C. Yan, R. Dadoo, H. Zhao, D. J. Rakestroaw e R. N. Zare, *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, p. 2026. Copyright da American Chemical Society.)

[15] S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya e T. Ando, *Anal. Chem*., 1984, v. 56, p. 111; S. Terabe, K. Otsuka e T. Ando, *Anal. Chem*. 1985, v. 57, p. 841. Ver também K. R. Nielsen e J. P. Foley, in *Capillary Electrophoresis*, P. Camilleri, Ed., Capítulo 4, Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.

são adicionados ao tampão de operação em quantidades que excedem à concentração micelar crítica. Em muitas aplicações descritas até o momento, o tensoativo empregado tem sido o dodecil sulfato de sódio (DSS). A superfície de uma micela iônica desse tipo apresenta alta carga negativa, que lhe atribui alta mobilidade eletroforética. Contudo, a maioria dos tampões exibe um fluxo eletro-osmótico tão alto em direção ao eletrodo negativo que as micelas também são transportadas para aquele eletrodo, mas a uma velocidade muito menor. Assim, durante o experimento, a mistura tampão consiste em uma fase aquosa que se move rapidamente e uma fase micelar que se move mais lentamente. Quando uma amostra é introduzida nesse sistema, os componentes se distribuem entre as fases aquosa e de hidrocarboneto do interior das micelas. A posição do equilíbrio resultante depende da polaridade dos solutos. Para os solutos polares, a solução aquosa é favorecida; com os compostos não-polares, o ambiente formado pelos hidrocarbonetos é preferido.

O fenômeno descrito é muito similar àquele que ocorre na cromatografia líquida de partição em coluna, exceto pelo fato de que a "fase estacionária" está se movendo ao longo da extensão da coluna a uma velocidade muito menor que a fase móvel. O mecanismo de separação é idêntico nos dois casos e depende das diferenças entre as constantes de distribuição dos analitos entre a fase aquosa móvel e a **fase pseudo-estacionária** de hidrocarboneto. O processo é, na verdade, uma cromatografia; daí o nome *cromatografia* eletrocinética micelar. A Figura 33-15 ilustra duas separações típicas realizadas por CECM.

A cromatografia capilar na presença de micelas parece ter um futuro promissor. Uma vantagem dessa técnica híbrida sobre a CLAE está na eficiência da coluna (100.000 pratos ou mais). Além disso, a alteração da segunda fase em CECM é simples, envolvendo apenas a alteração da composição micelar do tampão. Em contraste, em CLAE, a segunda fase somente pode ser alterada pela troca do tipo de recheio da coluna.

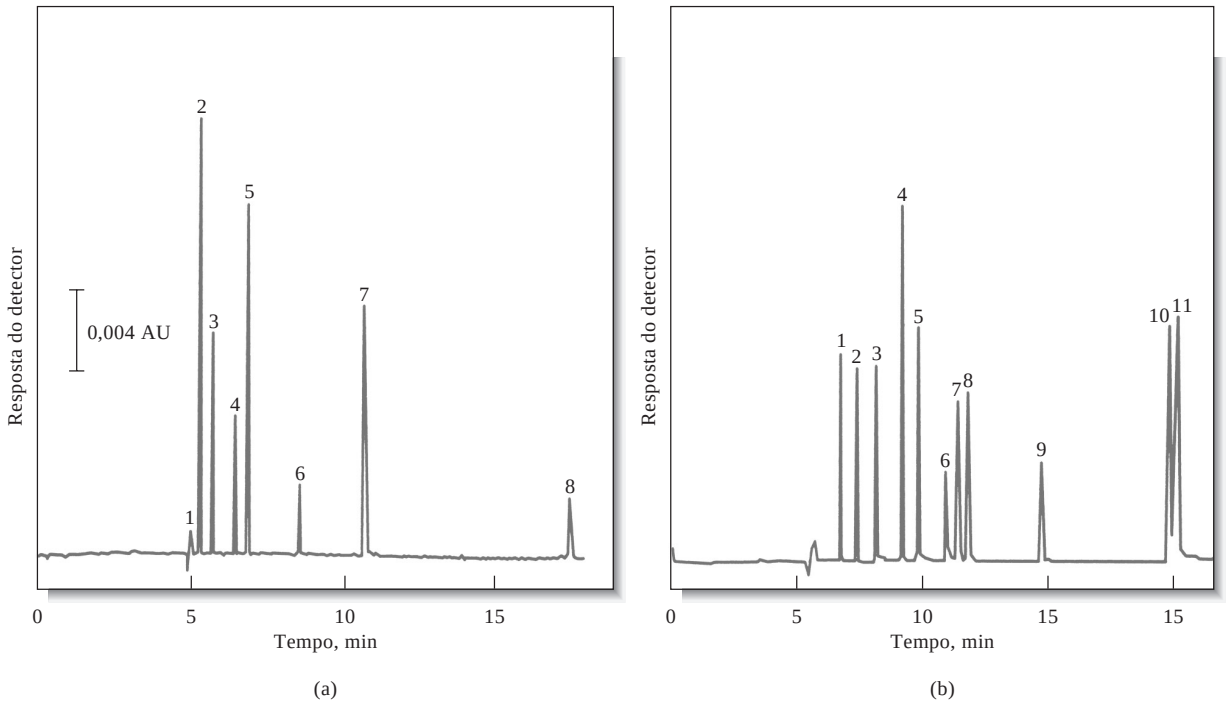
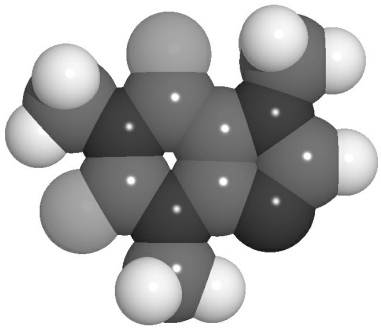


Figura 33-15 Separações típicas por CECM. (a) Alguns compostos-teste: 1 = metanol, 2 = resorcinol, 3 = fenol, 4 = *p*-nitroanilina, 5 = nitrobenzeno, 6 = tolueno, 7 = 2-naftol, 8 = Sudan III; capilar com 50 μm de diâmetro interno, 500 mm até o detector; voltagem aplicada, ca. 15 kV; detecção por absorção de UV a 210 nm. (b) Análise de um medicamento para a gripe: 1 = acetoaminofen, 2 = cafeína, 3 = sulpirina, 4 = naproxen, 5 = guaifenesina, 10 = noscapina, 11 = clorofeniramina e tipepidina; voltagem aplicada, 20 kV; capilar igual ao do item anterior; detecção por absorção de UV a 220 nm. (De S. Terabe, *Trends Anal. Chem*., 1989, v. 8, p. 129.)

33E FRACIONAMENTO POR CAMPO E FLUXO

O fracionamento por campo e fluxo (FCF) – em inglês FFF, *field-flow fractionation* – descreve um grupo de técnicas analíticas que têm-se tornado bastante úteis para a separação e caracterização de matérias em suspensão como polímeros, partículas grandes e colóides. Embora o conceito do FCF tenha sido primeiramente descrito por Giddings em 1966,[16] apenas recentemente suas vantagens sobre outros métodos e suas aplicações práticas foram demonstradas.[17]



Modelo molecular da cafeína. A cafeína estimula o córtex cerebral por inibição de uma enzima que inativa uma certa forma de trifosfato de adenosina, a molécula que supre energia. A cafeína é encontrada no café, chá e bebidas tipo cola.

33E-1 Mecanismos de Separação

As separações em FCF ocorrem em um canal estreito e plano como o mostrado na Figura 33-16. O canal tem comprimento típico de 25 a 100 cm e de 1 a 3 cm de largura. A espessura da estrutura planar é normalmente de 50 a 500 μm. O canal é geralmente recortado em um espaçador fino que é inserido entre duas paredes. Um campo elétrico, térmico ou centrífugo é aplicado perpendicularmente à direção do fluxo. Alternativamente, um fluxo transversal perpendicular ao fluxo principal pode ser empregado.

Na prática, a amostra é injetada na entrada do canal. O campo externo é aplicado logo após através da face do canal, como ilustrado na Figura 33-16. Na presença do campo, os componentes da amostra migram em direção à **parede de acumulação** a uma velocidade determinada pela intensidade da interação do componente com o campo. Os componentes da amostra rapidamente atingem uma distribuição de concentração estacionária próximo à parede de acumulação, como pode ser visto na Figura 33-17. A espessura média da camada do componente, *l*, está relacionada com o coeficiente de difusão *D* da molécula e a velocidade, induzida pelo campo em direção à parede, *u*. Quanto mais rapidamente o componente se move no campo, mais fina será a camada próxima à parede. Quanto maior for o coeficiente de difusão, maior será a espessura da camada. Uma vez que os componentes têm valores de *D* e *u* diferentes, a espessura média da camada vai variar entre os componentes.

Uma vez que os componentes tenham atingido seus perfis estacionários próximo à parede de acumulação, o fluxo no canal é iniciado. O fluxo é laminar, resultando em um perfil parabólico, como mostrado à esquerda na Figura 33-17. O fluxo principal de arraste apresenta sua maior velocidade no centro do canal e a sua menor velocidade próximo às paredes. Os componentes que interagem mais fortemente com o campo são comprimidos muito próximos à parede, como exposto pelo componente A na Figura 33-18.

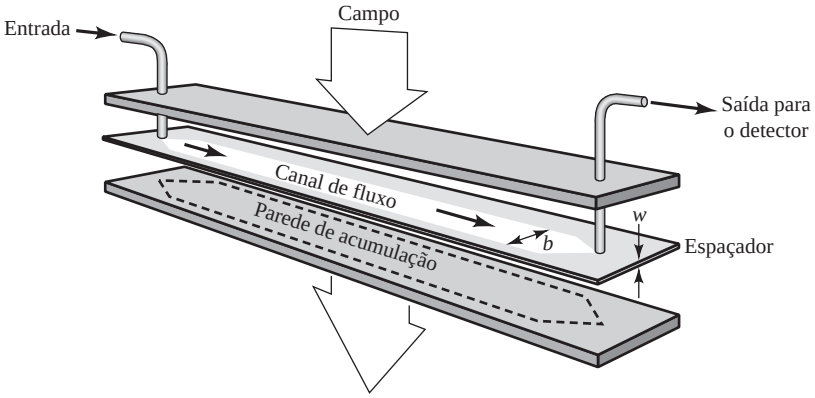


Figura 33-16 Diagrama esquemático de um canal de FCF inserido entre duas paredes. Um campo externo (elétrico, térmico, centrífugo) é aplicado perpendicularmente à direção do fluxo.

[16] J. C. Giddings, *Sep. Sci*. 1966, v. 1, p. 123.

[17] Para uma revisão sobre os métodos FCF, ver J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, p. 592A.

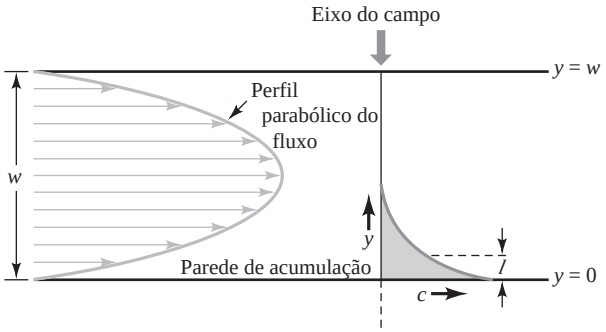


Figura 33-17 Quando o campo é aplicado em FCF, os componentes migram para a parede de acumulação, na qual um perfil exponencial de concentração existe, como visto à direita. Os componentes se estendem por uma distância *y* para dentro do canal. A espessura média da camada é igual a *l*, que difere para cada componente. O fluxo principal do canal é então iniciado e o perfil parabólico do fluxo do solvente de eluição é apresentado à direita.

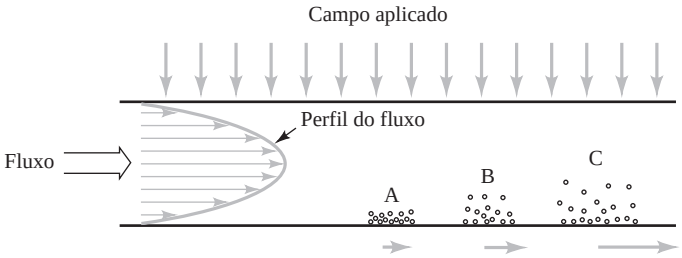


Figura 33-18 Os três componentes A, B e C são mostrados no estado comprimido contra a parede de acumulação em FCF em quantidades diferentes em razão das diferentes intensidades de interação com o campo externo. Quando o fluxo inicia-se, o componente A experimenta a menor velocidade do solvente. O componente B projeta-se mais no canal, no qual experimenta uma velocidade de fluxo maior. O componente C, que interage menos com o campo, experimenta a maior velocidade de fluxo do solvente e, assim, é deslocado mais rapidamente pelo fluxo.

Nesse caso, eles são eluídos pelo solvente que se move lentamente nas proximidades da parede. Os componentes B e C projetam-se mais no canal e experimentam uma região de maior velocidade do solvente. A ordem de eluição, portanto, é C, depois B e então A. Os componentes que são separados por FCF fluem através de um detector de absorção de ultravioleta-visível, de índice de refração ou fluorescência, localizado ao final do canal.

33E-2 Métodos de Fracionamento por Campo e Fluxo

As subtécnicas de FCF diferentes resultam da aplicação de diferentes tipos de campos ou gradientes.[18] Até o momento, os métodos que têm sido empregados são **FCF** por **sedimentação**, campos **elétrico**, **térmico** e **por fluxo**.

No **fracionamento por campo e fluxo**, os componentes que interagem mais fortemente com o campo aplicado são dirigidos para a parede de acumulação. Um fluxo de arraste elui os componentes que se projetam no canal antes daqueles que foram comprimidos próximo à parede de acumulação.

Fracionamento por Campo e Fluxo por Sedimentação

A FCF por sedimentação é de longe a forma mais utilizada. Nessa técnica, o canal é enrolado e colocado dentro de uma centrífuga. Os componentes com maior massa e densidade são dirigidos para a parede pela força de sedimentação (centrifugação) e eluem por último. As espécies de massa menor são eluídas primeiro. Existe uma seletividade alta entre as partículas de tamanhos diferentes em FCF por sedimentação. A separação de pequenas esferas de poliestireno de vários diâmetros em FCF por sedimentação é mostrada na Figura 33-19.

[18] Para uma discussão sobre os vários métodos de FCF, ver J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, Capítulo 9. Nova York: Wiley, 1991; M. E. Schimpf, K. Caldwell e J. C. Giddings, Eds., *Field-Flow Fractionation Handbook*. Nova York: Wiley, 2000.

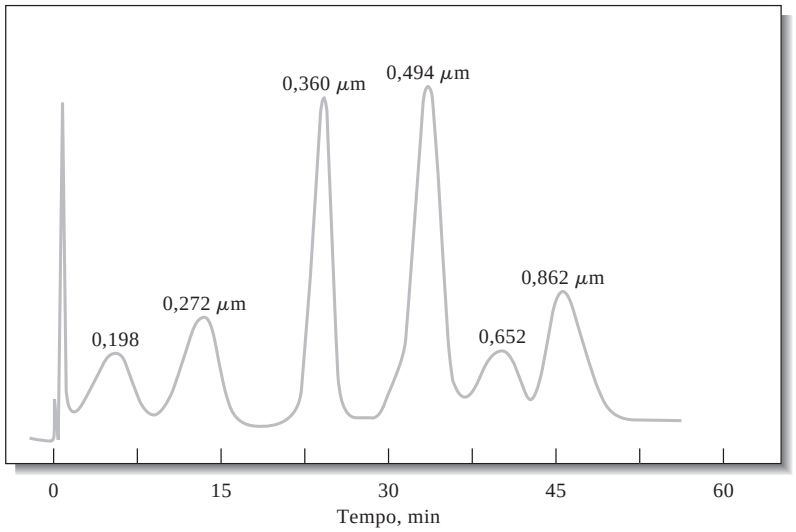


Figura 33-19 Fractograma ilustrando a separação de pequenas esferas de poliestireno de vários diâmetros em FCF por sedimentação. O fluxo no canal foi de 2 mL/min. (Cortesia da FFFractionation, LLC, Salt Lake City, UT.)

Uma vez que as forças centrífugas são relativamente fracas para as moléculas pequenas, a FCF por sedimentação é mais aplicada para moléculas com peso molecular acima de 10^6. Os sistemas como polímeros, macromoléculas biológicas, colóides naturais e industriais, emulsões e partículas subcelulares parecem ser adequadas para a separação em FCF por sedimentação.

Fracionamento por Campo Elétrico e Fluxo

Em FCF elétrica, um campo elétrico é aplicado perperdicularmente à direção do fluxo. A retenção e a separação ocorrem com base na carga elétrica. As espécies com maior carga são dirigidas com mais eficiência para a parede de acumulação. As espécies de menor carga não são tão compactadas e projetam-se mais para a região de maior velocidade. Dessa forma, as espécies de menor carga são eluídas primeiro e as de maior carga são mais retidas.

Em virtude de os campos elétricos serem muito intensos, mesmo os íons pequenos podem estar sujeitos à separação por FCF elétrica. Contudo, os efeitos de eletrólise têm limitado as aplicações desse método à separação de misturas de proteínas e outras moléculas grandes.

Fracionamento por Campo Térmico e Fluxo

Em FCF térmico, um campo térmico é empregado perpendicularmente à direção do fluxo pela formação de um gradiente de temperatura através do canal de FCF. A diferença de temperatura induz a difusão térmica, na qual a velocidade de movimentação está relacionada com o coeficiente de difusão térmica das espécies.

A FCF térmica é particularmente adequada para a separação de polímeros sintéticos com pesos moleculares na faixa de 10^3 a 10^7. A técnica apresenta vantagens significativas em relação à cromatografia por exclusão por tamanho para os polímeros com altos pesos moleculares. Contudo, os polímeros com baixos pesos moleculares parecem ser mais bem separados por métodos por exclusão por tamanho. Além dos polímeros, partículas e colóides têm sido separados por FCF térmica.[19]

Fracionamento por Campo de Fluxo e Fluxo

Talvez a técnica mais versátil de todas as subtécnicas de FCF seja a FCF de fluxo, na qual um campo externo é substituído por um fluxo lento, transversal ao líquido de arraste. O fluxo perpendicular transporta material para a parede de acumulação de uma forma não seletiva. No entanto, as espessuras das camadas de estado estacionário são diferentes para os vários componentes porque elas dependem não só da velocidade de transporte, mas também da difusão molecular. As distribuições exponenciais de diferentes espessuras são formadas, assim como na FCF normal.

[19] P. M. Shiundu, G. Liu e J. C. Giddings, *Anal. Chem*., 1995, v. 67, p. 2705.

A FCF de fluxo tem sido aplicada na separação de proteínas, polímeros sintéticos e uma variedade de partículas coloidais. A Figura 33-20 ilustra a separação de três proteínas por FCF de fluxo. A repetibilidade é mostrada pelos fractogramas para três injeções.

33E-3 Vantagens do Fracionamento por Campo e Fluxo sobre os Métodos Cromatográficos

O fracionamento por campo e fluxo parece apresentar muitas vantagens sobre os métodos cromatográficos comuns para algumas aplicações. Primeiro, nenhum material de recheio ou fase estacionária é necessário para que a separação ocorra. Em alguns sistemas cromatográficos, podem existir interações indesejáveis entre o material de recheio ou a fase estacionária com os constituintes da amostra. Alguns solventes ou materiais da amostra adsorvem ou reagem com a fase estacionária ou com seu suporte. As macromoléculas e partículas são particularmente sujeitas a esses tipos de interações adversas.

A geometria e os perfis de fluxo envolvidos em FCF são muito bem caracterizados. Da mesma forma, os efeitos de muitos campos externos podem ser prontamente modelados. Em conseqüência, previsões teóricas muito exatas da retenção e altura de prato podem ser feitas em FCF. Em comparação, as previsões em cromatografia ainda são bastante imprecisas.

Finalmente, o campo externo governa a retenção em FCF. Com FCF elétrica, centrífuga e de fluxo, as forças perpendiculares podem ser variadas rapidamente e de forma programada no tempo. Isso introduz certa versatilidade na FCF que permite sua adaptação a diferentes tipos de amostras. Igualmente, os métodos podem ser prontamente otimizados em relação à resolução e ao tempo de separação.

Embora o fracionamento por campo e fluxo seja a mais recente contribuição aos métodos de separação analíticos, este tem-se mostrado ser altamente complementar à cromatografia. Os métodos FCF são mais adequados, no presente, para partículas e macromoléculas, as quais, na sua maioria, situam-se fora da faixa de massa molecular dos métodos cromatográficos. No entanto, os métodos cromatográficos são claramente superiores para as substâncias de baixa massa molecular.

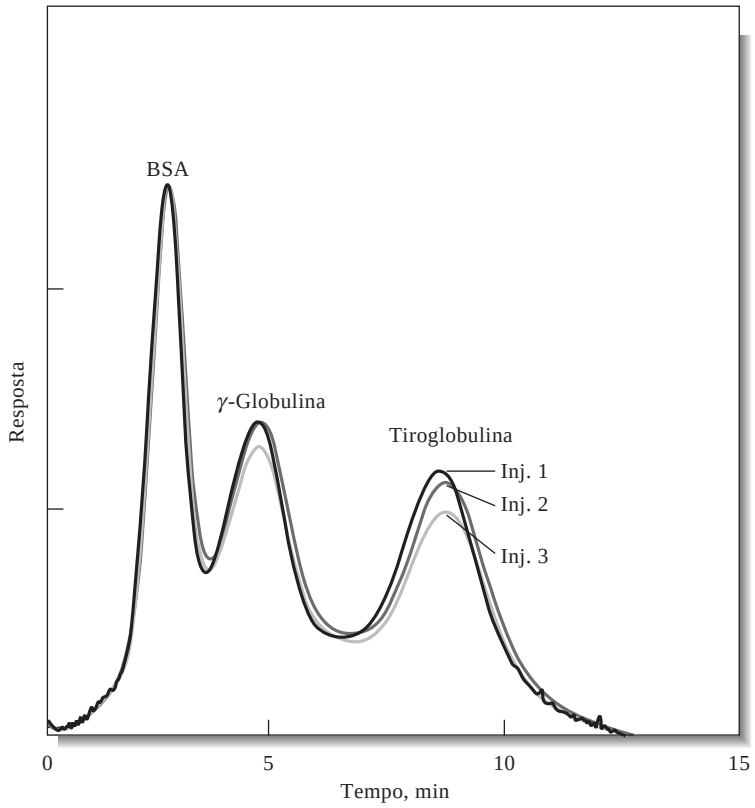


Figura 33-20 Separação de três proteínas por FCF de fluxo. Três injeções distintas são apresentadas. No experimento mostrado, a amostra foi concentrada no início do canal por um fluxo oposto. (Reproduzido com permissão de H. Lee, S. K. R. Williams e J. C. Giddings, *Anal. Chem*., 1998, v. 70, p. 2495. Copyright da American Chemical Society.)

EXERCÍCIOS NA WEB

Conecte-se à nossa página na Web no endereço *http://www.thomsonlearning.com.br*. A partir do menu do *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção do Capítulo 33 e clique no *link* com a página da Agilent Technologies na Web. Encontre o resumo da aplicação intitulada *Analysis of human rhinovirus* (vírus comum da gripe) *in virals preparations by CZE*. Que tipo de detector foi empregado nesse estudo? Que tipo de injeção foi utilizado e por quanto tempo ela foi aplicada? Qual foi a voltagem aplicada? Qual eletrólito foi empregado?

QUESTÕES E PROBLEMAS

33-1. Liste os tipos de substâncias para as quais cada um dos seguintes métodos de separação são mais adequados:
*(a) cromatografia com fluido supercrítico.
(b) cromatografia em camada delgada.
*(c) eletroforese capilar de zona.
(d) FCF térmica.
*(e) FCF de fluxo.
(f) cromatografia eletrocinética capilar micelar.

33-2. Defina
*(a) fluido supercrítico.
(b) ponto crítico.
*(c) cromatografia em camada delgada bidimensional.
(d) mobilidade eletroforética.
*(e) concentração micelar crítica.
(f) FCF por sedimentação.

***33-3.** Quais propriedades de um fluido supercrítico são importantes em cromatografia?

33-4. De que forma os instrumentos para a cromatografia com fluido supercrítico diferem daqueles para (a) a CLAE e (b) a CG.

***33-5.** Descreva o efeito da pressão em cromatogramas com fluidos supercríticos.

33-6. Liste algumas vantagens do CO_2 supercrítico como fase móvel em separações cromatográficas.

***33-7.** Qual é a propriedade importante dos fluidos supercríticos relacionada com as suas densidades.

33-8. Compare a cromatografia com fluido supercrítico com outros métodos de cromatografia em coluna.

***33-9.** Para o dióxido de carbono supercrítico, preveja o efeito que cada uma das seguintes alterações terá no tempo de eluição em um experimento de CS.
(a) Aumento da vazão (a temperatura e pressão constantes).
(b) Aumento da pressão (a temperatura e vazão constantes).
(c) Aumento da temperatura (a pressão e vazão constantes).

33-10. O que é um fluxo eletro-osmótico? Por que ocorre?

***33-11.** Sugira uma forma pela qual o fluxo eletro-osmótico possa ser eliminado.

33-12. Por que o pH afeta a separação de aminoácidos em eletroforese?

***33-13.** Qual é o princípio de separação em eletroforese capilar de zona?

33-14. Certo cátion inorgânico apresenta uma mobilidade eletroforética de $4{,}31 \times 10^{-4}$ $cm^2\ s^{-1}\ V^{-1}$. Esse mesmo íon mostra um coeficiente de difusão de $9{,}8 \times 10^{-6}$ $cm^2\ s^{-1}$. Se esse íon for separado por eletroforese capilar de zona em um capilar de 50,0 cm, qual seria o número de pratos esperado nas seguintes voltagens aplicadas
(a) 5,0 kV?
(b) 10,0 kV?
(c) 30,0 kV?

***33-15.** O analito catiônico do Problema 33-14 foi separado por eletroforese capilar de zona em um capilar de 50,0 cm a 10,0 kV. Sob essas condições de separação, a velocidade linear do fluxo eletroosmótico foi de 0,85 $mm\ s^{-1}$ em direção ao cátodo. Se o detector foi colocado a 40,0 cm da extremidade de injeção do capilar, quantos minutos foram necessários para que o cátion do analito atingisse o detector após a aplicação do campo?

33-16. Qual é o princípio da cromatografia eletrocinética micelar? Como ela difere da eletroforese capilar de zona?

***33-17.** Descreva a maior vantagem da cromatografia eletrocinética capilar sobre a cromatografia líquida convencional.

33-18. Três proteínas grandes estão ionizadas a um pH no qual uma separação por FCF elétrica é efetuada. Se os íons são designados como A^{2+}, B^{+} e C^{3+}, preveja a ordem de eluição.

***33-19.** O que determina a ordem de eluição em FCF por sedimentação?

33-20. Liste as maiores vantagens e as limitações da FCF quando comparada aos métodos cromatográficos.

33-21. **Problema Desafiador**. A doxorrubicina (DOX) é uma antraciclina amplamente empregada e que é efetiva no tratamento da leucemia e do câncer de seio (A. B. Anderson, C. M. Ciriaks, K. M. Fuller e E. A. Ariaga, *Anal. Chem.*, 2003, v. 75, p. 8). Infelizmente, efeitos colaterais como intoxicação hepática e resistência à droga têm sido relatados. Em estudos recentes, Anderson et al. empregaram a fluorescência induzida por laser (FIL) como forma de detecção em eletroforese capilar para investigar os metabólitos da DOX em células únicas e em frações subcelulares. Os seguintes resultados são similares aos obtidos por Anderson et al. na quantificação de dexorrubicina por FIL. As áreas dos picos de EC foram medidas em função da concentração de DOX para construir uma curva analítica.

Concentração de DOX, nmol L^{-1}	**Área do Pico**
0,10	0,10
1,00	0,80
5,00	4,52
10,00	8,32
20,00	15,7
30,00	26,2
50,00	41,5

(a) Encontre a equação para a curva analítica e os desvios padrão para a inclinação e para o intercepto. Encontre o valor de R^2.

(b) Rearranje a equação encontrada na parte (a) para expressar a concentração em termos da área medida.

(c) O limite de detecção para a DOX foi determinado como 3×10^{-11} mol L^{-1}. Se o volume era de 100 pL qual é o limite de detecção em mols?

(d) Duas amostras de concentração desconhecidas de DOX foram injetadas e as áreas dos picos iguais a 11,3 e 6,97 foram obtidas. Quais são as concentrações e seus desvios padrão?

(e) Sob certas condições, o pico referente à DOX requer 300 s para atingir o detector de FIL. Qual seria o tempo necessário se a voltagem aplicada fosse dobrada? Quanto tempo seria necessário se o comprimento do capilar fosse dobrado e a voltagem aplicada mantida igual?

(f) O capilar empregado na parte (e) sob condições normais apresenta um número de pratos igual a 100.000. Qual seria o valor de N se o comprimento do capilar fosse dobrado e a voltagem mantida constante? Qual seria o valor de N se a voltagem fosse dobrada e o comprimento do capilar mantido constante?

(g) Para um capilar de 40,6 cm de comprimento e de diâmetro interno de 50 μm, qual seria a altura de prato para um capilar com $N = 100.000$?

(h) Para o mesmo capilar descrito na parte (g) qual é a variância σ^2 para um pico típico?

PARTE VII

Aspectos Práticos da Análise Química

Capítulo 34
Análises de Amostras Reais

Capítulo 35
Preparação de Amostras para Análise

Capítulo 36
Decomposição e Dissolução da Amostra

Capítulo 37
Métodos Selecionados de Análise

Este capítulo somente está disponível como arquivo PDF do Adobe Acrobat® na página do site do livro em *http://www.thomsonlearning.com.br*, no item **material suplementar para estudantes**.

Uma conversa com *Julie Leary*

Julie Leary cresceu em uma pequena cidade, economicamente pouco desenvolvida no leste dos Estados Unidos. Como primeira pessoa de sua extensa família a ir à faculdade, ela se tornou bacharel em psicologia pela Universidade de Massachusetts. Todavia, ela não era feliz na psicologia e logo descobriu a paixão pela química. Leary voltou à faculdade para se formar bacharel em química pelo Instituto Técnico Lowell e de novo para obter seu Ph.D. em química analítica no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT). Após um ano no MIT como estagiária de pós-doutorado, mudou-se para Berkeley para trabalhar como docente na Universidade da Califórnia, na qual atualmente é professora adjunta e diretora dos Laboratórios Analíticos da Faculdade de Química – a uma longa distância da pequena cidade onde ela cresceu. No ano 2000, Leary recebeu a medalha Biemann da American Chemical Society na área de espectrometria de massas, um prêmio concedido a pesquisadores em início de carreira. A medalha a premia pelo emprego da coordenação metal-ligante a carboidratos para análises estereoquímicas.

P: Sabemos que originalmente você estudou psicologia. Você gostou dessa área do conhecimento?

R: Iniciei com o grau de bacharel em psicologia e trabalhei com pacientes com síndrome de Korsakoff. (A síndrome de Korsakoff é uma desordem neurológica caracterizada por uma severa amnésia.) Eu não gostei dessa carreira e acabei como secretária em uma empresa de pesquisa biomédica. Então fiquei bastante interessada neste assunto e freqüentei um curso intensivo de verão em química orgânica. Saí-me bem e realmente apreciei o curso, daí decidi prosseguir na carreira de química.

P: Qual foi seu treinamento subseqüente em química?

R: Após ter me formado, tornei-me uma técnica especialista nos Laboratórios SmithKline Clinical. Eu estava envolvida com o desenvolvimento de um novo laboratório para teste de novas drogas do Departamento de Saúde do Estado de Nova York. O laboratório foi planejado para a análise de overdoses de drogas em soro sangüíneo e urina de pacientes hospitalizados e na determinação dos teores das drogas em cavalos de corrida. Adquiri uma boa experiência prática, mas, para mim, estava claro que, se eu almejasse uma posição mais elevada na indústria ou na academia, em uma universidade que desenvolvesse pesquisa, eu necessitaria do título de doutora. Após estar inserida no mercado de trabalho e de ter um salário considerável, foi difícil tomar a decisão de voltar para a escola. Mas valeu muito a pena.

P: Atualmente você leciona?

R: Sim, sou professora-adjunta e diretora dos laboratórios analíticos da Faculdade de Química. Eu ponho dois chapéus na maior parte do tempo. Metade do meu tempo é gasto na condução de pesquisa com estudantes de pós-graduação e estagiários de pós-doutorado, e a outra metade, na supervisão dos laboratórios analíticos. Também dou aulas durante um semestre por ano. Em minha função administrativa, estabeleço e supervisiono os orçamentos para cada um dos cinco laboratórios de instrumentação (RMN, difração de raios X, microanálise, computação gráfica e espectrometria de massas), e dirijo o pessoal e projetos institucionais, quando necessário. Por exemplo, determino que equipamento precisamos ter em nossos laboratórios que seja realmente de ponta. Se uma parte de um equipamento é necessária, inicio o processo de organização e redação de um projeto a ser enviado para a *National Science Foundation (NSF)*[1] ou para os Institutos Nacionais de Saúde para a obtenção de financiamento. Como professora-adjunta, lidero um grupo de pesquisa, obtenho financiamento externo para a pesquisa e participo de vários comitês acadêmicos.

P: Uma das áreas de seu interesse é a espectrometria de massas. Você poderia explicar esse assunto?

R: A espectrometria de massas fornece a massa molar de um composto e a espectrometria de massas de alta resolução permite que você determine a massa exata com quatro algarismos significativos. Existem vários tipos diferentes de espectrômetros de massas – temos sete ou oito em Berkeley – e várias formas diferentes pelas quais você pode ionizar uma amostra; por exemplo, o bombardeamento por átomos rápidos ou ainda a ionização por *spray* eletrônico. Basicamente, você introduz a amostra no instrumento de forma que ele lhe forneça informações acerca da massa molecular. Então, empregando diversos métodos sofisticados para perturbar os elétrons, você pega um íon que represente a massa molecular e o força a ser separado em seus componentes. Após essa etapa, você pode utilizar dados de alta resolução para trabalhar no sentido inverso para determinar a composição elementar. Quando você faz que um composto seja separado em seus componentes, pode obter informações sobre como o composto é estruturado.

[1] NT: A *National Science Foundation (NSF)* é uma agência que financia pesquisa científica nos Estados Unidos.

P: Como você tem usado a espectrometria de massas na superfície de células?

R: Temos caracterizado carboidratos na superfície de células. Isso é importante porque muitas doenças têm origem em interações entre células. Compostos presentes na superfície de células são utilizados na comunicação com outras células para iniciar ou finalizar certos processos bioquímicos. Em particular, temos olhado os carboidratos presentes na superfície de bactérias. Fatores sinalizadores das bactérias podem disparar respostas nos seres humanos tanto para iniciar uma reação do sistema imunológico quanto para permitir a infiltração de bactérias. Com o objetivo de caracterizar esses carboidratos, desenvolvemos um método que utiliza metais e ligantes metálicos que são sintetizados nos carboidratos – eles são empregados como etiquetas nos carboidratos. Isso nos permite obter informações estereoquímicas empregando a espectrometria de massas. O ligante metálico ajuda na confirmação dos carboidratos marcados em fase gasosa de maneira que a memória em solução seja mantida em fase gasosa. Este é o trabalho pelo qual ganhei a medalha Biemann.

O emprego da química analítica está revolucionando a biologia celular. Grandes avanços têm sido obtidos na compreensão nos campos da genômica e da proteômica, e as técnicas que fundamenam todas essas novas descobertas têm origem na química analítica.

P: Você também está envolvida com a química sintética?

R: Durante as investigações envolvendo esses oligômeros metálicos, descobrimos um composto que é único; quando coordenado à glicose, deu origem a um ligante que formou uma ponte entre duas glicoses. Isolamos e purificamos o composto e o enviamos para o Instituto Nacional do Câncer. Eles estão interessados em estudar compostos puros para testar em suas 60 linhagens celulares cancerosas na procura por agentes quimioterápicos. Nosso composto mostrou atividade contra linhagens celulares relacionadas com câncer de mama e ovário. De fato, mostrou atividade quatro vezes superior ao tamoxifeno contra o câncer de mama *in vitro*, o que nos colocou na busca pelo mecanismo do efeito quimioterápico do composto. Nossos dados preliminares indicam que ele se liga ao receptor de estrogênio. Isso está nos levando para uma área de síntese fora da química analítica para preparar vários análogos e testar sua eficácia contra o receptor de estrogênio.

P: Como você emprega a espectrometria de massas para medir constantes cinéticas?

R: Atualmente nosso laboratório está muito envolvido na medida de constantes cinéticas de possíveis inibidores de várias enzimas usando a espectrometria de massas. Utilizando um método baseado na espectrometria de massas, temos medido K_m, $V_{máx}$ e K_i de enzimas, substratos e inibidores sem o emprego de curvas de calibração. Agora, estamos testando uma variedade de bibliotecas combinatórias sintetizadas pelo grupo de Bertozzi em Berkeley. A intenção consiste em utilizar a biblioteca de compostos para gerar um ou mais inibidores de algumas das enzimas sulfotranferases mais importantes. Por exemplo, uma das enzimas é a estrogênio sulfotransferase, que envolve a sulfatação no estrodial. Esse processo está relacionado com o início do câncer de ovário. Uma vez que identifiquemos os inibidores, mediremos suas constantes cinéticas.

P: Na sua avaliação, qual o valor da química analítica?

R: O emprego da química analítica está revolucionando a biologia celular. Grandes avanços têm sido obtidos no entendimento da genômica e da proteômica, e as técnicas que fundamentam todas essas novas descobertas têm origem na química analítica. A espectrometria de massas tem sido particularmente importante na área da proteômica e agora atenção especial tem sido dada a especialidades da química analítica na maioria dos livros-texto de bioquímica. A química analítica realmente permeia todas as áreas da ciência.

P: Você tem visto mudanças envolvendo as mulheres na ciência?

R: Quando eu era menina, as mulheres eram ensinadas a serem zelosas e tinham a tendência de migrar para aquelas carreiras que envolviam cuidar de alguma coisa. Não éramos encorajadas a almejar carreiras na ciência. Quando eu era uma estudante de pós-graduação, existiam poucas mulheres ao meu redor para conversar sobre a química e minha vida como estudante do sexo feminino. Nesse caso, ou eu conversava com meus colegas rapazes ou não conversava com ninguém. O número de mulheres envolvidas com a ciência mudou consideravelmente durante os últimos 20 anos. Quando compareci ao nosso encontro nacional sobre espectrometria de massas, em 1980, as mulheres presentes podiam ser contadas nos dedos da mão; agora um terço ou mais entre os 3 mil membros são mulheres. Tenho tentado encorajar as mulheres a não serem tímidas ou não terem medo de almejar uma carreira dentro da química analítica se isto é o que elas querem fazer. Existem tantas oportunidades disponíveis.

P: Como você concilia ser química e ser mãe?

R: Tanto como mãe quanto como mulher com uma carreira exigente, as duas coisas são realmente importantes. No tipo de trabalho que eu faço, você precisa estabelecer os objetivos e priorizar seu tempo; assim, uma boa capacidade organizacional é imperativa. É bastante compensador saber que ao final da semana você alcançou a maioria dos objetivos estabelecidos para aquele período. Dessa forma, estabelecer objetivos razoáveis e alcançá-los é essencial tanto psicológica quanto realisticamente. A segunda coisa extremamente importante se você for casada e tiver uma família é ter um marido que deseja lhe dar suporte e que carregue metade da carga. Em nossa família, o trabalho diário e a atenção às crianças são divididos quase à metade. Sem esse tipo de suporte é extremamente difícil – senão impossível – ter sucesso e eficiência no trabalho e ainda fazer da sua família uma prioridade.

CAPÍTULO 34

Análise de Amostras Reais

A análise de amostras reais, tais como aquelas de solo e de rochas trazidas da Lua para a Terra pelos astronautas da Apolo, é geralmente bastante complexa, quando comparada com amostras analisadas em laboratórios de ensino. Como discutido neste capítulo, a escolha do método analítico para amostras reais não é simples, normalmente requer consulta à literatura, modificação de métodos existentes e testes extensivos para determinar a validade do método.

As amostras de solo lunar coletadas pelos astronautas da Apolo foram valiosas na determinação da história geológica da Lua e sua relação com a história de nosso planeta.

Bem no início deste livro-texto (Seção 1C) evidenciamos que uma análise quantitativa envolve uma seqüência de etapas: (1) seleção do método, (2) amostragem, (3) preparação da amostra de laboratório, (4) definição do número de réplicas por medidas de massa ou volume, (5) preparação de soluções contendo as amostras, (6) eliminação de interferências, (7) realização das análises por meio das medidas que se relacionam, de forma conhecida, com a concentração do analito e (8) cálculos dos resultados e estimativa de sua confiabilidade.

Até aqui focamos fortemente nas etapas 6, 7 e 8 e, com menor detalhe, nas etapas 2 e 4. Não escolhemos essa ênfase em razão de as primeiras etapas serem fáceis ou menos importantes. De fato, as etapas preliminares podem ser mais difíceis e demoradas que as duas etapas finais de uma análise e podem ainda ser as maiores fontes de erros.

As razões para adiarmos uma discussão sobre as etapas preliminares até este ponto são pedagógicas. A experiência tem mostrado que é mais fácil introduzir os estudantes às técnicas analíticas pela realização de experimentos envolvendo materiais mais simples, para os quais é desnecessário selecionar o método e para os quais não existem problemas relacionados com a preparação e dissolução da amostra. Portanto, até o momento, estivemos mais preocupados com a medida da concentração de analitos em soluções aquosas simples contendo poucas espécies interferentes.

34A AMOSTRAS REAIS

A determinação de um analito em uma amostra simples é freqüentemente mais fácil que em materiais complexos porque o número de variáveis que devem ser controladas é menor e as ferramentas disponíveis são numerosas e fáceis de serem utilizadas. Da mesma forma, em sistemas simples, nossos conhecimentos dos fundamentos químicos e das medidas permitem-nos antecipar os problemas para podermos corrigi-los.

Na verdade, porém, na academia ou na indústria, os químicos estão sempre interessados em materiais que, geralmente, não são simples. Ao contrário, em sua maioria, as amostras analíticas são misturas complexas de espécies; em alguns casos, centenas de espécies. Esses materiais têm comportamentos freqüentemente longe do ideal quanto à solubilidade, volatilidade, estabilidade e homogeneidade e, assim sendo, muitas etapas devem preceder à etapa final de medida. Mais do que isso, a medida final pode ser mais fácil e menos demorada que todas as etapas precedentes.

Em capítulos anteriores, por exemplo, mostramos que a concentração de íons cálcio em uma solução aquosa é prontamente determinada pela titulação com uma solução padrão de EDTA ou pela medida do potencial realizada com um eletrodo íon-seletivo. De maneira alternativa, a quantidade de cálcio em uma solução pode ser estabelecida tanto por medidas envolvendo absorção atômica quanto emissão atômica, ou por precipitação de oxalato de cálcio, seguida de pesagem, ou por titulação com uma solução padrão de permanganato de potássio.

Todos esses métodos podem ser empregados na determinação da quantidade de cálcio de um sal simples, como o carbonato. Entretanto, raramente os químicos estão interessados na quantidade de cálcio presente no carbonato de cálcio. Geralmente, o que é necessário é o porcentual desse elemento em um tecido animal, em uma rocha à base de silicato ou em um pedaço de vidro. Dessa forma, a análise adquire um novo nível de complexidade. Por exemplo, nenhum desses materiais é solúvel em água ou em soluções diluídas. Antes de o cálcio ser determinado, portanto, a amostra precisa ser decomposta por um tratamento sob temperaturas elevadas com reagentes concentrados. Se não tomarmos cuidado, podemos perder parte do cálcio presente durante essa etapa, ou, de maneira igualmente prejudicial, podemos introduzir cálcio como um contaminante em decorrência de quantidades relativamente elevadas de reagentes normalmente necessários na decomposição da amostra.

Mesmo após a amostra ter sido decomposta para gerar uma solução contendo íons cálcio, os procedimentos mencionados nos dois parágrafos anteriores não podem ser aplicados imediatamente para completar a análise, uma vez que as reações ou propriedades utilizadas não são específicas para o cálcio. Assim, uma amostra de tecido animal, rocha de silicato ou vidro quase certamente contém um ou mais componentes que também reagem com EDTA, que age como um interferente químico em uma medida de absorção atômica ou que forma um precipitado com o íon oxalato. Além disso, a elevada força iônica resultante dos reagentes empregados na decomposição da amostra poderia complicar uma medida potenciométrica direta. Por causa dessas complicações, várias operações adicionais são requeridas para eliminar as interferências antes que a medida final seja feita.

Amostras reais são muito mais complexas que a maioria das amostras empregadas em laboratórios de ensino.

Escolhemos o termo **amostras reais** para descrever materiais como aqueles citados nos exemplos anteriores. Nesse contexto, a maioria das amostras encontradas em uma disciplina de laboratório de análise quantitativa elementar não são definitivamente reais; ao contrário, são homogêneas, estáveis, prontamente solúveis e quimicamente simples. Igualmente, existem métodos bem estabelecidos e extensivamente testados para suas análises. Há uma importância considerável na introdução dessas técnicas analíticas porque elas permitem que você se concentre nas operações e manipulações necessárias a uma análise. Mesmo os analistas experientes empregam tais amostras quando estão aprendendo uma nova técnica, calibrando um instrumento ou padronizando uma solução.

No mundo real, a determinação da composição de amostras reais freqüentemente demanda mais habilidade intelectual e intuição química do que aptidão manual. Geralmente, deve-se estabelecer um compromisso entre o tempo disponível e a exatidão considerada necessária. Ficamos normalmente satisfeitos em estabelecer uma exatidão de uma ou duas partes por cem em vez de uma ou duas partes por mil, sabendo que uma exatidão como esta última pode demandar várias horas, ou até mesmo dias, de esforços adicionais. De fato, quando se trabalha com amostras reais, mesmo uma exatidão em níveis porcentuais pode ser pouco realística.

As dificuldades encontradas na análise de amostras reais ocorrem em razão de sua complexidade. Em conseqüência, a literatura pode não conter uma rota analítica bem estabelecida para o tipo de amostra que está sendo considerado. Nesses casos, um procedimento existente precisa ser modificado para levar em

conta as diferenças de composição existentes entre a amostra em questão e as amostras originais. Alternativamente, pode ser necessário desenvolver um método analítico inteiramente novo. Em ambos os casos, o número de variáveis que deve ser considerado geralmente aumenta exponencialmente com o número de espécies contido na amostra.

Como exemplo, compare os problemas associados à análise de carbonato de cálcio empregando plasma acoplado indutivamente com aqueles relacionados a uma amostra *real* contendo cálcio. No primeiro, o número de componentes é pequeno e as variáveis que podem afetar os resultados são relativamente poucas. As principais variáveis estão relacionadas às perdas físicas pela evolução de gás carbônico em conseqüência da dissolução ácida da amostra; o efeito do ânion do ácido e da potência da radiofreqüência na intensidade da linha de emissão de cálcio; a posição do plasma em relação à fenda de entrada do espectrômetro e a qualidade da solução padrão de cálcio empregada na calibração.

A determinação de cálcio em uma amostra real, como um pedaço de osso ou uma rocha de silicato, é muito mais complexa, dado que a amostra é insolúvel em solventes comuns e contém inúmeras espécies. A amostra de rocha à base de silicato, por exemplo, só pode ser dissolvida por fusão em temperatura elevada com grande excesso de um reagente tal como carbonato de sódio. A perda física do analito em decorrência desse tratamento é bastante provável, a menos que certas precauções sejam tomadas. Além disso, a introdução de cálcio decorrente do excesso de carbonato de sódio ou do frasco de fusão é motivo de preocupação. Após a fusão, a amostra e os reagentes são dissolvidos em ácido. Nessa etapa, todas as variáveis que afetam a amostra de carbonato de cálcio estão presentes, mas, além disso, um elenco de novas variáveis é introduzido por conta dos inúmeros componentes presentes na matriz contendo a amostra. Agora, medidas são necessárias para minimizar as interferências instrumentais e químicas conseqüentes da presença de vários ânions e cátions na solução que está sendo introduzida no plasma.

Em geral, a análise de amostras reais é um problema desafiador, que requer conhecimento, intuição e experiência. O desenvolvimento de um procedimento para tais materiais é uma tarefa difícil mesmo para um químico experiente.

34B A ESCOLHA DO MÉTODO ANALÍTICO

A escolha de um método para a análise de substâncias complexas requer um bom julgamento, que se baseia no conhecimento adequado das vantagens e limitações das várias ferramentas analíticas disponíveis. Além disso, a familiaridade com a literatura química analítica mostra-se essencial. Não podemos ser muito explícitos em relação a como um método analítico é selecionado, porque não existe uma única solução ótima para todas as circunstâncias. Porém, podemos sugerir uma abordagem sistemática para o problema, assim como podemos apresentar alguns aspectos gerais que podem ajudar na tomada de decisões inteligentes.

34B-1 Definição do Problema

► Os objetivos de uma análise precisam ser claramente definidos antes que o trabalho tenha início.

Uma primeira etapa, que necessita preceder qualquer escolha de método, envolve uma clara definição do problema analítico. O método de abordagem selecionado será fortemente controlado pelas respostas obtidas para as seguintes perguntas:

Qual a faixa de concentração da espécie a ser determinada?

Que nível de exatidão é desejado?

Que outros componentes estão presentes na amostra?

Quais são as propriedades físicas e químicas da amostra bruta?

Quantas amostras serão analisadas?

A faixa de concentração do analito pode limitar o número de métodos viáveis. Se, por exemplo, desejarmos determinar um elemento presente em níveis de concentração da ordem de partes por bilhão, os métodos volumétricos e gravimétricos podem ser descartados e outros métodos mais sensíveis como o espectrofotométrico ou o potenciométrico tornam-se candidatos. Para componentes na faixa de partes por milhão e partes por bilhão, mesmo pequenas perdas decorrentes da co-precipitação ou volatilização, assim como a contaminação a partir de reagentes e aparatos, tornam-se motivos de preocupação. Em contraste, se o analito é o componente majoritário na amostra, essas considerações são menos importantes e um método analítico clássico pode ser o preferido.

A resposta à questão da exatidão requerida é bastante importante na escolha do método e na forma em que ele é desenvolvido, uma vez que o tempo requerido para completar uma análise aumenta muito com as demandas por maior exatidão. Portanto o aumento da confiabilidade dos resultados analíticos de 2% para 0,2% pode demandar aumento no tempo da análise por um fator igual ou superior a 100. Conseqüentemente, devemos sempre considerar, cuidadosamente, o grau de exatidão realmente necessário *antes* de iniciarmos uma análise.

◄ O tempo requerido na condução de uma análise aumenta, geralmente de forma exponencial, com o nível de exatidão desejado.

As demandas por exatidão freqüentemente determinam o procedimento escolhido para uma análise. Por exemplo, se o erro aceitável na determinação de alumínio for de apenas algumas partes por mil, um procedimento gravimétrico deve ser requerido. Se um erro de 50 partes por mil pode ser tolerado, entretanto, um método espectroscópico ou eletroanalítico pode ser preferível.

A maneira pela qual a análise é conduzida também é afetada pelas demandas relacionadas à exatidão. Se a precipitação com amônia for escolhida para a análise de uma amostra contendo 20% de alumínio, a presença de 0,2% de ferro representa uma séria preocupação se uma exatidão na faixa de partes por mil for requerida e uma separação preliminar dos dois elementos torna-se necessária. Contudo, se um erro de 50 partes por mil pode ser tolerado, a separação do ferro torna-se desnecessária. Essa tolerância também pode controlar outros aspectos do método. Por exemplo, amostras de 1 g podem ser pesadas com precisão de 10 mg e certamente não com precisão de 1 mg. Além disso, um menor cuidado é necessário na transferência e lavagem de precipitados e em outras etapas demoradas do método gravimétrico. O uso inteligente de simplificações não é um sinal de descuido, mas um reconhecimento da realidade vinculada a tempo e esforço. A questão da exatidão, então, precisa ser claramente resolvida antes do início da análise.

◄ Freqüentemente, você pode economizar um tempo considerável pelo uso de simplificações permitidas em um procedimento analítico.

Na escolha de um método para a determinação de uma ou mais espécies presentes em uma amostra, é necessário conhecer quais outros elementos ou compostos existem ali. Se essas informações não são conhecidas, uma análise qualitativa precisa ser realizada para identificar componentes que podem interferir nos vários métodos considerados. Como temos observado repetidamente, a maioria dos métodos analíticos são baseados em reações e propriedades físicas que são comuns a diversos elementos ou compostos. Portanto, a medida da concentração de um dado elemento por um método simples e direto na presença de um grupo de elementos ou compostos pode requerer inúmeras separações tediosas e demoradas na presença de outros. Um solvente adequado para uma combinação de compostos pode ser totalmente insatisfatório quando aplicado a outros compostos. É muito importante conhecer a composição química aproximada de uma amostra antes de selecionar um método para a determinação quantitativa de um ou mais componentes.

◄ Normalmente é necessário identificar os componentes de uma amostra antes da realização de uma análise quantitativa.

Precisamos considerar, também, o estado físico da amostra para determinar se ela precisa ser homogeneizada, se podem ocorrer perdas por volatilidade e se sua composição pode se alterar sob as condições de laboratório em função da absorção ou perda de água.

E precisamos determinar ainda como decompor ou dissolver a amostra sem perda do analito. Testes preliminares de um tipo ou outro podem ser necessários para fornecer esse tipo de informação.

Finalmente, o número de amostras a serem analisadas é um critério importante na seleção de um método. Se existem muitas amostras, um tempo considerável pode ser gasto na calibração de instrumentos,

preparação de reagentes, montagem de equipamentos e investigação de atalhos, uma vez que o custo dessas operações pode ser amortizado pelo grande número de amostras. Se, entretanto, umas poucas amostras devem ser analisadas, um procedimento mais demorado e tedioso envolvendo um mínimo destas operações preparatórias pode constituir uma escolha mais inteligente do ponto de vista econômico.

Uma vez que tenhamos respondido a essas perguntas preliminares, podemos então considerar possíveis estratégias para o problema. Algumas vezes, baseado na experiência prévia, a rota a ser seguida é óbvia. Em outros casos, devemos investigar aqueles problemas que podem ser encontrados na análise e como eles podem ser resolvidos. Nesse momento, alguns métodos serão provavelmente eliminados e outros colocados em uma lista na condição de duvidosos. Normalmente, contudo, primeiro lançamos mão da literatura para tirar proveito da experiência de terceiros.

► Um pouco de tempo extra gasto na biblioteca pode economizar uma tremenda quantidade de tempo e esforço no laboratório.

34B-2 Investigando a Literatura

No Apêndice 1 consta uma lista de livros de referência e de periódicos relacionados a vários aspectos da química analítica. Essa lista não está completa, mas mostra-se adequada para a maior parte do assunto. Ela está dividida em várias categorias. Em muitos casos, a divisão é arbitrária, uma vez que alguns trabalhos podem ser colocados em mais de uma categoria.

Em geral, iniciamos uma pesquisa na literatura por um ou mais dos tratados em química analítica ou aqueles voltados para a análise de tipos específicos de materiais. Além disso, é freqüentemente útil consultar um trabalho geral de referência relacionado ao composto ou elemento de interesse. A partir dessa pesquisa, é possível estabelecer uma visão mais clara do problema que se tem em mãos, incluindo as etapas que podem ser consideradas mais difíceis, as separações que necessitam ser feitas, e as armadilhas a serem evitadas. Ocasionalmente, todas as respostas necessárias, ou mesmo um conjunto de instruções específicas para a análise, podem ser encontradas. De forma inversa, podem ser encontradas referências em periódicos que levam diretamente a essas informações. Algumas vezes, encontramos apenas uma noção geral de como proceder. Vários métodos podem parecer adequados; outros podem ser eliminados. Nesse ponto, pode ser útil considerar trabalhos de referência relacionados a substâncias específicas ou técnicas específicas. Os vários periódicos sobre química analítica podem ser consultados. Monografias sobre métodos de realização de análises são normalmente valiosas para se decidir entre várias técnicas disponíveis.

► A tecnologia para a busca de informações científicas baseada no uso de computadores representa uma maneira eficiente de pesquisar a literatura analítica. Por exemplo, arquivos completos de *todos* os periódicos veiculados pela American Chemical Society tornaram-se recentemente disponíveis.

Um grande problema associado à utilização das revistas analíticas relaciona-se à localização de artigos pertinentes ao problema em questão. Os vários livros de referência são úteis, visto que a maioria deles contém diversas referências sobre os artigos originais. A chave para uma pesquisa completa na literatura, entretanto, é o *Chemical Abstracts*. Pesquisas manuais envolvem o gasto de um longo tempo e com freqüência podem ser desnecessárias se substituídas pela consulta a trabalhos de referência confiáveis. A busca na literatura baseada no uso de computadores tem minimizado de forma significativa o tempo requerido para uma pesquisa cuidadosa.

34B-3 A Escolha ou Desenvolvimento do Método

Após definir o problema e investigar a literatura quanto a possíveis abordagens, precisamos decidir sobre a rota a ser seguida no laboratório. Se a escolha for simples e óbvia, a análise poderá ser realizada diretamente. Freqüentemente, todavia, a decisão requer o exercício de uma dose considerável de avaliação e engenhosidade; a experiência, um certo conhecimento de princípios sobre química e, talvez, a intuição são aspectos que devem ser levados em conta.

Se a substância a ser analisada ocorre amplamente, a pesquisa na literatura normalmente gera diversos métodos alternativos para a análise. Considerações do ponto de vista econômico podem ditar um método que

fornecerá a confiabilidade desejada com um gasto mínimo de tempo e esforços. Como mencionado anteriormente, o número de amostras a serem analisadas é, às vezes, um fator determinante na escolha do método.

A investigação na literatura não revela, invariavelmente, um método desenvolvido especificamente para o tipo de amostra em questão. Entretanto, encontraremos procedimentos para materiais que são, no mínimo, similares em composição àquele em questão. Então precisamos decidir se as variáveis introduzidas pelas diferenças de composição deverão apresentar qualquer influência sobre os resultados. Essa avaliação pode ser difícil e ainda podemos nos sentir inseguros em relação a esses efeitos. Experimentos de laboratório podem constituir a única maneira de se tomar uma decisão inteligente.

◀ Testes preliminares de laboratório podem ser necessários para se avaliar propostas de alterações de métodos estabelecidos.

Se concluímos que os procedimentos existentes não se aplicam, devemos considerar as modificações que podem superar os problemas impostos pelas variações de composição da amostra. Novamente, a complexidade do sistema químico pode indicar que podemos propor apenas alterações provisórias. Se essas modificações vão satisfazer seus propósitos sem a introdução de novas dificuldades é uma questão que só poderá ser respondida no laboratório.

Após considerarmos os métodos existentes e suas modificações, podemos vir a decidir que nenhum deles se ajusta ao problema e que um procedimento inteiramente novo precisa ser desenvolvido. Se esse for o caso, todos os aspectos relacionados com as propriedades físicas e químicas do analito devem ser organizados e levados em consideração. Várias maneiras possíveis de se realizar a medida requerida podem tornar-se evidentes a partir dessas informações. Cada possibilidade deve ser criticamente examinada, levando-se em conta as influências de outros componentes presentes na amostra, assim como os reagentes que devem ser empregados para dissolução ou decomposição. Nesse ponto, precisamos tentar antecipar as fontes de erros e possíveis interferências decorrentes de interações entre os componentes da amostra e reagentes; pode ser necessário desenvolver estratégias para contornar tais problemas. A conclusão dessa pesquisa preliminar geralmente resulta em um ou mais métodos a serem testados. Geralmente, a viabilidade de algumas das etapas do procedimento não pode ser determinada sem um teste preliminar de laboratório. Certamente, a avaliação crítica do procedimento completo só pode ser realizada a partir de um cuidadoso trabalho no laboratório.

34B-4 Testando o Procedimento

Uma vez que o procedimento de análise tenha sido selecionado, precisamos decidir se ele pode ser aplicado diretamente ao problema em questão ou se precisa ser testado. A resposta a essa pergunta não é simples e depende de várias considerações. Se o método escolhido for assunto de uma única referência na literatura, ou de poucas, uma avaliação preliminar no laboratório deve ser levada em consideração. Com a experiência, nos tornamos mais e mais precavidos no sentido de aceitar argumentos relacionados à exatidão e aplicabilidade relatadas para um método novo. Geralmente, as afirmações encontradas na literatura tendem a ser excessivamente otimistas; umas poucas horas gastas testando o procedimento no laboratório podem ser esclarecedoras.

Quando se realiza uma modificação significativa de um procedimento, ou quando é feita uma tentativa de se aplicar um procedimento a uma amostra diferente daquela para a qual o procedimento foi desenvolvido, recomenda-se a realização de um teste preliminar no laboratório. Os efeitos dessas alterações simplesmente não podem ser previstos com segurança.

Finalmente, um método recém-desenvolvido precisa ser testado extensivamente antes de ser adaptado para uso geral. Agora consideraremos as maneiras pelas quais um novo método, ou modificações de um método já existente, podem ser testadas em termos de confiabilidade.

A Análise de Amostras Padrão

A melhor maneira de avaliar um método analítico consiste em analisar uma ou mais amostras padrão cuja composição do analito seja exatamente conhecida. Entretanto, para que essa técnica seja efetiva, é essen-

cial que o padrão seja bastante parecido com as amostras a serem analisadas, tanto em relação à faixa de concentração do analito quanto em termos da composição global da amostra.

Ocasionalmente, padrões adequados para testar os métodos podem ser sintetizados pela completa homogeneização de quantidades pesadas de compostos puros. Esse procedimento é geralmente impraticável, contudo, quando as amostras a serem analisadas são complexas; por exemplo, materiais biológicos, amostras de solo e muitas amostras forenses.

A Seção 8D-3 discute os métodos gerais de validação de resultados analíticos. O National Institute of Standards and Technology (NIST) vende uma variedade de materiais de referência padrão que tem sido preparados especificamente para validação.[1] Em sua maioria, os materiais de referência padrão são substâncias comumente encontradas em estudos comerciais ou ambientais, de poluição, clínicos, biológicos ou forenses. A concentração de um ou mais componentes nesses materiais é certificada pelo instituto com base em medidas empregando (1) um método de referência previamente validado, (2) dois ou mais métodos de medida independentes confiáveis, ou (3) resultados obtidos de uma rede de laboratórios cooperados que são tecnicamente competentes e familiarizados com o material que está sendo testado. Mais de 1.200 desses materiais estão disponíveis, incluindo substâncias como metais ferrosos e não ferrosos; minérios, cerâmicas e cimentos; gases, líquidos e sólidos ambientais; substâncias químicas primárias ou secundárias; amostras clínicas, biológicas e botânicas; fertilizantes; e vidros. Diversas organizações industriais também oferecem vários tipos de materiais padrão desenvolvidos para a validação de procedimentos analíticos.

► O National Institute of Standards and Technology é uma importante fonte de materiais padrão de referência. Para ter acesso à literatura que descreve materiais padrão de referência, veja as notas de rodapé 4 e 5 do Capítulo 5. Veja também *http://www.nist.gov*.

Quando materiais padrão de referência não se encontram disponíveis, o melhor que se pode fazer é preparar soluções com concentrações conhecidas, cuja composição se aproxime daquela da amostra após a mesma ter sido decomposta e dissolvida. Obviamente, esse tipo de padrão não fornece quaisquer informações sobre o que ocorre com a substância que está sendo determinada durante as importantes etapas de decomposição e dissolução.

O Uso de Outros Métodos

Os resultados de um método analítico podem, algumas vezes, ser avaliados pela comparação com dados obtidos a partir de um método completamente diferente, particularmente se tivermos conhecimento prévio acerca da confiabilidade do método de referência. O segundo método deve basear-se em princípios químicos ou instrumentais que sejam o mais diferente possível do método que está sendo considerado. Como é pouco provável que os mesmos erros influenciem ambos os métodos, se obtemos resultados comparáveis ao método de referência podemos geralmente concluir que nosso novo método é satisfatório. Tal conclusão não se aplica àqueles aspectos dos dois métodos que sejam similares.

Adição de Padrão sobre a Amostra

Quando materiais padrão de referência e métodos analíticos diferentes não são aplicáveis, o método da adição de padrão pode ser útil. Aqui, além de ser empregado para analisar a amostra, o procedimento proposto é testado contra porções da amostra às quais quantidades conhecidas do analito tenham sido adicionadas. Então, a eficiência do método pode ser estabelecida pela avaliação da extensão da recuperação da quantidade adicionada. O método da adição de padrão pode revelar erros que surgem pela maneira como a amostra foi tratada ou em razão da presença de outros elementos ou compostos na matriz.

O **método da adição de padrão** é descrito na Seção 8C-3. As aplicações dos métodos de adição de padrão são apresentadas nos Capítulos 21, 26 e 28.

[1]Veja no Departamento de Comércio dos Estados Unidos, *NIST Standard Reference Materials Catalog.* Ed. 1998-99. NIST Special Publication 260-98-99. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1998. Informações mais recentes podem ser encontradas no site do NIST, no endereço *http://www.nist.gov.*

34C EXATIDÃO NA ANÁLISE DE MATERIAIS COMPLEXOS

Para fornecer uma idéia clara da exatidão que pode ser esperada na análise de um material complexo, dados relacionados à determinação de quatro elementos em uma variedade de materiais são apresentados nas Tabelas 34-1 a 34-4. Esses dados foram tirados de um conjunto muito mais amplo de resultados obtidos por W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell, do National Bureau of Standards* e publicado na primeira edição de seu livro clássico sobre análise inorgânica.[2]

TABELA 34-1

Determinação de Ferro em Vários Materiais*

Material	Ferro, %	Número de Análises	Erro Absoluto Médio	Erro Relativo Médio, %
Vidro alcalino	0,064 (Fe_2O_3)	13	0,01	15,6
Bronze	0,12	14	0,02	16,7
Chromel	0,45	6	0,03	6,7
Refratário	0,90 (Fe_2O_3)	7	0,07	7,8
Bronze de manganês	1,13	12	0,02	1,8
Refratário	2,38 (Fe_2O_3)	7	0,07	2,9
Bauxita	5,66	5	0,06	1,1
Chromel	22,8	5	0,17	0,75
Minério de ferro	68,57	19	0,05	0,07

*W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*, Nova York: Wiley, p. 878, 1929. Reimpresso com permissão de Ernst D. Lundell.

TABELA 34-2

Determinação de Manganês em Vários Materiais*

Material	Manganês, %	Número de Análises	Erro Absoluto Médio	Erro Relativo Médio, %
Ferro-crômio	0,225	4	0,013	5,8
Ferro metálico	0,478	8	0,006	1,3
	0,897	10	0,005	0,56
Bronze de manganês	1,59	12	0,02	1,3
Ferro-vanádio	3,57	12	0,06	1,7
Ferro de Spiegel	19,93	11	0,06	0,30
Minério de manganês	58,35	3	0,06	0,10
Ferro-manganês	80,67	11	0,11	0,14

*W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, p. 880, 1929. Reimpresso com permissão de Ernst D. Lundell.

TABELA 34-3

Determinação de Fósforo em Vários Materiais*

Material	Fósforo, %	Número de Análises	Erro Absoluto Médio	Erro Relativo Médio, %
Ferro-tungstênio	0,015	9	0,003	20
Minério de ferro	0,014	31	0,001	2,5
Refratário	0,069 (P_2O_5)	5	0,011	16
Ferro-vanádio	0,243	11	0,013	5,4
Refratário	0,45	4	0,10	22
Ferro metálico	0,88	7	0,01	1,1
Rocha de fosfato	43,77 (P_2O_5)	11	0,5	1,1
Misturas sintéticas	52,18 (P_2O_5)	11	0,14	0,27
Rocha fosfática	77,56 [$Ca_3(PO_4)_2$]	30	0,85	1,1

*W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, p. 882, 1929. Reimpresso com permissão de Ernst D. Lundell.

*N.T.: National Bureau of Standards é o antigo nome do atual National Institute of Standards and Technology, NIST.

[2]W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis.* Nova York: Wiley, p. 874-887, 1929.

TABELA 34-4

Determinação de Potássio em Vários Materiais*

Material	Potássio, %	Número de Análises	Erro Absoluto Médio	Erro Relativo Médio, %
Vidro alcalino	0,04	8	0,02	50
Rocha calcária	1,15	15	0,11	9,6
Refratário	1,37	6	0,09	6,6
	2,11	6	0,04	1,9
	2,83	6	0,10	3,5
Vidro chumbo-bário	8,38	6	0,16	1,9

*W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, p. 883, 1929. Reimpresso com permissão de Ernst D. Lundell.

Esses materiais analisados incluem substâncias de ocorrência natural e itens comerciais; foram especialmente preparados para gerar amostras uniformes e homogêneas e distribuídos entre químicos que estavam, em sua maioria, fortemente engajados na análise de materiais similares. Era permitido aos analistas utilizar os métodos que eles consideravam os mais confiáveis e mais adequados para o problema que tinham em mãos. Na maior parte dos casos, foram tomadas precauções especiais e os resultados obtidos foram, conseqüentemente, melhores que aqueles esperados para análises rotineiras.

Os números contidos na segunda coluna das Tabelas 34-1 a 34-4 representam os melhores valores obtidos pela análise mais cuidadosa e demorada da quantidade medida. Cada um é considerado como o valor verdadeiro para o cálculo dos erros relativos e absolutos mostrados na quarta e quinta colunas. A quarta coluna foi obtida descartando-se resultados extremamente divergentes, determinando-se o desvio entre os dados individuais remanescentes e o melhor valor (segunda coluna), e determinando-se a média entre os desvios. A quinta coluna foi obtida dividindo-se os dados contidos na quarta coluna pelo melhor valor (segunda coluna) e multiplicando por 100%.

Os resultados mostrados nessas tabelas são aqueles típicos dos dados para 26 elementos relatados na publicação original. Podemos concluir que (1) análises com confiabilidade de alguns décimos porcentuais, em termos relativos, representam a exceção, em vez de serem a regra na análise de misturas complexas por métodos comuns e (2) a menos que desejemos investir enorme quantidade de tempo na análise, erros da ordem de 1% ou 2% devem ser aceitos. Se a amostra contiver menos que 1% do analito, devemos esperar erros relativos ainda maiores.

TABELA 34-5

Desvio Padrão de Resultados para Sílica*

Ano do Relato	Tipo de Amostra	Número de Resultados	Desvio Padrão Absoluto (%)
1931	Vidro 5	0,28†	
1951	Granito	34	0,37
1963	Tonalita	14	0,26
1970	Feldspato	9	0,10
1972	Granito	30	0,18
1972	Sienita36	1,06	
1974	Granodiorita	35	0,46

*De S. Abbey. *Anal. Chem.*, v. 53, p. 529A, 1981.

†0.09 após eliminar um resultado.

Os dados apresentados nas Tabelas 34-1 a 34-4 mostram que a exatidão a ser obtida na determinação de um elemento é fortemente dependente da natureza e complexidade do substrato. Portanto, o erro relativo na determinação de fósforo em duas rochas fosfáticas foi 1,1%; em uma mistura sintética, foi apenas 0,27%. O erro relativo na determinação de ferro em um refratário foi 7,8%; em um bronze de manganês que tinha aproximadamente a mesma quantidade de ferro foi de apenas 1,8%. Nesse exemplo, o fator limitante na exatidão não estava associado à etapa final da análise, mas sim na dissolução das amostras e eliminação das interferências.

Os dados contidos nas primeiras quatro tabelas têm mais de 70 anos e assim podemos nos sentir tentados a imaginar que as análises realizadas com ferramentas mais modernas e com experiência adicional poderiam ser significativamente melhores em termos de exatidão e precisão. Contudo, um estudo conduzido por S. Abbey sugere que essa suposição não é válida.[3] Por exemplo, os dados da Tabela 34-5, que foram retirados desse artigo, revelam a inexistência de uma melhora considerável na análise de sílica em vidro padrão de referência e amostras de rochas em um período de 43 anos, de 1931 a 1974. Além disso, o desvio padrão entre os laboratórios participantes parece ser superior nos últimos anos.

◄ Fontes fundamentais de erros sistemáticos e aleatórios que estavam conosco há 70 anos ainda permanecem nos dias atuais.

Os dados contidos nas Tabelas 34-1 a 34-5 mostram que estamos sendo bem orientados ao adotarmos uma atitude crítica em relação à exatidão de resultados analíticos envolvendo amostras reais, mesmo quando somos nós que realizamos as análises.

EXERCÍCIOS NA WEB

Vá para o endereço *http://www.thomsonlearning.com.br***.** Acesse a página do livro e, no item ***material suplementar para estudantes*** e, no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 34*, clique no *link* para o NIST e encontre as páginas sobre *Standard Reference Materials* (SRMs). Vá para as seções *Health Care* e *Nutrition.* Encontre os Clinical Laboratory Materials (Materiais de Laboratórios Clínicos) disponíveis como SRMs. Localize a informação sobre glicose em amostras congeladas de sangue humano e observe o Certificado de Análise. Determine as incertezas relativas (tal como definidas pelo NIST) das concentrações de glicose em mg/dL, para os três níveis diferentes disponíveis.

[3] S. Abbey. *Anal. Chem.*, v. 53, p. 529A; 1981.

CAPÍTULO 35

Preparação de Amostras para Análise

Normalmente, antes da análise, o tamanho das partículas das amostras de laboratório é reduzido por operações envolvendo trituração e moagem. As técnicas empregadas no laboratório são similares àquelas utilizadas em operações de larga escala, como a do misturador/triturador do tipo V, usado em uma planta de urânio. Um misturador em V, para laboratório, é descrito na Seção 35A. Além disso, este capítulo considera vários outros métodos de preparação de amostras para análise, incluindo vários métodos de pulverização e mistura. O capítulo também trata das formas nas quais a umidade pode estar presente em amostras sólidas e os métodos de secagem dessas amostras.

Na Seção 8B levamos em conta a estatística envolvida na amostragem e manuseio da amostra. Neste capítulo, vamos considerar alguns dos detalhes de preparação de amostras de laboratório. Além disso, será discutida a influência da umidade sobre as amostras e a determinação de água em amostras.

35A PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE LABORATÓRIO

Na Seção 8B-4 apresentamos as considerações estatísticas envolvidas na redução do tamanho de partículas de uma amostra bruta para se obter uma amostra de laboratório. Aqui, algumas das técnicas específicas são descritas.

35A-1 Trituração e Moagem de Amostras

Certa quantidade de trituração e moagem é normalmente requerida para diminuir o tamanho de partículas de amostras de laboratório. Como essas operações tendem a alterar a composição da amostra, o tamanho das partículas não deve ser reduzido além daquele requerido para obter sua homogeneidade (veja a Seção 8B-4) e permitir seu pronto ataque por reagentes.

► A trituração e a moagem de amostras freqüentemente altera sua composição.

Diversos fatores podem provocar alterações apreciáveis na composição da amostra, como resultado da trituração. O calor inevitavelmente gerado pode provocar perda dos componentes voláteis. Além disso, a trituração aumenta a área superficial do sólido e, portanto, aumenta a suscetibilidade de reações com a atmosfera. Por exemplo, tem sido observado que a quantidade de ferro(II) de uma rocha pode ser diminuída em até 40% durante a trituração – aparentemente como resultado direto da oxidação do ferro para o estado +3.

Em geral, a quantidade de água de uma amostra pode ser alterada substancialmente durante a trituração. Aumentos são observados como conseqüência da elevação da área superficial que acompanha a diminuição no tamanho das partículas (página 322). O aumento da área superficial proporciona elevação na quantidade de água adsorvida. Por exemplo, a quantidade de água de uma peça de porcelana variou de 0 a 0,6% quando a peça foi triturada até formar um pó fino.

Em contraste, diminuições na quantidade de água de certos compostos hidratados geralmente ocorrem durante a trituração, como resultado do aquecimento localizado provocado pela fricção. Por exemplo, a quantidade de água do sulfato de cálcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) diminuiu de cerca de 21% para 5% quando o composto é triturado para gerar um pó fino.

Diferenças na dureza do componente também podem introduzir erros durante a moagem e trituração. Materiais mais moles são triturados mais rapidamente que os mais duros e podem ser perdidos na forma de poeira à medida que a trituração prossegue. Além disso, os fragmentos mais leves tendem a conter maior fração dos componentes mais duros.

◄ A moagem e o peneiramento devem ser mantidos até que toda a amostra passe pela peneira de um tamanho de malha desejado.

O peneiramento intermitente geralmente aumenta a eficiência da trituração. O peneiramento envolve a agitação do material triturado em uma peneira de arame ou de tecido que permitirá a passagem das partículas de um tamanho desejado. Então, as partículas remanescentes são novamente trituradas; a operação é repetida até que toda a amostra passe através da peneira. O material mais duro, que normalmente difere em composição da maior parte da amostra, é o último a ser reduzido em tamanho e, assim sendo, é o último a passar pela peneira. Portanto, a trituração deve ser mantida até que todas as partículas passem pela peneira, se se espera que toda a amostra peneirada tenha a mesma composição de antes de ser triturada.

◄ A abrasão mecânica das superfícies do dispositivo de trituração pode contaminar a amostra.

Um sério erro por contaminação pode surgir durante a trituração e moagem em razão do desgaste mecânico e abrasão das superfícies de trituração. Embora essas superfícies sejam fabricadas de aço endurecido, ágata ou carbeto de boro, a contaminação da amostra ocasionalmente ocorre. O problema é particularmente sério nas análises envolvendo constituintes minoritários.

Uma variedade de ferramentas é utilizada para reduzir o tamanho de partículas de sólidos, incluindo o triturador tipo alicate e pulverizadores de disco para amostras volumosas contendo grandes agregados, moinhos de bolas para amostras e partículas de tamanho médio e vários tipos de almofarizes para pequenas quantidades de material.

O **moinho de bolas** é um dispositivo útil para a trituração de sólidos que não são muito duros. Ele consiste em um tambor de porcelana com capacidade de cerca de dois litros que pode ser fechado e girado mecanicamente. O contêiner é carregado com aproximadamente a mesma quantidade de amostra e de bolas de porcelana com diâmetros de 20 a 50 mm. A moagem e trituração ocorrem à medida que as bolas se movimentam com a rotação do tambor. Um pó finamente triturado e bem misturado pode ser produzido dessa forma.

Em um **misturador/moinho** comercial de laboratório combina-se agitação para a frente e para trás com um movimento lateral para a trituração vigorosa de amostras. O **almofariz Plattner de diamante**, apresentado na Figura 35-1, é utilizado para moer materiais duros e quebradiços. É construído de aço endurecido e consiste em uma base, um colar removível e um pistilo. A amostra é colocada na base dentro do colar. Então, o pistilo é encaixado no lugar e é golpeado por várias vezes com um martelo, reduzindo o sólido a um pó fino que é coletado em um papel laminado após o desmonte do dispositivo.

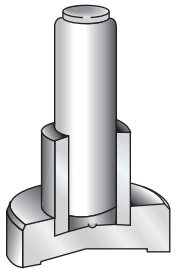


Figura 35-1 Um almofariz de diamante tipo Plattner.

35A-2 Mistura de Amostras Sólidas

É essencial que materiais sólidos sejam completamente misturados para assegurar a distribuição aleatória dos componentes nas amostras analíticas. Um método comum de misturar materiais na forma de pós envolve tombar a amostra sobre um pedaço de papel laminado. Uma quantidade da substância é colocada no centro do pedaço de papel e é misturada levantando-se um dos cantos do papel até que as partículas da amostra rolem para o canto oposto. Essa operação é repetida várias vezes, com os quatro cantos do papel sendo levantados alternadamente.

A mistura eficiente de sólidos também é realizada girando-se a amostra por algum tempo em um moinho de bolas ou um misturador V de compartimentos gêmeos. Este último consiste em dois cilindros conectados que formam um contêiner de amostra em forma de V. À medida que o misturador gira, a amostra é dividida e recombinada após cada rotação completa, resultando em uma mistura bastante eficiente.

É importante observar que, com o repouso prolongado, materiais homogêneos finamente triturados podem se segregar em razão das diferenças de tamanho e densidade. Por exemplo, análises das camadas de um conjunto de amostras desconhecidas que não foram utilizadas por vários anos revelaram uma variação regular na concentração do analito, do topo para a base do contêiner. Aparentemente, a segregação ocorreu como conseqüência de vibrações e das diferenças nas densidades dos componentes da amostra.

► Materiais finamente triturados podem segregar-se após um longo período em repouso.

35B UMIDADE EM AMOSTRAS

Amostras de sólidos de laboratório geralmente contêm água que está em equilíbrio com a atmosfera. Como conseqüência, a menos que sejam tomados cuidados especiais, a composição da amostra depende da umidade relativa e da temperatura ambiente no momento de realização da análise. Para lidar com essa variabilidade na composição, uma prática comum consiste em remover a umidade das amostras sólidas antes da sua pesagem ou, se isso não for possível, fazer que os teores de água estejam situados em um nível que possa ser reproduzido mais tarde, se necessário. Tradicionalmente, a secagem era realizada pelo aquecimento da amostra em uma estufa convencional ou a vácuo, ou ainda pela sua estocagem em um dessecador, sob umidade fixa. Tais processos eram realizados até que o material atingisse uma massa constante. Esses tratamentos eram demorados, requerendo normalmente várias horas ou mesmo vários dias. Para acelerar a secagem de amostras, fornos microondas ou lâmpadas infravermelhas são empregados atualmente na preparação de amostras.[1] Hoje, diversas companhias oferecem equipamentos para esse tipo de tratamento de amostras (veja a Seção 36C).

Uma alternativa à secagem de amostras antes do início de uma análise consiste em determinar a quantidade de água quando as amostras são pesadas, assim os resultados podem ser corrigidos em relação a uma base seca. Em qualquer um dos casos, muitas análises são precedidas por algum tipo de tratamento preliminar para levar em consideração a presença de água.

35B-1 Formas de Água em Sólidos

Água Essencial

A **água essencial** forma uma parte integral da estrutura cristalina ou molecular de um composto em seu estado sólido. Portanto, a água de cristalização em um sólido hidratado estável (por exemplo $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ e $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) se caracteriza como um tipo de água essencial. A **água de constituição** é um segundo tipo de água essencial; é encontrada em compostos que geram quantidades estequiométricas de água quando aquecidos ou decompostos. Exemplos desse tipo de água são

> A **água essencial** é parte integrante de um composto químico sólido em uma quantidade estequiométrica em um sólido hidratado como o $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

[1]Para uma comparação da reprodutibilidade dos vários métodos de secagem, veja E. S. Berry. *Anal. Chem.*, v. 60, p. 742, 1988.

encontrados no hidrogenossulfato de potássio e hidróxido de cálcio, os quais, ao serem aquecidos, chegam a um equilíbrio com a umidade presente na atmosfera, conforme mostram as reações

A **água de constituição** é formada quando um sólido puro é decomposto pelo calor ou outro tratamento químico.

$$2KHSO_4(s) \rightleftharpoons K_2S_2O_7(s) + H_2O(g)$$

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons CaO(s) + H_2O(g)$$

Água Não-essencial

A **água não-essencial** é retida pelo sólido como conseqüência de forças físicas. Não é necessária na caracterização dos constituintes químicos da amostra e, portanto, não ocorre em qualquer tipo de proporção estequiométrica.

A **água não-essencial** é retida fisicamente por um sólido.

A **água absorvida** é um tipo de água não-essencial retida na superfície de sólidos. A quantidade de água adsorvida depende da umidade, temperatura e área superficial específica do sólido. A adsorção de água ocorre em alguma extensão em todos os sólidos.

Um segundo tipo de água não-essencial é chamado **água absorvida** e é encontrada em muitas substâncias coloidais, como amido, proteínas, carvão, zeólitas minerais e sílica gel. Em contraste com a adsorção, a quantidade de água absorvida é normalmente grande, chegando a corresponder a 20% ou mais da massa total do sólido. Mesmo contendo essa quantidade de água alguns sólidos podem *parecer* perfeitamente secos. A água absorvida é mantida como uma fase condensada nos interstícios ou capilares do sólido coloidal. A quantidade contida no sólido depende bastante da temperatura e umidade.

Um terceiro tipo de umidade não-essencial é a **água de oclusão**, água líquida aprisionada em bolsas microscópicas posicionadas irregularmente nos cristais sólidos. Tais cavidades geralmente ocorrem em minerais e rochas (e em precipitados gravimétricos).

35B-2 O Efeito da Temperatura e Umidade na Quantidade de Água em Sólidos

Em geral, a concentração de água em um sólido tende a diminuir com o aumento da temperatura e diminuição da umidade. A intensidade desses efeitos e a velocidade na qual eles se manifestam difere consideravelmente de acordo com a forma pela qual a água é retida.

A **umidade relativa** é a razão entre a pressão de vapor da água na atmosfera e sua pressão de vapor no ar saturado com umidade. A 25 °C, a pressão parcial da água no ar saturado é 23,76 torr. Portanto, quando o ar contém água a uma pressão parcial de 6 torr, a umidade relativa é

$\frac{6{,}00}{23{,}76} = 0{,}253$ (ou a umidade relativa percentual é 25,3%).

Compostos Contendo Água Essencial

A composição química de um composto contendo água essencial depende da temperatura e umidade relativa. Por exemplo, o cloreto de bário anidro tende a absorver a umidade atmosférica para gerar um dos dois hidratos estáveis, conforme a temperatura e umidade relativa.

$$BaCl_2(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons BaCl_2 \cdot H_2O(s)$$

$$BaCl_2 \cdot H_2O(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons BaCl_2 \cdot 2H_2O(s)$$

◀ A quantidade de água essencial de um composto depende da temperatura e da umidade relativa de sua vizinhança.

À temperatura ambiente e umidade relativa entre 25% e 90%, o $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ é a espécie estável. Como a umidade relativa na maioria dos laboratórios encontra-se entre esses limites, a quantidade de água essencial de diidratos é, em geral, independente das condições atmosféricas. A exposição tanto do $BaCl_2$ como do $BaCl_2 \cdot H_2O$ a essas condições provoca alterações na composição que levam, em última instância, à formação do diidrato. Em um dia muito seco de inverno (umidade relativa $< 25\%$), entretanto, a situação se altera; o diidrato torna-se instável em relação à atmosfera e a molécula de água é perdida para formar a nova espécie estável $BaCl_2 \cdot H_2O$. Em umidades relativas

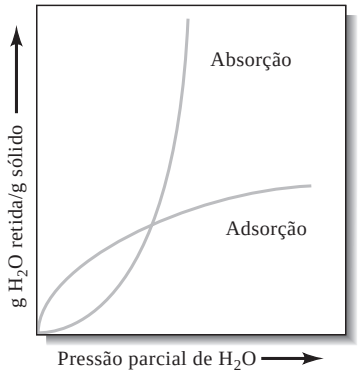


Figura 35-2 Isotermas de adsorção e absorção típicas.

menores que cerca de 8%, ambos os hidratos perdem água e o composto anidro torna-se a espécie estável. Assim, podemos ver que a composição da amostra contendo água essencial depende fortemente da umidade relativa do seu ambiente.

Vários compostos hidratados podem ser convertidos à sua forma anidra pela secagem em estufa entre 100 °C e 120 °C por uma ou duas horas. Esse tratamento geralmente precede uma análise de amostras contendo compostos hidratados.

Compostos Contendo Água Adsorvida

A Figura 35-2 mostra uma **isoterma de adsorção**, na qual a massa de água adsorvida em um sólido típico é mostrada em um gráfico contra a pressão parcial da água na atmosfera vizinha. O diagrama indica que a extensão da adsorção é particularmente sensível a variações na pressão de vapor da água a baixas pressões parciais.

A quantidade de água adsorvida em um sólido diminui com o aumento da temperatura do sólido e geralmente se aproxima de zero quando o sólido é aquecido acima de 100 °C. A adsorção ou dessorção de umidade, em geral, ocorre rapidamente, com o equilíbrio sendo atingido após 5 ou 10 min. A velocidade do processo é freqüentemente observável durante a pesagem de sólidos anidros finamente divididos, quando um aumento contínuo da massa ocorrerá, a menos que o sólido seja mantido em um frasco muito bem tampado.

A **água adsorvida** reside na superfície das partículas de um material.

Compostos Contendo Água Absorvida

A quantidade de umidade absorvida por um sólido coloidal varia muito com as condições atmosféricas, como mostra a Figura 35-2. Em contraste ao comportamento da água adsorvida, entretanto, o processo de absorção pode requerer dias, ou mesmo semanas, para atingir o equilíbrio, particularmente à temperatura ambiente. Além disso, as quantidades de água retidas pelos dois processos são normalmente muito diferentes entre si. Tipicamente, as quantidades de umidade adsorvidas são da ordem de alguns décimos de porcentagem da massa do sólido, enquanto a água absorvida pode atingir valores entre 10% e 20%.

A **água absorvida** está contida nos interstícios da estrutura molecular de um composto coloidal.

A quantidade de água absorvida em um sólido também decresce à medida que o sólido é aquecido. No entanto, a remoção completa desse tipo de umidade a 100 °C nunca é completamente certa, como indicado pelas curvas de secagem de um composto orgânico ilustradas na Figura 35-3. Após esse material secar por cerca de 70 min a 105 °C, sua massa torna-se aparentemente constante. Note, contudo, que umidade adicional foi removida pelo aumento adicional da temperatura. Mesmo a 230 °C, a desidratação provavelmente não foi completa. Analisadores comerciais de vapor absorvido podem automatizar a obtenção das isotermas de absorção e dessorção de umidade.

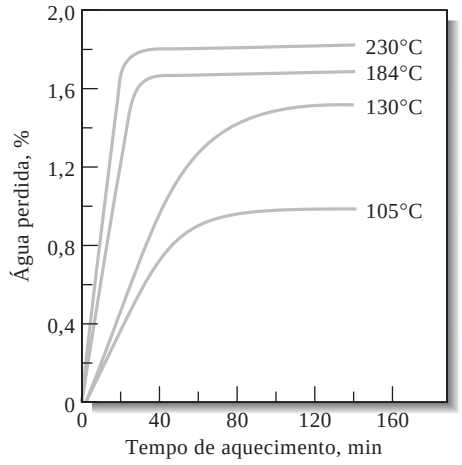


Figura 35-3 Remoção de água absorvida de um composto orgânico sob várias temperaturas. (Dados com permissão de C. O. Willits. *Anal. Chem.*, v. 23, p. 1.058, 1951. Copyright, em 1958, da American Chemical Society.)

Compostos Contendo Água de Oclusão

A **água de oclusão** não se encontra em equilíbrio com a atmosfera e, portanto, não é sensível a variações na umidade. O aquecimento de um sólido contendo água de oclusão pode provocar a difusão gradual da umidade para a superfície, onde ela se evapora. Freqüentemente, o aquecimento é acompanhado pela **crepitação**, na qual os cristais do sólido são repentinamente fragmentados pela pressão criada pela vaporização da umidade contida nas cavidades internas.

A **água de oclusão** fica aprisionada em bolsas microscópicas aleatoriamente distribuídas em sólidos, particularmente minerais e rochas.

35B-3 Secagem da Amostra Analítica

Crepitação é um processo no qual um material cristalino contendo água de oclusão explode repentinamente durante o aquecimento em razão do aumento na pressão interna resultante da formação de vapor.

A maneira como lidamos com a umidade presente em amostras sólidas depende da informação desejada. Quando a composição do material necessária for aquela na forma em que foi ele recebido, a principal preocupação é que a umidade contida nele não seja alterada, como conseqüência da trituração, ou outro tratamento preliminar, e armazenamento. Se essas alterações forem inevitáveis ou prováveis, normalmente será vantajoso determinar a massa perdida durante a secagem por algum procedimento reprodutível (digamos, aquecimento a 105 °C até massa constante) imediatamente após a amostra ter sido recebida. Então, quando chegar o momento de realizar a análise, a amostra é novamente seca a essa temperatura, assim os dados podem ser corrigidos em função da condição inicial.

De fato, observamos que a quantidade de umidade de algumas substâncias é consideravelmente alterada por variações na umidade e temperatura. Materiais coloidais contendo grandes quantidades de umidade absorvida são particularmente suscetíveis aos efeitos dessas variáveis. Por exemplo, a quantidade de umidade de um amido de batata tem sido determinada na faixa entre 10% e 21%, como conseqüência de um aumento na umidade relativa de 20% para 70%. Com substâncias desse tipo, a comparação de dados analíticos de um laboratório para outro, ou até mesmo dentro do próprio laboratório, só pode ser realizada especificando-se cuidadosamente um procedimento para se levar o teor de umidade em consideração. Por exemplo, amostras são freqüentemente secas até massa constante a 105 °C ou sob alguma outra temperatura especificada. Então são realizadas análises e os resultados são relatados considerando-se a massa seca. Apesar de esse procedimento não tornar o sólido completamente livre de água, geralmente ele diminui os teores de umidade a um nível reprodutível.

35C DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM AMOSTRAS

Normalmente, a única forma segura de se obter um resultado em termos da base seca consiste em determinar a umidade em um conjunto de amostras tomadas ao mesmo tempo que as amostras a serem analisadas. Existem vários métodos de determinação de água em amostras sólidas. O mais simples envolve a determinação da perda de massa após a amostra ter sido aquecida entre 100 °C e 110 °C (ou alguma outra temperatura especificada) até que a massa da amostra seca se torne constante. Infelizmente, esse procedimento simples não é específico para a água e grandes erros sistemáticos positivos ocorrem em amostras que produzem produtos de decomposição voláteis (outros além da água) quando elas são aquecidas. Esse método também pode gerar erros negativos quando aplicado a amostras contendo umidade absorvida (por exemplo, veja a Figura 35-4). Métodos de análise térmica modernos, tais como a análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e a calorimetria diferencial de varredura também são amplamente utilizados no estudo da perda de água e várias reações de decomposição em amostras sólidas.[2]

Vários métodos altamente seletivos têm sido desenvolvidos para a determinação de água em amostras sólidas e líquidas. Um deles, o método de Karl Fischer, é apresentado na Seção 20C-5. Diversos outros são descritos nas monografias de Mitchell e Smith.[3]

[2]Veja D. A. Skoog et al. *Principles of Instrumental Analysis.* Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998, cap. 31.
[3]J. J. Mitchell, Jr. e D. M. Smith. *Aquametry.* 2. ed. V. 1-3. Nova York: Wiley, 1977-1980.

EXERCÍCIOS NA WEB

Vá ao endereço *http://www.thomsonlearning.com.br* com seu navegador. Acesse a página do livro e, no item ***material suplementar para estudantes***, clique no menu *Chapter Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 35* e encontre o *link* para o *Handbook of Sample Preparation and Handling* Spex CertiPrep. Encontre a seção sobre Pulverising and Blending (Pulverização e Mistura). Procure informações sobre pulverização e mistura. Descreva como o triturador *shatterbox* pulveriza amostras. Como o *shatterbox* difere de um misturador/moinho? Que tipos de amostras são trituradas em moinhos criogênicos?

QUESTÕES E PROBLEMAS

***35-1.** Descreva alguns dos erros que podem surgir durante o estágio de preparação de amostras.

35-2. Diferencie entre
- *(a) água absorvida, água adsorvida, água de oclusão.
- (b) água de cristalização e água de constituição.
- *(c) água essencial e água não-essencial.
- (d) a amostra bruta e a amostra de laboratório (veja a Seção 8B).

35-3. Por que é geralmente recomendado diminuir o tamanho das partículas de uma amostra bruta antes da produção de uma amostra de laboratório para análise?

***35-4.** Que tipos de contaminação e alteração na composição podem ocorrer durante a moagem e trituração?

35-5. **Problema Desafiador**. Dois métodos diferentes de preparação de amostras são comparados, em uma mesma amostra, para determinar se os resultados de ambos são diferentes.

Método 1, ppm de Pb	Método 2, ppm de Pb
10,5	9,7
11,7	10,8
11,1	9,9
10,6	11,8
11,4	10,2
10,2	9,8
10,4	9,6

(a) Determine se as médias para as concentrações de Pb obtidas pelos dois métodos diferem em um nível de confiança de 95%.

(b) A média verdadeira para essa amostra, conhecida a partir de resultados prévios, é de 11,3 ppm de Pb. Existe diferença, em um nível de confiança de 95%, entre a média obtida pelo método 1 e a média verdadeira? E quanto ao método 2?

(c) Se as médias na Parte (a) não diferem em um nível de confiança de 95%, pode um dos métodos diferir do valor verdadeiro se o outro não difere? Por que sim ou por que não?

(d) A partir dos dados apresentados, determine se o valor de 11,8 obtido pelo método 2 é um valor anômalo ao nível de confiança de 95%.

(e) Quão discrepante do valor verdadeiro um valor obtido pelo método 1 deveria ser para ser considerado um valor anômalo?

CAPÍTULO 36

Decomposição e Dissolução da Amostra

Sistemas de digestão por microondas têm-se tornado muito popular na decomposição de amostras. Nesses sistemas, frascos de Teflon para amostras podem ser empregados em temperaturas de até 2.300 °C e 625 psi.

Este capítulo considera os métodos de decomposição e dissolução de amostras reais. São considerados também os métodos de decomposição ácida, por microondas, por combustão e por fusão.

A maioria das medidas analíticas é realizada em soluções (geralmente aquosas) do analito. Enquanto algumas amostras se dissolvem prontamente em água para formar soluções aquosas de ácidos e bases comuns, outras requerem reagentes mais poderosos e um tratamento mais drástico. Por exemplo, quando enxofre ou halogênios devem ser determinados em um composto orgânico, a amostra deve ser submetida a elevadas temperaturas e a reagentes potentes para romper as fortes ligações existentes entre esses elementos e o carbono. De maneira similar, condições drásticas são normalmente requeridas para destruir a estrutura de silicato de um mineral à base de silício liberando os íons para a análise.

A escolha apropriada entre os vários reagentes e técnicas para a decomposição e dissolução de amostras analíticas pode ser o aspecto crítico no sucesso de uma análise, particularmente quando substâncias refratárias estão envolvidas ou quando o analito está presente em quantidades-traço. Neste capítulo, primeiro vamos consider os tipos de erros que podem surgir na decomposição e dissolução de uma amostra analítica. Então descreveremos quatro métodos gerais de decomposição de amostras sólidas e líquidas, para a obtenção de uma solução aquosa do analito. Os quatro métodos incluem (1) aquecimento com ácidos fortes aquosos (ou, ocasionalmente, bases) em frascos abertos; (2) aquecimento por microondas na presença de ácidos; (3) ignição sob altas temperaturas na presença de ar ou oxigênio; (4) fusão em meios salinos fundidos.[1] Esses métodos diferem na temperatura na qual são desenvolvidos e na força dos reagentes utilizados.

Uma **substância refratária** é um material que é resistente ao calor e ao ataque por agentes químicos fortes.

[1]Para uma discussão extensiva sobre esse assunto, veja R. Bock. *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry.* Nova York: Wiley, 1979; Z. Sulcek e P. Povondra. *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis.* Boca Raton, FL: CRC Press, 1989; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook.* Seção 1.7. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

36A FONTES DE ERROS NA DECOMPOSIÇÃO E DISSOLUÇÃO

► Idealmente, o reagente selecionado deve dissolver completamente a amostra e não somente o analito.

Podemos encontrar várias fontes de erros associados à etapa de decomposição da amostra. De fato, tais erros freqüentemente limitam a exatidão que pode ser alcançada em uma análise. As fontes desses erros incluem os seguintes aspectos:

1. **Dissolução incompleta dos analitos**. Idealmente, o tratamento da amostra deveria dissolvê-la completamente. Geralmente, as tentativas de lixiviar analitos quantitativamente de um resíduo insolúvel não são bem-sucedidas porque porções do analito podem permanecer retidas dentro do resíduo.
2. **Perdas do analito por volatilização**. Uma preocupação importante na dissolução de amostras é a possibilidade de que uma porção do analito possa se volatilizar. Por exemplo, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, seleneto de hidrogênio e telureto de hidrogênio são, em geral, volatilizados quando uma amostra é dissolvida em ácido forte, enquanto amônia é normalmente perdida quando um reagente alcalino é empregado. Similarmente, o ácido fluorídrico reage com silicatos e compostos contendo boro para produzir fluoretos voláteis. Com freqüência, solventes oxidantes poderosos provocam a evolução de cloro, bromo ou iodo; solventes redutores podem provocar a volatilização de compostos tais como a arsina, fosfina e estibina.

   Vários elementos formam cloretos voláteis que são parcialmente ou completamente perdidos a partir de soluções de ácido clorídrico. Entre estes estão os cloretos de estanho(IV), germânio(IV), antimônio(III), arsênio(III) e mercúrio(II). Os oxicloretos de selênio e telúrio também volatilizam em alguma extensão a partir de soluções de ácido clorídrico a quente. A presença do íon cloreto em soluções concentradas de ácido sulfúrico ou perclórico pode provocar perdas por volatilização de bismuto, manganês, molibdênio, tálio, vanádio e crômio.

   Ácido bórico, ácido nítrico e os ácidos de halogênios são perdidos de soluções aquosas em ebulição. Certos óxidos voláteis também podem ser perdidos de soluções ácidas quentes, incluindo tetróxidos de ósmio e de rutênio e o heptóxido de rênio.
3. **Introdução do analito como um contaminante do solvente**. Muitas vezes, a massa de solvente requerida para dissolver uma amostra excede àquela da amostra por uma ou duas ordens de grandeza. Como conseqüência, a presença de espécies do analito no solvente, mesmo em baixas concentrações, pode gerar erros significativos, particularmente quando o analito está presente em quantidade-traço na amostra.
4. **Introdução de contaminantes a partir da reação do solvente com as paredes do frasco**. Essa fonte de erro é normalmente encontrada nas decomposições envolvendo fusão a temperaturas elevadas. Novamente, essa fonte de erro torna-se de particular preocupação na análise de traços.

36B DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS COM ÁCIDOS INORGÂNICOS EM FRASCOS ABERTOS

Os reagentes mais comuns para a decomposição de analitos inorgânicos em frasco aberto são os ácidos minerais. A amônia e soluções de hidróxidos de metais alcalinos são empregadas de forma muito menos freqüente. Em geral, uma suspensão da amostra em ácido é aquecida em uma chama ou em uma placa de aquecimento até que a dissolução seja considerada completa pelo total desaparecimento de uma fase sólida. A temperatura de decomposição é o ponto de ebulição (ou decomposição) do reagente ácido.

36B-1 Ácido Clorídrico

O ácido clorídrico concentrado é um excelente solvente para amostras inorgânicas, mas tem aplicação limitada na decomposição de materiais orgânicos. É amplamente utilizado para dissolver muitos óxidos metáli-

cos, assim como metais mais facilmente oxidáveis que o hidrogênio; geralmente é um solvente melhor para óxidos que os ácidos oxidantes. O ácido clorídrico concentrado tem concentração de cerca de 12 mol L^{-1}. Sob aquecimento, contudo, o gás HCl é perdido até que, sob ebulição constante, reste uma solução de concentração próxima a 6 mol L^{-1} (ponto de ebulição próximo de 110 °C).

36B-2 Ácido Nítrico

O ácido nítrico concentrado a quente é um oxidante forte que dissolve todos os metais mais comuns, com exceção do alumínio e crômio, que se tornam passivos a esse reagente em virtude da formação de uma superfície de óxido. Quando ligas contendo estanho, tungstênio ou antimônio são tratadas com esse reagente a quente, são formados óxidos hidratados pouco solúveis tais como $SnO_2 \cdot 4H_2O$. Após a coagulação, esses materiais coloidais podem ser separados de outras espécies metálicas por filtração.

O ácido nítrico a quente sozinho, ou em combinação com outros ácidos e agentes oxidantes tais como o peróxido de hidrogênio e o bromo, é amplamente empregado na decomposição de amostras para a determinação da concentração de metais. Esse processo de decomposição, que é chamado **digestão por via úmida**, converte a amostra orgânica a dióxido de carbono e água. A menos que o processo seja conduzido em um frasco fechado, elementos não metálicos tais como os halogênios, enxofre e nitrogênio são completa ou parcialmente perdidos por volatilização.

36B-3 Ácido Sulfúrico

Muitos materiais são decompostos e dissolvidos pelo uso do ácido sulfúrico a quente, que deve parte de sua eficiência como solvente ao seu elevado ponto de ebulição (cerca de 340 °C). Em sua maioria, os compostos inorgânicos são desidratados e oxidados nessa temperatura e são, portanto, eliminados da amostra na forma de dióxido de carbono e água por esse tratamento de digestão por via úmida. Muitos metais e ligas metálicas são atacados por esse reagente a quente.

36B-4 Ácido Perclórico

O ácido perclórico concentrado a quente, um poderoso agente oxidante, ataca inúmeras ligas de ferro e aços inoxidáveis que não são afetados por outros ácidos minerais. Todavia, deve-se tomar cuidado no uso desse reagente, por causa de sua *natureza potencialmente explosiva*. O ácido concentrado a frio não é explosivo, bem como suas soluções diluídas aquecidas. Entretanto *ocorrem explosões violentas quando o ácido perclórico a quente entra em contato com materiais orgânicos ou com substâncias inorgânicas facilmente oxidáveis*. Em decorrência dessa propriedade, o reagente concentrado deve ser aquecido apenas em capelas especiais que são revestidas com vidro ou aço inox, sem emendas, e que tenham um sistema de lavagem das paredes com água na forma de névoa. Uma capela para ácido perclórico deve ter seu próprio sistema de ventilação, que seja independente de todos os outros sistemas.[2]

O ácido perclórico é vendido na forma do ácido de 60% a 72%. Uma mistura (72,4% $HClO_4$) de ponto de ebulição constante é obtida a 203 °C.

A **digestão por via úmida** é o processo de decomposição oxidativa de amostras orgânicas por reagentes oxidantes líquidos tais como HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, ou misturas desses ácidos.

36B-5 Misturas Oxidantes

Algumas vezes uma digestão por via úmida mais rápida pode ser obtida pelo uso de uma mistura de ácidos ou pela adição de agentes oxidantes a um ácido mineral. A **água régia**, uma mistura contendo três volumes de ácido clorídrico e um volume de ácido nítrico, é muito conhecida. Normalmente, a adição de

[2]Veja A. A. Schilt, *Perchloric Acid and Perchlorates.* Columbus, OH: G. Frederick Smith Chemical Company, 1979.

bromo ou peróxido de hidrogênio a ácidos minerais aumenta sua ação solvente e acelera a oxidação de materiais orgânicos presentes na amostra. Misturas de ácido nítrico e ácido perclórico também são úteis para esses propósitos, sendo menos perigosas que o ácido perclórico sozinho. Todavia, é preciso tomar cuidado com essas misturas de forma a prevenir a evaporação de todo o ácido nítrico antes do término da oxidação de todo o material orgânico. *A ausência de cuidados em relação a esses aspectos tem resultado na ocorrência de graves explosões e ferimentos.*

36B-6 Ácido Fluorídrico

O principal uso do ácido fluorídrico está associado à decomposição de rochas e minerais à base de silicatos, na determinação de espécies outras que a sílica. Nesse tratamento, o silício é liberado na forma do tetrafluoreto. Após a completa decomposição, o excesso de ácido fluorídrico é removido por evaporação por meio da adição de ácido sulfúrico ou ácido perclórico. A remoção completa é normalmente essencial para o sucesso de uma análise porque o íon fluoreto reage com vários cátions para formar complexos extraordinariamente estáveis que interferem na determinação dos cátions. Por exemplo, a precipitação do alumínio (como $Al_2O_3 \cdot xH_2O$) com amônia é incompleta se o fluoreto estiver presente, mesmo em pequenas quantidades. Freqüentemente, a remoção dos últimos traços de fluoreto é tão difícil e demorada que as vantagens do uso do ácido fluorídrico acabam sendo desprezadas.

O ácido fluorídrico encontra emprego ocasional, em conjunto com outros ácidos, no ataque a aços que se dissolvem com dificuldade em outros solventes. Uma vez que o ácido fluorídrico é extremamente tóxico, a dissolução de amostras e a evaporação para remover o excesso de reagente *devem ser feitas sempre em uma capela de exaustão bem ventilada.* O ácido fluorídrico *provoca sérios danos e ferimentos dolorosos* quando entra em contato com a pele. Seus efeitos podem não se tornar evidentes até horas após a ocorrência da exposição. Se o ácido entrar em contato com a pele, a área afetada deve ser imediatamente lavada com grandes quantidades de água. O tratamento com uma solução diluída de íons cálcio, que precipita com o íon fluoreto, também pode ajudar.

36C DECOMPOSIÇÕES POR MICROONDAS

Nos dias atuais o emprego de fornos de microondas na decomposição tanto de amostras inorgânicas quanto orgânicas, proposto primeiramente na metade dos anos 1970, constitui um importante método de preparação de amostras.[3] A digestão por microondas pode ser realizada tanto em frascos abertos quanto fechados, mas frascos fechados são mais populares porque podem ser alcançadas pressões e temperaturas mais altas.

Uma das maiores vantagens da decomposição por microondas, comparada com os métodos convencionais empregando chama ou placa de aquecimento (a despeito do uso de frascos fechados ou abertos) é a velocidade. Tipicamente, mesmo as decomposições por microondas de amostras difíceis podem ser realizadas em cinco a dez minutos. Ao contrário, os mesmos resultados requerem várias horas quando se emprega aquecimento em chama ou placa. A diferença se deve aos vários mecanismos pelos quais a energia é transferida para as moléculas da solução pelos dois métodos. No método convencional a transferência de calor ocorre por condução. Como os frascos utilizados em aquecimento por condução são, na verdade, condutores pobres, requer-se tempo para se aquecer e então transferir calor para a solução por meio de condução. Além disso, em decorrência da convecção o interior da solução, apenas uma pequena fração do líquido é mantida na temperatura do frasco e, portanto, no ponto de ebulição. Em contraste, a energia das microondas é transferida diretamente para todas as moléculas da solução quase simultaneamente sem o aquecimento do frasco. Dessa forma, a temperatura de ebulição é alcançada em toda a solução muito rapidamente.

[3]Para discussões mais detalhadas sobre preparo de amostras por microondas e instrumentação comercial, veja H. M. Kingston e S. J. Haswell. *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications.* Washington, DC: American Chemical Society, 1997; B. E. Erickson. *Anal. Chem.*, V. 70, p. 467A-471A, 1998; R. C. Richter, D. Link e H. M. Kingston. *Anal. Chem.*, 73, 31A-37A, 2001.

Como observado anteriormente, uma vantagem associada ao uso de frascos fechados na decomposição por microondas está nas temperaturas mais altas que se desenvolvem como conseqüência do aumento da pressão. Mais que isso, como as perdas por evaporação são evitadas, quantidades significativamente menores de reagentes podem ser empregadas, reduzindo assim as interferências provocadas por contaminantes neles presentes. Uma vantagem adicional das decomposições desse tipo é que a perda de componentes voláteis de amostras é virtualmente eliminada. Finalmente, a decomposição por microondas em frascos fechados é fácil de ser automatizada, reduzindo dessa maneira o tempo requerido para que o operador prepare as amostras para análise.

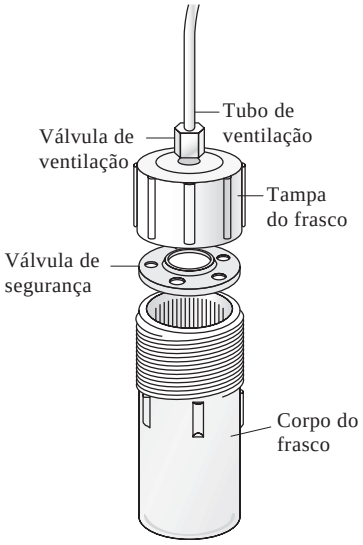


Figura 36-1 Um frasco para decomposição por microondas sob pressão moderada. (Cortesia de CEM Corp., Matthews, NC.)

36C-1 Frascos para Digestões sob Pressão Moderada

Frascos para digestão por microondas são construídos de materiais de baixa perda que são transparentes às microondas. Esses materiais também precisam ser termicamente estáveis e resistentes ao ataque químico pelos vários ácidos empregados na decomposição. O Teflon é o material quase ideal para muitos dos ácidos comumente empregados nas dissoluções. Ele é transparente às microondas, tem um ponto de fusão de cerca de 300 °C e não é atacado pela maioria dos ácidos comuns. O ácido fosfórico e sulfúrico, contudo, têm pontos de ebulição acima do Teflon, o que significa que é necessário ter cuidado no controle da temperatura durante as decomposições. Para esses ácidos, em lugar dos contêineres de Teflon são empregados frascos de quartzo ou borossilicato. Entretanto, os frascos de quartzo ou vidro apresentam a desvantagem de serem atacados pelo ácido fluorídrico, um reagente freqüentemente utilizado para decompor silicatos e ligas refratárias.

A Figura 36-1 é uma representação esquemática de um frasco de digestão disponível no mercado para uso em fornos de microondas. Ele consiste em um corpo de Teflon, uma tampa e uma válvula de segurança que foi desenvolvida para operar a 120 $\pm$ 10 psi. Sob essa pressão, a válvula de segurança se abre e então se fecha.

36C-2 Frascos de Alta Pressão para Microondas

A Figura 36-2 exibe um esquema de uma bomba comercial para microondas projetada para operar a 80 atm, ou cerca de dez vezes a pressão que pode ser tolerada pelos frascos para pressões moderadas descritos na seção anterior. Para esse dispositivo a temperatura máxima recomendada é de 250 °C. O corpo de paredes espessas da bomba é construído com um material polimérico que é transparente às microondas. A decomposição é realizada em um frasco de Teflon encaixado no corpo da bomba. A bomba para microondas incorpora um anel de vedação de Teflon, localizado na tampa do revestimento que fica posicionada sobre sua estreita borda exterior e de sua tampa quando esta é colocada no lugar. Quando ocorre uma superpressurização, o anel de vedação se deforma e então o excesso de pressão comprime o disco de vedação, permitindo que os gases escapem.

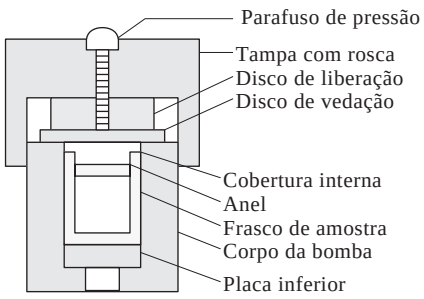


Figura 36-2 Bomba para digestão por microondas empregando alta pressão. (Cortesia de Parr Instrument Co., Moline, IL.)

A amostra fica comprometida quando isso acontece. A pressão interna na bomba pode ser estimada pela distância que o parafuso de pressão se desloca em relação à tampa. Essa bomba para microondas é particularmente útil na dissolução de materiais altamente refratários, que são decompostos de forma incompleta nos frascos de pressão moderada descritos anteriormente.

Quando ligas e metais são digeridos em frascos de alta pressão, existe um risco de explosão provocado pela produção de gás hidrogênio. Materiais poliméricos lineares comuns podem não ser capazes de atingir as temperaturas necessárias para decompor totalmente materiais orgânicos. Outra limitação é que a maioria dos frascos para alta pressão é limitada em relação à quantidade de amostra, que deve ser de menos de 1 g de material. Também é necessário esperar um tempo para o resfriamento e despressurização do sistema.

36C-3 Digestores à Pressão Atmosférica

As limitações dos sistemas de digestão por microondas em frascos fechados levaram ao desenvolvimento de unidades que funcionam sob pressão atmosférica, freqüentemente denominados sistemas de frascos abertos. Esses sistemas não têm um forno e, ao contrário, empregam uma cavidade de microondas focalizadas. Eles podem ser purgados com gases e podem ser equipados com tubos que permitem a inserção ou remoção de reagentes. Não existem preocupações relacionadas à formação de gases durante o processo de digestão, uma vez que o sistema opera sob pressão atmosférica. Existem até mesmo sistemas em fluxo disponíveis para dissolução em linha antes da introdução de amostras em chamas ou ICP para determinações espectroscópicas atômicas.

36C-4 Fornos de Microondas

A Figura 36-3 é um esquema de um forno de microondas projetado para aquecer simultaneamente 12 dos frascos sob pressão moderada descritos na Seção 36C-1. Os frascos são mantidos em um suporte que gira continuamente para que os frascos recebam aproximadamente a mesma energia.

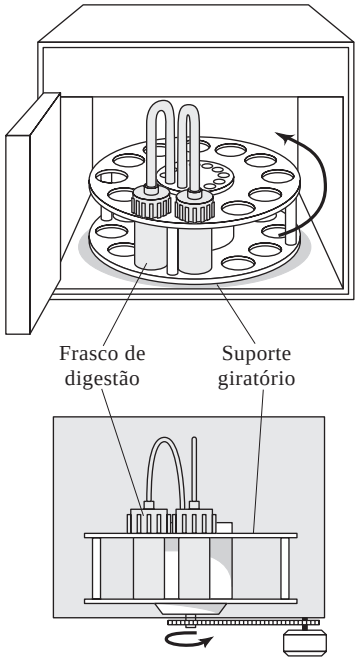


Figura 36-3 Um forno microondas projetado para utilizar 12 frascos do tipo mostrado na Figura 36-1. (Cortesia da CEM Corp., Matthews, NC.)

36C-5 Muflas de Microondas

Recentemente, foram desenvolvidas muflas de microondas para a realização de fusões e para a digestão a seco de amostras contendo grandes quantidades de matéria orgânica, antes da dissolução ácida. Essas muflas consistem em uma pequena câmara construída com carbeto de silício, que é recoberta por um sistema de isolamento de quartzo. Quando as microondas são dirigidas para essa câmara, temperaturas de 1.000 °C podem ser alcançadas em dois minutos. A vantagem desse tipo de mufla, em relação às convencionais, é a velocidade com a qual temperaturas elevadas são alcançadas. Em contraste, as muflas convencionais são geralmente operadas de forma contínua por causa do tempo necessário para levá-las à temperatura desejada. Além disso, com a mufla de microondas não ocorre queima de resistências que normalmente acontece com as muflas convencionais. Finalmente, o operador não fica exposto a altas temperaturas quando as amostras são introduzidas ou removidas da mufla. Uma desvantagem das muflas de microondas é o pequeno volume da cavidade de aquecimento, que acomoda apenas um único cadinho de tamanho normal.

36C-6 Aplicações das Decomposições por Microondas

Durante os últimos 25 anos, têm aparecido centenas de relatos na literatura relacionados ao emprego de decomposições realizadas em fornos

de microondas, com os reagentes descritos na Seção 36B. Essas aplicações podem ser enquadradas em duas categorias: (1) decomposições oxidativas de amostras orgânicas ou biológicas (digestão por via úmida) e (2) decomposição de materiais inorgânicos refratários encontrados na indústria. Em ambos os casos, essa nova técnica está substituindo os métodos convencionais mais antigos, em virtude de grandes ganhos econômicos resultantes da economia significativa de tempo. As digestões sob pressão atmosférica também têm se tornado popular nos últimos anos, e suas aplicações estão aumentando.

36D MÉTODOS DE COMBUSTÃO PARA A DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS ORGÂNICAS[4]

36D-1 Combustão em Chama Aberta (Mineralização a seco)

O método mais simples de se decompor uma amostra orgânica antes de se determinar os cátions nela contidos consiste em aquecer a amostra de um cadinho aberto até que todo o material carbonáceo tenha sido oxidado a dióxido de carbono. O aquecimento ao rubro é com freqüência requerido para uma oxidação completa. A análise dos componentes não-voláteis é realizada após a dissolução do sólido residual. Infelizmente, existe sempre uma incerteza significativa sobre a extensão da recuperação dos elementos supostamente não-voláteis de uma amostra mineralizada a seco. Alguma perda provavelmente resulta do arraste de partículas finamente divididas pelas correntes convectivas existentes à volta do cadinho.

A **mineralização a seco** é o processo de oxidação de uma amostra orgânica com oxigênio ou ar a altas temperaturas, conservando os componentes inorgânicos para análise.

Além disso, os compostos metálicos voláteis podem ser perdidos durante a ignição. Por exemplo, o cobre, o ferro e o vanádio são significativamente volatizados quando as amostras que contêm porfirina são mineralizadas.

Embora a mineralização a seco seja o método mais simples de decomposição de compostos orgânicos, ele é freqüêntemente o menos confiável. Esse método não deve ser empregado a menos que testes tenham demonstrado sua aplicabilidade a um determinado tipo de amostra.

36D-2 Métodos de Combustão em Tubos

Diversos componentes elementares comuns e importantes de compostos orgânicos são convertidos a produtos gasosos à medida que uma amostra é pirolizada na presença de oxigênio. Pelo uso de dispositivos adequados, é possível aprisionar esses compostos voláteis quantitativamente, tornando-os assim disponíveis para a análise do elemento de interesse. O aquecimento é comumente realizado em um tubo de combustão de vidro ou quartzo, através do qual flui uma corrente de um gás carregador. A corrente transporta os produtos voláteis para as partes do equipamento onde eles são separados e retidos para serem medidos; o gás pode servir também de agente oxidante. Os elementos suscetíveis a esse tipo de tratamento são: o carbono, hidrogênio, nitrogênio, os halogênios, enxofre e oxigênio.

Analisadores automáticos de combustão em tubos estão atualmente disponíveis no mercado, tanto para a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio quanto para carbono, hidrogênio e oxigênio, em uma única amostra.[5] O sistema praticamente não requer atenção do operador, e a análise é finalizada em menos de 15 minutos. Em um analisador desse tipo, a amostra é submetida à combustão em um fluxo de hélio e oxigênio, passando por um catalisador que consiste em uma mistura de vanadato de prata e tungstato de prata. Os halogênios e o enxofre são removidos com uma mistura de sais de prata. Um cartucho com cobre aquecido, que fica localizado no final do sistema de combustão, é empregado na remoção de oxigênio e conversão de óxidos de nitrogênio a nitrogênio.

O gás de saída, que consiste em uma mistura de água, dióxido de carbono, nitrogênio e hélio, é coletado em um bulbo de vidro. A análise dessa mistura é realizada com três medidas de condutividade térmica

[4]Para um tratamento completo sobre esse tópico, veja T. S. Ma e R. C. Rittner. *Modern Organic Elemental Analysis.* Nova York, Marcel Dekker, 1979.
[5]Para uma descrição desses instrumentos, veja os Capítulos 2, 3 e 4 e a referência da nota de rodapé acima.

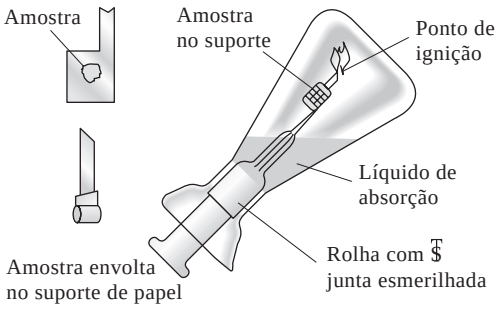


Figura 36-4 Sistema de combustão de Schöniger. (Cortesia de Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.)

(veja a Seção 31A-4). A primeira é feita na mistura intacta; a segunda, na mistura após a remoção de água feita pela passagem do gás por um agente secante; e a terceira é realizada na mistura após a remoção de dióxido de carbono por um sistema de absorção. A relação entre a condutividade térmica e a concentração é linear e a inclinação da curva para cada constituinte é estabelecida por calibração com um composto puro como a acetanilida.

36D-3 Combustão com Oxigênio em um Frasco Vedado

Um método relativamente direto de decomposição de muitas substâncias orgânicas envolve a combustão com oxigênio em um frasco vedado. Os produtos de reação são absorvidos em um solvente adequado antes de o frasco de reação ser aberto. Subseqüentemente eles são analisados por métodos comuns.

Um sistema extremamente simples para realizar tais oxidações foi sugerido por Schöniger (Figura 36-4).[6] O sistema é composto por um frasco de paredes reforçadas de 300 a 1.000 mL de capacidade munido de uma rolha de vidro esmerilhado. Ligado à rolha há um pequeno cesto feito de malha de fios de platina que pode conter amostras de 2 a 200 mg. Se a substância a ser analisada for um sólido, ele fica embrulhado em um pedaço de papel-filtro virtualmente isento de cinzas, com formato semelhante ao mostrado na Figura 36-4. Amostras líquidas são pesadas em cápsulas de gelatina, que são embrulhadas de forma similar. A ponta do papel serve de ponto de ignição.

Um pequeno volume de uma solução absorvedora (normalmente carbonato de sódio) é colocado no frasco e o ar contido no interior do mesmo é substituído por oxigênio. A ponta do papel é acesa, a rolha é rapidamente colocada no frasco e este é invertido para prevenir o escape dos produtos de oxidação voláteis. Em geral, a reação ocorre rapidamente, sendo catalisada pela malha de platina que envolve a amostra. Durante a combustão, o frasco é blindado para minimizar danos provocados em caso de explosão.

Após o resfriamento, o frasco é agitado vigorosamente e desmontado, e as superfícies internas são cuidadosamente enxaguadas. Então, a análise é realizada na solução resultante. Esse procedimento tem sido aplicado em determinações de halogênios, enxofre, fósforo, flúor, arsênio, boro, carbono e vários metais presentes em compostos orgânicos.

36E DECOMPOSIÇÃO DE MATERIAIS INORGÂNICOS POR FUNDENTES

Várias substâncias comuns – notadamente silicatos, alguns óxidos minerais e algumas ligas de ferro – são atacadas vagarosamente, mesmo pelos métodos considerados anteriormente. Em tais casos, é indicado o emprego de um meio de fusão salino. Aqui, a amostra é misturada com sal de metal alcalino, chamado *fundente*, e então a combinação é levada à fusão para formar um produto solúvel em água, denominado *fundido*. Os fundentes decompõem a maioria das substâncias em decorrência de elevadas temperaturas

[6] W. Schöniger. *Mikrochim. Acta,* 1955, p. 123; 1956, p. 869. Veja também os artigos de revisão de A. M. G. MacDonald. In: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation.* C. N. Reilley. (Ed). Nova York: Interscience, V. 4, p. 75, 1965.

requeridas para seu emprego (300 °C a 1.000 °C) e em razão das concentrações elevadas dos reagentes que entram em contato com a amostra.

◄ Embora sejam solventes muito eficientes, os fundentes introduzem elevadas concentrações de espécies iônicas nas soluções aquosas do material fundido.

Quando possível, tentamos evitar o uso de fundentes em conseqüência de problemas de segurança e de várias desvantagens. Entre elas está a possível contaminação da amostra por impurezas presentes no fundente. Essa possibilidade é exacerbada pela quantidade relativamente grande de fundente (tipicamente pelo menos dez vezes a massa da amostra) necessária para se obter uma fusão bem-sucedida. Além disso, a solução aquosa que resulta quando o fundido é dissolvido tem uma elevada concentração de sais, o que pode causar dificuldades nas etapas subseqüentes da análise. Adicionalmente, as elevadas temperaturas requeridas para uma fusão aumentam o risco de perdas por volatilização. Finalmente, o frasco no qual a fusão é realizada é quase inevitavelmente atacado em alguma extensão pelo fundente; novamente, o resultado é a contaminação da amostra.

Para uma amostra contendo apenas uma pequena fração de material que dissolve com dificuldade, uma prática comum consiste em utilizar primeiro um reagente líquido; então o resíduo não-decomposto é isolado por filtração e é fundido com uma quantidade relativamente menor do fundente. Após o resfriamento, o fundido é dissolvido e combinado com a porção principal da amostra.

36E-1 Realização da Fusão

A amostra, na forma de um pó bastante fino, é misturada intimamente com o fundente em um excesso de aproximadamente dez vezes. A mistura é normalmente realizada no cadinho em que a fusão será realizada. O tempo necessário para a fusão pode variar de uns poucos minutos a horas. A produção de um fundido límpido sinaliza a finalização da decomposição, embora essa condição nem sempre seja óbvia.

Quando a fusão está completa, deixa-se resfriar lentamente a massa; um pouco antes da solidificação, o cadinho é girado para distribuir o sólido ao redor de suas paredes para produzir um filme fino do fundido que seja fácil de ser removido.

36E-2 Tipos de Fundentes

Com algumas poucas exceções, os fundentes mais comuns empregados em análises são compostos de metais alcalinos. Carbonatos, hidróxidos, peróxidos e boratos de metais alcalinos são fundentes básicos empregados no ataque de materiais ácidos. Os fundentes ácidos são pirofosfatos, fluoretos ácidos e óxido de boro. Se um fundente oxidante é necessário, o peróxido de sódio pode ser utilizado. Como alternativa, pequenas quantidades de nitratos ou cloratos alcalinos podem ser misturadas ao carbonato de sódio.

As propriedades de fundentes comuns são resumidas na Tabela 36-1.

Carbonato de Sódio

Silicatos e outros materiais refratários podem ser decompostos pelo aquecimento entre 1.000 °C e 1.200 °C com carbonato de sódio. Geralmente esse tratamento converte os constituintes catiônicos da amostra em carbonatos ou óxidos solúveis em ácido; os constituintes não metálicos são convertidos a sais de sódio solúveis. Normalmente as fusões empregando carbonato são realizadas em cadinhos de platina.

Pirossulfato de Potássio

O pirossulfato de potássio é um fundente ácido poderoso particularmente útil no ataque de óxidos metálicos mais difíceis de serem tratados. Fusões com esse reagente são realizadas a cerca de 400 °C; nessa temperatura, ocorre a liberação lenta de trióxido de enxofre ácido:

$$K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3(g)$$

O pirossulfato de potássio pode ser preparado por meio de aquecimento do hidrogenossulfato de potássio:

$$2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$$

TABELA 36-1

Fundentes Comuns

Fundente	Ponto de Fusão, °C	Tipo de Cadinho para Fusão	Tipo de Substância Decomposta
Na_2CO_3	851	Pt	Silicatos e amostras contendo sílica, amostras contendo alumina, fosfatos e sulfatos pouco solúveis
Na_2CO_3 + agente oxidante tal como KNO_3, $KClO_3$ ou Na_2O_2	—	Pt (não com Na_2O_2), Ni	Amostras que requerem um ambiente oxidante; isto é, amostras contendo S, As, Sb, Cr etc.
$LiBO_2$	849	Pt, Au, carbono vítreo	Fundentes básicos poderosos para a maioria dos minerais de silicatos, escórias e cerâmicas
NaOH ou KOH	318 380	Au, Ag, Ni	Fundentes básicos poderosos para silicatos, carbeto de silício e certos minerais (maior limitação é a pureza dos reagentes)
Na_2O_2	Decompõe-se	Fe, Ni	Fundente básico oxidante poderoso para sulfetos; ligas de Fe, Ni, Cr, Mo, W, e Li insolúveis em ácido; ligas de platina; Cr, Sn, Zr; minerais
$K_2S_2O_7$	300	Pt, porcelana	Fundente ácido para óxidos pouco solúveis e amostras contendo óxidos
B_2O_3	577	Pt	Fundente ácido para silicatos e óxidos em que metais alcalinos devem ser determinados
$CaCO_3 + NH_4Cl$	—	Ni	No aquecimento do fundente, uma mistura de CaO e $CaCl_2$ é produzida; empregado para decompor silicatos para determinação de metais alcalinos

Metaborato de Lítio

Metaborato de lítio, $LiBO_2$, sozinho ou misturado com tetraborato de lítio, encontra uso considerável no ataque de silicatos refratários e minerais de alumina, especialmente para determinações empregando espectroscopia de absorção atômica (EAA), emissão por ICP e emissão e absorção de raios X.

Essas fusões são geralmente realizadas em cadinhos de grafite ou platina a cerca de 900 °C. O vidro resultante do resfriamento do fundido pode ser empregado diretamente em medidas de fluorescência de raios X. Ele também é prontamente solúvel em ácidos minerais. Após a dissolução do fundido, o óxido bórico é removido evaporando-se a solução até a secura com álcool metílico. O borato metílico, $B(OCH_3)_3$, é destilado no processo.

EXERCÍCIOS NA WEB

Direcione seu navegador para *http://www.thomsonlearning.com.br.* Acesse a página do livro e, no item ***material suplementar para estudantes***, clique no item *Chapter Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 36* e encontre os *links* para sistemas de digestão por microondas (*microwave digestion systems*). Procure informações sobre sistemas de digestão por microondas em frascos abertos *versus* sistemas em frascos fechados. Sumarize as vantagens e desvantagens dessas duas estratégias.

QUESTÕES E PROBLEMAS

***36-1.** Explique a diferença entre digestão a seco e digestão por via úmida.

36-2. O que é um fundente? Quando ele é empregado?

***36-3.** Quais são os fundentes adequados para determinações de metais alcalinos em silicatos?

36-4. Qual fundente é comumente utilizado na decomposição de certos óxidos refratários?

***36-5.** Sob quais condições o emprego do ácido perclórico pode ser perigoso?

36-6. Como compostos orgânicos são decompostos para a determinação de
*(a) halogênios?
(b) enxofre?
*(c) nitrogênio?
(d) espécies contendo metais pesados?

36-7. Apresente três vantagens principais da decomposição por microondas.

36-8. Quais as maiores limitações das digestões por microondas em sistemas fechados de alta pressão?

APÊNDICE 1

A Literatura da Química Analítica

Tratados

Como usado aqui, o termo *tratado* significa uma apresentação completa de uma ou mais áreas abrangentes da química analítica.

FURMAN, N. H.; e WELCHER, F. J. (Eds.). *Standard Methods of Chemical Analysis.* 6. ed. Nova York: Van Nostrand,1962-1966. (Em cinco partes; amplamente dedicado a aplicações específicas.)

KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J., (Eds.). *Treatise on analytical Chemistry.* 2. ed. Nova York: Willey,.1961-1986. (Parte I, (14 volumes) – é dedicado à teoria. Parte II (17 volumes) – ocupa-se com métodos analíticos para compostos orgânicos e inorgânicos. Parte III (quatro volumes) – trata da química analítica industrial.)

MEYERS Robert A., (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry:* Applications Theory and Instrumentation. Nova York: Wiley, 2000. (Uma série de consulta com 15 volumes para todas as áreas de química analítica.)

ROSSITER, B. W.; BAETZOLD, R. C., (Eds.). *Physical Methods of Chemistry.* 2. ed. Nova York: Wiley, 1986-1993. (Essa série consiste em 12 volumes dedicados a vários tipos de medidas físicas e químicas realizadas pelos químicos.)

WILSON, C. L. e WILSON D. W., (Eds.). *Comprehensive Analytical Chemistry.* Nova York: Elsevier, 1959-2003. (Em 2003, foram publicados 39 volumes desse trabalho.)

Métodos Oficiais de Análises

Essas publicações são freqüentemente constituídas por um único volume e constituem uma fonte útil de métodos analíticos para a determinação de substâncias específicas em produtos comerciais. Os métodos têm sido desenvolvidos por várias sociedades científicas e servem como padrões tanto em arbitragens como em tribunais.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20. ed. CLESCERI L. S. et al., (Eds.) Nova York: Associação Americana de Saúde Pública, 1998.

Annual Book of ASTM Standard. Filadélfia: Sociedade Americana de Testes de Materiais. (Esse trabalho com 70 volumes é revisado anualmente e contém métodos não só para testes físicos, como também análises químicas. Os volumes 3.05 e 3.06, Analytical Chemistry for Metals, Ores and Related Materials são fontes particularmente úteis.)

WATSON C. A., *Official and Standardized Methods of Analysis.* 3. ed. Londres: Sociedade Real de Química, 1994.

Official Methods of Analysis, 17. ed.. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, 2002. (Essa é uma fonte muito útil de métodos para análise de materiais tais como drogas, alimentos, pesticidas materiais agrícolas, cosméticos, vitaminas e nutrientes.)

Revisões Seriadas

As revisões listadas a seguir são revisões gerais no campoda Química Analítica. Além disso, há revisões seriadas específicas dedicadas a avanços em áreas tais como cromatografia, eletroquímica, espectrometria de massas, e muitas outras.

Analytical Chemistry, Fundamental Review. American Chemical Society. Washington, DC. (Essas revisões são publicadas em anos pares do *Analytical Chemistry* no fascículo do dia 15 de junho. Estão cobertos os desenvolvimentos mais significativos que ocorreram nos últimos dois anos em várias áreas da química analítica.)

Analytical Chemistry, Application Reviews. American Chemical Society. Washington, DC. (Essas revisões são publicadas nos anos impares do *Analytical Chemistry* no fascículo do dia 15 de junho. Estes artigos dedicam-se a trabalhos analíticos recentes em áreas especificas, tais como análise de águas, química clínica, produtos de petróleo e poluição do ar.)

Critical Reviews in Analytical Chemistry. Boca Raton, FL: CRC Press. (Essa publicação ocorre trimestralmente e provê artigos detalhados que cobrem os mais novos desenvolvimentos em análise de substâncias bioquímicas.)

Reviews in Analytical Chemistry. Tel-Aviv: Freund Publishing. (Um jornal dedicado a revisões na área.)

Compilações Tabulares

BARD A. J., et al. (Eds.). *Standard Potencials in Aqueous Solution.* Nova York: Marcel Dekker, 1985.

DEAN J. A., *Analytical Chemistry Handbook.* Nova York: McGraw-Hill, 1995.

MARTELL, A. E.; SMITH R. M., *Critical Stability Constants.* Nova York: Plenum Press, 1974-1989. (Seis volumes.)

Milazzo, et al. *Tables of Standard Electrode Potencial.* Nova York: Wiley, 1978.

Livros-Textos de Analítica Avançada e Instrumental

BUTLER J. N., *Ionic Equilibrium:* A mathematical Approach. Reading, M.A: Addison-Wesley, 1964.

_____. *Ionic Equilibrium:* Solubility and pH Calculations. Nova York: Wiley, 1998.

CHRISTIAN, G. D.; O'Reilly, J. E. *Instrumental Analysis.* 2. ed. Boston: Allyn e Bacon, 1986.

GUENTHER, W. B. *Unified Equilibrium Calculations.* Nova York: Wiley, 1991.

LAITINEN H. A. e Harris W. E., *Chemical Analysis.* 2. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1975.

SETTLE F. A., (Ed.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.* Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1977.

SKOOG D. A., et al., *Principles of Instrumental Analysis.* 5. ed. Filadélfia: Saunders College Publishing, 1998.

STROBEL, H.; HEINEMAN W. R., *Chemical Instrumentation*: A Systematic Approach. 3. ed. Boston: Addison-Wesley, 1989.

Monografias

Estão disponíveis centenas de monografias dedicadas a áreas especializadas da química analítica. Em geral, são escritas por especialistas e consistem em excelentes fontes de informação. Algumas monografias representativas em várias áreas são listadas a seguir.

Métodos Gravimétricos e Titulométricos

ASHWORTH, M. R. F. *Titrimetic Organic Analysis*. Nova York: Interscience, 1965. (Dois volumes.)
DELEVIE, R. *Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations.* Oxford: Oxford University Press, 1999.
ERDEY, L. *Gravimetric Analysis.* Oxford: Pergamon, 1965.
FRITZ J. S., *Acid-Base Titration in Nonaqueous Solvents.* Boston: Allyn e Bacon, 1973.
HILLEBRAND, W. F. et al. *Applied Inorganic Analysis.* 2. ed. Nova York: Wiley, 1953. (Reeditado em 1980.)
KOLTHOFF, I. M., et al. *Volumetric Analysis.* Nova York: Interscience, 1942-1957. (Três volumes.)
MA, T. S.; RITNER, R. C. *Modern Organic Elemental Analysis.* Nova York: Marcel Dekker, 1979.
SAFARIK, L.; STRANSKY, Z. *Titrimetic Analysis in Organic Solvents.* Amsterdã: Elsevier, 1986.
SERJEANT, E. P. *Potenciometry and Potentiometric Titrations*. Nova York: Wiley, 1984.
WAGNER, W.; HULL, C. J. *Inorganic Titrimetic Analysis.* Nova York: Marcel Dekker, 1971.

Análise Orgânica

SIGGIA, S.; HANNA, J. G. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups.* 4. ed. Nova York: Wiley, 1979.
WEISS, F. T. *Determination of Organic Compounds:* Methods and Procedures. Nova York: Wiley-Interscience, 1970.

Métodos Espectrométricos

BOLTZ, D. F.; HOWELL, J. A. *Colorimetric Determination of Nonmetals.* 2. ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1978.
BROEKAERT, Jose A. C. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Weinheim. Cambridge University Press: Wiley – VCH, 2002.*
HILL, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications.* Boca Raton, FL: CRC Press, 1999.
INGLE, J. D.; CROUCH, S. R. *Spectrochemical Analysis.* Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.
LAJUNEN, L. H. J. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission.* Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992.
LAKOWIZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* Plenum Press, 1999.
MONTASER, A.; Golightly, D. W. (Eds.), *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy.* 2. ed. Nova York: Wiley-VCH, 1992.
MONTASER, A. (Ed.). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.* Nova York: Wiley, 1998.
SANDELL, E. B.; ONISHI, H. *Colorimetric Determination of Traces of Metals.* 4. ed. Nova York: Wiley, 1978-1989. (Dois volumes.)
SCHULMAN, S. G. (Ed.). *Molecular Luminescence Spectroscopy.* Nova York: Wiley, 1985. (Em duas partes.)
SNELL, F. D. *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis*. Nova York: Wiley, 1978-1981. (Dois volumes.)

Métodos Eletroanalíticos

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Eletrochemical Methods.* 2. ed. Nova York: Wiley, 2001.
KISSINGER, P. T.; HEINEMANN, W. R. (Eds.). *Laboratory Techniques in Eletroanalytical Chemistry.* 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1996.
LINGANE, J. J. *Eletroanalytical Chemistry.* 2. ed. Nova York: Interscience, 1954.
SAWYER, D. T. et al. *Experimental Eletrochemistry for Chemists*. 2. ed. Nova York: Wiley, 1995.
WANG, J. *Analytical Eletrochemistry.* Nova York: Wiley, 2000.

Separações Analíticas

ANTON, K.; BERGER, C. (Eds.). *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns, Techniques and Applications.* Nova York: Dekker, 1998.

CAUDE, M.; THIEBAUT, D. (Eds.). *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction.* Amsterdã: Harwood, 2000.

CAMILLERI, P. (Ed.). *Capillary Electrophoresis:* Theory and Practice. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.

FRIED, B.; SHERMA, J. *Thin Layer Chromatography.* 4. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1999.

GIDDINGS, J. C. *Unified Separation Science.* Nova York: Wiley, 1991.

KATZ, E. *Quantitative Analysis Using Chromatographic Techniques.* Nova York: Wiley, 1987.

MCMASTER, M.; MCMASTER, C. *GC/MS: A Practical User's Guide.* Nova York: Wiley-VCH, 1998.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. *Basic Gas Chromatography*. Nova York: Wiley, 1988.

NIESSEN, W. M. A. *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry.* 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1999.

SCHIMPF, et al. (Eds.). *Field-Flow Fractionation Handbook.* Nova York: Eiley, 2000.

SCOTT, R. P. W. *Introduction to Analytical Gas Chromatography.* 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1997.

.*Liquid Chromatography for the Analyst*. Nova York: Marcel Dekker, 1995.

SMITH, R. M. *Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry.* Nova York: Wiley, 1988.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography.* 3. ed. Nova York: Wiley, 1996.

WEINBERGER, R. *Practical Capillary Electrophoresis.* Nova York: Academic Press, 2000.

Miscelânea

BATES, R. G. *Determination of pH:* Theory and Practice. 2. ed. Nova York: Wiley, 1973.

BOCK, R. *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry.* Nova York: Wiley, 1979.

CHRISTIAN, G. D.; CALLIS, J. B. *Trace Analysis.* Nova York: Wiley, 1986.

DEVORE, J. L.; FARNUM, N. R. *Applied Statistic for Engineers and Scientists.* Belmont, CA: Duxbury Press at Brooks Cole Publishing Co., 1999.

MOTTOLA, H. A. *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry.* Nova York: Wiley, 1988.

PEREZ-BENDITO, D.; SILVA, M. *Kinetic Methods in Analytical Chemistry.* Nova York: Halsted Press-Wiley, 1988.

PERRIN, D. D. *Masking and Demasking Chemical Reactions.* Nova York: Wiley, 1970.

RIEMAN, W.; WALTON, H. F. *Ion Exchange in Analytical Chemistry.* Oxford: Pergamon, 1970.

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. *Flow Injection Analysis.* 2. ed. Nova York: Wiley, 1988.

WATSON, J. T. *Introduction to Mass Spectrometry, 3*. ed. Nova York: Lippincott-Raven, 1997.

Periódicos

Numerosos periódicos são dedicados à química analítica. São as principais fontes de informação no campo. Alguns dos melhores títulos conhecidos estão aqui listados. As partes em negrito dos títulos são as abreviaturas do Chemical Abstracts para os periódicos.

***Amer**ican **Lab**oratory*
***Analyst**, The*
***Anal**ytical and **Bioanal**ytical **Chem**istry*
***Anal**ytical **Biochem**istry*
***Anal**ytical **Chem**istry*
Anal**ytica **Chim**ica **Acta
***Anal**ytical **Lett**ers*
***Appl**ied **Spectrosc**opy*
***Clin**ical **Chem**istry*
***Int**ernational **J**ournal of **Mass Spectrom**etry*
***Instr**umentation **Sci**ence and **Tech**nology*

***J**ournal of the **Am**erican **Soc**iety for **Mass Spectrom**etry*
***J**ournal of the **Assoc**iation of **Off**icial **Anal**ytical **Chem**ists*
***J**ournal of **Chromatogr**aphic **Sci**ence*
***J**ournal of **Chromatogr**aphy*
***J**ournal of **Eletroanal**ytical **Chem**istry*
***J**ournal of **Liq**uid **Chromatogr**aphy and Related Techniques*
***J**ournal of **Microcol**umn **Separ**ation*
***Microchem**ical **J**ournal*
Mikrochim**ica **Acta
***Separ**ation **Sci**ence*
Spectrochim**ica **Acta
Talanta

APÊNDICE 2

Constantes dos Produtos de Solubilidade a 25°C

Composto	Fórmula	K_{ps}	Notas
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	3×10^{-34}	
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$5{,}0 \times 10^{-9}$	
Cromato de bário	$BaCrO_4$	$2{,}1 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de bário	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	3×10^{-4}	
Iodato de bário	$Ba(IO_3)_2$	$1{,}57 \times 10^{-9}$	
Oxalato de bário	BaC_2O_4	1×10^{-6}	
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1{,}1 \times 10^{-10}$	
Carbonato de cádmio	$CdCO_3$	$1{,}8 \times 10^{-14}$	
Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	$4{,}5 \times 10^{-15}$	
Oxalato de cádmio	CdC_2O_4	9×10^{-8}	
Sulfeto de cádmio	CdS	1×10^{-27}	
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$4{,}5 \times 10^{-9}$	Calcita
	$CaCO_3$	$6{,}0 \times 10^{-9}$	Aragonita
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$3{,}9 \times 10^{-11}$	
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$6{,}5 \times 10^{-6}$	
Oxalato de cálcio	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$1{,}7 \times 10^{-9}$	
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2{,}4 \times 10^{-5}$	
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	$1{,}0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de cobalt(II)	$Co(OH)_2$	$1{,}3 \times 10^{-15}$	
sulfeto de cobalto(II)	CoS	5×10^{-22}	α
	CoS	3×10^{-26}	β
Brometo de cobre(I)	$CuBr$	5×10^{-9}	
Cloreto de cobre(I)	$CuCl$	$1{,}9 \times 10^{-7}$	
Hidróxido de cobre(I)*	Cu_2O*	2×10^{-15}	
Iodeto de cobre(I)	CuI	1×10^{-12}	
Tiocianato de cobre(I)	$CuSCN$	$4{,}0 \times 10^{-14}$	
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	$4{,}8 \times 10^{-20}$	
Sulfeto de cobre(II)	CuS	8×10^{-37}	
Carbonato de ferro(II)	$FeCO_3$	$2{,}1 \times 10^{-11}$	
Hidróxido de ferro(II)	$Fe(OH)_2$	$4{,}1 \times 10^{-15}$	
Sulfeto de ferro(II)	FeS	8×10^{-19}	
Hidróxido de ferro(III)	$Fe(OH)_3$	2×10^{-39}	
Iodato de lantânio	$La(IO_3)_3$	$1{,}0 \times 10^{-11}$	
Carbonato de chumbo	$PbCO_3$	$7{,}4 \times 10^{-14}$	
Cloreto de chumbo	$PbCl_2$	$1{,}7 \times 10^{-5}$	
Cromato de chumbo	$PbCrO_4$	3×10^{-13}	

Composto	Fórmula	K_{ps}	Notas
Hidróxido de chumbo	$PbO^{\dagger}$	8×10^{-16}	Amarelo
	$PbO^{\dagger}$	5×10^{-16}	vermelho
Iodeto de chumbo	PbI_2	7.9×10^{-9}	
Oxalato de chumbo	PbC_2O_4	8.5×10^{-9}	$\mu = 0{,}05$
Sulfato de chumbo	$PbSO_4$	$1{,}6 \times 10^{-8}$	
Sulfeto de chumbo	PbS	3×10^{-28}	
Fosfato de magnésio e amônio	$MgNH_4PO_4$	3×10^{-13}	
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$3{,}5 \times 10^{-8}$	
Hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$7{,}1 \times 10^{-12}$	
Carbonato de manganês	$MnCO_3$	$5{,}0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de manganês	$Mn(OH)_2$	2×10^{-13}	
Sulfeto de manganês	MnS	3×10^{-11}	Rosa
	MnS	3×10^{-14}	Verde
Brometo de mercúrio(I)	Hg_2Br_2	$5{,}6 \times 10^{-23}$	
Carbonato de mercúrio(I)	Hg_2CO_3	$8{,}9 \times 10^{-17}$	
Cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$1{,}2 \times 10^{-18}$	
Iodeto de mercúrio(I)	Hg_2I_2	$4{,}7 \times 10^{-29}$	
Tiocianato de mercúrio(I)	$Hg_2(SCN)_2$	$3{,}0 \times 10^{-20}$	
Hidróxido de mercúrio(II)	$HgO^{\ddagger}$	$3{,}6 \times 10^{-26}$	
Sulfeto de mercúrio(II)	HgS	2×10^{-53}	Preto
	HgS	5×10^{-54}	Vermelho
Carbonato de níquel	$NiCO_3$	$1{,}3 \times 10^{-7}$	
Hdróxido de níquel	$Ni(OH)_2$	6×10^{-16}	
Sulfeto de níquel	NiS	4×10^{-20}	α
	NiS	$1{,}3 \times 10^{-25}$	β
Arsenato de prata	Ag_3AsO_4	6×10^{-23}	
Brometo de prata	AgBr	$5{,}0 \times 10^{-13}$	
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8{,}1 \times 10^{-12}$	
Cloreto de prata	AgCl	$1{,}82 \times 10^{-10}$	
Cromato de prata	$AgCrO_4$	$1{,}2 \times 10^{-12}$	
Cianeto de prata	AgCN	$2{,}2 \times 10^{-16}$	
Iodato de prata	$AgIO_3$	$3{,}1 \times 10^{-8}$	
Iodeto de prata	AgI	$8{,}3 \times 10^{-17}$	
Oxalato de prata	$Ag_2C_2O_4$	$3{,}5 \times 10^{-11}$	
Sulfeto de prata	Ag_2S	8×10^{-51}	
Tiocianato de prata	AgSCN	$1{,}1 \times 10^{-12}$	
Carbonato de estrôncio	$SrCO_3$	$9{,}3 \times 10^{-10}$	
Oxalato de estrôncio	SrC_2O_4	5×10^{-8}	
Sulfato de estrôncio	$SrSO_4$	$3{,}2 \times 10^{-7}$	
Cloreto de tálio(I)	TlCl	$1{,}8 \times 10^{-4}$	
Sulfeto de tálio(I)	Tl_2S	6×10^{-22}	
Carbonato de zinco	$ZnCO_3$	$1{,}0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$3{,}0 \times 10^{-16}$	Amorfo
Oxalato de zinco	ZnC_2O_4	8×10^{-9}	
Sulfeto de zinco	ZnS	2×10^{-25}	α
	ZnS	3×10^{-23}	β

A maioria desses dados foi retirada de A. E. Martell e R. M. Smith, *Critical Stability Constants.* v.3–6. Nova York: Plenum, 1976–1989. Na maioria dos casos, a força iônica era 0,0 e a temperatura 25 °C.

*$Cu_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$

†$PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$

‡$HgO(s) + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$

APÊNDICE 3

Constantes de Dissociação de Ácidos a 25°C

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ácido acético	CH_3COOH	$1{,}75 \times 10^{-5}$		
Íon amônio	NH_4^+	$5{,}70 \times 10^{-10}$		
Íon anilínio	$C_6H_5NH_3^+$	$2{,}51 \times 10^{-5}$		
Ácido arsênico	H_3AsO_4	$5{,}8 \times 10^{-3}$	$1{,}1 \times 10^{-7}$	$3{,}2 \times 10^{-12}$
Ácido arsenioso	H_3AsO_3	$5{,}1 \times 10^{-10}$		
Ácido benzóico	C_6H_5COOH	$6{,}28 \times 10^{-5}$		
Ácido bórico	H_3BO_3	$5{,}81 \times 10^{-10}$		
Ácido 1-Butanóico	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1{,}52 \times 10^{-5}$		
Ácido carbônico	H_2CO_3	$4{,}45 \times 10^{-7}$	$4{,}69 \times 10^{-11}$	
Ácido cloroacético	$ClCH_2COOH$	$1{,}36 \times 10^{-3}$		
Ácido cítrico	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	$7{,}45 \times 10^{-4}$	$1{,}73 \times 10^{-5}$	$4{,}02 \times 10^{-7}$
Íon dimetil amônio	$(CH_3)_2NH_2^+$	$1{,}68 \times 10^{-11}$		
Íon etanol amônio	$HOC_2H_4NH_3^+$	$3{,}18 \times 10^{-10}$		
Íon etil amônio	$C_2H_5NH_3^+$	$2{,}31 \times 10^{-11}$		
Íon etileno diamônio	$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	$1{,}42 \times 10^{-7}$	$1{,}18 \times 10^{-10}$	
Ácido fórmico	$HCOOH$	$1{,}80 \times 10^{-4}$		
Ácido fumárico	*trans*-HOOCCH:CHCOOH	$8{,}85 \times 10^{-4}$	$3{,}21 \times 10^{-5}$	
Ácido glicólico	$HOCH_2COOH$	$1{,}47 \times 10^{-4}$		
Íon hidrazina	$H_2NNH_3^+$	$1{,}05 \times 10^{-8}$		
Ácido hidrazóico	HN_3	$2{,}2 \times 10^{-5}$		
Cianeto de hidrogênio	HCN	$6{,}2 \times 10^{-10}$		
Fluoreto de hidrogênio	HF	$6{,}8 \times 10^{-4}$		
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	$2{,}2 \times 10^{-12}$		
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	$9{,}6 \times 10^{-8}$	$1{,}3 \times 10^{-14}$	
Íon hidroxil amônio	$HONH_3^+$	$1{,}10 \times 10^{-6}$		
Ácido hipocloroso	$HOCl$	$3{,}0 \times 10^{-8}$		
Ácido Iódico	HIO_3	$1{,}7 \times 10^{-1}$		
Ácido lático	$CH_3CHOHCOOH$	$1{,}38 \times 10^{-4}$		
Ácido maleico	*cis*-HOOCCH:CHCOOH	$1{,}3 \times 10^{-2}$	$5{,}9 \times 10^{-7}$	
Ácido málico	$HOOCCHOHCH_2COOH$	$3{,}48 \times 10^{-4}$	$8{,}00 \times 10^{-6}$	
Ácido malônico	$HOOCCH_2COOH$	$1{,}42 \times 10^{-3}$	$2{,}01 \times 10^{-6}$	
Ácido mandélico	$C_6H_5CHOHCOOH$	$4{,}0 \times 10^{-4}$		
Íon metil amônio	$CH_3NH_3^+$	$2{,}3 \times 10^{-11}$		
Ácido nitroso	HNO_2	$7{,}1 \times 10^{-4}$		
Ácido oxálico	$HOOCCOOH$	$5{,}60 \times 10^{-2}$	$5{,}42 \times 10^{-5}$	

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ácido periódico	H_5IO_6	2×10^{-2}	5×10^{-9}	
Fenol	C_6H_5OH	$1{,}00 \times 10^{-10}$		
Ácido fosfórico	H_3PO_4	$7{,}11 \times 10^{-3}$	$6{,}32 \times 10^{-8}$	$4{,}5 \times 10^{-13}$
Ácido fosforoso	H_3PO_3	3×10^{-2}	$1{,}62 \times 10^{-7}$	
Ácido *o*-ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$	$1{,}12 \times 10^{-3}$	$3{,}91 \times 10^{-6}$	
Ácido pícrico	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	$4{,}3 \times 10^{-1}$		
Íon piperidínio	$C_5H_{11}NH^+$	$7{,}50 \times 10^{-12}$		
Ácido propanóico	CH_3CH_2COOH	$1{,}34 \times 10^{-5}$		
Íon piridínio	$C_5H_5NH^+$	$5{,}90 \times 10^{-6}$		
Ácido pirúvico	$CH_3COCOOH$	$3{,}2 \times 10^{-3}$		
Ácido salicílico	$C_6H_4(OH)COOH$	$1{,}06 \times 10^{-3}$		
Ácido sulfâmico	H_2NSO_3H	$1{,}03 \times 10^{-1}$		
Ácido succínico	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6{,}21 \times 10^{-5}$	$2{,}31 \times 10^{-6}$	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Forte	$1{,}02 \times 10^{-2}$	
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	$1{,}23 \times 10^{-2}$	$6{,}6 \times 10^{-8}$	
Ácido tartárico	$HOOC(CHOH)_2COOH$	$9{,}20 \times 10^{-4}$	$4{,}31 \times 10^{-5}$	
Ácido tiociânico	HSCN	0,13		
Ácido tiosulfusúrico	$H_2S_2O_3$	0,3	$2{,}5 \times 10^{-2}$	
Ácido tricloroacético	Cl_3CCOOH	3		
Íon trimetil amônio	$(CH_3)_3NH^+$	$1{,}58 \times 10^{-10}$		

A maioria dos dados é para força iônica igual a zero. (De A. E. Martell e R. M. Smith. *Critical Stability Constants.* v. 1–6. Nova York: Plenum Press, 1974–1989.)

APÊNDICE 4

Constantes de Formação a 25 °C

Ligante	Cátion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	Força iônica
Acetato (CH_3COO^-)	Ag^+	0,73	−0,9			0,0
	Ca^{2+}	1,18				0,0
	Cd^{2+}	1,93	1,22			0,0
	Cu^{2+}	2,21	1,42			0,0
	Fe^{3+}	3,38*	3,1*	1,8*		0,1
	Hg^{2+}	$\log K_1K_2 = 8,45$				0,0
	Mg^{2+}	1,27				0,0
	Pb^{2+}	2,68	1,40			0,0
Amônia (NH_3)	Ag^+	3,31	3,91			0,0
	Cd^{2+}	2,55	2,01	1,34	0,84	0,0
	Co^{2+}	1,99*	1,51	0,93	0,64	0,0
		$\log K_5 = 0,06$	$\log K_6 = -0,74$			0,0
	Cu^{2+}	4,04	3,43	2,80	1,48	0,0
	Hg^{2+}	8,8	8,6	1,0	0,7	0,5
	Ni^{2+}	2,72	2,17	1,66	1,12	0,0
		$\log K_5 = 0,67$	$\log K_6 = -0,03$			0,0
	Zn^{2+}	2,21	2,29	2,36	2,03	0,0
Brometo (Br^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2Br^- \rightleftharpoons AgBr_2^-$	$\log K_1K_2 = 7,5$			0,0
	Hg^{2+}	9,00	8,1	2,3	1,6	0,5
	Pb^{2+}	1,77				0,0
Cloreto (Cl^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$	$\log K_1K_2 = 5,25$			0,0
		$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$	$\log K_3 = 0,37$			0,0
	Cu^+	$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$	$\log = 5,5$*			0,0
	Fe^{3+}	1,48	0,65			0,0
	Hg^{2+}	7,30	6,70	1,0	0,6	0,0
	Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons PbCl_3^-$	$\log K_1K_2K_3 = 1,8$			0,0
	Sn^{2+}	1,51	0,74	−0,3	−0,5	0,0
Cianeto (CN^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	$\log K_1K_2 = 20,48$			0,0
	Cd^{2+}	6,01	5,11	4,53	2,27	0,0
	Hg^{2+}	17,00	15,75	3,56	2,66	0,0
	Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^-$	$\log K_1K_2K_3K_4 = 30,22$			0,0
	Zn^{2+}	$\log K_1K_2 = 11,07$		4,98	3,57	0,0
EDTA	Ver tabela 17-3, pág 464					
Fluoreto (F^-)	Al^{3+}	7,0	5,6	4,1	2,4	0,0
	Fe^{3+}	5,18	3,89	3,03		0,0

Ligante	Cátion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	Força iônica
Hidróxido (OH^-)	Al^{3+}	$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$	$\log K_1K_2K_3K_4 = 33,4$	0,0		
	Cd^{2+}	3,9	3,8			0,0
	Cu^{2+}	6,5				0,0
	Fe^{2+}	4,6				0,0
	Fe^{3+}	11,81	11,5			0,0
	Hg^{2+}	10,60	11,2			0,0
	Ni^{2+}	4,1	4,9	3		0,0
	Pb^{2+}	6,4	$Pb^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^-$		$\log K_1K_2K_3 = 13,9$	0,0
	Zn^{2+}	5,0	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$		$\log K_1K_2K_3K_4 = 15,5$	0,0
Iodeto (I^-)	Cd^{2+}	2,28	1,64	1,0	1,0	0,0
	Cu^+		$Cu^+ + 2I^- \rightleftharpoons CuI_2^-$		$\log K_1K_2 = 8,9$	0,0
	Hg^{2+}	12,87	10,95	3,8	2,2	0,5
	Pb^{2+}		$Pb^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons PbI_3^-$		$\log K_1K_2K_3 = 3,9$	0,0
			$Pb^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons PbI_4^{2-}$		$\log K_1K_2K_3K_4 = 4,5$	0,0
Oxalato ($C_2O_4^{2-}$)	Al^{3+}	5,97	4,96	5,04		0,1
	Ca^{2+}	3,19				0,0
	Cd^{2+}	2,73	1,4	1,0		1,0
	Fe^{3+}	7,58	6,23	4,8		1,0
	Mg^{2+}	3,42(18°C)				
	Pb^{2+}	4,20	2,11			1,0
Sulfato (SO_4^{2-})	Al^{3+}	3,89				0,0
	Ca^{2+}	2,13				0,0
	Cu^{2+}	2,34				0,0
	Fe^{3+}	4,04	1,34			0,0
	Mg^{2+}	2,23				0,0
Tiocianato (SCN^-)	Cd^{2+}	1,89	0,89	0,1		0,0
	Cu^+	$Cu^+ + 3SCN^- \rightleftharpoons Cu(SCN)_3^{2-}$		$\log K_1K_2K_3 = 11,60$		0,0
	Fe^{3+}	3,02	0,62*			0,0
	Hg^{2+}	$\log K_1K_2 = 17,26$		2,7	1,8	0,0
	Ni^{2+}	1,76				0,0
Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$)	Ag^+	8,82*	4,7	0,7		0,0
	Cu^{2+}	$\log K_1K_2 = 6,3$				0,0
	Hg^{2+}	$\log K_1K_2 = 29,23$		1,4		0,0

(De A. E. Martell e R. M. Smith. *Critical Stability Constants.* v. 3-6. Nova York: Plenum Press, 1974-1989.)
*20°C.

APÊNDICE 5

Potenciais de eletrodo padrão e formais

Meia-reação	E^0, V*	Potencial formal, V†
Alumínio		
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1,662	
Antimônio		
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	+0,581	
Arsênico		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+0,559	0,577 em HCl, $HClO_4$ 1 mol L^{-1}
Bário		
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2,906	
Bismuto		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	+0,320	
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	+0,16	
Bromo		
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,065	1,05 em HCl_4 mol L^{-1}
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087‡	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	+1,52	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+1,44	
Cádmio		
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0,403	
Cálcio		
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2,866	
Carbono		
$C_6H_4O_2$ (quinona) $+ 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0,699	0,696 em 1 mol L^{-1} HCl, $HClO_4$, H_2SO_4
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0,49	
Cério		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		+1,70 em $HClO_4$; +1,61 em 1 mol L^{-1} HNO_3; 1,44 em 1 mol L^{-1} H_2SO_4
Cloro		
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359	
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	+1,63	
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	+1,47	
Cromo		
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,408	
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0,744	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	
Cobalto		
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0,277	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,808	

Meia-reação	E^0, V*	Potencial formal, V†
Cobre		
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,337	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153	
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,521	
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	+0,86	
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	−0,185	
Flúor		
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	+3,06	
Hidrogênio		
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000	−0,005 em HCl, $HClO_4$ 1 mol L^{-1}
Iodo		
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,5355	
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,615‡	
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0,536	
$ICl_2^- + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 2Cl^-$	+1,056	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	+1,196	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(aq) + 3H_2O$	+1,178‡	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	+1,24	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	+1,601	
Ferro		
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0,440	
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771	0,700 em 1 mol L^{-1} HCl; 0,732 em 1 mol L^{-1} $HClO_4$; 0,68 em 1 mol L^{-1} H_2SO_4
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36	0,71 em 1 mol L^{-1} HCl; 0,72 em 1 mol L^{-1} $HClO_4$, H_2SO_4
Chumbo		
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ps(s)$	−0,126	−0,14 em 1 mol L^{-1} $HClO_4$; −0,29 em 1 mol L^{-1} H_2SO_4
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0,350	
Lítio		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3,045	
Magnésio		
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2,363	
Manganês		
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1,180	
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1,51 em 1 mol L^{-1} H_2SO_4
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+1,695	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,564	
Mercúrio		
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0,788	0,274 em 1 mol L^{-1} de HCl; 0,776 em 1 mol L^{-1} $HClO_4$; 0,674 em 1 mol L^{-1} H_2SO_4
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,920	0,907 em 1 mol L^{-1} $HClO_4$
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0,854	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268	0,244 em satur, KCl; 0,282 em 1 mol L^{-1} KCl; 0,334 em 0,1 mol L^{-1} KCL
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0,615	
Níquel		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0,250	
Nitrogênio		
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	−0,23	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	+1,00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94	0,92 em1 mol L^{-1} HNO_3
Oxigênio		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,776	

(*continua*)

Meia-reação	E^0, V*	Potencial formal, V†
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	+0,88	
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+2,07	
Paládio		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+0,987	
Platina		
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	+0,73	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,68	
Potássio		
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2,925	
Selênio		
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	+0,740	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+1,15	
Prata		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,799	0,228 em 1 mol L^{-1} HCl; 0,792 em 1 mol L^{-1} $HClO_4$; 0,77 em 1 mol L^{-1} H_2SO_4
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	+0,073	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0,222	0,228 em 1 mol L^{-1} de KCl
$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$	−0,31	
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + CrO_4^{2-}$	+0,446	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	−0,151	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0,017	
Sódio		
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2,714	
Enxofre		
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0,141	
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O$	+0,450	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0,172	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,08	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,01	
Tálio		
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	−0,336	−0,551 em 1 mol L^{-1} HCl; -0,33 em 1 mol L^{-1} $HClO_4$, H_2SO_4
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1,25	0,77 em1 mol L^{-1} HCl
Estanho		
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0,136	−0,16 em 1 mol L^{-1} $HClO_4$
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,154	0,14 in 1 M HCl
Titânio		
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	−0,369	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+0,099	0,04 em 1 mol L^{-1} H_2SO_4
Urânio		
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0,334	
Vanádio		
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0,255	
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+0,359	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	+1,00	1,02 em 1 mol L^{-1} HCl, $HClO_4$
Zinco		
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0,763	

*G. Milazzo, S. Caroli e V. K. Sharma. *Tables of Standard Electrode Potencials*. Londres: Wiley, 1978.
†E. H. Swift e E. A. Butler. *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria.* Nova York: Freeman, 1972.
‡Esses potenciais são hipotéticos porque correspondem a soluções que são em Br_2 ou I_2 1,00 mol L^{-1}. As solubilidades desses dois compostos a 25 °C são 0,18 mol L^{-1} e 0,0020 mol L^{-1}, respectivamente. Em soluções saturadas contendo um excesso de $Br_2(l)$ ou $I_2(s)$, o potencial padrão para as meias-reações $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ ou $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ deveria ser usado. Ao contrário, nas concentrações de Br_2 e I_2 menores que a saturação, esses potenciais de eletrodos padrão hipotéticos deveriam ser empregados.

APÊNDICE 6

Uso de Números Exponenciais e Logaritmos

Freqüentemente os cientistas acham necessário (ou conveniente) usar a notação exponencial para expressar dados numéricos. Segue uma breve revisão dessa notação.

Notação Exponencial

O expoente é utilizado para descrever o processo de multiplicação ou divisão repetido. Por exemplo, 3^5 significa

$$3 \times 3 \times 3 \times 3 \times 3 = 3^5 = 243$$

O potencial 5 é o expoente do número (ou base) 3; assim, 3 elevado à potência 5 é igual a 243.

O expoente negativo representa divisões repetidas. Por exemplo, 3^{-5} significa

$$\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{3^5} = 3^{-5} = 0{,}00412$$

Note que, ao alterar o sinal do expoente, produz-se o *recíproco* do número, que é,

$$3^{-5} = \frac{1}{3^5} = \frac{1}{243} = 0{,}00412$$

É importante observar que um número elevado à potência 1, é o próprio número, e qualquer número elevado à potência zero tem um valor igual a 1. Por exemplo,

$$4^1 = 4$$
$$4^0 = 1$$
$$67^0 = 1$$

Expoentes Fracionários

Um expoente fracionário simboliza o processo de extração da raiz de um número. A raiz quinta de 243 é 3; esse processo é expresso exponencialmente como

$$(243)^{1/5} = 3$$

Outros exemplos

$$25^{1/2} = 5$$
$$25^{-1/2} = \frac{1}{25^{1/2}} = \frac{1}{5}$$

Combinação de Números Exponenciais em Multiplicações e Divisões

A multiplicação e a divisão de números exponenciais de mesma base são efetuadas pela adição e subtração dos expoentes. Por exemplo,

$$3^3 \times 3^2 = (3 \times 3 \times 3)(3 \times 3) = 3^{(3+2)} = 3^5 = 243$$

$$3^4 \times 3^{-2} \times 3^0 = (3 \times 3 \times 3 \times 3)\left(\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}\right) \times 1 = 3^{(4-2+0)} = 3^2 = 9$$

$$\frac{5^4}{5^2} = \frac{5 \times 5 \times 5 \times 5}{5 \times 5} = 5^{(4-2)} = 5^2 = 25$$

$$\frac{2^3}{2^{-1}} = \frac{(2 \times 2 \times 2)}{1/2} = 2^4 = 16$$

Observe que na última equação o expoente é dado pela relação

$$3 - (-1) = 3 + 1 = 4$$

Extração da Raiz de um Número Exponencial

Para obter a raiz de um número exponencial, o expoente é dividido pela raiz desejada. Assim,

$$(5^4)^{1/2} = (5 \times 5 \times 5 \times 5)^{1/2} = 5^{(4/2)} = 5^2 = 25$$

$$(10^{-8})^{1/4} = 10^{(-8/4)} = 10^{-2}$$

$$(10^9)^{1/2} = 10^{(9/2)} = 10^{4.5}$$

O Uso de Expoentes em Notação Científica

Os cientistas e os engenheiros são freqüentemente obrigados a usar números muito grandes ou muito pequenos para os quais o emprego da notação decimal ordinária é difícil ou impossível. Por exemplo, para expressar o número de Avogadro em notação decimal, seriam necessários 21 zeros após o número 602. Em notação científica o número é escrito como uma multiplicação de dois números, um em notação decimal e o outro expresso como uma potência de 10. Dessa forma, o número de Avogadro é escrito como $6{,}02 \times 10^{23}$. Outros exemplos são

$$4{,}32 \times 10^3 = 4{,}32 \times 10 \times 10 \times 10 = 4320$$

$$4{,}32 \times 10^{-3} = 4{,}32 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 0{,}00432$$

$$0{,}002002 = 2{,}002 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 2{,}002 \times 10^{-3}$$

$$375 = 3{,}75 \times 10 \times 10 = 3{,}75 \times 10^2$$

Deve-se observar que a notação científica para um número pode ser expressa em qualquer das várias formas equivalentes. Assim,

$$4{,}32 \times 10^3 = 43{,}2 \times 10^2 = 432 \times 10^1 = 0{,}432 \times 10^4 = 0{,}0432 \times 10^5$$

O número no expoente é igual ao número de casas decimais que devem ser deslocadas para converter o número da notação científica para a notação puramente decimal. O deslocamento é para a direita se o expoente for positivo e para a esquerda se o expoente for negativo. O processo é inverso quando o número decimal for convertido para notação científica.

Operações Aritméticas com Notação Científica

O uso da notação científica é útil para prevenir erros decimais em cálculos aritméticos. Seguem alguns exemplos.

Multiplicação

Aqui, as partes decimais dos números são multiplicadas e os expoentes, somados; assim,

$$\begin{aligned} 420{,}000 \times 0{,}0300 &= (4{,}20 \times 10^5)(3{,}00 \times 10^{-2}) \\ &= 12{,}60 \times 10^3 = 1{,}26 \times 10^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0{,}0060 \times 0{,}000020 &= 6{,}0 \times 10^{-3} \times 2{,}0 \times 10^{-5} \\ &= 12 \times 10^{-8} = 1{,}2 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

Divisão

Aqui, as partes decimais dos números são divididas; o expoente no denominador é subtraído daquele do numerador. Por exemplo,

$$\frac{0{,}015}{5000} = \frac{15 \times 10^{-3}}{5{,}0 \times 10^3} 3{,}0 \times 10^{-6}$$

Adição e Subtração

Adição ou subtração na notação científica requer que todos os números sejam expressos em uma potência de 10 comum. As partes decimais então são somadas ou subtraídas apropriadamente. Assim,

$$\begin{aligned} &2{,}00 \times 10^{-11} + 4{,}00 \times 10^{-12} - 3{,}00 \times 10^{-10} \\ &\qquad = 2{,}00 \times 10^{-11} + 0{,}400 \times 10^{-11} - 30{,}0 \times 10^{-11} \\ &\qquad = -2{,}76 \times 10^{-10} = -27{,}6 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

Elevando à Potência um Número Escrito em Notação Exponencial

Aqui, cada parte do número é elevada à potência separadamente. Por exemplo,

$$\begin{aligned} (2 \times 10^{-3})^4 &= (2{,}0)^4 \times (10^{-3})^4 = 16 \times 10^{-(3\times4)} \\ &= 16 \times 10^{-12} = 1{,}6 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

Extração da Raiz de um Número Escrito em Notação Exponencial

Aqui, o número é escrito de modo que o expoente de 10 seja igualmente divisível pela raiz. Portanto,

$$\begin{aligned} (4{,}0 \times 10^{-5})^{1/3} &= \sqrt[3]{40 \times 10^{-6}} = \sqrt[3]{40} \times \sqrt[3]{10^{-6}} \\ &= 3{,}4 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Logaritmos

FALTA TRADUÇÃO

Nesta discussão, assumiremos que você dispõe de uma calculadora eletrônica para obter logaritmos e antilogaritmos dos números (A tecla para a função antilogarítmica na maioria das calculadoras é designada por 10^x.) É desejável, entretanto, entender o que é logaritmo, bem como suas propriedades. A discussão que se segue fornece essas informações.

A logarithm (or log) of a number is the power to which some base number (usually 10) must be raised in order to give the desired number. Thus, a logarithm is an exponent of the base 10. From the discussion in the previous paragraphs about exponential numbers, we can draw the following conclusions with respect to logs:

1. O logaritmo de um produto é a soma dos logaritmos dos números individuais no produto.

$$\log (100 \times 1000) = \log 10^2 + \log 10^3 = 2 + 3 = 5$$

2. O logaritmo de um quociente é a diferença entre os logaritmos dos números individuais.

$$\log (100/1000) = \log 10^2 - \log 10^3 = 2 - 3 = -1$$

3. O logaritmo de um número elevado a alguma potência é o logaritmo do número multiplicado por esta potência.

$$\log (1000)^2 = 2 \times \log 10^3 = 2 \times 3 = 6$$

$$\log (0.01)^6 = 6 \times \log 10^{-2} = 6 \times (-2) = -12$$

4. O logaritmo da raiz de um número é o logaritmo deste número dividido pela raiz.

$$\log (1000)^{1/3} = \frac{1}{3} \times \log 10^3 = \frac{1}{3} \times 3 = 1$$

Os exemplos seguintes ilustram essas afirmações:

$$\begin{aligned} \log 40 \times 10^{20} &= \log 4{,}0 \times 10^{21} = \log 4{,}0 + \log 10^{21} \\ &= 0{,}60 + 21 = 21{,}60 \end{aligned}$$

$$\log 2{,}0 \times 10^{-6} = \log 2{,}0 + \log 10^{-6} = 0{,}30 + (-6) = -5{,}70$$

Para algumas aplicações é útil dispensar o passo da subtração mostrado no último exemplo e escrever o log como um número inteiro *negativo* e um número decimal *positivo*, isto é,

$$\log 2{,}0 \times 10^{-6} = \log 2{,}0 + \log 10^{-6} = \overline{6}{,}30$$

Os últimos exemplos demonstram que o logaritmo de um número é a soma de duas partes, uma *característica* localizada à esquerda do ponto decimal e uma *mantissa* à direita. A característica é o logaritmo de 10 elevado a uma potência e indica a localização do ponto decimal no número original quando o número é expresso em notação decimal. A mantissa é o logaritmo de um número na faixa entre 0,00 e 9,99... Note que a mantissa *sempre é positiva*. Como conseqüência, a característica no último exemplo é -6 e a mantissa é $+0{,}30$.

APÊNDICE 7

Cálculos Volumétricos Usando Normalidade e Peso Equivalente[1]

A *normalidade* de uma solução expressa o número de equivalentes de soluto contidos em 1 L de solução ou o número de miliequivalentes em 1 mL. O equivalente e o miliequivalente, assim como o mol e o milemol, são unidades empregadas para descrever a quantidade de espécies químicas. Mas os dois primeiros, entretanto, são definidos de modo que possamos afirmar que, no ponto de equivalência de *qualquer*, titulação.

$$\text{nº meq. analito presente} = \text{nº meq reagente padrão adicionado} \tag{A7-1}$$

ou

$$\text{nº eq. analito presente} = \text{nº eq reagente padrão adicionado} \tag{A7-2}$$

Como conseqüência, proporções estequiométricas tais como as descritas na Seção 13C-3 (página 343) não necessitam ser derivadas a cada cálculo volumétrico realizado. Em vez disso, a estequiometria é levada em consideração na definição de equivalente ou miliequivalente.

7A-1 A Definição de Equivalente e Miliequivalente

Ao contrário do mol, a quantidade de substância contida em um equivalente pode variar de reação para reação. Conseqüentemente, o peso de um equivalente de um composto não pode ser computado *sem referência à reação química,* na qual o composto está, direta ou indiretamente, participando. Similarmente, a normalidade de uma solução não pode ser especificada *sem o conhecimento de como a solução será usada.*

Pesos Equivalentes em Reações de Neutralização

O peso equivalente de uma substância participante de uma reação de neutralização é a quantidade de substância (molécula, íon, ou par de íons tal como NaOH) que reagem com ou fornece 1 mol de íons hidrogênio naquela reação.[2] Um miliequivalente é simplesmente 1/1.000 de um equivalente.

A relação entre peso equivalente (eq) e a massa molar ($\mathcal{M}$) é direta para ácidos ou bases fortes e para outros ácidos e bases que contêm um único íon hidrogênio ou hidroxila reativos. Por exemplo, o peso equivalente do hidróxido de potássio, ácido clorídrico e ácido acético são iguais à suas massas molares porque cada um tem um único íon hidrogênio ou íon hidroxila reativos. O hidróxi-

◄ Uma vez mais nos encontramos usando o termo *peso* quando na realidade queremos dizer *massa*. O termo *peso equivalente* está tão firmemente arraigado na literatura e vocabulário do químico que o mantivemos.

[1]NRT: Em português utiliza-se também o termo equivalente grama.

[2]Uma definição alernativa, proposta pela IUPAC, é a seguinte: um equivalente é "aquela quantidade de substância, que em uma reação específica libera ou substitui a quantidade de hidrogênio que está combinado com 3 g de carbono-12 no metano $^{12}CH_4$" ver no *Boletim Informativo* n. 36, IUPAC, ago., 1974). Essa definição se aplica a ácidos. Para outros tipos de reações e reagentes, a quantidade de hiddrogênio referida pode ser substituída pela quantidade de íons hidróxidos, elétrons ou cátions. A reação para a qual a definição é aplicada deve ser especificada.

do de bário, que possui dois íons hidróxidos idênticos, reage com dois íons hidrogênio em qualquer reação ácido/base, e assim seu peso equivalente é a metade de sua massa molar:

$$\text{Eq Ba(OH)}_2 = \frac{\mathcal{M}_{\text{Ba(OH)}_2}}{2}$$

A situação torna-se mais complexa para ácidos e bases que contêm dois ou mais hidrogênios reativos ou íons hidróxidos com diferentes tendências a se dissociar. Com certos indicadores, por exemplo, somente o primeiro dos três prótons no ácido fosfórico é titulado:

$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

Com outros indicadores, uma mudança de coloração ocorre somente após dois íons hidrogênio reagirem:

$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$$

Para uma titulação envolvendo a primeira reação, o peso equivalente do ácido fosfórico é igual à sua massa molar; para a segunda, o peso equivalente é a metade disso. (Por não ser prática a titulação do terceiro próton, um peso equivalente igual a um terço da massa molar não é geralmente encontrado para H_3PO_4.) Se não for conhecida qual dessas reações está envolvida, uma definição inequívoca do peso equivalente para o ácido fosfórico *não pode ser feita.*

Pesos equivalentes em Reações de Oxidação/Redução

O peso equivalente de uma espécie participante de uma reação de oxidação/redução é quantidade que direta ou indiretamente produz ou consome 1 mol de elétrons. O valor numérico para o peso equivalente é convenientemente estabelecido dividindo-se a massa molar da substância de interesse pela alteração do número de oxidação associado com a reação. Como exemplo, considere a oxidação do íon oxalato pelo íon permanganato:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^+ + 8H_2O \qquad \text{(A7-3)}$$

Nessa reação, a mudança no número de oxidação do manganês é 5, porque o elemento passa do estado $+7$ para o estado $+2$; os pesos equivalentes para o MnO_4^- e Mn^{+2} são, portanto, um quinto de suas massas molares. Cada átomo de carbono no íon oxalato é oxidado do estado $+3$ para $+4$, levando a produção de dois elétrons para cada espécie. Assim, o peso equivalente do oxalato de sódio é a metade de sua massa molar. É também possível indicar um peso equivalente para o dióxido de carbono produzido pela reação. Uma vez que essa molécula contém apenas um único átomo de carbono e visto que o carbono sofre uma alteração no número de oxidação igual a 1, a massa molar e o peso equivalente dos dois são idênticos.

É importante notar que na avaliação do peso equivalente de uma substância, somente sua mudança no número de oxidação durante a titulação é considerada. Por exemplo, supondo que o teor de manganês de uma amostra contendo Mn_2O_3 deva ser determinado por titulação baseado na reação dada na Equação A7-3. O fato de que cada manganês no Mn_2O_3 tem um número de oxidação de $+3$ não é considerado na determinação do peso equivalente. Isto é, assumimos que, por tratamento adequado, todo manganês é oxidado para o estado $+7$ antes da titulação ser iniciada. Cada manganês do Mn_2O_3 é então reduzido do estado $+7$ para o estado $+2$ na titulação. O peso equivalente é então a massa molar do Mn_2O_3 dividido por $2 \times 5 = 10$.

Assim como nas reações de neutralização, o peso equivalente para um dado agente oxidante ou redutor não é invariável. O permanganato de potássio, por exemplo, reage sob determinadas condições para formar MnO_2:

$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + OH^-$$

A mudança do estado de oxidação do manganês nessa reação é de $+7$ para $+4$, e o peso equivalente de permanganato de potássio é agora igual à sua massa molar dividida por 3 (em vez de 5, como no exemplo anterior).

Peso Equivalente em Reações de Precipitação e Formação de Complexos

O peso equivalente de uma espécie participante em uma reação de precipitação ou formação de um complexo é aquele que reage com ou fornece um mol do cátion *reativo* se ele for monovalente, meio-mol se ele for bivalente, um terço de mol se ele for trivalente e assim por diante. É importante notar que o cátion a que essa definção se refere é sempre o *cátion diretamente envolvido na reação analítica* e não necessariamente o cátion contido no composto cujo peso equivalente está sendo definido.

EXEMPLO A7-1

Definir o peso equivalente para $AlCl_3$ e BiOCl se os dois compostos forem determinados pela titulação de precipitação com $AgNO_3$:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

Nesse exemplo, o peso equivalente é baseado no número de mols de *íons prata* envolvidos na titulação de cada composto. Uma vez que 1 mol de Ag^+ reage com um mol de Cl^- fornecido por um terço do $AlCl_3$, podemos escrever:

$$\text{eq. } AlCl_3 = \frac{\mathcal{M}_{AlCl_3}}{3}$$

Dado que cada mol de BiOCl reage com um único íon Ag^+,

$$\text{eq. BiOCl} = \frac{\mathcal{M}_{BiOCl}}{1}$$

Observe que o fato de Bi^{3+} (ou Al^{3+}) ser trivalente não significa nada porque a definição é baseada *no cátion envolvido na titulação*: Ag^+.

A7-2 A Definição de Normalidade

A normalidade c_N de uma solução expressa o número de miliequivalente de soluto contido em 1 mL de solução ou o número de equivalentes contidos em 1 L. Desse modo, uma solução de ácido clorídrico 0,20 N contém 0,20 meq de HCl em cada mililitro de solução ou 0,20 eq em cada litro.

A concentração normal de uma solução é definida pela equação análoga à Equação 4-2. Assim, para uma solução da espécie A, a normalidade $c_{N(A)}$ é dada pelas equações

$$c_{N(A)} = \frac{\text{nº meq A}}{\text{nº mL de solução}} \tag{A7-4}$$

$$c_{N(A)} = \frac{\text{nº eq A}}{\text{nº L de solução}} \tag{A7-5}$$

A7-3 Algumas Relações Algébricas Úteis

Dois pares de equações algébricas, análogas às Equações 13-1 e 13-2, bem como as Equações 13-3 e 13-4, no Capítulo 13, podem ser aplicados quando se emprega a concentração normal:

$$\text{quantidade de A} = \text{nº meq. A} = \frac{\text{massa A (g)}}{\text{meq A (g/meq)}} \tag{A7-6}$$

$$\text{quantidade de A} = \text{nº eq. A} = \frac{\text{massa A (g)}}{\text{eq A (g/eq)}} \tag{A7-7}$$

$$\text{quantidade de A} = \text{nº meq. A} = V\,(\text{mL}) \times c_{N(A)}(\text{meq/mL}) \tag{A7-8}$$

$$\text{quantidade de A} = \text{nº eq. A} = V\,(\text{L}) \times c_{N(A)}(\text{eq/L}) \tag{A7-9}$$

A7-4 Cálculos da Normalidade de Soluções Padrão

O Exemplo A7-2 mostra como a normalidade de uma solução padrão é computada dos dados de preparação.

EXEMPLO A7-2

Descreva a preparação de 5,000 L de uma solução 0,1000 N de Na_2CO_3 (105,99 g/mol) de um padrão primário sólido, assumindo que esta será usada em titulações nas quais a reação será

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

Aplicando a Equação A7-9, temos

$$\begin{aligned}\text{quantidade } Na_2CO_3 &= V \text{ soln (L)} \times c_{N(Na_2CO_3)}(\text{eq/L}) \\ &= 5{,}000 \text{ L} \times 0{,}1000 \text{ eq/L} = 0{,}5000 \text{ eq } Na_2CO_3\end{aligned}$$

Rearranjando a Equação A7-7 temos

$$\text{massa } Na_2CO_3 = \text{nº eq. } Na_2CO_3 \times \text{eq. } Na_2CO_3$$

Mas 2 eq de Na_2CO_3 estão contidos em cada mol do composto, então,

$$\text{massa } Na_2CO_3 = 0{,}5000 \text{ eq. } Na_2CO_3 \times \frac{105{,}99 \text{ g } Na_2CO_3}{2 \text{ eq } Na_2CO_3} = 26{,}50 \text{ g}$$

Portanto, dissolve-se 26,50 g de Na_2CO_3 em água e dilui-se até 5,000 L.

É importante observar que, quando o íon carbonato reage com dois prótons, o peso de carbonato de sódio requerido para preparar uma solução 0,10 N é apenas metade do que é preciso para preparar uma solução 0,10 mol L^{-1}.

A7-5 Tratamento dos Dados de Titulação Empregando-se Normalidades

Cálculo da Normalidade a Partir dos Dados de Titulações

Os Exemplos A7-3 e A7-4 ilustram como são computados os dados da padronização. Note que esses exemplos são semelhantes aos Exemplos 13-4 e 13-5 no Capítulo 13.

EXEMPLO A7-3

Exatamente 50,00 mL de uma solução de HCl requerem 29,71 mL de uma solução 0,03926 N $Ba(OH)_2$ para atingir o ponto final com o indicador verde de bromocresol. Calcular a normalidade do HCl.

Note que a molaridade do $Ba(OH)_2$ é metade de sua normalidade. Isto é,

$$c_{Ba(OH)_2} = 0{,}03926 \frac{\cancel{\text{meq}}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol}}{2 \cancel{\text{meq}}} = 0{,}01963 \text{ mol } L^{-1}$$

Porque estamos baseando nosso cálculo em miliequivalente, escrevemos

$$\text{nº meq HCl} = \text{nº meq } Ba(OH)_2$$

O número de miliequivalentes do padrão é obtido por substituição na Equação A7-8:

$$\text{quantidade de } Ba(OH)_2 = 29{,}71 \cancel{\text{mL Ba(OH)}_2} \times 0{,}03926 \frac{\text{meq Ba(OH)}_2}{\cancel{\text{mL Ba(OH)}_2}}$$

Para obter o número de miliequivalentes do HCl, escrevemos

$$\text{quantidade de HCl} = (29{,}71 \times 0{,}03926)\ \cancel{\text{meq Ba(OH)}_2^-} \times \frac{1\ \text{meq HCl}}{1\ \cancel{\text{meq Ba(OH)}_2^-}}$$

Igualando esse resultado à Equação A7-8

$$\begin{aligned}\text{quantidade de HCl} &= 50{,}00\ \text{mL} \times c_{\text{N(HCl)}} \\ &= (29{,}71 \times 0{,}03926 \times 1)\ \text{meq HCl}\end{aligned}$$

$$c_{\text{N(HCl)}} = \frac{(29{,}71 \times 0{,}03926 \times 1)\ \text{meq HCl}}{50{,}00\ \text{mL HCl}} = 0{,}02333\ \text{N}$$

EXEMPLO A7-4

Uma amostra de 0,2121 g de $Na_2C_2O_4$ puro (134,00 g/mol) foi titulada com 43,31 mL de $KMnO_4$. Qual é a normalidade da solução de $KMnO_4$? A reação química é

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Por definição, no ponto de equivalência da titulação,

$$\text{no. meq } Na_2C_2O_4 = \text{no. meq } KMnO_4$$

Substituindo as Equações A7-8 e A7-6 nessa relação, temos

$$V_{KMnO_4} \times c_{\text{N}(KMnO_4)} = \frac{\text{massa } Na_2C_2O_4\ \text{(g)}}{\text{meq } Na_2C_2O_4\ \text{(g/meq)}}$$

$$43{,}31\ \text{mL } KMnO_4 \times c_{\text{N}(KMnO_4)} = \frac{0{,}2121\ \text{g } \cancel{Na_2C_2O_4^-}}{0{,}13400\ \text{g } \cancel{Na_2C_2O_4^-}/2\ \text{meq}}$$

$$\begin{aligned}c_{\text{N}(KMnO_4)} &= \frac{0{,}2121\ \text{g } \cancel{Na_2C_2O_4^-}}{43{,}31\ \text{mL } KMnO_4 \times 0{,}1340\ \text{g } \cancel{Na_2C_2O_4^-}/2\ \text{meq}} \\ &= 0{,}073093\ \text{meq/mL } KMnO_4 = 0{,}07309\ \text{N}\end{aligned}$$

Observe que a normalidade encontrada é, nesse caso, cinco vezes a molaridade computada no Exemplo 13-5.

Cálculo da Quantidade de Analito a Partir dos Dados de uma Titulação

Os exemplos seguintes ilustram a forma como as concentrações de analitos são calculadas quando normalidades estão envolvidas. Observe que o exemplo A7-5 é similar ao Exemplo 13-6 do Capítulo 13.

EXEMPLO A7-5

Uma amostra de 0,8040 g de minério de ferro foi dissolvida em ácido. O ferro foi então reduzido a Fe^{2+} e titulado com 47,22 mL de uma solução 0,1121 N (0,02242 mol L^{-1}) de $KMnO_4$. Calcular o resultado dessa análise em termos de (a) porcentagem de Fe (55,847 g/mol) e (b) porcentagem de Fe_3O_4 (231,54 g/mol). A reação do analito com o reagente é descrito pela equação

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(*continua*)

(a) No ponto de equivalência, sabemos que

$$\text{nº meq } KMnO_4 = \text{nº meq } Fe^{2+} = \text{nº meq } Fe_3O_4$$

Substituindo as Equações A7-8 e A7-6 conduz a

$$V_{KMnO_4}(\cancel{mL}) \times c_{N(KMnO_4)}(\text{meq}/\cancel{mL}) = \frac{\text{massa } Fe^{2+}(g)}{\text{meq } Fe^{2+}(g/\text{meq})}$$

Substituindo dados numéricos nessa equação, temos, após rearranjo,

$$\text{massa } Fe^{2+} = 47{,}22\ \cancel{mL\ KMnO_4} \times 0.1121 \frac{\cancel{meq}}{\cancel{mL\ KMnO_4}} \times \frac{0{,}055847\ g}{1\ \cancel{meq}}$$

Note que o peso miliequivalente do Fe^{2+} é igual à sua massa milimolar. A porcentagem de ferro é

$$\%\ Fe^{2+} = \frac{(47{,}22 \times 0{,}1121 \times 0{,}055847)\ g\ Fe^{2+}}{0{,}8040\ g\ \text{amostra}} \times 100\% = 36{,}77\%$$

(b) Aqui,

$$\text{nº meq } KMnO_4 = \text{nº meq } Fe_3O_4$$

e

$$V_{KMnO_4}(\cancel{mL}) \times c_{N(KMnO_4)}(\text{meq}/\cancel{mL}) = \frac{\text{massa } Fe_3O_4(g)}{\text{meq } Fe_3O_4\ (g/\text{meq})}$$

Substituindo os dados numéricos e rearranjando, temos

$$\text{massa } Fe_3O_4 = 47{,}22\ \cancel{mL} \times 0{,}1121\ \frac{\cancel{meq}}{\cancel{mL}} \times 0{,}23154\ \frac{g\ Fe_3O_4}{3\ \cancel{meq}}$$

Note que o peso miliequivalente do Fe_3O_4 é um terço da sua massa milimolar, porque cada Fe^{2+} sofre uma alteração de um elétron e o composto é convertido para $3Fe^{2+}$ antes da titulação. A porcentagem do Fe_3O_4, então é

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{(47{,}22 \times 0{,}1121 \times 0{,}23154/3)\ g\ Fe_3O_4}{0{,}8040\ g\ \text{amostra}} \times 100\% = 58{,}81\%$$

Observe que as respostas desse exemplo são idênticas àquelas do Exemplo 13-6.

EXEMPLO A7-6

0,4755 g de uma amostra contendo $(NH_4)_2C_2O_4$ e outros compostos inertes foram dissolvidos em água e alcalinizada com KOH. O NH_3 liberado foi destilado e recolhido em 50,00 mL de uma solução 0,1007 N (0,05035 mo L^{-1}) de H_2SO_4. O excesso de H_2SO_4 foi retrotitulado com 11,13 mL de solução 0,1214 N de NaOH. Calcular a porcentagem de nitrogênio (14,007 g/mol) e de $(NH_4)_2C_2O_4$ (124,10 g/mol) na amostra.

No ponto de equivalência, o número de miliequivalentes do ácido e da base é igual. Nessa titulação, entretanto, duas bases estão envolvidas: NaOH e NH_3. Assim,

$$\text{nº meq } H_2SO_4 = \text{nº meq } NH_3 + \text{nº meq NaOH}$$

Após rearranjo,

$$\text{nº meq } NH_3 = \text{nº meq N} = \text{nº meq } H_2SO_4 - \text{nº meq NaOH}$$

Substituindo as Equações A7-6 e A7-8 para o número de miliequivalentes de N e H_2SO_4, respectivamente, temos

$$\frac{\text{massa N (g)}}{\text{meq N (g/meq)}} = 50{,}00\ \cancel{\text{mL } H_2SO_4} \times 0{,}1007\ \frac{\text{meq}}{\cancel{\text{mL } H_2SO_4}} - 11{,}13\ \cancel{\text{mL NaOH}} \times 0{,}1214\ \frac{\text{meq}}{\cancel{\text{mL NaOH}}}$$

$$\text{masss N} = (50{,}00 \times 0{,}1007 - 11{,}13 \times 0{,}1214)\ \cancel{\text{meq}} \times 0{,}014007\ \text{g N}/\cancel{\text{meq}}$$

$$\%\ \text{N} = \frac{(50{,}00 \times 0{,}1007 - 11{,}13 \times 0{,}1214) \times 0{,}014007\ \text{g N}}{0{,}4755\ \text{g amostra}} \times 100\% = 10{,}85\%$$

O número de miliequivalentes de $(NH_4)_2C_2O_4$ é igual ao número de miliequivalentes do NH_3 e N, mas o peso miliequivalente do $(NH_4)_2C_2O_4$ é igual à metade de sua massa molar. Assim,

$$\text{massa de } (NH_4)_2C_2O_4 = (50{,}00 \times 0{,}1007 - 11{,}13 \times 0{,}1214)\ \cancel{\text{meq}} \times 0{,}12410\ \text{g}/2\ \cancel{\text{meq}}$$

$$\%\ (NH_4)_2C_2O_4 = \frac{(50{,}00 \times 0.1007 - 11{,}13 \times 0{,}1214) \times 0{,}06205\ \text{g}\cancel{(NH_4)_2C_2O_4}}{0{,}4755\ \text{g}\ \cancel{\text{amostra}}} \times 100\% = 48{,}07\%$$

APÊNDICE 8

Compostos Recomendados para a Preparação de Soluções Padrão de Alguns Elementos Comuns*

Elemento	Composto	Massa Molar	Solvente†	Notas
Alumínio	Alumínio metálico	26,98	HCl dil a quente	a
Antimônio	$KSbOC_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	333,93	H_2O	c
Arsênio	As_2O_3	197,84	HCl diluído	i,b,d
Bário	$BaCO_3$	197,35	HCl diluído	
Bismuto	Bi_2O_3	465,96	HNO_3	
Boro	H_3BO_3	61,83	H_2O	d,e
Bromo	KBr	119,01	H_2O	a
Cádmio	CdO	128,40	HNO_3	
Cálcio	$CaCO_3$	100,09	HCl diluído	i
Cério	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548,23	H_2SO_4	
Cromo	$K_2Cr_2O_7$	294,19	H_2O	i,d
Cobalto	Cobalto metálico	58,93	HNO_3	a
Cobre	Cobre metálico	63,55	HNO_3 diluído	a
Flúor	NaF	41,99	H_2O	b
Iodo	KIO_3	214,00	H_2O	i
Ferro	Ferro metálico	55,85	HCl, a quente	a
Lantânio	La_2O_3	325,82	HCl, a quente	f
Chumbo	$Pb(NO_3)_2$	331,20	H_2O	a
Lítio	Li_2CO_3	73,89	HCl	a
Magnésio	MgO	40,31	HCl	
Manganês	$MnSO_4 \cdot H_2O$	169,01	H_2O	g
Mercúrio	$HgCl_2$	271,50	H_2O	b
Molibdênio	MoO_3	143,94	1 M NaOH	
Níquel	Níquel metálico	58,70	HNO_3, a quente	
Fósforo	KH_2PO_4	136,09	H_2O	
Potássio	KCl	74,56	H_2O	a
	$KHC_8H_4O_4$	204,23	H_2O	i,d
	$K_2Cr_2O_7$	294,19	H_2O	i,d
Silício	Silício metálico	28,09	NaOH, conc.	
	SiO_2	60,08	HF	j
Prata	$AgNO_3$	169,87	H_2O	a
Sódio	NaCl	58,44	H_2O	i
	$Na_2C_2O_4$	134,00	H_2O	i,d
Estrôncio	$SrCO_3$	147,63	HCl	a
Enxofre	K_2SO_4	174,27	H_2O	
Estanho	Estanho metálico	118,69	HCl	

Elemento	Composto	Massa Molar	Solvente†	Notas
Titânio	Titânio metálico	47,90	H_2SO_4; 1 : 1	a
Tungstênio	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	329,86	H_2O	h
Urânio	U_3O_8	842,09	HNO_3	d
Vanádio	V_2O_5	181,88	HCl, hot	
Zinco	ZnO	81,37	HCl	a

*Os dados dessa tabela foram tirados de uma lista mais completa elaborada por B. W. Smith e M. L. Parsons, *J. Chem, Educ.*,V. 50, p. 679, 1973. A menos que esteja especificado de outra forma, os compostos devem ser secados até peso constante a 110 °C.

†A menos que esteja especificado de outra forma, os ácidos são concentrados e de pureza analítica (PA).

[a]Obedece aos critérios listados na Seção 12 A-2 e se aproxima da qualidade dos padrões primários.

[b]Altamente tóxico.

[c]Perde $\frac{1}{2}H_2O$ a 110 °C. Após a secagem a massa molar = 324,92. O composto seco deve ser pesado rapidamente após ser retirado do dessecador.

[d]Disponível como padrão primário do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia.

[e]H_3BO_3 deve ser pesado diretamente do frasco. Perde 1 mol de H_2O a 100 °C sendo difícil a secagem a peso constante.

[f]Absorve CO_2 e H_2O. Deve ser submetido a ignição imediatamente antes do uso.

[g]Pode ser seco a 110 °C sem perda de água.

[h]Perde ambas as águas à 110°C. Massa molar = 293,82. Manter em dessecador após a secagem.

[i]Padrão primário.

[j]HF é altamente tóxico e dissolve o vidro.

APÊNDICE 9

Derivação das Equações de Propagação de Erros

Neste apêndice, derivamos várias equações que permitem o cálculo de desvio padrão para os resultados de vários tipos de cálculos aritméticos.

A9-A Propagação de Incertezas de Medidas

O resultado calculado para uma análise geralmente requer dados de várias medidas experimentais independentes, cada uma das quais está sujeita a incertezas aleatórias e cada uma contribui para o erro aleatório líquido do resultado final. Com o propósito de mostrar como cada incerteza afeta o resultado de uma análise, vamos assumir que um resultado é dependente das variáveis experimentais, *a, b, c, ...*, assim podemos escrever

$$y = f(a, b, c, \ldots) \tag{A9-1}$$

A incerteza dy_i, é geralmente dada em termos do desvio da média ou $(y_i - \bar{y})$, que dependerá do tamanho e do sinal da incerteza correspondente da_i, db_i, dc_i, ... Isto é,

$$dy_i = (y_i - \bar{y}) = f(da_i, db_i, dc_i, \ldots)$$

A variável em *dy* em função das incertezas em *a*, *b*, *c*, ... pode ser derivada tomando-se a diferencial total da Equação A9-1. Isto é,

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,\ldots} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,\ldots} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,\ldots} dc + \cdots \tag{A9-2}$$

Para desenvolver uma relação entre o desvio padrão de *y* e o desvio padrão de *a, b e c* para *N* medidas em replicata, empregamos a Equação 6-4 (página 115), que requer que elevemos a Equação A9-2 ao quadrado, somemos entre $i = 0$ e $i = N$, dividamos por N − 1 e tiremos a raiz quadrada do resultado. O quadrado da Equação A9-2 forma

$$(dy)^2 = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,\ldots} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,\ldots} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,\ldots} dc + \cdots\right]^2 \tag{A9-3}$$

Essa equação deve então ser somada entre os limites de $i = 1$ e $i = N$.

Ao quadrar-se a Equação A9-2, dois tipos de termos surgem do lado direito da equação: (1) termos quadrados e (2) termos cruzados. Os termos quadrados tomam a forma

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 da^2, \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 db^2, \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 dc^2, \ldots$$

Os termos quadrados são sempre positivos e então *nunca* podem ser cancelados quando somados. Ao contrário, os termos cruzados podem ter sinais tanto positivos como negativos. Por exemplo,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial b}\right) dadb, \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) dadc, \ldots$$

Se *da*, *db* e *dc* representam *incertezas aleatórias e independentes*, alguns dos termos cruzados serão negativos e outros, positivos. Assim, *a soma de todos os termos será próxima de zero*, particularmente quando *N* for grande.

Como conseqüência da tendência dos termos cruzados de serem cancelados, pode-se assumir que o somatório da Equação A9-3 de $i = 1$ para $i = N$ seja composto exclusivamente dos termos quadrados. Essa soma então forma

$$\Sigma\,(dy_i)^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \Sigma\,(da_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \Sigma\,(db_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \Sigma\,(dc_i)^2 + \cdots \qquad \text{(A9-4)}$$

Dividindo-se por $N - 1$, temos,

$$\frac{\Sigma\,(dy_i)^2}{N-1} = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \frac{\Sigma\,(da_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \frac{\Sigma\,(db_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \frac{\Sigma\,(dc_i)^2}{N-1} + \cdots \qquad \text{(A9-5)}$$

Da Equação 6-4, entretanto, vemos que

$$\frac{\Sigma\,(dy_i)^2}{N-1} = \Sigma\,\frac{(y_i - \bar{y})^2}{N-1} = s_y^2$$

em que s_y^2 é a variância de *y*. De forma similar

$$\frac{\Sigma\,(dc_i)^2}{N-1} = \frac{\Sigma\,(a_i - \bar{a})^2}{N-1} = s_a^2$$

e assim por diante. Dessa forma, a Equação A9-5 pode ser escrita em termos de variâncias das variáveis; isto é,

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 s_c^2 + \ldots \qquad \text{(A9-6)}$$

A9-B Desvio Padrão de Resultados Calculados

Nesta seção, empregamos a Equação A9-6 para derivar as relações que permitem calcular o desvio padrão para resultados produzidos por cinco tipos de operações aritméticas.

A9-B.1 Adição e Subtração

Considere o caso no qual desejamos calcular a quantidade *Y* de três quantidades experimentais *a*, *b*, e *c* por meio da equação

$$y = a + b - c$$

Assumimos que os desvios padrão para essas quantidades são s_y, s_a, s_b e s_c. A aplicação da Equação A9-6 leva a

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,\,c}^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,\,c}^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,\,b}^2 s_c^2$$

As derivadas parciais de *y* com respeito às três quantidades experimentais são

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,\,c} = 1; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,\,c} = 1; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,\,b} = -1$$

Portanto, a variância de y é dada por

$$s_y^2 = (1)^2 s_a^2 + (1)^2 s_b^2 + (-1)^2 s_c^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

ou o desvio padrão dos resultados é dado por

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \tag{A9-7}$$

Assim, o desvio padrão *absoluto* da soma ou diferença é igual à raiz quadrada da soma dos quadrados dos desvios padrão *absolutos* dos números que são somados ou subtraídos.

A9-B.2 Multiplicação e Divisão

Vamos agora considerar o caso

$$y = \frac{ab}{c}$$

As derivadas parciais de y com respeito a a, b e c são

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,\,c} = \frac{b}{c}; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,\,c} = \frac{a}{c}; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) = -\frac{ab}{c^2}$$

Substituindo na Equação A9-6, temos

$$s_y^2 = \left(\frac{b}{c}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 s_b^2 + \left(-\frac{ab}{c^2}\right)^2 s_c^2$$

Dividindo essa equação pelo quadrado da equação original ($y^2 = a^2b^2/c^2$), temos

$$\frac{s_y^2}{y^2} = \frac{s_a^2}{a^2} + \frac{s_b^2}{b^2} + \frac{s_c^2}{c^2}$$

ou

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \tag{A9-8}$$

Desse modo, para produtos e quocientes, o quadrado do desvio padrão *relativo* do resultado é igual à soma dos quadrados dos desvios padrão *relativos* dos números que são multiplicados ou divididos.

A9-B.3 Cálculos Exponenciais

Considere o seguinte cálculo

$$y = a^x$$

Aqui, a Equação A9-6 toma a forma

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial a^x}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

ou

$$s_y = \frac{\partial a^x}{\partial y} s_a$$

Mas

$$\frac{\partial a^x}{\partial y} = xa^{(x-1)}$$

Assim

$$s_y = xa^{(x-1)}s_a$$

e dividindo pela equação original ($y = a^x$), temos

$$\frac{s_y}{y} = \frac{xa^{(x-1)}s_a}{a^x} = x\frac{s_a}{a} \qquad \text{(A9-9)}$$

Portanto, o erro relativo do resultado é igual ao erro relativo dos números a serem exponenciados, multiplicados pelo expoente.

É importante notar que o erro propagado ao se elevar um número a uma potência qualquer é diferente do erro propagado na multiplicação. Por exemplo, considere a incerteza no quadrado de 4,0(±0,2). Aqui o erro relativo no resultado (16,0) é dado pela Equação A9-9

$$s_y/y = 2 \times (0{,}2/4) = 0.1 \qquad \text{ou} \qquad 10\%$$

Considere agora o caso quando y é o produto de dois números *medidos independentemente* que por acaso têm valores de $a = 4{,}0(\pm 0{,}2)$ e $b = 4{,}0(\pm 0{,}2)$. Nesse caso, o erro relativo do produto $ab = 16{,}0$ é dado pela Equação A(9-8):

$$s_y/y = \sqrt{(0{,}2/4)^2 + (0{,}2/4)^2} = 0{,}07 \quad \text{ou} \quad 7\%$$

A razão para essa aparente anormalidade é que no último caso o sinal associado com um erro pode ser o mesmo ou diferente do outro. Se acontecer de ser o mesmo, o erro é idêntico ao encontrado no primeiro em que, onde o sinal *deve* ser igual. Ao contrário, existe a possibilidade de que um sinal possa ser positivo e outro negativo; nesse caso, os erros relativos tendem a se cancelar mutuamente. Assim, o erro provável situa-se entre o máximo (10%) e zero.

A9-B.4 Cálculos de Logaritmos

Considere o cálculo

$$y = \log_{10} a$$

Nesse caso, podemos escrever a Equação A9-6 como

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

Mas,

$$\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y} = \frac{0{,}434}{a}$$

e

$$s_y = 0{,}434\frac{s_a}{a} \qquad \text{(A9-10)}$$

Assim, o desvio padrão absoluto de um logaritmo é determinado pelo desvio padrão *relativo* do número.

A9-B.5 Cálculos de Antilogaritmos

Considere a relação

$$y = \text{antilog}_{10}\, a = 10^a$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right) = 10^a \log_e 10 = 10^a \ln 10 = 2{,}303 \times 10^a$$

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2$$

ou

$$s_y = \frac{\partial y}{\partial a}\, s_a = 2{,}303 \times 10^a s_a$$

Dividindo pela relação original temos

$$\frac{s_y}{y} = 2{,}303 s_a \qquad \text{(A9-11)}$$

Assim, o desvio padrão *relativo* do antilog de um número é determinado pelo desvio padrão absoluto do número.

GLOSSÁRIO

A

Erro absoluto Medida da exatidão que é igual à diferença numérica entre uma medida experimental e o valor verdadeiro (ou aceito).

Desvio padrão absoluto Estimativa da precisão baseada nas diferenças entre membros individuais de um conjunto de dados e a média deste mesmo conjunto (ver a Equação 6-4).

Absorbância, *A* Logaritmo da razão entre a potência inicial de um feixe de radiação P_0 e sua potência, P, após ter atravessado um determinado meio. $A = \log(P_0/P)$.

Absorção Processo no qual uma substância é incorporada ou absorvida por outra; é também um processo no qual um feixe de radiação eletromagnética é atenuado durante a passagem através de um meio.

Absorção de radiação eletromagnética Processo no qual a radiação provoca transições para estados excitados em átomos e moléculas; a energia absorvida é geralmente perdida como calor quando a espécie excitada retorna ao estado fundamental.

Filtro de absorção Meio colorido (normalmente vidro) que transmite uma banda relativamente estreita do espectro visível.

Espectro de absorção Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda.

Absortividade, *a* Constante de proporcionalidade na equação da lei de Beer, $A = abc$, em que b é o caminho óptico da radiação (normalmente em cm) e c é a concentração da espécie absorvente (usualmente em mol L^{-1}). Assim sendo, a tem a unidade de comprimento^{-1} concentração^{-1}.

Exatidão Estimativa da concordância entre um resultado analítico e o valor verdadeiro ou aceito para uma quantidade medida; a concordância é estimada em termos do erro.

Constante de dissociação ácida, K_a Constante de equilíbro para a reação de dissociação de um ácido fraco.

Erro ácido A tendência de um eletrodo de vidro de fornecer valores anômalos de pH mais elevados que o verdadeiro em soluções excessivamente ácidas.

Fundente ácido Sal que exibe propriedades ácidas em seu estado fundido; é usado para converter substâncias refratárias em produtos solúveis em água.

Chuva ácida Água da chuva que se tornou ácida a partir da absorção de óxidos de nitrogênio e enxofre, presentes na atmosfera, produzidos por atividades antrópicas.

Ácidos Espécies que são capazes de doar prótons para outras espécies, que por seu turno são capazes de aceitar esses prótons.

Sal ácido Base conjugada que possui hidrogênio ácido.

Atividade, *a* Concentração efetiva de uma espécie participante de um equilíbrio químico; a atividade de uma espécie é dada pelo produto da sua concentração molar no equilíbrio pelo seu coeficiente de atividade.

Coeficiente de atividade, γ_X Quantidade adimensional cujo valor numérico depende da força iônica de uma solução; é a constante de proporcionalidade entre atividade e concentração.

Água adsorvida Água que fica retida na superfície de sólidos.

Adsorção Processo no qual uma substância torna-se fisicamente ligada à superfície de um sólido.

Cromatografia por adsorção Técnica de separação na qual o soluto se mantém em equilíbrio entre o eluente e a superfície de um sólido finamente dividido.

Agar Polissacarídeo que forma um gel condutor em soluções eletrolíticas; é utilizado em pontes salinas para prover contato elétrico em soluções diferentes que não estão em contato físico.

Amortecedor a ar Dispositivo que acelera a obtenção do equilíbrio do braço de uma balança analítica mecânica.

Alíquota Volume de um líquido que é uma fração conhecida de um volume maior.

Erro alcalino A tendência de muitos eletrodos de vidro de fornecer valores de pH mais baixos em soluções fortemente alcalinas.

Coeficiente alfa (α) Razão entre a concentração de uma espécie específica e a concentração analítica do soluto do qual ela é derivada.

Alumina Nome popular do óxido de alumínio. Na forma finamente divida, é usada como fase estacionária na cromatografia adsortiva; também é utilizada como suporte para uma fase estacionária líquida em CLAE.

Aminas Derivados da amônia com um ou mais grupos orgânicos substitutos do hidrogênio.

Aminoácidos Ácidos orgânicos fracos que também contêm grupos aminas básicos: o grupo amina está em posição α ao grupo carboxílico em aminoácidos derivados de proteínas.

1-pirrolidinacarboditiolato de amônio (PDCA) Agente de proteção, usado em espectroscopia atômica, que forma espécies voláteis com o analito.

Titulação amperométrica Método baseado na aplicação de um potencial constante sobre um eletrodo de trabalho, registrando-se a corrente resultante; uma curva com segmentos lineares é obtida.

Amperostato Instrumento que mantém uma corrente constante; usado em titulações coulométricas.

Substâncias anfipróticas Espécies que tanto podem doar quanto receber prótons, dependendo do ambiente.

Amilose Componente (β-amilose) do amido que serve de indicador específico para o iodo.

Análise de variância (ANOVA) Conjunto de procedimentos estatísticos para análise de respostas de experimentos. A *ANOVA* de fator único permite a comparação de mais de duas médias de populações.

Analito Espécie presente em uma amostra e sobre a qual informações analíticas estão sendo almejadas.

Balança analítica Instrumento para determinação exata da massa.

Molaridade analítica, c_X Número de mols do soluto, X, que foi dissolvido em um solvente adequado para formar 1.000 litro de solução; também é numericamente igual ao número de milimols de soluto por mililitro de solução. Compare com *molaridade de uma espécie.*

Angstrom, Å Unidade de comprimento igual a 1×10^{-10} m.

Dispersão angular, $dr/d\lambda$ Medida da variação no ângulo de reflexão ou refração da radiação provocada por um prisma ou grade, em função do comprimento de onda.

Anhydrona® Nome comercial do perclorato de magnésio, um agente secante.

Resinas de troca aniônica Polímeros de alta massa molar nos quais grupos amino estão ligados. Permitem a troca de ânions presentes em solução por íons hidróxido do trocador.

Ânodo Eletrodo de uma célula eletroquímica em que ocorre oxidação.

Água régia Mistura contendo três partes de ácido clorídrico e uma parte de ácido nítrico concentrados; solução fortemente oxidante.

Titulação argentimétrica Titulação na qual o reagente é uma solução de um sal de prata (normalmente $AgNO_3$).

Média aritmética sinônimo de *média*.

Asbestos (amianto) Materiais fibrosos dos quais algumas de suas variedades são carcinogênicas; foi utilizado no passado como meio de filtração em cadinhos Gooch. Atualmente seu uso está regulado e com sérias restrições.

Calcinação Processo no qual um material orgânico é queimado ao ar. Ver também *mineralização a seco* e *mineração por via úmida*.

Papel-filtro sem cinzas Papel produzido a partir de fibras de celulose, tratado para eliminar espécies inorgânicas, de forma a não deixar resíduos após a queima.

Aspirador Dispositivo para sugar fluidos de um dado meio.

Aspiração Processo pelo qual uma solução da amostra é atraída por sucção em espectroscopia atômica.

Dosagem Processo para determinar quanto de uma amostra é o material indicado pela sua descrição.

Potencial de assimetria Pequeno potencial que resulta de diferenças mínimas existentes entre as duas superfícies de um eletrodo de membrana de vidro.

Absorção atômica Processo pelo qual átomos não excitados presentes em uma chama, forno ou plasma, absorvem radiação específica de uma fonte atenuando a potência radiante dessa fonte.

Espectroscopia de absorção atômica (EAA) Método analítico baseado na absorção atômica.

Emissão atômica Emissão de radiação por átomos que tenham sido excitados no plasma, na chama, no arco elétrico ou centelha.

Espectroscopia de emissão atômica (EEA) Método analítico baseado na emissão atômica.

Fluorescência atômica Emissão radiante a partir de átomos que tenham sido excitados pela absorção de radiação eletromagnética.

Espectroscopia de fluorescência atômica (EFA) Método analítico baseado na fluorescência atômica.

Unidade de massa atômica Unidade de massa baseada em 1/12 da massa do isótopo de carbono mais abundante, ^{12}C; é igual a 1 Dalton.

Atomização Processo de geração de um gás atômico devido à aplicação de energia a uma amostra.

Atomizador Meio ou dispositivo, como plasma, chama ou forno, que produz vapor atômico.

Atenuação Em espectroscopia de absorção, um decréscimo na potência de um feixe de energia radiante.

Atenuador Dispositivo para diminuir a potência radiante de um feixe em um instrumento óptico.

Autocatálise Condição na qual o produto de uma reação catalisa a própria reação.

Autoprotólise Processo no qual um solvente sofre uma autodissociação.

Balança técnica Termo genérico para uma balança que é menos sensível, porém mais robusta que uma balança analítica; sinônimo de *balança de laboratório*.

Média Número obtido pela soma dos valores de um conjunto dividido pelo número de valores do conjunto. Sinônimo de *média aritmética*. É usada para expressar o valor mais representativo de um conjunto de medidas.

Corrente média Corrente polarográfica dada pela divisão da carga total acumulada em uma gota de mercúrio pelo tempo de vida da gota.

Velocidade linear média, u Comprimento, L, de uma coluna cromatográfica, dividido pelo tempo requerido por uma espécie não retida, t_M, para passar através da coluna.

Indicadores azo Grupo de indicadores ácido-base que têm em comum a estrutura R—N═N—R′.

B

Retrotitulação Titulação de um excesso de uma solução padrão que tenha reagido completamente com o analito.

Moinho de bolas Dispositivo para diminuição do tamanho das partículas de uma amostra.

Banda Idealmente, uma distribuição gaussiana (1) de comprimentos de onda adjacentes encontrados em espectroscopia, ou (2) da quantidade de um composto obtida na saída de uma coluna cromatográfica ou eletroforética.

Alargamento de banda Tendência de as zonas se espalharem ao passarem por uma coluna cromatográfica; é causado por vários processos de difusão e transferência de massa.

Espectro de bandas Espectro molecular constituído em uma ou mais regiões de comprimento de onda nas quais as linhas são numerosas e próximas devido a transições rotacionais e vibracionais.

Largura de banda Geralmente, é a faixa de comprimentos de onda ou freqüências de um pico de absorção, ou de emissão

espectral, na metade da sua altura; é a faixa que passa por um dispositivo de isolamento de comprimento de onda.

Constante de dissociação de uma base, K_b Constante de equilíbrio da reação de uma base fraca com a água.

Região da base da chama Região na qual o solvente evapora-se, deixando o analito na forma de um sólido finamente dividido.

Bases Espécies que são capazes de aceitar prótons de espécies doadoras (ácidos).

Fundente alcalino Substância com características alcalinas no estado fundido; é usado para solubilizar amostras refratárias, principalmente silicatos.

Braço Principal parte móvel de uma balança analítica mecânica.

Trava Mecanismo que levanta o braço da sua superfície de apoio quando a balança analítica não está em uso ou quando sua carga está sendo alterada.

Divisor de feixe Dispositivo para dividir a radiação de um monocromador de forma que uma porção desta passe através da amostra, enquanto a outra passa pelo branco.

Lei de Beer Relação fundamental da absorção de radiação pela matéria; isto é, $A = abc$, em que a é a absortividade; b, o caminho óptico percorrido pelo feixe de radiação; e c, a concentração da espécie absorvente.

Efeito Bernoulli Em espectroscopia atômica, o mecanismo pelo qual gotas de uma amostra são aspiradas para uma chama ou plasma.

β-amilose Componente do amido que serve como indicador específico para o iodo.

Viés Termo que descreve a ação de levar as estimativas na direção que favorece o resultado esperado. É usado ainda para descrever o efeito de um *erro sistemático* sobre um conjunto de medidas.

Radiação de corpo negro Radiação contínua produzida por um sólido aquecido.

Determinação em branco Processo de realização de todas as etapas de uma análise na ausência da amostra; é utilizada para detectar e compensar erros sistemáticos em uma análise.

Bolômetro Detector de radiação infravermelha baseado em variações na resistência em função de mudanças de temperatura.

Recheio com fase ligada Em CLAE, meio de suporte no qual a fase estacionária líquida está quimicamente ligada.

Fase estacionária ligada Fase líquida estacionária que está quimicamente ligada ao meio de suporte.

Potencial limite, E_b A resultante de dois potenciais que se desenvolvem nas superfícies de uma membrana de um eletrodo de vidro.

Ácidos e Bases de Brønsted-Lowry Um ácido deste tipo é definido como um doador de próton e a base como um receptor de próton; a perda de um próton por um ácido resulta na formação de uma espécie que é um receptor de próton em potencial, ou *base conjugada* do ácido.

Capacidade tampão Número de mols de ácido forte (ou base forte) necessário para alterar o pH de 1,00 L de uma solução tampão em 1,00 unidade.

Soluções tampão Soluções que tendem a resistir a variações no pH como resultado de diluição ou da adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases.

Empuxo Deslocamento do meio (geralmente ar) por um objeto que produz uma aparente perda de massa; fonte significativa de erros quando as densidades do objeto e dos padrões de comparação são diferentes.

Bureta Tubo graduado a partir do qual volumes exatos podem se liberados.

Queimadores Fontes de calor para operações de laboratório ou para espectroscopia atômica em chama.

C

Calibração Determinação empírica da relação entre a quantidade medida e uma referência conhecida ou valor padrão; é empregada para estabelecer relações entre o sinal analítico e as concentrações em uma curva de calibração ou curva analítica.

Calomelano O composto Hg_2Cl_2

Eletrodo de calomelano Um eletrodo de referência versátil baseado na semi-reação $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$.

Coluna capilar Coluna cromatográfica de pequeno tamanho para CG ou CLAE, fabricada de metal, vidro ou sílica fundida. Para CG, a fase estacionária é uma fina camada de líquido que recobre a parede interior de um tubo; para CLAE, as colunas capilares são freqüentemente recheadas.

Constante de capilaridade Produto $m^{2/3}t^{1/6}$, no qual m é a massa de mercúrio (mg) liberada no tempo t(s) por um eletrodo gotejante de mercúrio.

Eletroforese capilar Eletroforese de alta velocidade e alta resolução realizada em tubos capilares ou *microchips*.

Erro devido ao carbonato Erro sistemático causado pela absorção de dióxido de carbono por soluções padrão de bases que serão utilizadas na titulação de ácidos fracos.

Gás de arraste Fase móvel na cromatografia gasosa.

Método catalítico Método analítico para determinação da concentração de um catalisador baseado na medida da velocidade de uma reação catalítica.

Reação catalítica Reação cujo deslocamento em direção ao equilíbrio é acelerado por uma substância que não é consumida no processo global.

Cátodo Na célula eletroquímica é o eletrodo no qual ocorre redução.

Despolarizador catódico Substância que é mais facilmente reduzida que o íon hidrogênio; usado para prevenir a co-deposição do hidrogênio durante uma eletrólise.

Análise por redissolução catódica Método eletroquímico no qual o analito é depositado por oxidação em um eletrodo de pequeno volume e depois é redissolvido por redução.

Resina de troca catiônica Polímeros de alta massa molar aos quais grupos ácidos são ligados; essas resinas permitem a substituição de cátions presentes em solução por íons hidrogênio do trocador.

Célula Termo com vários significados. (1) Em estatística, é a combinação de dados adjacentes para exibição de um histograma. (2) Em eletroquímica, significa um arranjo consistindo em um par de eletrodos imersos em soluções que estão em contato elétrico; os eletrodos estão conectados externamente por um condutor metálico. (3) Em espectroscopia, é o recipiente que contém a amostra mantendo-a no caminho óptico em um instrumento espectrométrico. (4) Em uma balança eletrônica, refere-se ao sistema de constritores que assegura o alinhamento do prato. (5) Em uma planilha de cálculo, corres-

ponde ao local de interseção de uma linha e uma coluna em que os dados podem ser inseridos.

Células sem junção líquida Células eletroquímicas nas quais o ânodo e o cátodo estão imersos em um mesmo eletrólito.

Equação de balanço de carga Expressão que relaciona as concentrações de ânions e cátions e que se baseia na neutralidade de carga de uma dada solução.

Dispositivo de acoplamento de carga (CCD) Detector bidimensional de estado sólido usado em espectroscopia e imagem.

Dispositivo de injeção de carga (CID) Fotodetector de estado sólido usado em espectroscopia.

Complexos de transferência de carga Complexos que são formados por um grupo doador de elétrons e por um grupo receptor de elétrons; a absorção de radiação por esses complexos envolve a transferência de elétrons do doador para o receptor.

Corrente de carga Corrente não faradaica positiva ou negativa que resulta de um excesso ou deficiência de elétrons em uma gota de mercúrio no instante de sua liberação.

Agentes quelantes Substâncias com múltiplos sítios capazes de coordenar ligações com íons metálico; essas ligações resultam tipicamente na formação de anéis de cinco ou seis membros.

Quelação Reação entre um íon metálico e um agente quelante.

Chemical Abstracts Importante fonte mundial de informações sobre química; dá acesso a uma extensa base de dados.

Desvios químicos da lei de Beer Desvios da lei de Beer resultantes da associação ou dissociação de espécies absorventes, ou da interação com o solvente, gerando um produto que absorve diferentemente da espécie de interesse; em espectroscopia atômica, é a interação química do analito com interferentes, afetando suas propriedades de absorção.

Equilíbrio químico Estado dinâmico no qual as velocidades das reações direta e inversa são idênticas; um sistema em equilíbrio não sofre alterações desta condição espontaneamente.

Quimiluminescência Emissão de energia na forma de radiação eletromagnética durante uma reação química.

Modulador Dispositivo mecânico que transmite e bloqueia alternadamente a radiação de uma fonte.

Cromatograma Registro do sinal de concentração do analito em função do tempo de eluição ou volume de eluição.

Cromatógrafo Instrumento no qual se realizam separações cromatográficas.

Bandas cromatográficas Distribuição (idealmente gaussiana) da concentração de espécies eluídas, ao redor de um valor central; é o resultado das variações do tempo que a espécie de interesse reside na fase móvel.

Cromatografia Termo que designa os métodos de separação baseadas na interação das espécies com uma fase estacionária enquanto elas são transportadas por uma fase móvel.

Sensor de oxigênio de Clark Sensor voltamétrico para oxigênio dissolvido.

Coagulação Processo no qual partículas de dimensões coloidais formam agregados maiores.

Coeficiente de variação (CV) Desvio padrão relativo, expresso em termos porcentuais.

Suspensão coloidal Mistura (geralmente de um sólido em um líquido) na qual as partículas são tão finamente divididas que elas têm a tendência de não decantarem.

Colorímetro Instrumento óptico para medidas de radiação eletromagnética na região visível do espectro.

Cromatografia em coluna Método cromatográfico em que a fase estacionária é retida no interior ou presa à superfície de um tubo estreito e a fase móvel é forçada a passar através do tubo, no qual acontece a separação dos compostos; comparar com *cromatografia em camada delgada*.

Eficiência da coluna Medida do grau de alargamento de uma banda cromatográfica; freqüentemente expressa em termos de altura de prato, H, ou número de pratos teóricos, N. Desde que a distribuição do analito na banda seja gaussiana, a altura de pratos é dada pela variância, σ^2, dividida pelo comprimento, L, da coluna.

Resolução da coluna, *R* Medida da capacidade de uma coluna de separar as bandas de dois analitos.

Efeito do íon comum O deslocamento do equilíbrio causado pela adição de um íon dele participante.

Formação de complexo Processo pelo qual uma espécie com um ou mais pares de elétrons não compartilhados formam ligações de coordenação com íons metálicos.

Constante de equilíbrio baseada em concentração, *K′* Constante de equilíbrio baseada nas concentrações molares no equilíbrio; o valor numérico de K' depende da força iônica do meio.

Polarização de concentração Desvio do potencial de eletrodo de uma célula eletroquímica de seu valor Nernstiano devido à passagem de corrente como resultado do transporte lento de espécies para, ou da, superfície do eletrodo.

Perfil de concentração Distribuição das concentrações de analitos com o tempo à medida que eles emergem de uma coluna cromatográfica; também se refere a comportamento de reagentes ou produtos de uma reação em função do tempo.

Condução de eletricidade Movimento de cargas por meio de íons presentes em solução, por reações eletroquímicas na superfície de eletrodos, ou pelo movimento de elétrons em metais.

Detector de condutividade Detector para espécies carregadas; empregado em cromatografia.

Intervalo de confiança Define os limites ao redor da média experimental entre os quais o valor verdadeiro – para uma certa probabilidade – deve estar localizado.

Limites de confiança Valores que definem o intervalo de confiança.

Pares ácido-base conjugados Espécies que diferem uma da outra por um próton.

HCl de ponto de ebulição constante Soluções de ácido clorídrico cujas concentrações dependem da pressão atmosférica.

Erro constante Erro sistemático que independe do tamanho da amostra tomada para análise; seu efeito no resultado da análise aumenta com a diminuição do tamanho da amostra.

Massa constante Condição na qual a massa de um objeto não é mais alterada devido o aquecimento ou resfriamento.

Interferência construtiva Aumento na amplitude de uma onda na região onde duas ou mais ondas estão em fase uma com a outra.

Fonte contínua Fonte que emite radiação constantemente com o tempo.

Fonte de radiação contínua Fonte que emite um espectro contínuo de comprimentos de onda; exemplos incluem as lâmpadas de filamento de tungstênio e aquelas de deutério usadas em espectroscopia de absorção.

Espectro contínuo Radiação que consiste em uma banda de comprimentos de onda e não de linhas discretas. Sólidos incandescentes fornecem um sinal contínuo (*radiação de corpo negro*) nas regiões do visível e infravermelho; as lâmpadas de deutério e hidrogênio produzem espectros contínuos na região do ultravioleta.

Gráfico de controle Gráfico que demonstra o controle estatístico de um produto ou serviço em função do tempo.

Circuito de controle Dispositivo eletroquímico de três eletrodos que mantém um potencial constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência; ver *potenciostato*.

Métodos de potencial controlado Métodos eletroquímicos que usam um potenciostato para manter um potencial constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Convecção Transporte de uma espécie em um meio líquido ou gasoso por meio de movimento, agitação mecânica ou gradiente de temperatura.

Compostos de coordenação Espécies formadas entre íons metálicos e grupos doadores de pares de elétrons; o produto pode ser aniônico, catiônico ou neutro.

Co-precipitação Arraste de uma espécie solúvel no interior de um sólido ou na sua superfície quando este precipita.

Coulomb, C A quantidade de cargas fornecida por uma corrente constante de um ampère em um segundo.

Coulômetro Instrumento que permite a medida da quantidade de cargas. Coulômetros eletrônicos avaliam a integral da curva corrente-tempo; coulômetros químicos baseiam-se na extensão da reação em uma célula auxiliar.

Titulação coulométrica Tipo de análise coulométrica que envolve medidas do tempo necessário para uma corrente constante produzir reagente suficiente para reagir completamente com o analito.

Contra-eletrodo O eletrodo que juntamente com o eletrodo de trabalho forma o circuito de eletrólise em uma célula de três eletrodos.

Camada do contra-íon Região da solução ao redor de uma partícula coloidal onde existe uma quantidade de íons suficiente para balancear as cargas existentes na superfície da partícula.

Creeping Tendência de alguns precipitados de se espalharem sobre uma superfície úmida.

Temperatura crítica Temperatura acima da qual uma substância não pode mais existir no estado líquido, independentemente da pressão.

Fase estacionária com ligações entre cruzadas Fase estacionária polimérica em uma coluna cromatográfica na qual ligações covalentes unem diferentes cadeias do polímero, criando assim uma fase mais estável.

Eletrodo de membrana cristalina Eletrodo no qual o elemento sensível é um sólido cristalino que responde seletivamente perante a atividade de uma espécie iônica de interesse.

Precipitados cristalinos Sólidos que possuem a tendência de formar partículas grandes, facilmente filtráveis.

Suspensões cristalinas Partículas com dimensões maiores que as coloidais dispersas temporariamente em um líquido.

Corrente, *i* Quantidade de carga elétrica que passa através de um circuito elétrico por unidade de tempo; unidades são dadas em ampères, A.

Densidade de corrente Corrente por unidade de área de um eletrodo, em A/m^2.

Eficiência de corrente Medida da efetividade de uma quantidade de eletricidade necessária para produzir uma quantidade equivalente de uma alteração química em um analito; o método coulométrico requer uma eficiência de corrente de 100%.

Máximos de corrente Picos anômalos na corrente de uma célula polarográfica; podem ser eliminados pela introdução de um agente tensoativo.

Conversor corrente-voltagem Dispositivo para conversão de corrente elétrica em voltagem que é proporcional ao circuito do dispositivo.

Cubeta Recipiente que mantém o analito no caminho da luz em espectroscopia de absorção.

D

Dalton Sinônimo de *unidade de massa atômica*.

Corrente de escuro Pequenas correntes que ocorrem mesmo quando nenhuma radiação incide no transdutor fotométrico.

Espectroscopia de plasma cc (PCC) Método que faz uso de um plasma de argônio induzido eletricamente para excitar o espectro de emissão de analitos.

Tempo de morto Em *cromatografia em coluna*, refere-se ao tempo, t_M, requerido para uma espécie não-retida atravessar uma coluna; em cinética com fluxo interrompido, é o tempo entre a mistura dos reagentes e a chegada da mistura à célula de observação.

Equação de Debye-Hückel Expressão que permite o cálculo do coeficiente de atividade em meios com força iônica menor que 0,1.

Lei limite de Debye-Hückel Forma simplificada da equação de Debye-Hückel aplicável a soluções cuja força iônica é menor que 0,01.

Decantação Transferência do líquido sobrenadante de um recipiente para um filtro sem perturbação do sólido precipitado contido no recipiente.

Crepitação Fragmentação de um sólido cristalino devido ao aquecimento; causada pela vaporização de água de oclusão.

Graus de liberdade O número de membros de uma amostra estatística que fornece uma medida independente da precisão do conjunto.

Desidratação Perda de água por um sólido.

Dehidrita® Nome comercial do perclorato de magnésio, um agente secante.

Densidade A razão entre a massa de um objeto e seu volume.

Camada de depleção Região não condutora de um semicondutor reversamente polarizado.

Despolarizador Aditivo que sofre reação em um eletrodo preferencialmente a um processo indesejado. Veja despolarizador do cátodo.

Curva de titulação derivada Gráfico da variação da quantidade medida por unidade de volume contra o volume de titulante adicionado; a curva derivada exibe um máximo que corresponde ao ponto de inflexão em uma curva de titulação convencional. Ver também *curva da segunda derivada*.

Dessecante Agente absorvente de umidade.

Dessecador Recipiente que fornece uma atmosfera livre de umidade, usado no armazenamento de amostras, cadinhos e precipitados.

Interferência destrutiva Diminuição na amplitude de ondas resultante da superposição de duas ou mais ondas que não estão em fase uma com a outra.

Limite de detecção Quantidade mínima de analito que um método ou sistema é capaz de medir.

Detector Dispositivo que responde a alguma característica de um sistema em observação e converte esta resposta em um sinal mensurável.

Erro determinado Classe de erros que, pelo menos em princípio, tem causa conhecida; sinônimo de *erro sistemático*.

Lâmpada de deutério Fonte que fornece um espectro contínuo na região do ultravioleta; radiação resultante da aplicação de cerca de 40 V a um par de eletrodos mantidos em atmosfera de deutério.

Liga de Devarda Liga de cobre, alumínio e zinco; usada para reduzir nitratos e nitritos a amônia em meio alcalino.

Desvio Diferença entre uma medida individual e o valor médio (ou mediano) de um conjunto de dados.

Terra diatomácea Esqueleto à base de silício de algas unicelulares; empregada como suporte sólido em CG.

Solvente diferenciador Solventes nos quais as diferenças nas forças de ácidos ou bases são aumentadas. Compare com *solventes niveladores*.

Ordem de difração, n Múltiplos inteiros de comprimentos de onda nos quais ocorre interferência construtiva.

Difusão Migração de espécies de uma região de elevada concentração para uma região mais diluída em uma solução.

Coeficiente de difusão (*polarográfico, D, cromatográfico,* D_m) medida da mobilidade de espécies em unidades de cm^2/s.

Corrente de difusão, i_d Corrente limite em voltametria quando a difusão é a forma predominante de transporte de massa.

Digestão Prática de manter uma mistura não perturbada do precipitado formado recentemente e a solução no qual ele foi formado sob temperaturas próximas do ponto de ebulição; resulta em aumento da pureza e tamanho das partículas.

Dimetilglioxima Agente precipitante que é específico para níquel(II). Sua fórmula é $CH_3(C{=}NOH)_2CH_3$.

Detector de arranjo de diodos Circuito integrado de silício que acomoda inúmeros fotodiodos; tem a capacidade de coletar dados de regiões espectrais inteiras simultaneamente. Normalmente contém entre 64 e 4.096 fotodiodos dispostos linearmente.

Difeniltiocarbazida Agente quelante, também conhecido como *ditizona*; adutos formados com cátions possuem solubilidade reduzida em água, mas são extraídos facilmente por solventes orgânicos.

Dissociação Separação de moléculas de uma substância, comumente em duas espécies mais simples.

Constante de distribuição A constante de equilíbrio para a distribuição do analito em dois solventes imiscíveis; é aproximadamente igual à razão das concentrações molares nos dois solventes.

Ditizona Sinônimo de *difeniltiocarbazida*.

Dopagem Introdução intencional de traços de elementos dos grupos III ou IV para melhorar as propriedades de semicondutores de cristais de silício e germânio.

Alargamento Doppler Absorção ou emissão de radiação por uma espécie em rápido movimento, que resulta no alargamento de linhas espectrais; comprimento de onda ligeiramente mais curto ou longo que o normal que é recebido pelo detector, dependendo da direção do movimento da espécie no caminho óptico.

Instrumento de feixe duplo Instrumento óptico projetado para eliminar a necessidade de alternar manualmente soluções do controle (branco) e do analito no caminho óptico. Um *divisor de feixe* separa a radiação em dois feixes em espectrômetros espaciais; um *modulador* direciona o feixe alternadamente entre o branco e o analito em instrumentos de duplo feixe temporais.

Precipitação dupla Sinônimo de *reprecipitação*.

Drierita® Nome comercial do sulfato de cálcio, um agente secante.

Eletrodo gotejante de mercúrio Eletrodo no qual o mercúrio é forçado a passar por um tubo capilar produzindo gotas idênticas.

Mineralização a seco Eliminação da matéria orgânica de uma amostra por aquecimento direto ao ar.

Método de Dumas Método de análise baseado na combustão de amostras orgânicas contendo nitrogênio por CuO; converte nitrogênio orgânico em N_2, que então é medido volumetricamente.

Métodos dinâmicos Sinônimos de *métodos cinéticos*; estão relacionados com mudanças que ocorrem em sistemas químicos com o tempo. Ao contrário de *métodos estáticos*.

Dinodo Eletrodo intermediário de um tubo fotomultiplicador.

E

Rede echelle Rede que é confeccionada com superfícies refletoras que são mais largas que as faces não refletoras.

Termo de múltiplos caminhos Termo relacionado à movimentação de solutos que contribui para o alargamento de bandas cromatográficas, resultado de diferenças no percurso das moléculas do soluto quando elas atravessam a coluna.

EDTA Abreviação para o ácido *etilenodiaminotetracético*, agente quelante largamente usado em titulações que envolvem a formação de complexos. Sua fórmula é $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$.

Largura de banda efetiva Largura de banda de um monocromador ou filtro de interferência no qual a transmitância é 50% daquela do comprimento de onda nominal.

Dupla camada elétrica Refere-se à carga localizada na superfície de uma partícula coloidal e à camada do contra-íon que neutraliza essa carga; também corresponde à camada carregada da superfície de um eletrodo de trabalho usado em voltametria.

Métodos eletroquímicos Um extenso grupo de métodos que têm em comum a medida de uma propriedade elétrica do sistema que é proporcional à quantidade da espécie de interesse presente na amostra.

Célula eletroquímica Arranjo que consiste em dois eletrodos, cada um deles em contato com uma solução eletrolítica. Tipicamente, os dois eletrólitos estão em contato elétrico através de uma *ponte salina*; um condutor metálico externo conecta os dois eletrodos.

Reversibilidade eletroquímica Capacidade de algumas células em reverter a si próprias quando a direção da corrente é invertida; em uma célula irreversível, a inversão da corrente provoca uma reação diferente em um ou ambos os eletrodos.

Eletrodo Condutor em cuja superfície ocorre transferência de elétrons a partir ou para a solução que está ao seu redor.

Lâmpada de descarga sem eletrodos Fonte de espectros atômicos de linhas que é alimentada por radiofreqüência ou radiação microondas.

Eletrodo de primeira classe (ou primeiro tipo) Eletrodo metálico cujo potencial é proporcional ao logaritmo da concentração (a rigor, a atividade) de um cátion (ou a razão de cátions) derivado do metal do eletrodo.

Eletrodo de segunda classe (ou segundo tipo) Eletrodo metálico cujo potencial é proporcional ao logaritmo da concentração do ânion (a rigor, a atividade) que forma tanto uma espécie relativamente pouco solúvel quanto um complexo estável com um cátion (ou a razão de cátions) derivado do metal do eletrodo.

Potencial de eletrodo Potencial de uma célula eletroquímica na qual o eletrodo de interesse está à direita e o eletrodo padrão de hidrogênio à esquerda na célula.

Análise eletrogravimétrica Ramo das análises gravimétricas, que envolve a medida da massa da espécie depositada no eletrodo de uma célula eletroquímica.

Circuito de eletrólise Em um arranjo de três eletrodos, a fonte cc e um divisor de voltagem, que permitem regular o potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

Efeito de eletrólito Dependência das constantes de equilíbrio de valores numéricos da força iônica da solução.

Eletrólitos Solutos cujas soluções aquosas conduzem eletricidade.

Célula eletrolítica Célula eletroquímica que requer uma fonte externa de energia para governar a reação da célula. Compare com *célula galvânica*.

Radiação eletromagnética Forma de energia com propriedades que podem ser descritas em termos de ondas ou, alternativamente, de partículas denominadas fótons, dependendo do método de observação.

Espectro eletromagnético Potência ou intensidade de radiação eletromagnética graficada em função do comprimento de onda ou freqüência.

Balança eletrônica Balança na qual um campo eletromagnético suporta o prato e seus componentes; a corrente necessária para devolver o prato à sua posição original é proporcional à massa contida no prato da balança.

Transição eletrônica Promoção de um elétron de um estado eletrônico para um segundo estado eletrônico e vice-versa.

Fluxo eletroosmótico Fluxo resultante de um fluido como um todo devido à aplicação de um campo elétrico.

Eletroforese Método de separação baseado nas diferenças de velocidades de migração de espécies carregadas em um campo elétrico.

Analisador eletrotérmico Qualquer um dos vários dispositivos que produzem um gás atomizado, que contém uma espécie de interesse no caminho óptico de um instrumento, por aquecimento elétrico; usado para medidas em absorção atômica e fluorescência atômica.

Eluente Fase móvel, em cromatografia, que é usada para carregar solutos através de uma fase estacionária.

Coluna supressora de eluente Em cromatografia por troca iônica, coluna de corrente descendente, a partir da coluna analítica, na qual eluentes iônicos são convertidos a espécies não condutoras, enquanto os íons do analito permanecem livres de influência.

Cromatografia por eluição Descreve os processos nos quais os analitos são separados uns dos outros devido a diferenças no tempo de permanência das espécies na coluna.

Espectro de emissão Conjunto de linhas ou bandas espectrais que são observadas quando espécies em estados excitados relaxam liberando o excesso de energia na forma de radiação eletromagnética.

Fórmula empírica Combinação mais simples de números inteiros de átomos em uma molécula.

Ponto final Mudança observável que ocorre durante uma titulação sinalizando que a quantidade de titulante adicionada é quimicamente equivalente à quantidade de analito presente na amostra.

Sensor enzimático Eletrodo de membrana que foi recoberto com uma enzima imobilizada; o eletrodo é sensível à quantidade de analito presente na amostra.

Complexo enzima-substrato (ES) Intermediário formado no processo

$$\text{Enzima (E)} + \text{substrato (S)} \leftrightarrow \text{ES} \rightarrow \text{produto (P)} + \text{E}$$

Pipeta Eppendorf Tipo de pipeta que libera volumes ajustáveis de líquido.

Balança de dois pratos Balança analítica equipada com uma trave que suporta dois pratos eqüidistantes do fulcro; um para a carga (amostra) e outro para acomodar uma massa igual de pesos padrão.

Expressão da constante de equilíbrio Expressão matemática que descreve a relação de equilíbrio entre os participantes de uma reação química.

Molaridade de equilíbrio Concentração das espécies de um soluto (em mol L^{-1} ou mmol mL^{-1}); sinônimo de *molaridade de uma espécie*.

Ponto de equivalência Aquele ponto na titulação no qual a quantidade de titulante adicionada é quimicamente equivalente à quantidade de analito presente na amostra.

Potencial do ponto de equivalência Potencial de eletrodo do sistema em uma titulação de oxidação-redução quando a quantidade de titulante que foi adicionada é quimicamente equivalente à quantidade de analito presente na amostra.

Equivalente Para uma reação de oxidação-redução, é a massa de uma espécie que pode doar ou aceitar 1 mol de elétrons; para uma reação ácido-base, refere-se à massa de uma espécie que pode doar ou aceitar 1 mol de prótons.

Equivalente de alteração química Massa de uma espécie que é diretamente ou indiretamente equivalente a um faraday ($6{,}02 \times 10^{23}$ elétrons).

Peso equivalente Base especial para expressar a massa em termos químicos similar à, mas diferente de, *massa molar*. Como conseqüência da definição, um equivalente de um analito que reage com um equivalente de um reagente, mesmo quando a estequiometria da reação não é um para um; equivalente-grama.

Erro Diferença entre a medida experimental e seu valor verdadeiro ou aceito.

Água essencial A água presente em um sólido que existe em quantidade fixa, tanto em sua estrutura molecular (*água de*

constituição) quanto em sua estrutura cristalina (*água de cristalização*).

Ácido etilenodiaminotetracético Provavelmente o reagente mais versátil para titulações de complexação; forma quelatos com a maioria dos cátions. Ver *EDTA*.

Excitação Promoção de um átomo, íon ou molécula para um estado que é mais energético que um estado de mais baixa energia.

Espectro de excitação Em espectroscopia de fluorescência, é o gráfico da intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação.

Extração exaustiva ou de refluxo Ciclo no qual um solvente orgânico, após percolação por meio de uma fase aquosa contendo o soluto de interesse, é destilado, condensado e passado novamente pela fase aquosa.

F

Corrente faradaica Corrente elétrica produzida por processos de oxidação-redução em uma célula eletroquímica.

Faraday, F Quantidade de eletricidade associada a $6{,}022 \times 10^{23}$ elétrons.

Reação rápida Reação que se completa à metade em dez segundos ou menos.

Ferroína Nome comum para o complexo ferro(II)-1,10-fenantrolina, que é um indicador redox bastante versátil. Sua fórmula é $(C_{12}H_8N_2)_3Fe^{2+}$.

Espectroscopia de emissão em chama Método que emprega chama para fazer que uma espécie de interesse atomizada emita seu espectro característico; também conhecida como fotometria de chama.

Detector de ionização em chama (DIC) Detector usado em cromatografia gasosa que é baseado na coleta de íons produzidos durante a pirólise de analitos orgânicos em uma chama.

Fluorescência Radiação produzida por um átomo ou uma molécula que tenha sido excitada por fótons para um estado excitado singlete.

Bandas de fluorescência Grupos de linhas de fluorescência que são geradas a partir do mesmo estado eletrônico excitado.

Espectro de fluorescência Gráfico da intensidade de fluorescência *versus* o comprimento de onda no qual o comprimento de onda de excitação é mantido constante.

Fluorímetro Instrumento de filtro para medidas quantitativas de fluorescência.

Fluxos Substâncias que no estado fundido possuem propriedades ácidas ou básicas; empregados para solubilizar a espécie de interesse em amostras refratárias.

Plano focal Superfície na qual a radiação dispersada em um prisma ou rede de difração é focalizada.

Formalidade, F Número de fórmulas-grama do soluto contido em um litro de solução; sinônimo de *molaridade analítica*.

Potencial formal, $E^{0\prime}$ Potencial de eletrodo para um par quando as concentrações analíticas de todos os participantes são unitárias e as concentrações das outras espécies em solução são definidas.

Fórmula-grama Soma de todas as massas atômicas na fórmula química de uma substância; sinônimo de *massa molar*.

Espectrômetro com transformada de Fourier Espectrômetro no qual um interferômetro e transformação matemática de Fourier são usados na obtenção de um espectro.

Freqüência, ν, da radiação eletromagnética Número de oscilações por segundo; tem unidade hertz (Hz), que significa uma oscilação por segundo.

Cadinho de vidro sinterizado Cadinho de filtração equipado com um vidro poroso no fundo.

Alargamento frontal Descreve um pico cromatográfico não ideal no qual a porção incial tende a se alongar; comparar com *cauda*.

Teste *F* Método estatístico que permite a comparação das variâncias de dois conjuntos de medidas.

Coluna tubular aberta de sílica fundida (FSOT) Coluna cromatográfica de parede recoberta que foi preparada usando-se sílica purificada.

G

Célula galvânica Célula eletroquímica que gera energia durante seu funcionamento; sinônimo de *célula voltaica*.

Galvanostato Sinônimo de *amperostato*.

Cromatografia gasosa (CG) Métodos de separação que fazem uso de uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida.

Eletrodo sensível a gás Eletrodo cuja medida envolve formação ou consumo de um gás durante sua operação.

Sondas sensíveis a gás Eletrodo combinado indicador-referência que é isolado da solução do analito por uma membrana hidrofóbica. A membrana é permeável a um gás; o potencial é proporcional à quantidade do gás presente na solução de análise.

Distribuição gaussiana Distribuição teórica de resultados na forma de sino obtida a partir de medidas repetidas, que são afetadas por erros aleatórios.

CG-MS Técnica combinada na qual a espectrometria de massas é utilizada como detector para cromatografia gasosa.

Cromatografia por filtração em gel Um tipo de *cromatografia de exclusão por tamanho* que emprega um recheio hidrofílico; é usada para separar espécies polares.

Cromatografia por permeação em gel Um tipo de *cromatografia de exclusão por tamanho* que emprega um recheio hidrofóbico; é utilizada para separar espécies apolares.

Problema geral da eluição Compromisso entre tempo de eluição e resolução; solucionado por *gradientes de eluição* (em cromatografia líquida) ou *programações de temperatura* (em cromatografia gasosa).

Indicadores redox universais Indicadores que respondem a variações no potencial do sistema (E_{sistema}).

Fantasmas Imagens duplas na emissão de uma rede; o resultado de imperfeições no sistema empregado em sua elaboração.

Eletrodo de vidro Eletrodo no qual o potencial se desenvolve através de uma fina membrana de vidro, que fornece a medida do pH de uma solução na qual o eletrodo está imerso.

Cadinho Gooch Cadinho de filtração de porcelana; a filtração é realizada por meio de um fundo poroso com camadas de fibra de vidro ou fibra de amianto.

Gradiente de eluição Em cromatografia líquida, corresponde à alteração sistemática da composição da fase móvel para otimizar a resolução cromatográfica dos componentes de uma mistura.

Métodos cinéticos gráficos Métodos de determinação de velocidades de reações que usam gráficos da concentração de um reagente, ou produto, em função do tempo.

Rede Dispositivo que consiste em ranhuras proximamente espaçadas entre si que é usado para dispersar a radiação policromática por meio da sua difração em seus respectivos comprimentos de onda.

Análise gravimétrica Grupo de métodos analíticos nos quais a quantidade do analito é determinada pela medida da massa de uma substância pura que contém o analito.

Fator gravimétrico, FG Razão estequiométrica entre o analito e o sólido pesado na análise gravimétrica.

Titulometria gravimétrica Titulações nas quais a massa do titulante padrão é medida, em vez de seu volume; a concentração do titulante é expressa em mmol g^{-1} de solução (em vez de mmol mL^{-1}).

Erro grosseiro Erro ocasional, nem aleatório nem sistemático, que resulta na ocorrência de um resultado fora da faixa.

Amostra bruta Porção representativa de uma amostra analítica; após o tratamento torna-se a amostra de laboratório.

Estado fundamental Estado de mais baixa energia de um átomo ou molécula.

Coluna de proteção Pré-coluna antes da entrada da coluna de CLAE; a composição da coluna de proteção é selecionada para aumentar o tempo de vida útil da coluna analítica devido à remoção de material particulado e outros contaminantes e pela saturação do eluente com a fase estacionária.

H

Potencial de meia-célula Potencial de uma meia-célula eletroquímica medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Meia-vida, $t_{1/2}$ Intervalo de tempo no qual a quantidade de reagente diminui para a metade da inicial.

Semi-reação Método de representação da oxidação ou redução de uma espécie; é uma equação balanceada que mostra as formas oxidada e reduzida de uma espécie, as quantidades de H_2O ou H^+ necessárias para balancear os átomos de hidrogênio e oxigênio do sistema e o número de elétrons requeridos para balancear as cargas.

Potencial de meia-onda, $E_{1/2}$ Potencial (originalmente contra o ECS) no qual a corrente de uma onda voltamétrica equivale à metade da corrente-limite.

Eletrodo de mercúrio de gota pendente (EMGP) Microeletrodo que pode concentrar traços de metais por meio da eletrólise em um pequeno volume; a análise é completada pela redissolução voltamétrica do metal da gota de mercúrio.

Detector de calor Dispositivo que é sensível a variações na temperatura do seu ambiente; é empregado para monitorar a radiação infravermelha.

Altura equivalente de prato teórico, *H* (AEPT) Medida da eficiência de uma coluna cromatográfica; é igual ao comprimento da coluna dividido pelo número de pratos teóricos da coluna.

Equação de Henderson-Hasselbalch Expressão usada por bioquímicos para calcular o pH de uma solução-tampão; pH = $pK_a + \log (c_{NaA}/c_{HA})$, em que pK_a é o logaritmo negativo da constante de dissociação do ácido e c_{NaA} e c_{HA} são as concentrações molares dos compostos que compõem o tampão.

Cromatografia de alta eficiência por adsorção Sinônimo de *cromatografia líquido-sólido*; ver também *cromatografia por adsorção*.

Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) Cromatografia em coluna na qual a fase móvel é líquida forçada, freqüentemente por pressão, através de uma fase estacionária.

Cromatografia de alta eficiência de exclusão iônica Ver *cromatografia de troca iônica.*

Cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência Ver *cromatografia de exclusão por tamanho*.

Histograma Gráfico de barras no qual réplicas de resultados são agrupadas de acordo com faixas de grandeza ao longo do eixo horizontal e pela freqüência de ocorrência dos resultados no eixo vertical.

Lâmpada de cátodo oco Fonte usada em espectroscopia de absorção atômica que emite linhas estreitas para um único elemento ou mesmo para vários elementos.

Rede holográfica Rede que foi produzida por interferência óptica, em vez de ranhuras mecânicas, feitas na superfície de vidros recobertos por uma camada fina de polímero.

Precipitação a partir de solução homogênea Técnica na qual um agente precipitante é gerado vagarosamente na solução da espécie de interesse, produzindo um precipitado denso facilmente filtrável em análises gravimétricas.

Ajuste de cem por cento de *T* Ajuste de um instrumento de absorção óptica para registrar 100% de transmitância (*T*) por meio da utilização de um branco apropriado.

Voltametria hidrodinâmica Voltametria realizada com a solução do analito em constante movimento em relação à superfície do eletrodo; é produzida pelo bombeamento da solução na direção de um eletrodo estacionário ou pela movimentação do eletrodo na solução.

Lâmpada de hidrogênio Fonte de radiação contínua na região do ultravioleta que tem estrutura similar à da lâmpada de deutério.

Íon hidrônio Próton hidratado cujo símbolo é H_3O^+.

8-Hidroxiquinolina Agente quelante versátil; é empregado em análise gravimétrica, em análise volumétrica, como agente de proteção em espectroscopia atômica e como agente extrator; também é conhecido como *oxina*. Sua fórmula é HOC_9H_6N.

Vidro higroscópico Vidro que absorve pequenas quantidades de água em sua superfície; higroscopicidade é uma propriedade essencial da membrana de um eletrodo de vidro.

Métodos hifenados Métodos que envolvem a combinação de dois ou mais tipos de instrumentação; o produto é um instrumento com melhor desempenho que qualquer um dos instrumentos considerados individualmente.

Teste de hipótese O processo de verificar uma afirmação em vários testes estatísticos. Veja *teste-t, feste-F, teste-Q* e *ANOVA.*

I

Equação de Ilkovic Equação que relaciona a corrente de difusão com variáveis que a afetam, isto é, o número de elétrons (*n*) envolvido na reação com o analito, a raiz quadrada do coe-

ficiente de difusão ($D^{1/2}$), a vazão de mercúrio em massa ($m^{2/3}$) e o tempo de vida da gota ($t^{1/6}$) de um eletrodo gotejante de mercúrio.

Reator com enzima imobilizada Reator tubular ou superfície do detector no qual uma enzima tenha sido fixada por adsorção, ligação covalente ou aprisionamento.

Erro indeterminado Sinônimo de *erro aleatório*.

Eletrodo indicador Eletrodo cujo potencial está relacionado ao logaritmo da atividade de uma ou mais espécies que estejam em contato com o eletrodo.

Reação indicadora, cinética Reação rápida envolvendo uma espécie indicadora que pode ser utilizada para acompanhar uma reação de interesse.

Espectroscopia com plasma acoplado indutivamente (ICP) Método que emprega um plasma de gás inerte (geralmente argônio) formado pela absorção de radiação de radiofreqüência na atomização e excitação de uma amostra em espectroscopia de emissão atômica.

Eletrodo inerte Eletrodo que responde ao potencial de um sistema, $E_{sistema}$, mas que não está envolvido nas reações da célula.

Radiação infravermelha Radiação eletromagnética na faixa entre 0,78 e 300 μm.

Inibidor catalítico Espécie que diminui a velocidade de uma reação catalisada por uma enzima.

Métodos das velocidades iniciais Métodos cinéticos baseados em medidas feitas próximo do início das reações.

Efeito de filtro interno Fenômeno que causa não-linearidade em curvas de calibração em fluorescência, resultante da absorção excessiva do feixe incidente ou do feixe emitido.

Desvios instrumentais da lei de Beer Desvios da linearidade nas relações entre absorbância e concentração atribuídos ao dispositivo de medição.

Métodos integrais Métodos cinéticos baseados na forma integrada da lei de velocidade.

Intensidade, *I*, de radiação eletromagnética A potência por ângulo sólido unitário; é usado freqüentemente como sinônimo de potência radiante, *P*.

Intercepto, *b*, em uma regressão O valor de *y* em uma regressão quando *x* é igual a zero; na curva de calibração analítica, refere-se ao valor hipotético do sinal analítico quando a concentração do analito é igual a zero.

Filtro de interferência Filtro óptico que gera bandas estreitas devido à interferência construtiva.

Ordem de interferência, n Número inteiro que juntamente com a espessura e índice de refração do material dielétrico determina o comprimento de onda transmitido por um filtro de interferência.

Interferências Espécies que afetam o sinal no qual uma análise está baseada.

Interferômetro Dispositivo não dispersivo que obtém informações espectrais por meio de interferências construtivas e destrutivas; é empregado em instrumentos de infravermelho com transformadas de Fourier.

Padrão interno Quantidade conhecida de uma espécie com propriedades similares às do analito que é introduzida nas soluções dos padrões e das amostras desconhecidas; a razão entre os sinais do padrão interno e do analito serve de base para a análise.

União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) Organização internacional devotada ao desenvolvimento de definições e seu uso pela comunidade química mundial.

Cromatografia de troca iônica Técnica CLAE baseada na partição de espécies iônicas entre a fase líquida móvel e um trocador iônico polimérico sólido; é também chamada cromatografia de íons.

Resina de troca iônica Polímero de alta massa molar no qual um grande número de grupos funcionais ácidos ou básicos foi ligado. Resinas catiônicas permitem a troca dos cátions presentes em solução por íons hidrogênio; resinas aniônicas substituem íons hidróxido por ânions.

Força iônica, μ Propriedade de uma solução que depende da concentração total de íons presentes na solução, assim como da carga de cada uma das espécies iônicas; isto é, $\mu = \frac{1}{2}\Sigma c_i Z_i^2$, em que c_i é a concentração molar de cada íon e Z_i sua carga.

Supressor de ionização Em espectroscopia atômica, uma espécie facilmente ionizável, tal como potássio, que é introduzida para suprimir a ionização do analito.

Queda *IR* Queda de potencial em uma célula devido à resistência ao movimento de carga; também conhecida como *queda ôhmica*.

Célula irreversível Célula eletroquímica na qual sua reação química, como uma célula galvânica, é diferente daquela que ocorre quando a corrente é invertida.

Reação eletroquímica irreversível Reação que gera um voltamograma insuficientemente definido devido à irreversibilidade de transferência de elétrons no eletrodo.

Eluição isocrática Eluição com um único solvente; compare com *gradiente de eluição*.

Ponto isoelétrico pH no qual um aminoácido não apresenta tendência de migrar sob a influência de um campo elétrico.

Convenção da IUPAC Conjunto de definições relacionadas a células eletroquímicas e seus potenciais; também é conhecida como *Convenção de Estocolmo*.

J

Redutor de Jones Coluna preparada com zinco amalgamado; é empregada na redução prévia de analitos.

Joule Unidade de trabalho, igual a Newton-metro.

Potencial de junção Potencial que se desenvolve na interface entre soluções de composições diferentes; sinônimo de potencial de junção líquida.

K

Reagente de Karl Fischer Reagente empregado na determinação titulométrica de água.

Quilograma Unidade-base de massa no sistema SI.

Métodos cinéticos Métodos analíticos baseados na relação da cinética de uma reação com a concentração do analito.

Polarização cinética Comportamento não-linear de uma célula eletroquímica causado pela lentidão da reação na superfície de um ou ambos os eletrodos.

Frasco Kjeldahl Frasco com gargalo longo usado na digestão de amostras com ácido sulfúrico concentrado a quente.

Método de Kjeldahl Método titulométrico de determinação de nitrogênio em compostos orgânicos no qual o nitrogênio é convertido a amônia, a qual é destilada e determinada por titulação de neutralização.

Cutelo Contato praticamente livre de fricção existente entre as partes móveis que compõem uma balança analítica mecânica.

L

Balança de laboratório Sinônimo de *balança técnica*.

Fluxo laminar Fluxo de líquido que ocorre próximo e em paralelo a um sólido fronteiriço. Em um tubo, isso resulta em um fluxo de perfil parabólico; próximo à superfície de um eletrodo, isto resulta em camadas paralelas que deslizam umas sobre as outras.

Método dos mínimos quadrados Método estatístico de obtenção dos parâmetros de um modelo matemático (tal como a equação de uma linha reta) pela minimização da soma dos quadrados das diferenças entre os pontos experimentais e os pontos previstos pelo modelo.

Princípio de Le Châtelier Relata que a aplicação de uma perturbação a um sistema químico em equilíbrio resultará em uma mudança na posição do equilíbrio no sentido de minimizar o efeito da perturbação.

Solventes niveladores Solventes nos quais a força de solutos ácidos ou alcalinos tende a ser a mesma; compare com *solventes diferenciadores*.

Levitação Quando aplicado em balanças eletrônicas, a suspensão do prato de uma balança no ar pelo efeito de um campo magnético.

Ligante Molécula ou íon com pelo menos um par de elétrons não-compartilhados disponíveis para ligações coordenadas com metais.

Corrente limite, i_l Platô de corrente alcançado em voltametria quando a velocidade de reação no eletrodo é limitada pela velocidade de transporte de massa.

Voltametria de varredura linear Métodos eletroquímicos que envolvem a medida da corrente em uma célula quando o potencial é linearmente aumentado, ou diminuído, com o tempo; é a base para a *voltametria hidrodinâmica* e *polarografia*.

Curva com segmentos lineares Curva de titulação na qual o ponto final é obtido pela extrapolação de regiões lineares logo antes e após o ponto de equivalência; é útil para reações nas quais a formação dos produtos não é fortemente favorecida.

Fonte de linhas Em espectroscopia atômica, corresponde a uma fonte de radiação que emite linhas atômicas estreitas características de átomos do analito; veja *lâmpadas de cátodo oco* e *lâmpadas de descarga sem eletrodos*.

Cromatografia líquida com fase ligada Cromatografia de partição que emprega uma fase estacionária que é quimicamente ligada ao material de recheio da coluna.

Junção líquida Interface entre dois líquidos com diferentes composições.

Cromatografia líquido-líquido Cromatografia na qual as fases móvel e estacionária são líquidas.

Cromatografia líquido-sólido Cromatografia na qual a fase móvel é um líquido e a fase estacionária é um sólido polar; sinônimo de *cromatografia de adsorção*.

Litro Um decímetro cúbico ou 1.000 centímetros cúbicos.

Erro de carga Erro em uma medida de voltagem em razão de a corrente ter sido atraída pelo dispositivo de medida; ocorre quando o dispositivo de medida tem uma resistência comparável àquela da fonte de voltagem que está sendo medida.

Coeficiente de difusão longitudinal, B Medida da tendência do analito de migrar de regiões de concentrações mais elevadas para regiões de concentrações mais baixas; contribui para o alargamento de bandas em cromatografia.

Fator de difusão longitudinal, B/u Fator nos modelos de alargamento de banda cromatográficos que considera o efeito da difusão longitudinal.

Limite inferior de controle (LIC) Limite inferior que foi determinado para o desempenho satisfatório de um processo ou medida.

Luminescência Radiação que resulta da fotoexcitação (fotoluminescência), excitação química (quimiluminescência) ou excitação térmica (termoluminescência).

Plataforma de L'vov Dispositivo para atomização eletrotérmica de amostras em espectroscopia de absorção atômica.

M

Macrobalança Balança analítica com capacidade entre 160 e 200 g e precisão de 0,1 mg.

Portador majoritário Principal espécie responsável pelo transporte de eletricidade em um semicondutor.

Agente mascarante Reagente que se combina com as espécies presentes na matriz e que inativa aquelas que, de outra forma, causariam interferência na determinação do analito.

Massa Medida constante da quantidade de matéria contida em um objeto.

Efeito da ação das massas Deslocamento na posição do equilíbrio devido à adição ou remoção de uma espécie participante do sistema. Ver *princípio de Le Châtelier*.

Equação de balanço de massas Expressão que relaciona as concentrações de várias espécies em solução no equilíbrio, uma em relação às outras e também em relação às concentrações analíticas dos vários solutos.

Detector sensível à massa, cromatografia Detector que responde à massa do analito, como o *detector de ionização em chama*.

Espectrometria de massas Métodos baseados na formação de íons em fase gasosa e na sua separação com base na razão massa-carga.

Coeficientes de transferência de massa, C_S, C_M Termos que se relacionam à transferência de massa nas fases estacionária e móvel em cromatografia; efeitos de transferência de massa contribuem para o *alargamento de banda*.

Transporte de massa Movimento de espécies através de uma solução devido à difusão, convecção e forças eletrostáticas.

Matriz Meio que contém um analito.

Coeficiente de atividade médio, $\gamma_\pm$ Coeficiente de atividade para um composto iônico medido experimentalmente. Não é possível expressar o coeficiente de atividade médio dos participantes individuais.

Pipeta graduada Pipeta calibrada para dispensar qualquer volume até sua capacidade máxima; compare com *pipeta volumétrica*.

Aprisionamento mecânico Incorporação de impurezas em um cristal em crescimento.

Mecanismo de reação Etapas básicas envolvidas na formação dos produtos de uma reação.

Mediana Valor central de um conjunto de réplicas de medidas. Para um conjunto com número ímpar de dados, existe um número igual de pontos acima e abaixo da mediana; para um número par de dados, a mediana é a média do par central.

Coluna de megadiâmetro Coluna tubular aberta que pode acomodar amostras maiores que aquelas comumente utilizadas em colunas recheadas.

Fundido Massa derretida produzida pela ação do fundente; geralmente um sal derretido.

Eletrodo de membrana Eletrodo indicador cuja resposta deve-se a processos de troca iônica que ocorrem em cada um dos lados de uma membrana fina.

Menisco Superfície curva formada por um líquido mantido em um tubo.

Eletrodo de mercúrio Eletrodo estático ou gotejante de mercúrio usado em voltametria.

Eletrodo de filme de mercúrio Eletrodo que foi recoberto com uma fina camada de mercúrio; é usado no lugar do *eletrodo de gota pendente de mercúrio* em voltametria de redissolução anódica.

Transistor de efeito de campo de semicondutor metal-óxido (MOSFET) Dispositivo à base de um semicondutor; quando adequadamente recoberto, pode ser utilizado como um eletrodo íon-seletivo.

Incerteza do método, s_m Desvio padrão associado ao método analítico; fator que juntamente com o desvio padrão da amostragem é usado na determinação do desvio padrão global de uma análise.

Constante de Michaelis Conjunto de constantes de velocidades de reação para cinética enzimática; medida da dissociação de um complexo enzima-substrato.

Balança microanalítica Balança analítica com capacidade entre 1 e 3 g e precisão de 0,0001 mg.

Microeletrodo Eletrodo com dimensões na escala micrométrica; usado em voltametria.

Micrograma, μg 1×10^{-6} g.

Microlitro, μL 1×10^{-6} L.

Membrana microporosa Membrana hidrofóbica com tamanho de poro que permite a passagem de gases e é impermeável a outras espécies; é o elemento sensível de um sensor sensível a gás.

Migração Em eletroquímica, refere-se ao transporte de massa devido à atração ou repulsão eletrostática; em cromatografia, corresponde ao transporte de massa na coluna.

Velocidade de migração, $\bar{v}$ Velocidade na qual um analito atravessa uma coluna cromatográfica.

Miligrama, mg 1×10^{-3} g ou 1×10^{-6} kg.

Mililitro, mL 1×10^{-3} L.

Milimol, mmol 1×10^{-3} mol.

Formação de cristal misto Tipo de co-precipitação encontrada em precipitados cristalinos nos quais alguns íons do analito no cristal são substituídos por outras espécies iônicas.

Fase móvel Em cromatografia, trata-se do líquido ou gás que arrasta o analito através da fase estacionária líquida ou sólida.

Coeficiente de transferência de massa da fase móvel, $C_M u$ Quantidade que afeta o alargamento de banda e conseqüentemente a altura de prato; ela não é linear com relação à velocidade do solvente u e influenciada pelo coeficiente de difusão do analito, pelo tamanho da partícula da fase estacionária e pelo diâmetro interno da coluna.

Modulação Processo de superimposição do sinal analítico em uma onda portadora. Na modulação da amplitude, a grandeza da onda portadora varia de acordo com a alteração do sinal analítico; em modulação da freqüência, a freqüência da onda portadora varia com o sinal analítico.

Sal de Mohr Nome comum do sulfato de ferro(II) e amônio hexahidratado.

Absortividade molar, ε Constante de proporcionalidade da lei de Beer; $\varepsilon = A/bc$, em que A é a absorbância; b, o caminho óptico em centímetros; e c, a concentração em mols por litro; é característica da espécie absorvente.

Molaridade, M Número de mols de uma espécie presente em um litro de solução ou número de milimols de uma espécie contida em um mililitro.

Massa molar, $\mathcal{M}$ Massa, em gramas, de um mol de uma substância química.

Mol Quantidade de substância contida em $6{,}022 \times 10^{23}$ partículas da substância.

Absorção molecular Absorção de radiação no ultravioleta, visível e no infravermelho realizada por meio de transições quantizadas em moléculas.

Fluorescência molecular Processo pelo qual elétrons de moléculas, excitados em estado singlete, retornam a um estado quântico mais baixo, com a energia resultante sendo liberada na forma de radiação eletromagnética.

Fórmula molecular Fórmula que inclui informação estrutural além do número e da identidade dos átomos que compõem a molécula.

Peso molecular Sinônimo de massa molecular.

Radiação monocromática Idealmente, é a radiação eletromagnética que consiste em um único comprimento de onda; na prática, corresponde a uma banda muito estreita de comprimentos de onda.

Monocromador Dispositivo para decompor radiação policromática em seus comprimentos de onda.

Solução-mãe Solução que permanece após a precipitação de um sólido.

Mufla Forno de alta potência capaz de manter temperaturas acima de 1100 °C.

N

Nanômetro, nm 1×10^{-9} m.

Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology – NIST) Agência do Departamento do Comércio norte-americano; antigamente, denominava-se National Bureau of Standards (NBS); é a principal fonte de padrões primários e materiais padrão de referência analisados.

Tempo de vida natural, τ Tempo de vida radiativo de um estado excitado; período durante o qual a concentração do reagente decresce para $1/e$ de seu valor original em um processo de primeira ordem.

Nebulização Transformação de um líquido em um aerossol de gotas minúsculas.

Camada de difusão de Nernst, δ Camada fina de líquido estagnado na superfície de um eletrodo; é causada pela fricção entre a superfície e o líquido que flui passando pela superfície.

Equação de Nernst Expressão matemática que relaciona o potencial de um eletrodo com as atividades daquelas espécies em solução responsáveis pelo potencial.

Fonte de Nernst Fonte de radiação no infravermelho que consiste em um cilindro de óxidos de zircônio e ítrio aquecidos a altas temperaturas pela passagem de uma corrente elétrica.

Níquel-crômio Liga de níquel-cromo; quando está incandescente, é uma fonte de radiação no infravermelho.

Ruído Flutuações aleatórias de um sinal analítico que resultam de um grande número de variáveis não controláveis e que afetam o sinal; refere-se a qualquer sinal que interfira na detecção do sinal do analito.

Comprimento de onda nominal O comprimento de onda principal fornecido por um dispositivo de seleção de comprimentos de onda.

Água não-essencial Água retida em um sólido por forças físicas em vez de forças químicas.

Curva de erro normal Gráfico de uma distribuição gaussiana da freqüência de resultados de erros aleatórios em uma medida.

Eletrodo normal de hidrogênio (ENH) Sinônimo de *eletrodo padrão de hidrogênio*.

Normalidade, C_N O número de pesos equivalentes de uma espécie em um litro de solução.

Cromatografia em fase normal Tipo de cromatografia de partição que envolve uma fase estacionária polar e uma fase móvel não-polar; compare com *cromatografia de fase reversa*.

Nucleação Processo envolvendo a formação de agregados muito pequenos de um sólido durante a precipitação.

Hipótese nula Alegação de que uma característica de uma população única seja igual a algum valor específico ou que duas ou mais características da população sejam idênticas; testes estatísticos são recomendados para validar ou invalidar a hipótese nula, em um nível de probabilidade especificado.

Número de pratos teóricos, N Característica de uma coluna cromatográfica empregada para descrever sua eficiência.

O

Água de oclusão Água não-essencial que foi arrastada por um cristal em formação.

Oclusão Associação física de impurezas solúveis a um cristal em formação.

Administração de Saúde e Segurança Ocupacional (Occupational Safety and Health Administration — OSHA) Agência federal norte-americana encarregada de proporcionar segurança em laboratórios e demais locais de trabalho.

Sal de Oesper Nome comum para o sulfato de etilenodiamina de ferro(II) tetrahidratado.

Queda ôhmica de potencial Sinônimo de *queda IR*.

Coluna tubular aberta Coluna capilar de vidro ou sílica fundida usada em cromatografia gasosa; as paredes do tubo são recobertas com uma fina camada da fase estacionária.

Amplificador operacional Amplificador eletrônico analógico versátil empregado para realizar tarefas matemáticas e para condicionar sinais de saída dos transdutores de instrumentos.

Instrumentos ópticos Termo amplo utilizado para instrumentos que medem absorção, emissão ou fluorescência do analito baseado em radiação no ultravioleta, visível ou no infravermelho.

Métodos ópticos Sinônimo de *métodos espectroquímicos*.

Cunha óptica Dispositivo, cuja transmissão decresce linearmente com seu comprimento, usado em espectroscopia óptica.

Ordem de reação Expoente associado com a concentração de uma espécie na lei de velocidade de uma reação química.

Valor Anômalo Resultado que parece ser discrepante de outros membros de um conjunto de resultados.

Ordem de reação global Soma dos expoentes associados com as concentrações das espécies que fazem parte de uma reação química.

Desvio padrão global, s_o Raiz quadrada da soma das variâncias dos processos de medida e das variâncias das etapas da amostragem.

Sobrepotencial, sobrevoltagem, Π Excesso de voltagem necessária para produzir corrente em uma célula eletroquímica polarizada.

Oxidante Sinônimo de *agente oxidante*.

Oxidação Perda de elétrons por uma espécie em uma reação de oxidação-redução.

Potencial de oxidação Potencial de um processo de eletrodo que é escrito como uma oxidação.

Agente oxidante Substância que recebe elétrons em uma reação de oxidação-redução.

Oxina Nome comum para a 8-hidroxiquinolina.

Onda do oxigênio No eletrodo gotejante de mercúrio, o oxigênio produz duas ondas: a primeira é devido à formação de peróxido e, a segunda, à redução subseqüente à água; isso pode constituir-se em uma interferência na determinação de outras espécies, porém é empregada na determinação de oxigênio dissolvido.

P

Colunas recheadas Colunas cromatográficas preenchidas com materiais porosos para gerar uma área superficial elevada visando promover a interação com os analitos presentes na fase móvel.

Trava do prato Dispositivo para dar suporte aos pratos de uma balança quando a carga está sendo colocada neles.

Paralaxe Mudança aparente na posição de um objeto que ocorre em razão da mudança de posição do observador; resulta em erros sistemáticos em leituras de buretas, pipetas e em equipamentos com ponteiros.

Crescimento de partícula Estágio da formação de sólidos.

Propriedades de partícula da radiação eletromagnética Comportamento que é consistente com a radiação agindo como pequenas partículas ou *quanta* de energia.

Cromatografia por partição Tipo de cromatografia baseada na distribuição de solutos entre uma fase móvel líquida e uma fase estacionária líquida retida na superfície de um sólido.

Coeficiente de partição Constante de equilíbrio para a distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis; ver *constante de distribuição*.

Partes por milhão, ppm Forma conveniente de expressar a concentração de um soluto que existe em quantidades-traço; para soluções aquosas diluídas, ppm é sinônimo de miligramas do soluto por litro de solução.

Área do pico, altura do pico Propriedades de sinais em forma de pico que podem ser utilizadas para análise quantitativa; podem ser usadas em cromatografia, absorção atômica eletrotérmica e outras técnicas.

Peptização Processo no qual um colóide coagulado retorna a seu estado disperso.

Período da radiação eletromagnética Tempo requerido para picos sucessivos de uma onda eletromagnética passarem por um ponto fixo no espaço.

pH Logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio em uma solução.

Fosforescência Emissão de luz de um estado excitado tripleto; fosforescência é mais lenta que fluorescência e pode ocorrer por muitos minutos.

Pentóxido de sódio, P_2O_5 Agente secante.

Célula fotocondutiva Detector de radiação eletromagnética cuja condutividade elétrica aumenta com a intensidade de radiação nele incidente.

Fotodecomposição Formação de novas espécies a partir de moléculas excitadas por radiação; uma das várias formas pelas quais a energia de excitação é dissipada.

Fotodiodo (1) Tubo com vácuo que consiste em um ânodo na forma de fio e uma superfície fotossensível que produz um elétron para cada fóton absorvido na superfície. (2) Semicondutor de silício reversamente polarizado que produz elétrons e lacunas quando irradiado por radiação eletromagnética. A corrente resultante fornece uma medida do número de fótons que incide no dispositivo a cada segundo.

Arranjo de fotodiodos Arranjo linear de fotodiodos que podem detectar múltiplos comprimentos de onda simultaneamente; ver *detector de arranjo de diodos*.

Colorímetro fotoeletrônico Fotômetro que responde à radiação visível.

Fotoelétron Elétron liberado pela absorção de um fóton que incide em uma superfície fotoemissiva.

Detector de fotoionização Detector cromatográfico que usa radiação no ultravioleta intensa para ionizar os analitos; as correntes resultantes, que são amplificadas e registradas, são proporcionais à concentração do analito.

Fotômetro Instrumento para a medida da absorbância que incorpora um filtro para a seleção do comprimento de onda e um detector de fótons.

Tubo fotomultiplicador Detector sensível de radiação eletromagnética; a amplificação do sinal é efetuada por uma série de dinodos que produzem uma cascata de elétrons para cada fóton recebido pelo tubo.

Detector de fótons Termo genérico usado para transdutores que convertem um sinal óptico em sinal elétrico.

Fótons Pacotes de energia de radiação eletromagnética; também conhecidos como *quanta*.

Fototubo Transdutor que consiste em um cátodo fotoemissivo, um fio metálico como ânodo e uma fonte de tensão que mantém um potencial adequado entre os eletrodos.

Indicadores ftaleínicos Indicadores ácido-base derivados do anidrido ftálico; o mais comum deles é a fenolftaleína.

Medidor de pÍon Instrumento que mede diretamente a concentração (estritamente, a atividade) de um analito; consiste em um eletrodo indicador íon-específico, um eletrodo de referência e um dispositivo de medida de potencial.

Pipeta Dispositivo que permite a transferência de volumes conhecidos de solução de um frasco para outro.

Pixel Elemento único de detecção em um detector de arranjo de diodos ou detector de transferência de carga.

Cromatografia em camada delgada Termo usado para descrever métodos cromatográficos que fazem uso de uma fase estacionária fina e plana; a fase móvel migra ao longo da superfície por gravidade ou capilaridade.

Plasma Meio gasoso cuja condutividade se deve a quantidades apreciáveis de íons e elétrons.

Altura de prato, H Quantidade que descreve a eficiência de uma coluna cromatográfica.

Eletrodo de platina Usado extensivamente em sistemas eletroquímicos nos quais um eletrodo metálico inerte se faz necessário.

Almofariz Plattner de diamante Dispositivo para triturar pequenas quantidades de materiais quebradiços.

Detector pneumático Detector de calor que se baseia em variações na pressão que um gás exerce sobre um diafragma flexível.

Diodo de junção *p-n* Dispositivo semicondutor que contém uma junção entre uma região rica e uma região deficiente em elétrons; permite movimento de corrente em uma única direção.

Polarização (1) Em uma célula eletroquímica, fenômeno no qual a grandeza da corrente é limitada pela baixa velocidade de reação eletródica (polarização cinética) ou pela lentidão no transporte de reagentes para a superfície do eletrodo (polarização de concentração). (2) Processo que leva a radiação eletromagnética a vibrar em um padrão definido.

Polarograma Gráfico de corrente-voltagem obtido por uma medida polarográfica.

Polarografia Voltametria com eletrodo gotejante de mercúrio.

Radiação policromática Radiação eletromagnética que consiste em mais de um comprimento de onda; compare com *radiação monocromática*.

Ácidos e bases polifuncionais Espécies que contêm mais de um grupo funcional ácido ou básico.

Média da população, μ Valor médio para uma população de dados; valor verdadeiro para uma quantidade que é livre de erros sistemáticos.

População de dados Número total de valores (algumas vezes infinito) que uma medida pode ter; é também expressa como *universo de dados*.

Desvio padrão da população, σ Parâmetro de precisão baseado em uma população de dados.

Coluna tubular aberta com camada porosa (TACP) Coluna capilar para cromatografia gás-sólido na qual uma fina camada de uma fase estacionária é adsorvida nas paredes da coluna.

Titulação potenciométrica Método titulométrico que envolve a medida do potencial gerado entre um eletrodo de referência e um eletrodo indicador, em função do volume de titulante adicionado.

Potenciometria Ramo da eletroquímica que trata das relações existentes entre o potencial de uma célula eletroquímica e a concentração de espécies que compõem a célula.

Potenciostato Dispositivo eletrônico que altera o potencial aplicado de forma que o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência seja mantido fixo em um valor.

Métodos potenciostáticos Métodos eletroquímicos que empregam um potencial controlado entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.

Potência, *P*, da radiação eletromagnética Energia que atinge uma determinada área por segundo; freqüentemente é usada como sinônimo de intensidade, embora os termos não tenham exatamente o mesmo significado.

Métodos de análise de precipitação Métodos gravimétricos e titulométricos que envolvem a formação (ou menos freqüentemente, o desaparecimento) de um precipitado.

Precisão Medida da concordância interna entre um conjunto de réplicas de observações.

Queimador premix Queimador no qual os gases são misturados previamente à combustão.

Alargamento por pressão Efeito que aumenta a largura de uma linha espectral; causado pela colisão entre átomos resultando em pequenas variações em seus estados de energia.

Absorção primária Absorção do feixe de excitação em espectroscopia de fluorescência ou fosforescência; compare com *absorção secundária*.

Camada de adsorção primária Camada na superfície de um sólido carregada de íons; resultado da atração entre íons do retículo por contra-íons de carga oposta da solução.

Padrão primário Composto químico de alta pureza que é utilizado na preparação ou determinação de concentrações de soluções padrão usadas em titulometria.

Prisma Sólido transparente, em forma de prisma, que dispersa radiação policromática em seus comprimentos de onda por refração.

Erro proporcional Erro cuja grandeza aumenta em função do aumento do tamanho da amostra.

Agente de proteção Em espectroscopia atômica, são as espécies que formam complexos com o analito e assim previnem a formação de compostos que tenham baixa volatilidade.

Reações de pseudoprimeira ordem Sistemas químicos nos quais a concentração de um reagente (ou regantes) é grande e essencialmente invariável em relação à concentração do composto de interesse.

Polarografia de pulso Métodos voltamétricos que periodicamente impõem um pulso sobre uma rampa crescente de potencial de excitação; a diferença na corrente medida, Δi, gera um pico cuja altura é proporcional à concentração do analito.

p valor Expressão da concentração de um soluto na forma de seu logaritmo negativo; o uso do valor p permite a expressão de uma faixa enorme de concentração em termos numéricos de pequena grandeza. Por exemplo: pH, pCl^-, pOH etc.

Detector piroelétrico Detector térmico baseado em um potencial dependente da temperatura que se desenvolve entre eletrodos separados por um material piroelétrico.

Q

Teste Q Teste estatístico que indica — com um nível específico de probabilidade — quando um valor crítico, contido em uma série de réplicas de dados, pode ser considerado membro de uma dada distribuição gaussiana.

Avaliação da qualidade Protocolo para garantir que métodos de controle de qualidade estejam gerando as informações necessárias para avaliar satisfatoriamente o desempenho de um produto ou serviço.

Garantia de qualidade Protocolo planejado para demonstrar que um produto ou serviço satisfaz os critérios estabelecidos para um desempenho satisfatório.

Quanta Sinônimo de *fótons*.

Rendimento quântico de fluorescência Fração de fótons absorvidos que são emitidos como fótons de fluorescência.

Supressão (1) Processo no qual as moléculas em um estado excitado perdem energia para outras espécies sem florescerem. (2) Ação que provoca a interrupção de uma reação química.

R

Tampões de radiação Interferentes potenciais que são intencionalmente adicionados em grandes quantidades a amostras e padrões para nivelar seu efeito em medidas de emissão atômica.

Erros aleatórios Incertezas resultantes da ação de variáveis de pequena grandeza e incontroláveis que são inevitáveis quando sistemas de medidas são empregados no seu limite ou além.

Faixa, *w*, de dados Diferença entre valores extremos em um conjunto de dados.

Constante de velocidade, *k* Constante de proporcionalidade que faz parte da expressão de velocidade.

Etapa determinante da velocidade Etapa lenta na seqüência de reações elementares que compõem um mecanismo.

Lei de velocidade Relação empírica que descreve a velocidade de uma reação em termos das concentrações das espécies envolvidas.

Teoria dos processos em não-equilíbrio Teoria que explica as formas dos picos cromatográficos.

Produto químico de grau reagente Produto químico de elevada pureza que satisfaz os critérios do Comitê de Reagentes Químicos (Reagent Chemical Committe) da Sociedade Norte-americana de Química (American Chemical Society).

Redox Sinônimo de oxidação-redução.

Eletrodo redox Eletrodo inerte que responde ao potencial de eletrodo de um sistema.

Agente redutor Espécie que fornece elétrons em uma reação de oxidação-redução.

Redução O processo pelo qual uma espécie ganha elétrons.

Redutor Coluna preenchida com um metal na forma granulada através da qual passa-se uma amostra para pré-redução de um analito. Também sinônimo de *agente redutor*.

Eletrodo de referência Eletrodo cujo potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é conhecido e contra o qual os potenciais de eletrodos não conhecidos podem ser medidos; o potencial de um eletrodo de referência é completamente independente da concentração do analito.

Padrão de referência Materiais complexos que foram extensivamente analisados; uma das principais fontes desses materiais é o NIST.

Reflexão Retorno da radiação a partir de uma superfície.

Rede de reflexão Corpo óptico que dispersa radiação policromática em seus comprimentos de onda. Consiste de linhas

gravadas sobre uma superfície refletora; a dispersão é resultado da interferência construtiva e destrutiva.

Índice de refração Razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo e sua velocidade em algum outro meio.

Materiais refratários Substâncias que resistem a ataques por ácidos e bases normais; são solubilizados por fusão com fundente realizada a altas temperaturas.

Análise de regressão Técnica estatística usada na determinação dos parâmetros de um modelo; ver também *método dos mínimos quadrados*.

Potencial relativo de eletrodo Potencial de um eletrodo com relação a outro eletrodo (normalmente, o eletrodo-padrão de hidrogênio ou o eletrodo de calomelano saturado).

Erro relativo Erro de uma medida dividido pelo valor verdadeiro (ou aceito); é freqüentemente representado em porcentagem.

Umidade relativa Razão, normalmente expressa em porcentagem, entre a pressão de vapor da água no ambiente e sua pressão de vapor saturado a uma determinada temperatura.

Desvio padrão relativo (DPR) Desvio padrão dividido pelo valor da média de um conjunto de dados; quando expresso em porcentagem, o desvio padrão relativo é denominado *coeficiente de variação*.

Supersaturação relativa Diferença entre as concentrações instantânea (Q) e no equilíbrio (S) de um soluto em uma dada solução; fornece informação quanto ao tamanho das partículas de um precipitado formado pela adição de um reagente a uma solução do analito.

Relaxação Retorno da espécie excitada a um estado de mais baixa energia; o processo é acompanhado pela liberação da energia de excitação na forma de calor ou luminescência.

Agente liberador Em espectroscopia de absorção atômica, é a espécie introduzida para combinar-se com o componente da amostra que iria apresentar interferência devido à formação de compostos de baixa volatilidade com o analito.

Rede replicada Cópia de uma rede mestra; é utilizada como elemento de dispersão na maioria dos instrumentos devido ao alto custo da rede mestra.

Réplicas de uma amostra Porções de um material, com aproximadamente o mesmo tamanho, que são analisadas ao mesmo tempo e da mesma forma.

Reprecipitação Método usado para melhorar a pureza de um precipitado e que envolve a formação e filtração de um sólido seguidas pela sua dissolução e nova formação do precipitado.

Resíduo Diferença entre o valor previsto por um modelo e o valor experimental.

Corrente residual Corrente não faradaica devido a impurezas e acúmulo de carga na dupla camada elétrica.

Resolução, R_s Medida da habilidade de uma coluna cromatográfica em separar dois analitos; é definida como a diferença entre os tempos de retenção dos dois picos dividida pela média de suas larguras.

Fluorescência de ressonância Emissão de fluorescência no comprimento de onda que é idêntico àquele de excitação.

Linha de ressonância Linha espectral resultante de uma transição de ressonância.

Transição de ressonância Uma transição de ou para um estado eletrônico fundamental.

Fator de retenção, k Termo usado para descrever a migração de uma espécie através de uma coluna cromatográfica. Seu valor numérico é dado por $k = (t_R - t_M)/t_M$, em que t_R é o tempo de retenção para um pico e t_M é o tempo morto; também é chamado *fator de capacidade*.

Tempo de retenção, t_R Em cromatografia, corresponde ao tempo entre a injeção da amostra em uma coluna cromatográfica e a chegada do pico de um analito no detector.

Cromatografia de fase reversa Tipo de cromatografia de partição líquido-líquido que utiliza uma fase estacionária apolar e uma fase móvel polar; compare com *cromatografia de fase normal*.

Célula reversível Célula eletroquímica na qual a transferência de elétrons é rápida em ambas as direções.

Reostato Tipo de divisor de voltagem.

Estados rotacionais Estados quantizados associados com a rotação de uma molécula sobre o seu centro de massa.

Transição rotacional Variação nos estados de energia rotacionais quantizados em uma molécula.

Policial Um tubo curto de borracha que é adaptado por uma extremidade a um bastão de vidro; é utilizado para a remoção de partículas aderentes da parede de um béquer.

S

Sal Espécie iônica formada pela reação entre um ácido e uma base.

Ponte salina Dispositivo usado em uma célula eletroquímica que permite a condução de eletricidade entre as duas soluções eletrolíticas, minimizando a mistura de ambas.

Efeito salino Influência de íons nas atividades de reagentes.

Precipitação induzida por sais Técnica utilizada para precipitar proteínas. A baixas concentrações salinas, a adição de sais aumenta a solubilidade (efeito *salting-in*), enquanto elevadas concentrações de sais induzem à precipitação (efeito *salting-out*).

Amostra de dados Grupo finito de réplicas de resultados.

Matriz da amostra Meio que contém um analito.

Média da amostra, $\bar{x}$ Média aritmética de um conjunto finito de medidas.

Divisor de amostras Dispositivo que permite a introdução de porções reprodutíveis da amostra em uma coluna cromatográfica. Na cromatografia gasosa capilar, uma fração reprodutível da amostra injetada é introduzida na coluna, ao passo que a outra porção é direcionada para o descarte.

Desvio padrão da amostra, s Estimativa da precisão baseada nos desvios de dados individuais em relação à média, $\bar{x}$, de uma amostra de dados; também é denominado *desvio padrão*.

Amostragem Processo de coleta de uma pequena porção de um material cuja composição é representativa do todo da qual ela foi retirada.

Alça de amostragem Pequeno pedaço de tubo usado em cromatografia e que se adapta a uma válvula de amostragem para injetar pequenas quantidades da amostra.

Incerteza da amostragem, s_s Desvio padrão associado com a amostragem; um fator — com a incerteza do método — que determina o desvio padrão global de uma análise.

Válvula de amostragem Válvula rotatória usada para injetar pequenas quantidades de amostra na coluna cromatográ-

fica; empregada geralmente em conjunto com a *alça de amostragem*.

Saponificação Clivagem de um grupo éster para regenerar o álcool e o ácido dos quais o éster foi derivado.

Eletrodo de calomelano saturado (ECS) Eletrodo de referência que pode ser formulado como $Hg|Hg_2Cl_2(sat), KCl(sat)\|$. Sua semi-reação é

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$$

Aparato de Schöniger Dispositivo para a combustão de amostras em meio rico em oxigênio.

Curva da segunda derivada Gráfico de $\Delta^2E/\Delta V^2$ para uma titulação potenciométrica; a função apresenta uma mudança de sinal no ponto de inflexão da curva de titulação convencional.

Absorção secundária Absorção da radiação emitida em espectroscopia de fluorescência ou fosforescência; compare com *absorção primária*.

Padrão secundário Substância cuja pureza tenha sido estabelecida e verificada por análise química.

Espelho setorizado Disco com porções que são alternadamente espelhadas ou não refletoras; quando submetido à rotação, direciona a radiação proveniente de um monocromador de um espectrofotômetro de duplo feixe através da amostra e da célula de referência alternadamente.

Seletividade Tendência de um reagente ou método instrumental de provocar uma reação ou responder similarmente apenas a poucas espécies.

Coeficiente de seletividade, $k_{A,B}$ O coeficiente de seletividade para um eletrodo íon-seletivo é a medida da sua resposta relativa aos íons A e B.

Fator de seletividade, α Em cromatografia, $\alpha = K_B/K_A$, em que K_B é a constante de distribuição para a espécie menos fortemente retida e K_A é a constante para a espécie mais fortemente retida.

Auto-absorção Processo no qual moléculas do analito absorvem radiação emitida por outras moléculas do analito.

Semicondutor Material com condutividade elétrica que é intermediária entre a do metal e a do isolante.

Balança semimicroanalítica Balança com capacidade de 30 g e uma precisão de 0,01 mg.

Servo sistema Dispositivo no qual um pequeno sinal de erro é amplificado e empregado para retornar o sistema para a posição de nulo.

Curva sigmóide Curva em forma de S; é típica dos gráficos de uma p-função de um analito *versus* o volume do reagente, em titulometria.

Razão sinal-ruído, S/R Razão entre sinal médio do analito e o desvio padrão do sinal.

Convenção dos algarismos significativos Sistema que transmite ao leitor informações sobre a confiança de um dado numérico; em geral, todos os dígitos exatamente conhecidos, mais o primeiro dígito incerto, são considerados significativos.

Sílica Nome comum do dióxido de silício; é usada na preparação de cadinhos e células para análise óptica e meio de suporte cromatográfico.

Fotodiodo de silício Detector de fótons baseado em um diodo de silício reversamente polarizado; sua exposição à radiação cria novas lacunas e elétrons, aumentando assim a fotocorrente.

Eletrodo de prata-cloreto de prata Eletrodo de referência amplamente utilizado, que pode ser formulado como $Ag|AgCl(s), KCl(xM)\|$. A semi-reação do eletrodo é

$$AgCl(s) + e^- \Leftrightarrow Ag(s) + Cl^-(xM)$$

Instrumentos de feixe único Instrumentos fotométricos que usam apenas um feixe; requerem que o operador posicione a amostra e o branco alternadamente em um único caminho óptico.

Potencial de um único eletrodo Sinônimo de *potencial relativo de eletrodo*.

Balança de prato único Balança de braço desigual com o prato e pesos de um lado do fulcro e um amortecedor no outro; a operação de pesagem envolve a remoção de pesos padrão em quantidade igual à massa do objeto que está no prato da balança.

Unidades SI Sistema internacional de medidas que faz uso de sete unidades fundamentais; todas as outras unidades são derivadas a partir dessas sete unidades.

Cromatografia de exclusão Tipo de cromatografia na qual o recheio é feito com um sólido finamente dividido que tem tamanho de poros uniforme; a separação é baseada no tamanho das moléculas do analito.

Inclinação, *m*, de uma curva de calibração Parâmetro do modelo linear $y = mx + b$; é determinado por análise de regressão.

Medidor de bolhas Dispositivo para medida da vazão de gás em cromatografia gasosa.

Constante do produto de solubilidade, K_{ps} Constante numérica que descreve o equilíbrio de sais iônicos pouco solúveis em soluções saturadas.

Amido solúvel β-amilose, uma suspensão aquosa que é um indicador específico para o iodo.

Programação de solvente Alteração sistemática da composição da fase móvel para otimizar a velocidade de migração dos solutos em uma coluna cromatográfica.

Água de adsorção Água não-essencial que fica retida nos interstícios de um material sólido.

Purga Remoção de um gás dissolvido indesejado pela passagem de um fluxo de um gás inerte.

Compostos químicos para uso especial Reagentes que tenham sido especialmente purificados para um uso particular.

Molaridade de uma espécie Concentração de uma espécie no equilíbrio expressa em mols por litro e simbolizada com colchetes, [ ]; sinônimo de *molaridade de equilíbrio*.

Gravidade específica, gr. esp. Razão entre a densidade de uma substância e a da água a uma determinada temperatura (freqüentemente 4 °C).

Indicador específico Espécie que reage com uma espécie específica em uma reação redox.

Área superficial específica Razão entre a área superficial de um sólido e sua massa.

Especificidade Refere-se a métodos ou reagentes que respondem ou reagem com um único analito.

Espectros Gráficos de absorbância, transmitância ou intensidade de emissão em função do comprimento de onda, freqüência ou número de onda.

Interferência espectral Emissão ou absorção por espécies outras que não seja a do analito, que ocorrem na mesma faixa de comprimento de onda selecionado no dispositivo; causa interferência do branco.

Métodos espectroquímicos Sinônimo de *métodos espectrométricos*.

Espectrofluorímetro Instrumento para fluorescência que emprega monocromadores para seleção dos comprimentos de onda de excitação e emissão; em alguns casos, instrumentos híbridos empregam um filtro e um monocromador.

Espectrógrafo Instrumento óptico equipado com um elemento dispersivo, como, por exemplo, uma rede ou um prisma, que permite que uma faixa de comprimentos de onda atinja um detector espacial sensível, como um arranjo de diodos, dispositivo de acoplamento de carga ou placa fotográfica.

Espectrômetro Instrumento equipado com um monocromador ou um policromador, um fotodetector de radiação eletromagnética e um dispositivo de leitura eletrônico, que mostra um número proporcional à intensidade de uma banda espectral isolada.

Métodos espectrométricos Métodos baseados na absorção, emissão ou fluorescência da radiação eletromagnética que está relacionada com a quantidade de analito presente na amostra.

Espectrofotômetro Espectrômetro projetado para a medida da absorção de radiação no ultravioleta, visível ou no infravermelho. O instrumento inclui uma fonte de radiação, um monocromador e uma maneira de medir eletricamente a razão das intensidades dos feixes da amostra e de referência.

Titulação espectrofotométrica Titulação monitorada por espectrometria no ultravioleta-visível.

Espectroscópio Instrumento óptico similar ao espectrômetro, exceto que a linha espectral pode ser observada visualmente.

Espectroscopia Termo genérico usado para descrever técnicas baseadas na medida da absorção, emissão ou luminescência da radiação eletromagnética.

Espalhamento, *w*, de dados Estimativa da precisão; sinônimo de *faixa*.

Sputtering Processo pelo qual um vapor atômico é produzido por meio de colisões com íons excitados sobre uma superfície, como o cátodo em uma lâmpada de cátodo oco.

Polarografia de onda quadrada Uma variedade de *polarografia de pulso*.

Método das adições de padrão Método de determinação da concentração de um analito em solução. Pequenas quantidades conhecidas do analito são adicionadas à solução da amostra e as leituras do instrumento são registradas após uma ou mais adições. O método compensa as interferências causadas pelos efeitos de matriz.

Desvio padrão, σ ou s Medida de quão próximos os dados de replicatas agrupam-se em torno da média; em uma distribuição normal, espera-se que 67% dos dados possam estar dentro de um desvio padrão em relação à média.

Desvio padrão de uma regressão, s_r Desvio padrão baseado nos desvios da reta de regressão de quadrados mínimos.

Potencial padrão de eletrodo, E^0 O potencial (relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio) da semi-reação escrita como redução quando as atividades de todos os reagentes e produtos são iguais à unidade.

Erro padrão da média, σ_m ou s_m O desvio padrão dividido pela raiz quadrada do número de medidas no conjunto.

Eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) Um eletrodo de gás que consiste em um eletrodo de platina platinizada imersa em uma solução que apresenta uma atividade do íon hidrogênio de 1,00 e que é mantida saturada com hidrogênio à pressão de 1,00 atm. Ao seu potencial é atribuído o valor 0,000 V a qualquer temperatura.

Padronização Determinação da concentração de uma solução por calibração, direta ou indiretamente, com um padrão primário.

Materiais padrão de referência (MPRs) Amostras de diversos materiais para os quais as concentrações de uma ou mais espécies são conhecidas com exatidão muito alta.

Solução padrão Uma solução na qual a concentração de um soluto é conhecida com grande confiabilidade.

Métodos estáticos Métodos baseados na observação dos sistemas em equilíbrio; compare com *métodos cinéticos*.

Fase estacionária Em cromatografia, refere-se a um sólido ou um líquido imobilizado no qual os analitos são distribuídos durante a passagem da fase móvel.

Termo de transferência de massa de fase estacionária, $C_S u$ Medida da razão com a qual a molécula do analito entra e é liberada de uma fase estacionária.

Controle estatístico Condição na qual estima-se que o desempenho de um produto ou serviço esteja dentro de valores estabelecidos para assegurar sua qualidade; são definidos pelos limites de controle inferior e superior.

Amostra estatística Um conjunto finito de medidas, retirado de uma população de dados, freqüentemente de um número infinito de possíveis medidas.

Aproximação do estado estacionário Suposição de que a concentração de um intermediário em uma reação com múltiplas etapas permanece essencialmente constante com o tempo.

Estribo Ligação entre o braço e o prato (ou pratos) em uma balança analítica mecânica.

Convenção de Estocolmo Conjunto de convenções relacionadas às células eletroquímicas e seus potenciais; também é conhecida como a *Convenção da IUPAC*.

Estequiometria Refere-se às razões de combinação entre quantidades molares de espécies envolvidas em uma reação química.

Deslocamentos Stokes Diferenças nos comprimentos de onda da radiação incidente e emitida ou espalhada.

Injeção em fluxo interrompido Em cromatografia líquida de alta eficiência, corresponde à introdução da amostra na cabeça da coluna enquanto a vazão do solvente é temporariamente descontinuada.

Mistura em fluxo interrompido Técnica na qual os reagentes são misturados rapidamente e o curso da reação é monitorado a partir do momento no qual o fluxo foi interrompido.

Radiação espúria Radiação de comprimento de onda diferente daquele selecionado para a medida óptica.

Ácidos fortes e bases fortes Ácidos e bases que são completamente dissociados em um dado solvente.

Eletrólitos fortes Solutos que são completamente dissociados em íons em um determinado solvente.

Teste *t* de student: Ver *teste t*.

Substrato (1) Substância sobre a qual geralmente a enzima atua. (2) Sólido no qual são realizadas modificações na superfície.

Aproximações sucessivas Procedimento para resolução de equações de ordens superiores por meio do uso de aproximações intermediárias da quantia estimada.

Separação por sulfeto Uso de precipitações com sulfeto para separar cátions.

Grupo ácido sulfônico —RSO_3H.

Fluido supercrítico Substância que é mantida acima de sua temperatura crítica; suas propriedades são intermediárias entre aquelas do líquido e as do gás.

Cromatografia supercrítica Cromatografia que envolve um fluido supercrítico como fase móvel.

Supersaturação Condição na qual uma solução contém temporariamente uma quantidade de soluto que excede a sua solubilidade no equilíbrio.

Colunas tubulares abertas revestidas com suporte (SCOT) Colunas utilizadas em cromatografia gasosa capilar cujas paredes interiores são recobertas com um suporte sólido.

Eletrólito suporte Sal adicionado à solução em uma célula voltamétrica para eliminar a migração do analito para a superfície do eletrodo.

Cromatografia baseada em supressor Técnica cromatográfica envolvendo uma coluna ou uma membrana localizada entre a coluna analítica e o detector de condutividade; seu propósito é converter íons de um solvente em espécies não condutoras deixando passar os íons da amostra.

Adsorção superficial Retenção de espécies normalmente solúveis na superfície de um sólido.

Nivelamento Introdução de um interferente em potencial tanto nos padrões de calibração quanto na solução do analito para minimizar o efeito do interferente na matriz da amostra.

Erro sistemático Erros que têm uma fonte conhecida; eles afetam a medida apenas de uma única maneira e podem, em princípio, ser determinados. Também são chamados *erros determinados*.

T

Ajuste *T* 0% Etapa de calibração que elimina a corrente de escuro e outros sinais de fundo da resposta de um espectrofotômetro.

Ajuste *T* 100% Ajuste de um espectrofotômetro para registrar 100% de transmitância com um branco no caminho óptico.

Cauda Condição não ideal em um pico cromatográfico na qual a sua parte posterior é alargada; compare com *alargamento frontal*.

Tara Contrapeso usado em uma balança analítica para compensar a massa do frasco de pesagem.

Programação de temperatura Ajuste sistemático da temperatura da coluna em cromatografia gasosa para otimizar as velocidades de migração dos solutos.

THAM *tris*-(hidroximetil) aminometano, um padrão primário para bases; sua fórmula é $(HOCH_2)_3CNH_2$.

Detector de condutividade térmica Detector utilizado em cromatografia gasosa que depende da medida da condutividade térmica do eluente da coluna.

Detector térmico Detector infravermelho que produz calor como resultado da absorção de radiação.

Detector termoiônico (DTI) Detector para cromatografia gasosa similar ao detector de ionização em chama; particularmente sensível para analitos que contenham nitrogênio ou fósforo.

Termistor Semicondutor sensível à temperatura; usado em alguns bolômetros.

Constante de equilíbrio termodinâmica, *K* Constante de equilíbrio expressa em termos das atividades de todos os reagentes e produtos.

TISAB (tampão de ajuste total da força iônica) Solução usada para nivelar o efeito de eletrólitos em análise potenciométrica direta.

Titulação Procedimento pelo qual uma solução padrão reage, com estequiometria conhecida, com um analito até o ponto de equivalência, medido experimentalmente como o ponto final. O volume ou massa do padrão necessário para atingir o ponto final é usado para calcular a quantidade de analito presente.

Erro de titulação Diferença entre o volume do titulante utilizado para atingir o ponto final em uma titulação e o volume teórico necessário para obter o ponto de equivalência.

Titulador Instrumento que realiza titulações automaticamente.

Titulometria Processo de introduzir sistematicamente uma quantidade de titulante quimicamente equivalente à quantidade de analito presente em uma amostra.

Transdutor Dispositivo que converte um fenômeno químico ou físico em um sinal elétrico.

Pipeta de transferência Sinônimo de *pipeta volumétrica*.

Faixa de transição de pH Intervalo de acidez (normalmente duas unidades de pH) na qual um indicador ácido-base muda da sua cor da forma ácida para aquela da sua base conjugada.

Potencial de transição Faixa de E_{sistema} na qual um indicador redox muda da cor da espécie reduzida para aquela de sua forma oxidada.

Transmitância, *T* Razão da potência, *P*, de um feixe de radiação após sua passagem por um meio absorvedor e a sua potência original, P_0; normalmente é expressa em porcentagem:

$$\%T = (P/P_0) \times 100\%.$$

Onda transversal Movimento ondulatório no qual a direção do deslocamento é perpendicular à direção de propagação.

Balança de braço triplo Balança robusta de laboratório usada para pesar quantidades aproximadas.

TRIS Sinônimo de *THAM*.

Teste *t* Teste estatístico utilizado para decidir quando um dado experimental é igual a um valor teórico ou conhecido ou quando dois ou mais dados experimentais são idênticos, com um certo nível de confiança; é empregado com s e $\bar{x}$ quando σ e μ não estão disponíveis.

Lâmpada de filamento de tungstênio Fonte conveniente de radiação visível e infravermelho próximo.

Lâmpada alógena de tungstênio Lâmpada de tungstênio que contém uma pequena quantidade de I_2 em um invólucro de quartzo, e que pode ser operada a elevadas temperaturas; é mais brilhante que a lâmpada de filamento de tungstênio.

Fluxo turbulento Descreve o movimento aleatório de um líquido no interior de uma solução que flui; compare com *fluxo laminar*.

Efeito Tyndall Espalhamento de radiação por partículas de dimensões coloidais presentes em uma solução ou gás.

U

Ultramicroeletrodo Sinônimo de *microeletrodo*.

Detector no ultravioleta-visível, CLAE Detector para cromatografia líquida de alta eficiência que utiliza absorção no ultravioleta-visível para monitorar espécies eluídas, à medida que elas deixam uma coluna cromatográfica.

Região do ultravioleta-visível Região do espectro eletromagnético entre 180 e 780 nm; associada a transições eletrônicas em átomos e moléculas.

Universo de dados Sinônimo de *população de dados*.

V

Valinomicina Antibiótico que também tem aplicação em um eletrodo de membrana sensível a potássio.

Equação de van Deemter Equação que expressa a altura de pratos em termos dos múltiplos caminhos, difusão longitudinal e transporte de massa.

Variância, σ^2 ou s^2 Estimativa da precisão que consiste no desvio padrão elevado ao quadrado. Também se refere à medida da eficiência de uma coluna; é dada pelo símbolo τ^2 quando a abscissa do cromatograma tem unidade de tempo.

Misturador em V Dispositivo que é usado para misturar vigorosamente amostras secas.

Velocidade da radiação eletromagnética, v No vácuo, 3×10^{10} cm/s.

Vernier Dispositivo para auxiliar a realização de estimativas entre marcas graduadas em uma escala.

Relaxação vibracional Processo bastante eficiente no qual moléculas excitadas relaxam para níveis vibracionais mais baixos de um estado eletrônico.

Transições vibracionais Transições entre estados vibracionais de um estado eletrônico que são responsáveis pela absorção no infravermelho.

Radiação visível Aquela porção do espectro eletromagnético (380 a 780 nm) que é perceptível ao olho humano.

Volatilização Processo de conversão de um líquido (ou sólido) ao estado gasoso.

Métodos de análises por volatilização Variante dos métodos gravimétricos que está baseada na perda de massa causada por aquecimento ou ignição.

Divisor de voltagem Rede resistiva que fornece uma fração da voltagem de entrada como sinal de saída.

Célula voltaica Sinônimo de *célula galvânica*.

Onda voltamétrica Sinônimo de *voltamograma*.

Voltametria Grupo de métodos eletroanalíticos que medem a corrente em função de uma voltagem aplicada a um eletrodo de trabalho.

Voltamograma Gráfico de corrente em função do potencial aplicado a um eletrodo de trabalho.

Volume porcentual (v/v) Razão entre o volume de um líquido e o volume de sua solução multiplicado por 100%.

Frasco volumétrico Frasco para preparação de soluções com volume preciso.

Métodos volumétricos Métodos de análise nos quais a medida final é o volume de um titulante padrão necessário para reagir com o analito presente em uma quantidade conhecida de amostra.

Pipeta volumétrica Dispositivo que vai transferir um volume preciso a partir de um frasco original para outro; também é denominada *pipeta de medição*.

W

Redutor de Walden Coluna preenchida com grãos de prata finamente divididos; é usado para pré-reduzir analitos.

Coluna tubular aberta de parede revestida (WCOT) Coluna capilar recoberta com uma fina camada da fase estacionária.

Água de constituição Água essencial derivada da composição molecular de uma espécie.

Água de cristalização Água essencial que é parte integrante da estrutura cristalina de um sólido.

Comprimento de onda, da radiação eletromagnética, λ Distância entre máximos (ou mínimos) sucessivos de uma onda.

Seletor de comprimento de onda Dispositivo que limita a faixa de comprimento de onda empregada em uma medida óptica.

Número de onda, $\bar{\nu}$ Recíproco do comprimento de onda; tem unidade cm^{-1}.

Propriedades de onda, radiação eletromagnética Comportamento da radiação como uma onda eletromagnética.

Pares ácidos fracos-base conjugados Na teoria de Brønsted-Lowry, corresponde ao par de solutos que diferem um do outro por um próton.

Ácidos fracos e bases fracas Ácidos e bases que se dissociam apenas parcialmente em um dado solvente.

Eletrólitos fracos Solutos que se dissociam parcialmente para formar íons em um determinado solvente.

Pesafiltro Frasco leve para estocagem e pesagem de amostras analíticas.

Pesagem por diferença Processo de pesagem de um frasco mais a amostra, seguida da pesagem do frasco após remoção da amostra.

Forma de pesagem Em análise gravimétrica, refere-se à espécie coletada cuja massa é proporcional à quantidade de analito na amostra.

Peso Atração entre um objeto e sua vizinhança, no nosso caso, o planeta Terra.

Molaridade em peso, M_p Concentração de um titulante expressa em milimols por grama.

Porcentual em peso (m/m) Razão entre a massa de um soluto e a massa da sua solução multiplicada por 100%.

Titulometria de pesagem Sinônimo de *titulometria gravimétrica*.

Porcentual peso-volume (m/v) Razão entre a massa de um soluto e o volume da solução na qual ele está dissolvido multiplicada por 100%.

Mineralização por via úmida Uso de reagentes líquidos fortemente oxidantes para decompor a matéria orgânica presente em uma amostra.

Janelas de células Superfícies das células através das quais passa a radiação.

Z

Ajuste de zero por cento de T Etapa da calibração que compensa a corrente de escuro na resposta de um espectrofotômetro.

Reagente de Zimmermann-Reinhardt Solução de manganês(II) em H_2SO_4 e H_3PO_4 concentrados usada para prevenir a oxidação de íons cloreto por permanganato durante a titulação de ferro(II).

Zonas cromatográficas Sinônimo de *bandas cromatográficas*.

Zwitterion Espécie que resulta da transferência em solução de um próton de um grupo ácido para um sítio receptor presente na mesma molécula.

RESPOSTAS ÀS QUESTÕES E AOS PROBLEMAS SELECIONADOS

Capítulo 3

3-1. (a), RAIZ, retorna uma raiz quadrada positiva; (b) SOMA, adiciona números em uma série de células; (c) PI, retorna o pi com 15 dígitos; (d) FATORIAL, retorna ao fatorial de um número; (e) EXP, retorna o valor de *e*, o logaritmo de base natural, elevado a uma potência; (f), LOG, retorna ao logaritmo de um número para a base especificada.

3-4. `=EXT.TEXTO(D4,2,LOCALIZAR("(",D4)−2)`

3-6. `=EXT.TEXTO(D2,LOCALIZAR("(",D2,1)+1,1)`

Capítulo 4

4-1. **(a)** O *milimol* é a quantidade de uma espécie elementar, como um átomo, um íon, uma molécula ou um elétron, que contém $6{,}02 \times 10^{20}$ unidades

$$6{,}02 \times 10^{23}\ \frac{\text{partículas}}{\cancel{\text{mol}}} \times 10^{-3}\ \frac{\cancel{\text{mol}}}{\text{millimol}} = 6{,}02 \times 10^{20}\ \frac{\text{partículas}}{\text{millimol}}$$

(c) A mesma milimolar de uma espécie é a mesma em gramas de um milimol da espécie.

4-3. $1\ \text{L} = 10^{-3}\ \text{m}^3$

$$1\ \text{M} = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1\ \frac{\text{mol}}{10^{-3}\ \text{m}^3}$$

$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \text{m}$

4-4. **(a)** 320 kHz **(c)** 843 mmol **(e)** 89,6 μm

4-5. $5{,}98 \times 10^{22}\ \text{Na}^+$ íons

4-7. **(a)** 0,0712 mol **(b)** $8{,}73 \times 10^{-4}$ mol
(c) 0,0382 mol **(d)** $1{,}31 \times 10^{-3}$ mol

4-9. **(a)** 6,5 mmol **(b)** 41,6 mmol
(c) $8{,}47 \times 10^{-3}$ mmol **(d)** 1165,6 mmol

4-11. **(a)** $4{,}90 \times 10^4$ mg **(b)** $2{,}015 \times 10^4$ mg
(c) $1{,}80 \times 10^6$ mg **(d)** $2{,}37 \times 10^6$ mg

4-13. **(a)** $2{,}22 \times 10^3$ mg **(b)** 472,8 mg

4-14. **(a)** 2,51 g **(b)** $2{,}88 \times 10^{-3}$ g

4-15. **(a)** pNa = 1,077 pCl = 1,475 pOH = 1,298
(c) pH = 0,222 pCl = 0,096 pZn = 0,996
(e) pK = 5,836 pOH = 6,385 pFe(CN)_6 = 6,582

4-16. **(a)** $1{,}7 \times 10^{-5}$ M **(c)** 0,30 M
(e) $4{,}8 \times 10^{-8}$ M **(g)** 2,04 M

4-17. **(a)** pNa = pBr = 1.699 pH = pOH = 7,00
(c) pBa = 2,46 pOH = 2,15 pH = 11,85
(e) pCa = 2,17 pBa = 2,12 pCl = 1,54
pH = pOH = 7,00

4-18. **(a)** $2{,}14 \times 10^{-10}$ mol L^{-1} **(c)** 0,92 mol L^{-1}
(e) 1,66 mol L^{-1} **(g)** 0,99 mol L^{-1}

4-19. **(a)** $[\text{Na}^+] = 4{,}79 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}
$[\text{SO}_4^{2-}] = 2{,}87 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}
(b) pNa = 1,320 pSO_4 = 2,543

4-21. **(a)** $1{,}037 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} **(b)** $1{,}037 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}
(c) $3{,}11 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} **(d)** 0,288% (m/v)
(e) 0,777 mmol Cl^- **(f)** 405 ppm
(g) 1,984 **(h)** 1,507

4-23. **(a)** 0,281 mol L^{-1} **(b)** 0,844 mol L^{-1} **(c)** 68,0 g/L

4-25. **(a)** Dissolver 23,8 g de EtOH em água e diluir a 500 mL.
(b) Misturar 23,8 g de EtOH com 476,2 g de água.
(c) Dissolver 23,8 mL de EtOH e diluir a 500 mL.

4-27. Diluir 300 mL de reagente a 750 mL.

4-29. **(a)** Dissolver 6,37 g AgNO_3 em água e diluir a 500 mL.
(b) Diluir 47,5 mL de HCl 6,00 mol L^{-1} para 1 L.
(c) Dissolver 2,98 g $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ em água e diluir para 400 mL.
(d) Diluir 216 mL de uma solução BaCl_2 para 600 mL.
(e) Diluir 20,3 mL do reagente concentrado para 2,00 L.
(f) Dissolver 1,67 g de Na_2SO_4 em água e diluir para 9,00 L.

4-31. 5,01 g

4-33. **(a)** 0,09218 g CO_2 **(b)** 0,0312 M HCl

4-35. **(a)** 1,505 g SO_2 **(b)** 0,0595 M HClO_4

4-37. 2930 mL AgNO_3

Capítulo 5

5-1. **(a)** *Erros constantes* são de mesma magnitude independentemente do tamanho da amostra. *Erros Proporcionais* são proporcionais ao tamanho da amostra.
(c) A *média* é a soma dos resultados de um conjunto dividida pelo número de resultados. A *mediana* é o valor central de um conjunto de dados.

5-2. (1) Flutuações aleatórias na temperatura causam alterações aleatórias no comprimento da régua de metal; (2) incertezas ao mover e posicionar a régua duas vezes; (3) julgamento pessoal na leitura da régua; (4) vibrações na mesa e/ou régua; (5) incerteza ao posicionar a régua de forma perpendicular à borda da mesa.

5-3. *Erro instrumental, erro de método, e erros pessoais.*

5-5. Calibração incorreta da pipeta; (2) temperatura diferente da temperatura de calibração; (3) Preenchimento incorreto da pipeta (acima ou abaixo da marca).

5-7. Erros constantes e proporcionais.

5-8. **(a)** = −0,06% **(c)** −0,2%

5-9. **(a)** 17 g **(c)** 4 g
5-10. **(a)** 0,08% **(b)** 0,4% **(c)** 0,16%
5-11. **(a)** −1,0% **(c)** −0,10%
5-12.

	Média	Mediana	Desvio da Média	Desvio Médio
(a)	0,0106	0,0105	0,0004, 0,0002, 0,0001	0,0002
(c)	190	189	2, 0, 4, 3	2
(e)	39,59	39,64	0,24, 0,02, 0,34, 0,09	0,17

Capítulo 6

6-1. **(a)** A diferença numérica entre o maior e o menor valor. **(c)** Todos os dígitos conhecidos com certeza mais o primeiro dígito incerto.
6-2. **(a)** O desvio padrão da amostra é

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

A variância da amostra é s^2.
(c) A *exatidão* representa a concordância entre o valor medido e o valor real ou aceito. A *precisão* descreve a concordância entre as medidas realizadas exatamente de um mesmo modo.
6-3. **(a)** Em estatística, uma amostra é um pequeno conjunto de medidas tomadas em replicata. Em química, uma amostra é uma porção de um material usada para a análise.
6-5. Probabilidade entre 0 e $1\sigma = 0{,}683/2 = 0{,}342$; probabilidade entre 0 e $2\ \sigma = 0{,}954/2 = 0{,}477$. Probabilidade entre 1σ e $2\sigma = 0{,}477 - 0{,}342 = 0{,}135$
6-7.

	(a) Média	(b) Mediana	(c) Dispersão	(d) Dev.Padrão	(e) CV
A	3,1	3,1	1,0	0,4	12%
C	0,825	0,803	0,108	0,051	6,2%
E	70,53	70,64	0,44	0,22	0,31%

6-8.

	Erro absoluto	Erro Relativo, ppmil
A	0,10	33
C	−0,006	−7
E	0,48	6,9

6-9.

	s_y	CV	y
(a)	0,03	−2%	1,44(±0,03)
(c)	$0{,}14 \times 10^{-16}$	1,8%	$7{,}5(\pm 0{,}1) \times 10^{-16}$
(e)	$0{,}5 \times 10^{-2}$	6,9%	$7{,}6(\pm 0{,}5) \times 10^{-2}$

6-10.

	s_y	CV	y
(a)	$0{,}3 \times 10^{-9}$	−4%	$6{,}7(\pm 0{,}3) \times 10^{-9}$
(c)	3	25%	12(±3)
(e)	25	50%	50(±25)

6-11.

	s_y	CV	y
(a)	0,0065	0,18%	−3,70(±0,01)
(c)	0,11	0,7%	15,8(±0,1)

6-12. **(a)** $s_y = 0{,}02 \times 10^{-10}$, CV = 1,9%, $y = 1{,}06(\pm 0{,}02) \times 10^{-10}$
6-13. $2{,}2(\pm 0{,}1) \times 10^5$ L
6-15. ±8 K
6-17. **(a)**

Amostra	Média	Desvio padrão
1	5,12	0,08
2	7,11	0,12
3	3,99	0,12
4	4,74	0,10
5	5,96	0,11

(b) $s_{\text{combinado}} = 0{,}11\%$
(c) $s_{\text{combinado}}$ é uma estimativa ponderada das estimativas individuais de σ. Ele usa todos os dados das cinco amostras. A confiança de s melhora com o número de resultados.
6-19. $s_{\text{combinado}} = 0{,}29\%$.

Capítulo 7

7-1. A média de 5 medidas $\bar{x}$ é a melhor estimativa do valor verdadeiro μ do que qualquer medida simples porque a distribuição das médias é mais estreita que a distribuição dos resultados individuais.
7-3. **(a)** À medida que o tamanho da amostra, N, aumenta, o intervalo de confiança decresce em proporção a $\sqrt{N}$.
(b) À medida que o nível de confiança desejado sobe, o intervalo de confiança aumenta.
(c) À medida que o desvio padrão, s, aumenta, o intervalo de confiança cresce em proporção direta.
7-4.

	A	C	E
$\bar{x}$	3,1	0,82	70,53
s	0,37	0,05	0,22
95% CI	0,46	0,08	0,34

7-5. Conjunto A 95% IC = 0,18; conjunto C 95% IC = 0,009; Conjunto E 95% IC = 0,15.
7-7. **(a)** 80% CI = 18,5 ± 3,1 μg/mL; 95% CI = 18,5 ± 4,7 μg/mL
(b) 80% CI = 18,5 ± 2,2 μg/mL; 95% CI = 18 ± 3,3 μg/mL
(c) 80% CI = 18,5 ± 1,5 μg/mL; 95% CI = 18,5 ± 2,4 μg/mL
7-9. 95%, dez medidas; 99%, 17 medidas
7-11. **(a)** 3,22 ± 0,15 meq/L **(b)** 3,22 ± 0,06 meq/L
7-13. **(a)** 12 medidas.
7-15. Para C, nenhum erro sistemático; para H, está indicado o erro sistemático.
7-17. H_0: $\mu = 5{,}0$ ppm; H_a: $\mu < 5{,}0$ ppm. Aceitar H_0, rejeitar H_a.
7-19. H_0: $\mu = 1{,}0$ ppb; H_a: $\mu < 1{,}0$ ppb. Erro Tipo I, rejeitamos H_0 quando ela é verdadeira.Tipo II. Aceitamos H_0 quando ela é falsa.
7-21. **(a)** H_0: $\mu = 7{,}03$ ppm; H_a: $\mu < 7{,}03$ ppm. Erro Tipo I, rejeitamos H_0 e decidimos que há um erro sistemático quando não existe. Tipo II, aceitamos H_0 e decidimos que não há erro sistemático quando ele está presente. Teste Unilateral, teste de uma cauda.
(c) H_0: $\sigma^2_{\text{AA}} = \sigma^2_{\text{EC}}$; H_a: $\sigma^2_{\text{EC}} < {}^2_{\text{AA}}$. Teste unilateral ou teste de uma cauda. Tipo I, decidimos que o resultado de AA é menos preciso que os resultados eletroquímicos (EQ), quando a precisão é a mesma. Tipo II, decidimos que a precisão é a mesma quando os resultados eletroquímicos são mais precisos.
7-23. **(a)** Teste t pareado para cancelar a variação nas amostras e focalizar nas diferenças de métodos.
(b) H_0: $\mu_d = 0$, H_a: $\mu_A \neq 0$, em que μ_d é a diferença média entre os métodos. Rejeitamos H_0 a um nível de confiança de 95%.
(c) Não, H_0 poderia ser rejeitado em níveis de confiança de 90%, 95% e 99%.

7-25. (a)

Fonte de Variação	SS	df	MS	F
Entre os solos	0,2768	2	0,1384	17,09
Dentro dos solos	0,0972	12	0,0081	
Total	0,374	14		

(b) $H_0 = \mu_{amostra1} = \mu_{amostra2} = \mu_{amostra3}$; H_a: pelo menos duas das médias diferem.
(c) Rejeitamos H_0 e concluímos que os solos são diferentes.

7-27. (a) $H_0 = \mu_{LabA} = \mu_{LabB} = \mu_{LabC} = \mu_{LabD} = \mu_{LabE}$; H_a: ao menos duas das médias diferem.
(b) F = 6,9485. A 95%, $F_{0,05,4,10}$ = 3,48. Os laboratórios diferem. A 99%, os laboratórios diferem. Em um nível de confiança de 99,9%, os laboratórios são os mesmos
(c) Os laboratórios A, C e E são diferentes do laboratório D, mas o laboratório B, não. Os laboratórios E e A diferem do laboratório B, mas o laboratório C, não. Não há diferença significativa entre os laboratórios E e A.

7-29. (a) $\mu_{Des1} = \mu_{Des2} = \mu_{Des3} = \mu_{Des4}$; H_a: ao menos duas médias diferem.
(b) Aceitar H_0 e concluir que não há diferença.
(c) Nenhuma diferença.

7-31. (a) Não se pode rejeitar o valor 41,27.
(b) Rejeitar o valor 7,388.

7-33. Não se pode rejeitar o valor 4,60 ppm.

Capítulo 8

8-1. (1) A identificação da população da qual a amostra será retirada, (2) coleta de uma amostra bruta, (3) redução da amostra bruta a uma pequena quantidade de material homogêneo para análise.

8-3. Os fatores dependem da heterogeneidade do material, do tamanho de partícula no qual a heterogeneidade se inicia e da incerteza na composição que pode ser tolerada.

8-5. **(a)** 26% **(b)** 14 ± 6 **(c)** $1,69 \times 10^3$

8-7. **(a)** DPR = 0,12 ou 12% **(b)** 220 frascos
(c) 190 ± 40 **(d)** $1,5 \times 10^3$ frascos

8-9. O esquema A terá uma variância menor.

8-11. Não. Não há quantidade de amostra suficiente.

8-13. **(b)** Inclinação = 0,23, intercepto = 0,16
(d) R^2 = 0,9834, ajustado R^2 = 0,9779, F = 177,6. A regressão é significante (F é grande). O valor R^2 mede a fração da variação explicada pela regressão. O R^2 ajustado indica o preço a pagar pela inclusão de um parâmetro adicional.
(f) s = 0,73, CV = 6,3%

8-15. **(a)** Inclinação = 5.57, intercepto = 0,90
(d) 1,69 mmol/L
(f) Amostra = 3,93 mmol/L, s_c = 0,08, CV = 2,03%; para quatro medidas, s_c = 0,05, CV = 1,26%.

8-17. (a)

***E*, mV**	**−log c**
106	0,69897
115	1,100179
121	1,199971
139	1,500313
153	1,69897
158	1,899629
174	2,100179
182	2,199971
187	2,400117
211	2,69897
220	2,899629
226	3

(c) 95% CL para m = 55,37 ± 3,91; 95% CL para b = 58,04 ± 8,11
(e) Erro padrão = 4,29, R = 0,995, múltiplo R = 0,995

8-19. (a) Inclinação = 0,0225, intercepto = 0,044, R^2 = 0,6312, F = 5,135. O gráfico não é muito linear.
(b) Inclinação = 0,0486, intercepto = 0,0106, R^2 = 0,9936, F = 540,84. A linearidade é muito melhor. Tomando-se a razão compensa-se os erros sistemáticos que afetam ambos as amostras e o padrão interno.
(c) 9,46% de água

8-21. (a) 0,96 μg/mL **(b)** 0,81 μg/mL, 19% de erro

8-23. (a) Para 5,0 ng/mL, $\overline{A}$ = 0,0489, s = 0,0028; para 10,0 ng/mL, $\overline{A}$ = 0,0979, s = 0,0054.
(b) $A = 0{,}0098c_{Zn} - 0.00002$; sensibilidade da calibração = 0.0098 $(ng/mL)^{-1}$, sensibilidade analítica a 5,0 ng/mL = 3,47 $(ng/mL)^{-1}$.
(c) LD = 1,44 ng/mL
(d) c_{Zn} = 6,63 ng/mL, s = 0,005

8-25. Média 50,3, σ = 2,2, NAC = 56,9, NBC = 43,7, o processo estava sempre sob controle.

Capítulo 9

9-1. **(a)** *Um eletrólito fraco* ioniza-se apenas parcialmente no solvente. O H_3C–COOH (ácido acético) é um exemplo.
(c) O *ácido conjugado de uma base Brfnsted-Lowry* é a espécie formada quando a base aceita um próton, NH_4^+ é o ácido conjugado da base NH_3.
(e) *Um solvente anfiprótico* pode agir tanto como um ácido como uma base. A água é um exemplo.
(g) *Autoprotólise* é uma auto-ionização de um solvente para produzir ambos, um ácido conjugado e uma base conjugada.
(i) *O princípio de Le Chatelier* estabelece que a posição de um equilíbrio sempre se desloca na direção de aliviar o estresse aplicado ao sistema.

9-2. **(a)** Um *soluto anfiprótico* é uma espécie química que pode agir como um ácido ou como uma base. O íon diidrogênio fosfato, $H_2PO_4^-$, é um exemplo de um soluto anfiprótico.
(c) Um solvente nivelador é aquele no qual uma série de ácidos (ou bases) dissociam-se totalmente. A água é um exemplo, uma vez que ácidos fortes como HCl e $HClO_4$ se ionizam completamente.

9-3. Para um equilíbrio aquoso no qual a água é participante, a concentração da água é normalmente tão mais alta que a concentração de outros reagentes ou de produtos que pode ser assumida como uma constante independente da posição de equilíbrio. Assim, sua concentração é incluída na constante de equilíbrio. Para um sólido puro, a concentração das espécies químicas na fase sólida é constante. Mesmo que algum sólido exista na segunda fase, seu efeito no equilíbrio é constante e é incluído dentro da constante de equilíbrio.

9-4.

	Ácido	**Base Conjugada**
(a)	HOCl	OCl^-
(c)	NH_4^+	NH_3
(e)	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}

9-6. **(a)** $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
(c) $2CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + CH_3NH^-$

9-7. **(a)** $K_b = \dfrac{K_w}{K_a} = \dfrac{1{,}00 \times 10^{-14}}{2{,}31 \times 10^{-11}} = 4{,}33 \times 10^{-4}$

$$= \frac{[C_2H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]}$$

(c) $K_a = 5{,}90 \times 10^{-6} = \dfrac{[H_3O^+][C_5H_5N]}{[C_5H_5NH^+]}$

(e) $\beta_3 = K_1K_2K_3 = 2 \times 10^{-21} = \dfrac{[H_3O^+]^3[AsO_4^{3-}]}{[H_3AsO_4]}$

9-8. **(a)** $K_{sp} = [Cu^+][I^-]$
(b) $K_{sp} = [Pb^{2+}][Cl^-][F^-]$
(c) $K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2$
9-10. **(b)** $K_{sp} = 3{,}2 \times 10^{-13}$ **(d)** $K_{sp} = 1{,}0 \times 10^{-15}$
9-13. **(a)** $1{,}0 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} **(b)** 0,3 mol L^{-1}
9-15. **(a)** 0,0125 mol L^{-1} **(b)** $7{,}0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}
(c) 4.8×10^{-7} mol L^{-1} **(d)** $6{,}1 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}
9-17. **(a)** $PbI_2 > BiI_3 > CuI > AgI$ em água
(b) $PbI_2 > CuI > AgI > BiI_3$ em 0,10 M NaI.
(c) $PbI_2 > BiI_3 > CuI > AgI$ em uma solução 0,01 mol L^{-1} de cátion do soluto.
9-20. **(a)** $[H_3O^+] = 3{,}0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, $[OH^-] = 3{,}3 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}
(c) $[OH^-] = 6.3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, $[H_3O^+] = 1{,}6 \times 10^{-12}$ M
(e) $[OH^-] = 2.6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, $[H_3O^+] = 3{,}9 \times 10^{-11}$ M
(g) $[H_3O^+] = 5{,}24 \times 10^{-4}$ M, $[OH^-] = 1.91 \times 10^{-11}$ mol L^{-1}
9-21. **(a)** $[H_3O^+] = 1.10 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}
(b) $[H_3O^+] = 1.17 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}
(e) 1.46×10^{-4} mol L^{-1}
9-23. *Capacidade tampão* de uma solução é definida como o número de mols de um ácido forte (ou base forte) que faz um litro de um tampão sofrer uma alteração de 1,00 unidade de pH.
9-25. Uma vez que a proporção de ácido fraco e base conjugada são idênticas, as três soluções terão o mesmo pH. Entretanto diferem na capacidade tampão, com (a) tendo a maior e (c) a menor.
9-26. **(a)** Ácido málico/hidrogênio malato de sódio
(c) NH_4Cl/NH_3
9-27. 15.5 g de formiato de sódio
9-29. 194 mL de HCl

Capítulo 10

10-1. **(a)** *Atividade*, a_A, é a concentração efetiva de uma espécie química A em solução. O *coeficiente de atividade*, γ_A, é o fator numérico necessário para converter a concentração molar de uma espécie química A para atividade: $a_A = \gamma_A[A]$.
(b) A *constante de equilíbrio termodinâmico* se refere a um sistema ideal no qual cada espécie química não é afetada por qualquer outra. A *constante de equilíbrio em termos de concentração* leva em conta a influência exercida pelas espécies dissolvidas umas sobre as outras. A constante de equilíbrio termodinâmico é baseada nas atividades dos reagentes e produtos e é independente da força iônica; a constante em termos de concentração é baseada na concentração molar dos reagentes e produtos.
10-3. **(a)** Força iônica deve decrescer.
(b) Força iônica deve permanecer inalterada.
(c) Força iônica deve aumentar.
10-5. A inclinação inicial é mais acentuada porque os íons com carga múltipla desviam-se mais da idealidade que os íons com carga unitária.
10-7. **(a)** 0,16 **(c)** 1.2
10-8. **(a)** 0,20 **(c)** 0,073
10-10. **(a)** $1{,}7 \times 10^{-12}$ **(c)** $7{,}6 \times 10^{-11}$
10-11. **(a)** $5{,}2 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} **(b)** $6{,}3 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}
(c) $9{,}53 \times 10^{-12}$ mol L^{-1} **(d)** $1{,}5 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}
10-12. **(a)** (1) $1{,}4 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} (2) $1{,}0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}
(b) (1) $2{,}1 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (2) $1{,}3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}
(c) (1) $2{,}9 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} (2) $1{,}0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}
(d) (1) $1{,}4 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} (2) $2{,}0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}
10-13. **(a)** (1) $2{,}2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} (2) $1{,}8 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}
(b) (1) $1{,}7 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} (2) $1{,}2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}
(c) (1) $3{,}3 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} (2) $6{,}6 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}
(d) (1) $1{,}3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (2) $7{,}8 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}
10-14. **(a)** −19% **(c)** −40% **(e)** −46%
10-15. **(a)** 32%

Capítulo 11

11-3. Uma equação de balanço de cargas é derivada relacionando a concentração de cátions e ânions de maneira que o nº de mol/L das cargas positivas = nº. de mol/L de cargas negativas. Para um íon duplamente carregado, como o Ba^{+2}, a concentração de cargas por mol é duas vezes a *concentração* molar. Isto é, o nº mol/L de cargas positivas = $2[Ba^{2+}]$. Para Fe^{3+}, ela é três vezes a concentração molar. Assim, a concentração molar de todas espécies multiplamente carregadas é sempre multiplicada pela carga na equação de balanço de cargas.
11-4. **(a)** $0{,}20 = [H_3AsO_4] + [H_2AsO_4^-] + [HAsO_4^{2-}] + [AsO_4^{3-}]$
(c) $0{,}0500 + 0{,}100 = [ClO^-] + [HClO]$
(e) $0{,}100 = [Na^+] = [OH^-] + 2[Zn(OH)_4^{2-}]$
(g) $[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}([F^-] + [HF])$
11-6. **(a)** $2{,}1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} **(c)** $2{,}1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}
11-7. **(a)** $1{,}65 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} **(c)** $2{,}75 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}
11-8. **(a)** $5{,}1 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} **(b)** $5{,}1 \times 10^{-12}$ mol L^{-1}
11-10. **(a)** 0,1 mol L^{-1}
11-11. $1{,}4 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}
11-13. **(a)** $Cu(OH)_2$ precipita primeiro
(b) $9{,}8 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}
(c) $9{,}6 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}
11-15. **(a)** $8{,}3 \times 10^{-11}$ mol L^{-1} **(b)** $1{,}6 \times 10^{-11}$ mol L^{-1}
(c) $1{,}3 \times 10^{4}$ **(d)** $1{,}3 \times 10^{4}$
11-17. 1,877 g
11-19. **(a)** 0,0101 mol L^{-1}; 49% **(b)** $7{,}14 \times 10^{4}$; 70%

Capítulo 12

12-1. **(a)** *Um precipitado coloidal* consiste em partículas sólidas com dimensões que são menores do que 10^{-4} cm. *Um precipitado cristalino* é composto por partículas sólidas com dimensões que são pelo menos de 10^{-4} cm ou mais. Conseqüentemente, sólidos cristalinos assentam rapidamente, enquanto que precipitados coloidais continuam suspensos na solução, a menos que sejam induzidos a se aglomerarem.
(c) A *precipitação* é o processo pelo qual uma fase sólida se forma e é removida da solução quando o produto de solubilidade de uma espécie química é excedido. *Co-precipitação* é um processo no qual os compostos normalmente solúveis são removidos da solução durante a formação de um precipitado.
(e) *A oclusão* é um tipo de co-precipitação na qual o composto é aprisionado dentro de uma cavidade formada durante a formação rápida de cristais. *Formação de cristais mistos ou solução sólida* também é um tipo de co-precipitação na qual um íon contaminante substitui um íon na rede cristalina.
12-2. **(a)** *A digestão* é um processo no qual um precipitado é aquecido na presença da solução na qual foi formado (*água-mãe*). A digestão melhora a pureza e a filtrabilidade do precipitado.

(c) Na *reprecipitação*, o precipitado sólido filtrado é redissolvido e então formado novamente a partir da nova solução. O segundo precipitado contém menos impurezas co-precipitadas porque a concentração das impurezas é menor na nova solução.

(e) A *camada de contra-íons* descreve uma camada de solução que cerca uma partícula carregada que contém um excesso suficiente de íons de carga oposta para balancear a carga superficial da partícula.

(g) A *supersaturação* descreve um estado instável na qual a solução contém maior concentração de soluto do que uma solução saturada. A supersaturação é atenuada pela precipitação do soluto em excesso.

12-3. Um *agente quelante* é um composto orgânico que contém dois ou mais grupos doadores de elétrons localizados em tal configuração que anéis de cinco ou seis membros são formados quando o grupo doador complexa um cátion.

12-5. **(a)** carga positiva **(b)** Ag^+ adsorvido **(c)** NO_3^-

12-7. A *peptização* é o processo pelo qual um colóide coagulado volta ao seu estado disperso original em conseqüência de um decréscimo na concentração de eletrólito na solução em contato com o precipitado. A peptização pode ser evitada pela lavagem do colóide coagulado com uma solução de eletrólito em vez de água pura.

12-9. *Nota:* $\mathcal{M}$ representa a massa molar ou massa atômica na equação a seguir.

(a) $\text{massa de } SO_2 = \text{massa de } BaSO_4 \times \dfrac{\mathcal{M}_{SO_2}}{\mathcal{M}_{BaSO_4}}$

(c) $\text{massa de In} = \text{massa de } In_2O_3 \times \dfrac{2\mathcal{M}_{In}}{\mathcal{M}_{In_2O_3}}$

(e) $\text{massa de CuO} = \text{massa de } Cu_2(SCN)_2 \times \dfrac{2\mathcal{M}_{CuO}}{\mathcal{M}_{Cu_2(SCN)_2}}$

(i) $\text{massa de } Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O = \text{massa de } B_2O_3 \times \dfrac{\mathcal{M}_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}}{2\mathcal{M}_{B_2O_3}}$

12-10. 60,59% KCl

12-12. 0,828 g $Cu(IO_3)_2$

12-14. 0,778 g AgI

12-18. 17,23% C

12-20. 41,46% Hg_2Cl_2

12-22. 38,74% NH_3

12-24. 0,550 g $BaSO_4$

12-26. **(a)** 0,239 g de amostra
(b) 0,494 g AgCl
(c) 0,406 g de amostra

12-28. 4,72% Cl^-, 27,05% I^-

12-30. 0,498

12-32. **(a)** 0,369 g $Ba(IO_3)_2$ **(b)** 0,0149 g $BaCl_2\cdot 2H_2O$

Capítulo 13

13-2. **(a)** O *milimol* é uma quantidade de uma espécie elementar, como um átomo, um íon, uma molécula ou elétron. Um milimol contém 10^{-3} mols ou

$$6{,}02\times10^{23}\frac{\text{partículas}}{\text{mol}}\times10^{-3}\frac{\text{mol}}{\text{milimol}} = 6{,}02\times10^{20}\frac{\text{partículas}}{\text{milimol}}$$

(c) A *proporção estequiométrica* é a proporção molar entre duas espécies que aparece na equação química balanceada.

13-3. **(a)** O *ponto de equivalência* em uma titulação é o ponto no qual o titulante foi adicionado em quantidade suficiente para ser estequiometricamente equivalente à quantidade de analito inicialmente presente. O *ponto final* é o ponto no qual uma alteração física observável sinaliza o ponto de equivalência.

13-4. A determinação de Fajans de um cloreto envolve uma titulação direta, enquanto a abordagem de Volhard requer duas soluções padrão e uma filtração para eliminar o AgCl.

13-5. **(a)** $\dfrac{1\text{ mol } H_2NNH}{2\text{ mol } I_2}$ **(c)** $\dfrac{1\text{ mol } Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}{2\text{ mol } H^+}$

13-6. Ao contrário do Ag_2CO_3 e do AgCN, a solubilidade do AgI não é afetada pela acidez. Além disso, AgI é menos solúvel que o AgSCN. Dessa forma, a etapa de filtração é desnecessária na determinação do iodeto, enquanto é necessária na determinação de carbonato e de cianeto.

13-8. **(a)** Dissolver 6,37 g $AgNO_3$ em água e diluir até 500 mL
(b) Diluir 108,3 mL de HCl 6,00 mol L^{-1} a 2,0 L
(c) Dissolver 6,22 g de $K_4Fe(CN)_6$ em água e diluir até 750 mL
(d) Diluir 115 mL de $BaCl_2$ 0,500 mol L^{-1} a 600 mL com água
(e) Diluir 25 mL de reagente comercial a um volume de 2,0 L
(f) Dissolver 1,67 g de Na_2SO_4 em água e diluir até 9,00 L

13-10. $8{,}190\times10^{-2}$ mol L^{-1}

13-12. 0,06581 mol L^{-1}

13-13. 0,1799 mol L^{-1} $HClO_4$; 0,1974 mol L^{-1} NaOH

13-15. 0,09537 mol L^{-1}

13-16. 116,7 mg do analito

13-18. 4,61% As_2O_3

13-19. A estequiometria é 1:1; assim somente um dos sete cloretos é titulado.

13-21. **(a)** $1{,}19\times10^{-2}$ M $Ba(OH)_2$ **(b)** $2{,}2\times10^{-5}$ mol L^{-1}
(c) Erro rel. $= -3$ ppmil; erro absoluto $= -3{,}0\times10^{-5}$ mol L^{-1}

13-23. 15.60 mg sacarina/tablete

13-26. 21,5% CH_2O

13-27. 0,4348% de warfarine

13-29. 10,6% Cl^-; 55,65% ClO_4^-

13-31.

Vol $AgNO_3$, mL	$[Ag^+]$	pAg
5,00	$1{,}6\times10^{-11}$ mol L^{-1}	10,80
40,00	$7{,}1\times10^{-7}$ mol L^{-1}	6,15
45,00	$2{,}6\times10^{-3}$ mol L^{-1}	2,30

13-32. **(a)** 0,81% **(c)** 2,5%

Capítulo 14

Nas respostas referentes a esse capítulo, (Q) indica que a resposta foi obtida pela resolução da equação quadrática.

14-1. **(a)** O pH inicial da solução de NH_3 será menor que para a solução contendo NaOH. Com a primeira adição de titulante, o pH da solução de NH_3 vai diminuir rapidamente e então nivela e permanece aproximadamente constante durante toda a metade da titulação. Ao contrário, adições de padrões ácidos na solução de NaOH, vai fazer o pH decrescer gradual e quase linearmente até próximo ao ponto de equivalência. O pH do ponto de equivalência para a solução de NH_3 será bem inferior a 7, enquanto para a solução de NaOH será exatamente 7.

(b) Além do ponto de equivalência, o pH é determinado pelo excesso de titulante, e as curvas serão idênticas.

14-3. A sensibilidade limitada dos olhos às pequenas diferenças de cores requer que haja um excesso de cerca de dez vezes de uma das formas do indicador para que a mudança de coloração possa ser observada. Isso corresponde a uma faixa de pH de ± 1 unidade ao redor do pK do indicador.

14-5. Porque as reações com ácidos ou bases fortes são mais completas do que aquelas de suas correlatas mais fracas. Pontos finais mais bem-definidos são observados.

14-6. **(a)** NaOCl **(c)** CH_3NH_2

14-7. **(a)** HIO_3 **(c)** ácido pirúvico

14-9. 3,24

14-11. **(a)** 14,94

14-12. **(a)** 12,94

14-13. −0,607

14-15. 7,04(Q)

14-18. **(a)** 1,05 **(b)** 1,05 **(c)** 1,81 **(d)** 1,81 **(e)** 12,60

14-19. **(a)** 1,30 **(b)** 1,37

14-21. **(a)** 4,26 **(b)** 4,76 **(c)** 5,76

14-23. **(a)** 11,12 **(b)** 10,62 **(c)** 9,53 (Q)

14-25. **(a)** 12,04 (Q) **(b)** 11,48 (Q) **(c)** 9,97 (Q)

14-27. **(a)** 1,94 **(b)** 2,45 **(c)** 3,52

14-29. **(a)** 2,41 (Q) **(b)** 8,35 **(c)** 12,35 **(d)** 3,84

14-32. **(a)** 3,85 **(b)** 4,06 **(c)** 2,63 (Q) **(d)** 2,10 (Q)

14-34. **(a)** 0,00 **(c)** −1,000 **(e)** −0,500 **(g)** 0,000

14-37. **(b)** −0,141

14-38.

V_{HCl}	pH	V_{HCl}	pH
0,00	13,00	49,00	11,00
10,00	12,82	50,00	7,00
25,00	12,52	51,00	3,00
40,00	12,05	55,00	2,32
45,00	11,72	60,00	2,04

14-39. O indicador vai alterar sua cor na faixa de pH entre 6,5 a 9,8. O púrpura de cresol (faixa de 7,6 a 9,2 obtido da Tabela 14-1) deveria ser bastante satisfatório.

14-41.

Vol, mL	(a) pH	(c) pH
0,00	2,09 (Q)	3,12
5,00	2,38 (Q)	4,28
15,00	2,82 (Q)	4,86
25,00	3,17 (Q)	5,23
40,00	3,76 (Q)	5,83
45,00	4,11 (Q)	6,18
49,00	4,85 (Q)	6,92
50,00	7,92	8,96
51,00	11,00	11,00
55,00	11,68	11,68
60,00	11,96	11,96

14-42. **(a)**

Vol HCl, mL	pH	Vol HCl, mL	pH
0,00	11,12	49,00	7,55
10,00	10,20	50,00	5,27
15,00	9,61	51,00	3,00
25,00	9,24	55,00	2,32
40,00	8,64	60,00	2,04
45,00	8,29		

14-43.

Vol, mL	(a) pH	(c) pH
0,00	2,80	4,26
5,00	3,65	6,57
15,00	4,23	7,15
25,00	4,60	7,52
40,00	5,20	8,12
49,00	6,29	9,21
50,00	8,65	10,11
51,00	11,00	11,00
55,00	11,68	11,68
60,00	11,96	11,96

14-44. **(a)** $\alpha_0 = 0{,}215$; $\alpha_1 = 0{,}785$
(c) $\alpha_0 = 0{,}769$; $\alpha_1 = 0{,}231$
(e) $\alpha_0 = 0{,}917$; $\alpha_1 = 0{,}083$

14-45. $6{,}61 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}

14-47. Lático, pH = 3,61, [HA] = 0,0768, $[A^-] = 0{,}0432$, $\alpha_1 = 0.360$
Sulfâmico, [HA] = 0,095, $[A^-] = 0{,}155$, $\alpha_0 = 0{,}380$, $\alpha_1 = 0{,}620$

Capítulo 15

15-1. O íon HPO_4^{2-} é um ácido tão fraco ($K_a = 4{,}5 \times 10^{-13}$) que a alteração de pH na vizinhança do terceiro ponto de equivalência é muito pequena para poder ser observada.

15-2. **(a)** aproximadamente neutro **(c)** neutro **(e)** básico **(g)** ácido

15-4. verde de bromocresol

15-6. **(a)** verde de bromocresol **(c)** púrpura de cresol **(e)** verde de bromocresol **(g)** fenolftaleína

15-7. **(a)** 1,90 (Q) **(c)** 1,64 (Q) **(e)** 4,21 (Q)

15-8. **(a)** 4,63 **(c)** 4,28 **(e)** 9,80

15-9. **(a)** 11,99 (Q) **(c)** 9,70 **(e)** 12,58 (Q)

15-10. **(a)** 2,01 (Q) **(b)** 7,18 **(c)** 10,63 **(d)** 2,55 (Q) **(e)** 2,,06 (Q)

15-12. **(a)** 1,54 (Q) **(b)** 1,99 (Q) **(c)** 12,07 (Q) **(d)** 12,01 (Q)

15-14. **(a)** $[SO_3^{2-}]/[HSO_3^-] = 15{,}2$
(b) $[HCit^{2-}]/[Cit^{3-}] = 2{,}5$
(c) $[HM^-]/[M^{2-}] = 0{,}498$
(d) $[HT^-]/[T^{2-}] = 0{,}232$

15-16. 50,2 g

15-18. **(a)** 2,11 (Q) **(b)** 7,38

15-20. Misturar 442 mL de Na_2CO_3 0,300 mol L^{-1} com (1,000−442) = 558 mL de HCl 0,200 mol L^{-1}.

15-22. Misturar 704 mL de HCl 0,400 mol L^{-1} com 296 mL de Na_3AsO_4 0,500 mol L^{-1}.

15-25. O volume para o primeiro ponto final teria de ser menor que a metade do volume total para o segundo ponto final porque na titulação do primeiro para o segundo ponto final, ambos os analitos são titulados, enquanto até o primeiro ponto final, somente o H_3PO_4 é titulado.

15-27.

$V_{ácido}$	pH	$V_{ácido}$	pH
0,00	13,00	35,00	7,98
10,00	12,70	44,00	6,70
20,00	12,15	45,00	4,68
24,00	11,43	46,00	2,68
25,00	10,35	50,00	2,00
26,00	9,26		

15-29. **(a)** $\dfrac{[H_3AsO_4][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]^2} = 1{,}9 \times 10^{-5}$

15-30. $\dfrac{[NH_3][HOAc]}{[NH_4^+][OAc^-]} = 3{,}26 \times 10^{-5}$

15-31.

	pH	D	α_0	α_1	α_2	α_3
(a)	2,00	$1{,}112 \times 10^{-4}$	0,899	0,101	$3{,}94 \times 10^{-5}$	
	6,00	$5{,}500 \times 10^{-9}$	$1{,}82 \times 10^{-4}$	0,204	0,796	
	10,00	$4{,}379 \times 10^{-9}$	$2{,}28 \times 10^{-12}$	$2{,}56 \times 10^{-5}$	1,000	
(c)	2,00	$1{,}075 \times 10^{-6}$	0,931	$6{,}93 \times 10^{-2}$	$1{,}20 \times 10^{-4}$	$4{,}82 \times 10^{-9}$
	6,00	$1{,}882 \times 10^{-14}$	$5{,}31 \times 10^{-5}$	$3{,}96 \times 10^{-2}$	0,685	0,275
	10,00	$5{,}182 \times 10^{-15}$	$1{,}93 \times 10^{-16}$	$1{,}44 \times 10^{-9}$	$2{,}49 \times 10^{-4}$	1,000
(e)	2,00	$4{,}000 \times 10^{-4}$	0,250	0,750	$1{,}22 \times 10^{-5}$	
	6,00	$3{,}486 \times 10^{-9}$	$2{,}87 \times 10^{-5}$	0,861	0,139	
	10,00	$4{,}863 \times 10^{-9}$	$2{,}06 \times 10^{-12}$	$6{,}17 \times 10^{-4}$	0,999	

Capítulo 16

16-1. O dióxido de carbono não é fortemente ligado por moléculas de água e, assim, é prontamente volatilizado do meio aquoso. Quando dissolvido na água, as moléculas de HCl gasoso estão completamente dissociadas em H_3O^+ e Cl^-, que não são voláteis.

16-3. O padrão primário Na_2CO_3 pode ser obtido pelo aquecimento $NaHCO_3$ de grau padrão primário por aproximadamente uma hora entre 270°C e 300°C. A reação é $2\ NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

16-5. Para uma titulação de 40,00 mL são requeridos 0,16 g de $KH(IO_3)_2$ enquanto são necessários 0,045 g de HBz. O erro na pesagem deveria ser menor no $KH(IO_3)_2$. Uma segunda razão é que o erro de titulação seria menor porque o $KH(IO_3)_2$ é uma ácido forte e o HBz, não.

16-8. **(a)** Dissolver 17 g de KOH e diluir para 2,0 L
(b) Dissolver 9,5 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ e diluir até 2,0 L.
(c) Diluir cerca de 120 mL de reagente até 2,0L

16-10. **(a)** 0,1026 mol L^{-1} **(b)** $s = 0{,}00039$, CV = 0,38%
(c) dispersão = 0,00091

16-12. **(a)** 0,1388 mol L^{-1} **(b)** 0,1500 mol L^{-1}

16-14. **(a)** 0,08387 mol L^{-1} **(b)** 0,1007 mol L^{-1}
(c) 0,1311 mol L^{-1}

16-16. **(a)** De 0,28 a 0,36 g de Na_2CO_3
(c) De 0,85 a 1,1 g de HBz
(e) De 0,17 a 0,22 g de TRIS

16-17.

mL HCl	DP TRIS	DP Na_2CO_3	DP $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$
20,00	0,00004	0,00009	0,00003
30,00	0,00003	0,00006	0,00002
40,00	0,00002	0,00005	0,00001
50,00	0,00002	0,00004	0,00001

16-19. 0,1217 g H_2T/100 mL

16-21. **(a)** 46,25% $Na_2B_4O_7$
(b) 87,67% $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
(c) 32,01% B_2O_3
(d) 9,94% B

16-23. 24,4% HCHO

16-25. 7,079% do ingrediente ativo.

16-27. $MgCO_3$ com massa molar de 84,31 g mol^{-1} parece um provável candidato.

16-29. $3{,}35 \times 10^3$ ppm

16-31. 6,333% P

16-32. 13,33% analyte

16-33. 25,98% neohetramine

16-35. 3,92% N

16-37. **(a)** 10,09% N **(c)** 47,61% $(NH_4)_2SO_4$

16-39. 15,23% $(NH_4)_2SO_4$ e 24,39% NH_4NO_3

16-40. 69,84% KOH; 21,04% K_2CO_3; 9,12% H_2O

16-42.

(a)	(b)	(c)	(d)
9,07 mL HCl	18,15 mL HCl	19,14 mL HCl	9,21 mL HCl
13,61 mL HCl	27,22 mL HCl	23,93 mL HCl	12,27 mL HCl
22,68 mL HCl	36,30 mL HCl	28,71 mL HCl	21,48 mL HCl
36,30 mL HCl	45,37 mL HCl	38,28 mL HCl	24,55 mL HCl

16-44. **(a)** 4,314 mg de NaOH/mL
(b) 7,985 mg de Na_2CO_3/mL e 4,358 mg de $NaHCO_3$/mL
(c) 3,455 mg de Na_2CO_3/mL e 4,396 mg de NaOH/mL
(d) 8,215 mg de Na_2CO_3/mL
(e) 13,46 mg de Na_2CO_3/mL.

16-46. O peso equivalente de um ácido é o peso de material puro que contém 1 mol de prótons tituláveis em uma reação especificada. O peso equivalente de uma base é o peso de um composto puro que consome um mol de prótons em uma reação especificada.

16-48. **(a)** 0,4598 mol L^{-1} de HOAc **(b)** 2,75% de HOAc

Capítulo 17

17-1. **(a)** Um *quelato* é um complexo cíclico que consiste em um íon metálico e um reagente que contém dois ou mais doadores de elétrons localizados em tal posição de forma a poder se ligar ao íon metálico para formar uma estrutura de anel heterocíclico.
(c) Um *ligante* é uma espécie que contém um ou mais grupos doadores de pares de elétrons que tendem a formar ligações com íons metálicos.
(e) Uma *constante de formação condicional* é uma constante de equilíbrio para a reação entre um íon metálico e um agente complexante, aplicada somente quando o pH e/ou as concentrações de outros agentes complexantes são cuidadosamente especificados.
(g) A *dureza da água* é a concentração de carbonato de cálcio equivalente à concentração molar total de todos os carbonatos de metais multivalentes na água.

17-3. Ligantes multidentados geralmente formam complexos mais estáveis que os ligantes unidentados. Freqüentemente formam somente complexos 1:1 com o cátion, simplificando suas curvas de titulação e facilitando a detecção do ponto final.

17-5. **(a)** $Zn(NH_3)_6^{2+}$ **(b)** $AgCl_2^-$ **(c)** $Cu(SO_4)_2^{2-}$
(d) $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ **(e)** $Fe(CN)_6^{4-}$

17-7. **(a)** $\alpha_1 = \dfrac{K_a}{[H^+] + K_a}$

(b) $\alpha_2 = \dfrac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$

(c) $\alpha_3 = \dfrac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$

17-9. $\beta_3' = (\alpha_2)^3\,\beta_3 = \dfrac{[Fe(Ox)_3^{3-}]}{[Fe^{3+}](c_T)^3}$

17-11. $\beta_n = \dfrac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

Tomando o logaritmo dos dois lados temos $\beta_n = \log[ML_n] - \log[M] - n\log[L]$

Convertendo o lado direito para funções p, $\beta_n = pM + npL - pML_n$

17-13. 0,00845 mol L^{-1}

17-15. **(a)** 40,25 mL **(c)** 48,63 mL **(e)** 28,37 mL

17-17. 3,195%

17-19. 1,228% Tl_2SO_4

17-21. 184,0 ppm de Fe^{3+} e 213,0 ppm de Fe^{2+}

17-23. 55,16% de Pb e 44,86% de Cd

17-25. 99,7% de ZnO e 0,256% de Fe_2O_3

17-27. 64,68 ppm de K^+

17-29. 8,518% Pb, 24,86% Zn, 64,08% Cu, e 2,54% Sn

17-31. **(a)** $2{,}8 \times 10^4$ **(b)** $3{,}0 \times 10^6$ **(c)** $4{,}9 \times 10^7$

17-34. **(b)** 350,0 ppm

Capítulo 18

18-1. **(a)** *A oxidação* é um processo no qual a espécie perde um ou mais elétrons.

(c) Uma *ponte salina* é um dispositivo que provê contato elétrico, mas evita a mistura de soluções diferentes na célula eletroquímica.

(e) A *equação de Nernst* relaciona o potencial às concentrações (estritamente, atividades) dos participantes de uma meia-célula eletroquímica.

18-2. **(a)** O *potencial de eletrodo* é o potencial de uma célula eletroquímica na qual o eletrodo padrão de hidrogênio atua como eletrodo de referência à esquerda e a meia-célula de interesse à direita.

(c) O *potencial padrão de eletrodo* para uma meia-reação é o potencial de uma célula que consiste na meia-reação de interesse à direita e um eletrodo padrão de hidrogênio à esquerda. As atividades de todos os participantes na meia-reação são especificadas como tendo o valor unitário. O potencial padrão de eletrodo é sempre um *potencial de redução.*

18-3. **(a)** *A redução* é o processo segundo o qual uma substância adquire elétrons; um *agente redutor* é um fornecedor de elétrons.

(c) O *ânodo* de uma célula é o eletrodo no qual ocorre a oxidação. O *cátodo* é o eletrodo no qual ocorre a redução.

(e) *O potencial padrão de eletrodo* é o potencial de uma célula na qual o eletrodo padrão de hidrogênio atua como um eletrodo de referência à esquerda e todos os participantes no processo à direita têm atividade unitária. O *potencial formal* é diferente porque as *concentrações* molar de todos os reagentes e produtos são unitárias e as concentrações das outras espécies na solução são cuidadosamente especificadas.

18-4. O primeiro potencial padrão é para a solução saturada com I_2, que tem uma atividade $I_2(aq)$ significantemente menor do que 1. O segundo potencial é para a meia-célula *hipotética* na qual a atividade $I_2(aq)$ é unitária. Embora a segunda célula seja hipotética, ela é, no entanto, útil para o cálculo dos potenciais de eletrodos de soluções que não são saturadas em I_2.

18-5. Manter a solução saturada com $H_2(g)$. Somente então a atividade do hidrogênio é constante e o potencial de eletrodo é constante e reprodutível.

18-7. **(a)** $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

(c) $2NO_3^- + Cu(s) + 4H^+ \rightarrow 2NO_2(g) + 2H_2O + Cu^{2+}$

(e) $Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} + 2H^+$

(g) $2Ag(s) + 2I^- + Sn^{4+} \rightarrow 2AgI(s) + Sn^{2+}$

(i) $5HNO_2 + 2MnO_4^- + H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

18-8. **(a)** Agente oxidante Fe^{3+}; $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
Agente redutor Sn^{2+}; $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$

(c) Agente oxidante NO_3^-; $NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2(g) + H_2O$
Agente redutor Cu; $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$

(e) Agente oxidante $Fe(CN)_6^{3-}$; $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$
Agente redutor Ti^{3+}; $Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$

(g) Agente oxidante Sn^{4+}; $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$
Agente redutor Ag; $Ag(s) + I^- \rightleftharpoons AgI(s) + e^-$

(i) Agente oxidante MnO_4^-; $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
Agente redutor HNO_2; $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$

18-9. **(a)** $MnO_4^- + 5VO^{2+} + 11H_2O \rightarrow Mn^{2+} + 5V(OH)_4^+ + 2H^+$

(c) $Cr_2O_7^{2-} + 3U^{4+} + 2H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3UO_2^{2+} + H_2O$

(e) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + H_2O$

(g) $HPO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 3OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2MnO_4^{2-} + 2H_2O$

(i) $V^{2+} + 2V(OH)_4^+ + 2H^+ \rightarrow 3VO^{2+} + 5H_2O$

18-11. **(a)**

$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^-$
$Ti^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti^+$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	$Ag(s) + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + e^-$
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	$Ti^+ \rightleftharpoons Ti^{3+} + 2e^-$

(b), (c)	E^0
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$Ti^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti^+$	1,25
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0,073
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0,256
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0,763

18-13. **(a)** 0,297 V **(b)** 0,190 V **(c)** −0,152 V **(d)** 0,048 V **(e)** 0,007 V

18-16. **(a)** 0,78 V **(b)** 0,198 V **(c)** −0,355 V **(d)** 0,210 V **(e)** 0,177 V **(f)** 0,86 V

18-18. **(a)** −0,280 V, ânodo
(b) −0,090 V, ânodo
(c) 1,003 V, cátodo
(d) 0,171 V, cátodo
(e) −0,009 V, ânodo

18-20. 0,390 V

18-22. −0,96 V

18-24. −1,25 V

18-25. 0,13 V

Capítulo 19

19-1. O potencial de eletrodo de um sistema é aquele de todos os processos de meias-células em equilíbrio no sistema.

19-4. Para pontos antes da equivalência, os dados dos potenciais são computados a partir do potencial padrão do analito e das concentrações analíticas do analito e de seu(s) produto(s) de reação. Dados após o ponto de equivalência são baseados no potencial padrão do titu-

lante e sua concentração analítica. O potencial do ponto de equivalência é calculado por meio dos dois potenciais padrão e da relação estequiométrica entre analito e titulante.

19-6. Uma curva de titulação assimétrica será encontrada sempre que o titulante e o analito reagirem em proporções diferentes de 1:1.

19-8. **(a)** 0,452 V, oxidação à esquerda, redução à direita.
(b) 0,031 V, oxidação à esquerda, redução à direita.
(c) 0,414 V, oxidação à esquerda, redução à direita.
(d) −0,401 V, redução à esquerda, oxidação à direita.
(e) −0,208 V, redução à esquerda, oxidação à direita.
(f) 0,724 V, oxidação à esquerda, redução à direita.

19-9. **(a)** 0,631 V **(c)** 0,331 V

19-11. **(a)** $2{,}2 \times 10^{17}$ **(c)** 3×10^{22}
(e) 9×10^{37} **(g)** $2{,}4 \times 10^{10}$

19-14. **(a)** fenosafranina
(c) tetrasulfonato índigo ou azul de metileno
(e) erioglaucina A **(g)** nenhum

19-15.

	E, V		
Vol, mL	**(a)**	**(c)**	**(e)**
10,00	−0,292	0,32	0,316
25,00	−0,256	0,36	0,334
49,00	−0,156	0,46	0,384
49,90	−0,097	0,52	0,414
50,00	0,017	0,95	1,17
50,10	0,074	1,17	1,48
51,00	0,104	1,20	1,49
60,00	0,133	1,23	1,50

Capítulo 20

20-1. **(a)** $2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 10SO_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+$
(b) $NaBiO_3(s) + 2Ce^{3+} + 4H^+ \rightarrow BiO^+ + 2Ce^{4+} + 2H_2O + Na^+$
(c) $H_2O_2 + U^{4+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2H^+$
(d) $V(OH)_4^+ + Ag(s) + Cl^- + 2H^+ \rightarrow VO^{2+} + AgCl(s) + 3H_2O$
(e) $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$
(f) $ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$

20-3. Somente na presença de Cl^- a prata é um agente redutor suficientemente bom para ser útil em pre-reduções. Com o Cl^- presente, a meia-reação em um reator de Walden é

$$Ag(s) + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$$

O excesso de HCl aumenta a tendência dessa reação ocorrer em virtude do efeito do íon comum.

20-5. $UO_2^{2+} + 2Ag(s) + 4H^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2AgCl(s) + H_2O$

20-7. Soluções padrão de redutores encontram alguma limitação no uso em virtude da sua suscetibilidade à oxidação pelo ar.

20-8. Soluções padrão de $KMnO_4$ são utilizadas raramente para titular soluções contendo HCl em virtude da tendência do Cl^- ser oxidado a Cl_2 pelo MnO_4^-, causando assim um consumo maior de Mn_4^-.

20-10. $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2(s) + 4H^+$

20-13. $4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{marron}}{4MnO_2(s)} + 3O_2 + 4OH^-$

20.15. O iodo não é suficientemente solúvel em água para produzir uma solução padrão útil. Ele é bastante solúvel em soluções que contenham excesso de I^- em virtude da formação do triiodeto.

20-17. $S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S(s)$

20-19. $BrO_3^{2-} + \underset{\text{excesso}}{6I^-} + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$
$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

20-21. $2I_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4I^-$

20-23. **(a)** 0,1142 mol L^{-1} Ce^{4+}
(c) 0,02284 mol L^{-1} MnO_4^-
(e) 0,02855 mol L^{-1} IO_3^-

20-24. Dissolver 3,677 g de $K_2Cr_2O_7$ em água e diluir a 500 mL.

20-26. Dissolver cerca de 16 g de $KMnO_4$ em água e diluir a 2,0 L.

20-28. 0,01636 M $KMnO_4$

20-30. 0,0622 M $Na_2S_2O_3$

20-32. **(a)** 16,03% Sb
(b) 22,37% Sb_2S_3

20-34. 9,38% de tiouréia.

20-35. **(a)** 32,08% Fe
(b) 45,86% Fe_2O_3

20-37. 0,03867 M H_2NOH

20-39. 50,78% $KClO_3$

20-41. 0,651% As_2O_3

20-43. 4,33% C_2H_5SH

20-45. 2,524% KI

20-46. 69,07% Fe e 21,07% Cr

20-48. 0,5622 g Tl

20-49. 10,4 ppm SO_2

20-51. 19,5 ppm H_2S

20-53. 0,0412 mg O_2/mL de amostra

Capítulo 21

21-1. **(a)** Um *eletrodo indicador* é um eletrodo usado em potenciometria que responde à variação da atividade de uma molécula ou íon do analito.
(c) Um *eletrodo do primeiro tipo* é um eletrodo metálico que responde à atividade de seu cátion em solução.

21-2. **(a)** Um *potencial de junção líquida* é o potencial que se desenvolve na interface entre duas soluções que apresentam composições eletrolíticas diferentes.

21-3. **(a)** Um *eletrodo do primeiro tipo* para Hg(II) teria a forma

$$\|Hg^{2+}(x \text{ mol } L^{-1})|Hg$$

$$E_{Hg} = E^0_{Hg} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{[Hg^{2+}]}$$

$$= E^0_{Hg} + \frac{0{,}0592}{2} pHg$$

(b) Um *eletrodo do segundo tipo* para EDTA teria forma

$$\|HgY^{2-}(y\text{M}), Y^{4-}(x\text{M})|Hg$$

$$E_{Hg} = K - \frac{0{,}0592}{2} \log [Y^{4-}] = K + \frac{0{,}0592}{2} pY$$

Em que $K = E^0 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{a_{HgY^{2-}}}$

$$\approx 0{,}21 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

21-5. O potencial surge das diferenças nas posições dos equilíbrios de dissociação em cada uma das duas superfícies. Esses equilíbrios são descritos por

$$\underset{\text{membrana}}{H^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{solução}}{H^+} + \underset{\text{membrana}}{Gl^-}$$

A superfície exposta à solução tendo maior concentração de H^+ torna-se positiva em relação à outra superfície. Essa diferença de carga, ou potencial, serve como parâmetro analítico quando o pH da solução em um lado da membrana é mantido constante.

21-7. As incertezas incluem (1) o erro ácido em soluções altamente ácidas, (2) o erro alcalino em soluções fortemente básicas, (3) o erro que surge quando a força iônica dos padrões de calibração diferem da força iônica da solução do analito, (4) incertezas no pH das soluções tampão padrão, (5) potenciais de junção não reprodutíveis em soluções de baixa força iônica, e (6) desidratação da superfície ativa do eletrodo de trabalho.

21-9. O *erro alcalino* surge quando um eletrodo de vidro é empregado para medir o pH de uma solução com pH entre 10 e 12 ou maior. Na presença de íons alcalinos, a superfície de vidro passa a responder não somente aos íons hidrogênio, mas também aos íons de metais alcalinos. Em decorrência, os valores de pH medidos são menores.

21-11. **(a)** O *potencial de assimetria* em uma membrana surge em conseqüência das diferenças na composição ou estrutura das superfícies interna e externa. Essas diferenças podem aparecer com a contaminação de uma das superfícies, ao longo do uso, por abrasão e tensões originadas do processo de fabricação.

(c) O *potencial de junção* em um sistema de eletrodo de vidro/calomelano desenvolve-se na fronteira entre a solução saturada de KCl na ponte salina e a solução da amostra. É causado pela separação de cargas criada pelas diferenças das velocidades nas quais os íons migram através da interface.

21-12. A determinação potenciométrica direta de pH fornece uma medida da concentração de equilíbrio dos íons hidrônio na amostra. A titulação potenciométrica fornece informação da quantidade de prótons reativos, ionizados ou não presentes na amostra.

21-15. **(a)** 0,354 V

(b) $SCE \| IO_3^-(x\text{M}), AgIO_3(\text{sat'd}) | Ag$

(c) $pIO_3 = \dfrac{E_{\text{célula}} - 0{,}110}{0{,}0592}$

(d) $pIO_3 = 3.11$

21-17. **(b)** $SCE \| I^-(x \text{ mol } L^{-1}), AgI(\text{sat'd}) | Ag$

(d) $SCE \| PO_4^{3-}(x \text{ mol } L^{-1}), Ag_3PO_4(\text{sat'd}) | Ag$

21-19. **(a)** 5,86

(c) 4,09

21-20. 4,53

21-21. **(a)** 12,46, $3{,}48 \times 10^{-13}$

(b) 4,15, $7{,}14 \times 10^{-5}$

(c) Para a parte (a), faixa de pH, 12,43 a 12,49, faixa de a_{H^+} 3,22 a $3{,}76 \times 10^{-5}$.
Para a parte (b), faixa de pH, 4,11 a 4,18; faixa de a_{H^+} 6,61 a $7{,}72 \times 10^{-5}$

21-22. $\mathcal{M}_{HA} = 250$ g/mol

21-24.

Vol Ce(IV), mL	*E* vs. SCE, V	Vol Ce(IV), mL	*E* vs. SCE, V
5,00	0,58	50,00	0,80
10,00	0,59	50,01	0,98
15,00	0,60	50,05	1,02
25,00	0,61	50,10	1,04
40,00	0,63	50,20	1,05
49,00	0,66	50,30	1,06
49,50	0,67	50,40	1,07
49,60	0,67	50,50	1,08
49,70	0,67	51,00	1,10
49,80	0,68	60,00	1,15
49,90	0,69	75,00	1,18
49,95	0,70	90,00	1,19
49,99	0,72		

21-26. $3{,}2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}

Capítulo 22

22-1. **(a)** A *polarização de concentração* é a condição na qual a corrente em uma célula eletroquímica é limitada pela velocidade na qual os reagentes são levados ou removidos da superfície de um ou ambos eletrodos. A *polarização cinética* é a condição na qual a corrente é limitada pela velocidade na qual elétrons são transferidos entre as superfícies dos eletrodos e os reagentes na solução. Para qualquer um dos tipos, a corrente não é mais linearmente relacionada com o potencial da célula.

(c) Ambos o *coulomb e o faraday* são unidades que descrevem a quantidade de carga. O coulomb é a quantidade transportada por um ampère de corrente em um segundo; o faraday é igual a 96.485 coulomb, ou um mol de elétrons.

22-2. **(a)** A *densidade de corrente* é a corrente em um eletrodo dividido pela área de superficial de tal eletrodo. Geralmente é expressa em unidades de ampéres por centímetro quadrado.

(c) A *titulação coulométrica* é um método eletroanalítico na qual uma corrente constante, de grandeza conhecida, gera um reagente que reage com o analito. O tempo requerido para gerar a quantidade de reagente suficiente para completar a reação é medido.

(e) A *eficiência de corrente é* a medida da concordância entre o número de Faradays de corrente e o número de mols do reagente oxidado ou reduzido em um eletrodo de trabalho.

22-3. A *difusão*, que surge das diferenças de concentração entre a superfície do eletrodo e o volume de solução. A *migração*, que resulta da atração ou repulsão eletrostática. A *condução*, que resulta da agitação, vibração ou diferenças de temperatura.

22-5. A polarização cinética e de concentração induzem o potencial de um eletrodo a tornar-se mais negativo que o valor termodinâmico. A polarização de concentração resulta da baixa velocidade com a qual os reagentes ou produtos são transportados para perto ou longe da superfície dos eletrodos. A polarização cinética surge em virtude da baixa velocidade das reações eletroquímicas nas superfícies do eletrodos.

22-8. A polarização cinética é freqüentemente observada quando o produto de uma reação for um gás, particularmente quando o eletrodo for um metal mole como mercúrio, zinco ou cobre. É provável que ocorra a baixas temperaturas e a altas densidades de correntes.

22-10. A temperatura, densidade, complexação do analito, e co-deposição de um gás influenciam as propriedades físicas de um depósito eletrolítico.

22-12. **(a)** Um *galvanostato* é um instrumento que fornece uma corrente constante para uma célula de eletrólise.

(b) Um *potenciostato* controla o potencial aplicado para mantê-lo constante entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.

22-13. Na coulometria de potencial controlado, o potencial do eletrodo de trabalho é mantido em um valor constante em relação a um eletrodo de referência. Na coulometria de corrente constante, a célula é operada de maneira que a corrente seja mantida em um valor constante.

22-14. As espécies produzidas no contra-eletrodo são interferentes potenciais, pois podem reagir com os produtos no eletrodo de trabalho. Geralmente, requer-se, o isolamento um do outro.

22-16. **(b)** $6{,}2 \times 10^{16}$ cátions

22-17. **(a)** −0,738 V

(c) −0,337 V

22-18. −0,913 V
22-20. **(a)** −0,676 V
(b) $IR = -0{,}36$ V
(c) −0,154 V
(d) −1,67 V
22-22. **(a)** −0,94 V
(b) $IR = -0{,}35$ V
(c) −2,09 V
(d) −2,37 V
22-24. **(a)** $[BiO^+] = 5 \times 10^{-28}$ M
(b) 0,103 V
22-26. **(a)** A separação é impossível.
(b) A separação é possível.
(c) A separação é possível em uma célula galvânica.
22-28. **(a)** 16,0 min
(b) 5,3 min
22-30. 196,0 g/eq
22-32. 68,3 ppm $CaCO_3$
22-34. 5,14% de nitrobenzeno
22-35. 23,0 ppm de fenol
22-39. 50,9 μg de anilina
22-40. $2{,}73 \times 10^{-4}$ g de quinino

Capítulo 23

23-1. **(a)** A *voltametria* é uma técnica analítica baseada na medida da corrente que se desenvolve em um pequeno eletrodo quando o potencial aplicado é variado. A *polarografia* é um tipo particular de voltametria na qual se emprega o eletrodo gotejante de mercúrio.
(c) Como exibido nas Figuras 23-18 e 23-21, a *polarografia de pulso diferencial* e a *polarografia de onda quadrada* diferem no tipo de seqüência de pulso utilizado.
(e) Uma *corrente residual*, na voltametria, compreende uma corrente de carga não faradaica e uma corrente devido a impurezas. Uma *corrente limite* é uma corrente faradaica constante limitada pela velocidade na qual o reagente é transportado à superfície do eletrodo.
(g) O *fluxo turbulento* é um tipo de fluxo líquido que não apresenta nenhum padrão regular. O *fluxo laminar* é um tipo de fluxo em que as camadas do líquido deslizam umas sobre as outras. É caracterizado por um perfil de fluxo parabólico.
23-3. Para minimizar queda IR que pode distorcer os voltamogramas.
23-5. A maioria dos processos orgânicos em eletrodos envolve íons hidrogênio. A menos que uma solução tampão seja utilizada, podem acontecer significativas alterações de pH na superfície do eletrodo à medida que a reação ocorre.
23-7. Um gráfico de E_{aplic} *versus* $\log \dfrac{i}{i_l - i}$ deve produzir uma linha reta com uma inclinação de $-0{,}0592/n$. Assim n é prontamente obtido a partir da inclinação.
23-8. **(a)** −0,059 V
23-10. **(a)** 0,67%
(b) 0,13%
(c) 0,40%
23-11. **(a)** 0,369 mg/mL
(c) 0,144 mg/mL
23-13. À cerca de 0,1 V, inicia-se a reação anódica $2Hg + Br^- \rightarrow Hg_2Br_2(s) + 2e^-$. A corrente limite ocorre em potenciais mais positivos que + 0,17 V. Essa onda é útil para a determinação de Br^-, uma vez que a corrente de difusão deve ser diretamente proporcional à $[Br^-]$.
23-15. A concentração de Pb = 1,42 mmol L^{-1}; desvio padrão = 0,015 mmol L^{-1}.
23-18. Porque o analito é removido de um volume relativamente grande de solução e concentrado em um volume pequeno. Após a concentração, o potencial é invertido e todo analito depositado pode ser rapidamente oxidado ou reduzido, produzindo uma corrente alta.

Capítulo 24

24-1. A solução de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ é azul porque esse íon absorve radiação amarela e transmite radiação azul inalterada.
24-3. A falha em empregar radiação monocromática, existência de radiação espúria, incertezas experimentais nas medidas de baixas absorbâncias, interação molecular em altas absorbâncias, associações ou dissociações dependentes da concentração.
24-6. **(a)** $1{,}01 \times 10^{18}$ Hz
(c) $4{,}809 \times 10^{14}$ Hz
(e) $8{,}00 \times 10^{13}$ Hz
24-7. **(a)** 253,0 cm
(c) 222 cm
24-9. $5{,}41 \times 10^4$ cm^{-1} to $3{,}33 \times 10^3$ cm^{-1}; $1{,}62 \times 10^{15}$ Hz a $1{,}00 \times 10^{14}$ Hz
24-10. $\nu = 1{,}28 \times 10^{18}$ Hz; $E = 8{,}46 \times 10^{-16}$ J
24-12. **(a)** 464 nm
24-13. **(a)** cm^{-1} ppm^{-1}
(c) cm^{-1} $\%^{-1}$
24-14. **(a)** 92,3%
(c) 49,0%
(e) 32,1%
24-15. **(a)** 0,644 **(c)** 0,502
(e) 0,987
24-18. **(a)** $\%T = 67{,}3$, $c = 4{,}07 \times 10^{-5}$ M, $c_{ppm} = 8{,}13$ ppm, $a = 2{,}11 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}
(c) $\%T = 30{,}2$, $c = 6{,}54 \times 10^{-5}$ M, $c_{ppm} = 13{,}1$ ppm, $a = 3{,}97 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}
(e) $A = 0{,}638$, $\%T = 23{,}0$, $c_{ppm} = 342$ ppm, $a = 1{,}87 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}
(g) $\%T = 15{,}9$, $c = 1{,}68 \times 10^{-4}$ M, $\varepsilon = 3{,}17 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}, $a = 1{,}58 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}
(i) $c = 2{,}62 \times 10^{-5}$ M, $A = 1{,}281$, $b = 5{,}00$ cm, $a = 4{,}89 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}
24-19. $2{,}33 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}
24-21. **(a)** 0,262
(b) 0,525
(c) 54,6% e 29,9%
(d) 0,564
24-22. 0,186
24-24. **(a)** 0,474
(b) 33,6%
(c) $1{,}35 \times 10^{-5}$
(d) 2,00 cm
24-25. $A' = 1{,}81$; % erro = −1,37%
24-27. **(a)** Inclinação = 0,206, intercepto = 0,024, erro padrão em y = 0,002366, amostra = 2,50 ppm de P, desvio padrão = 0,013 ppm de P
(b) 0,135 g
(c) 3,88 mmol L^{-1}.

Capítulo 25

25-1. **(a)** Os *filtros* fornecem uma seleção de comprimento de onda de baixa resolução satisfatória para trabalhos quantitativos. Os *monocromadores* produzem alta resolução para trabalhos qualitativos e quanti-

tativos. Com os monocromadores, o comprimento de onda pode ser variado continuamente, enquanto que isso não é possível com os filtros.

(c) Os *fotubos* consistem em uma única superfície fotoemissiva (cátodo) e um ânodo contidos em um invólucro à vácuo. Eles exibem baixa corrente de escuro mas não apresentam amplificação inerente. Os *fotomultiplicadores* têm ganhos incorporados (automáticos) e são, portanto, muito mais sensíveis. Eles apresentam correntes de escuro um pouco maiores.

25-3. Os fótons na região do infravermelho do espectro não têm energia suficiente para causar fotoemissão do cátodo de um fotomultiplicador.

25-5. *Lâmpadas de tungstênio/halogênio* contêm uma pequena quantidade de iodo no invólucro sob vácuo de quartzo que contém o filamento de tungstênio. O iodo prolonga a vida da lâmpada e permite que ela opere em altas temperaturas. O iodo combina com o tungstênio gasoso que sublima do filamento e causa a redeposição do metal, assim aumentando a vida da lâmpada.

25-7. **(a)** 0,73 μm (730 nm)
(c) 1,45 μm (1450 nm).

25-9. **(a)** 1.010 nm a 2.870 K e 967 nm a 3.000 K.
(b) 386 W/cm^2 a 2.870 K e 461 W/cm^2 a 3.000 K.

25-11. A transmitância 0% é medida sem que a luz alcance o detector e compensa qualquer corrente de escuro. O ajuste da transmitância de 100% é feito com um branco no caminho óptico e compensa qualquer perda por absorção ou reflexão causadas pela célula e elementos ópticos.

25-13. Espectrômetros IV com transformada de Fourier apresentam vantagens sobre os instrumentos dispersivos em virtude de sua maior velocidade e sensibilidade, melhor poder de captação de luz, mais precisão e exatidão no ajuste do comprimento de onda, desenho mecânico mais simples, e eliminação da radiação espúria e da emissão IV.

25-14. **(a)** $\%T = 23{,}4$, $A = 0{,}632$
(c) $T = 0{,}055$

25-15. **(b)** $A = 0{,}266$
(d) 0,294

25-17. Um *detector de fótons* produz uma corrente ou voltagem como resultado da emissão de elétrons de uma superfície fotossensível quando atingida por fótons. Um *detector térmico* consiste em uma superfície escurecida para absorver radiação infravermelha e produzir aumento de temperatura. Um transdutor térmico produz um sinal elétrico cuja grandeza está relacionada com a temperatura e, dessa forma, com a intensidade da radiação infravermelha.

25-19. Um *espectrômetro de absorção* requer uma fonte separada de radiação e um compartimento para amostras e branco. Com um *espectrômetro de emissão*, a amostra é introduzida diretamente em um plasma ou chama quentes em que ocorre a excitação e a emissão.

25-21. **(a)** A *corrente de escuro* é uma pequena corrente que se desenvolve no transdutor de radiação na ausência de radiação.

(c) A radiação espalhada em um monocromador é uma radiação indesejada que alcança a fenda de saída como resultado da reflexão e espalhamento. Seu comprimento de onda geralmente difere daquele e atinge a fenda que vem do elemento dispersante.

(e) O *portador majoritário* em um semicondutor é o portador de carga móvel em qualquer material tipo *n* ou tipo *p*, Para o tipo *n*, o portador majoritário é o elétron, enquanto para o tipo *p*, é o "buraco" ou vacância de carga positiva.

25-22. **(a)** $t = 1{,}69$ μm
(b) $\lambda_2 = 2{,}27$ μm, $\lambda_3 = 1{,}51$ μm

Capítulo 26

26-1. **(a)** Os *espectrofotômetros* usam uma rede ou um prisma para produzir bandas limitadas de radiação, ao passo que os *fotômetros* utilizam filtros para esse propósito. As vantagens dos espectrofotômetros são a maior versatilidade e a habilidade em obter espectros inteiros. As vantagens dos fotômetros são a simplicidade, robustez, maior aproveitamento da luz e o baixo custo.

(c) Os *espectrofotômetros com arranjos lineares de diodos* detectam essencialmente de forma simultânea toda uma faixa espectral e podem produzir um espectro em menos de um segundo. Os *espectrofotômetros convencionais* requerem vários minutos para varrer o espectro. Conseqüentemente, os instrumentos com arranjos de diodos podem ser usados para monitorar processos que ocorrem em escala de tempo mais curta. Sua resolução é geralmente menor que a obtida com espectrofotômetros convencionais.

26-3. Concentração de eletrólito, pH, temperatura.

26-5. $c \geq 1{,}1 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e $\leq 9{,}7 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}

26-7. $c \geq 1{,}4 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e $\leq 2{,}8 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

26-9. **(a)** $T = 0{,}398$; $A = 0{,}400$
(b) $T = 0{,}158$

26-10. **(b)** $A = 0{,}471$
(d) $T = 0{,}114$

26-13. A absorbância deve diminuir quase linearmente com o volume titulante até o ponto final. Após o ponto final, a absorbância torna-se independente do volume do titulante.

26-16. 0,200 ppm de Fe.

26-18. 129 ppm de Co e 132 ppm de Ni.

26-20. **(a)** $A = 0{,}492$
(c) $A = 0{,}190$

26-21. **(a)** $A = 0{,}301$
(b) $A = 0{,}413$
(c) $A = 0{,}491$

26-22. Para a solução A, pH = 5,60; Para a solução C, pH = 4,80

26-25. **(a)** $c_P = 2{,}08 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, $c_Q = 4{,}91 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}
(c) $c_P = 8{,}37 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, $c_Q = 6{,}10 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}
(e) $c_P = 2{,}11 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, $c_Q = 9{,}65 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}

26-26. **(b)** $A = 0{,}03949\ c_{Fe} - 0{,}001008$
(c) $s_m = 1{,}1 \times 10^{-4}$ e $s_b = 2{,}7 \times 10^{-3}$

26-27.

		s_c, rel %	
	$c_{Fe,\ ppm}$	Resultado 1	Resultado 3
(a)	3,65	2,8	2,1
(c)	1,75	6,1	4,6
(e)	38,3	0,27	0,20

26-28. **(a)** 1:1 complex
(b) $\varepsilon = 1{,}35 \times 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}

26-30. **(a)** complexo 1:1

26-32. **(b)** inclinação = 0,05406, intercepto = 0,57036
(d) $c_x = 4{,}22 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}

Capítulo 27

27-1. **(a)** A *fluorescência ressonante* é observada quando átomos excitados emitem radiação de mesmo comprimento de onda que é usado para excitá-los.

(c) *Conversão interna* é o relaxamento não radioativo de uma molécula de um nível de baixa energia vibracional de um estado eletrônico excitado para um nível de alta energia vibracional de um estado eletrônico de nível energético mais baixo.

27-3. **(a)** A fluoresceína em decorrência de sua maior rigidez estrutural causada pelas pontes —O— dos grupos.

27-5. Os compostos orgânicos que contêm anéis aromáticos, freqüentemente, exibem fluorescência. As moléculas rígidas ou sistemas com múltiplos anéis tendem a ter um grande rendimento quântico de fluorescência, enquanto as moléculas flexíveis geralmente têm um rendimento quântico menor.

27-8. A maioria dos instrumentos de fluorescência é de duplo feixe para compensar as flutuações no sinal analítico devido a variações na intensidade da fonte.

27-10. **(b)** $y = 22{,}3\,x + 0{,}0004$ ou $I_{rel} = 22{,}3c_{NADH} + 0{,}0004$
(d) 0,540 μM NADH
(e) 1,5%

27-12. 533 mg de quinino

Capítulo 28

28-1. Em *espectroscopia de emissão atômica* a fonte de radiação é a própria amostra. A energia para excitação do átomo do analito é fornecida por um plasma, uma chama, um forno, um arco elétrico ou ignição. O sinal é a medida da intensidade da fonte no comprimento de onda de interesse. Na *espectroscopia absorção atômica*, a fonte de radiação é geralmente uma fonte de linha, como uma lâmpada de cátodo oco, e o sinal é a absorbância. Esse último é calculado a partir da potência radiante da fonte e a potência resultante após sua passagem pela amostra atomizada.

28-2 **(a)** A *atomização* é um processo em que a amostra, geralmente em solução, é volatilizada e decomposta para formar um vapor atômico.
(c) O *alargamento Doppler* é um aumento na largura de uma linha atômica causada pelo efeito Doppler no qual os átomos, que se movem em direção a um detector, absorvem ou emitem comprimentos de onda que são ligeiramente menores que os absorvidos ou emitidos por átomos que se movem a ângulos retos em relação ao detector. O efeito contrário é observado para átomos que se afastam do detector.
(e) Um *plasma* é um gás condutor que contém uma grande concentração de íons e/ou elétrons.
(g) *O sputtering* é um processo no qual os átomos de um elemento são desalojados da superfície de um cátodo pelo bombardeamento com um fluxo de íons de um gás inerte que foram acelerados para o cátodo por meio de um alto potencial elétrico.
(i) Uma *interferência espectral* em espectroscopia atômica ocorre quando a linha espectral de um elemento na matriz da amostra sobrepõe-se à linha espectral do analito.
(k) *Um tampão de radiação* é uma substância que é adicionada, em grande excesso, aos padrões e amostras em espectroscopia atômica para prevenir que a presença daquela substância na matriz da amostra possa exercer um efeito apreciável nos resultados.
(m) O *filtro de massa quadrupolar* consiste em quatro barras cilíndricas que permitem passar somente os íons de certa relação massa-carga (m/z). Com o ajuste adequado de voltagem aplicada às barras, uma trajetória estável é criada para passar para o detector somente os íons de certa relação m/z.

28-3. Em espectroscopia de emissão atômica, o sinal analítico é produzido por um número relativamente pequeno de átomos *excitados* ou íons, enquanto que em absorção atômica o sinal resulta da absorção por um número muito maior de *espécies não excitadas.* Qualquer pequena alteração nas condições da chama influencia consideravelmente o número de *espécies excitadas*, embora essas alterações tenham um efeito muito menor sobre o número de *espécies não excitadas.*

28-5. A resolução e a seletividade em emissão em ICP são obtidas primariamente pelo monocromador. Como resultado, um monocromador de alta resolução pode isolar a linha espectral do analito de linhas espectrais de emissões de concomitantes e de fundo. Isso, então, pode reduzir as interferências espectrais. Em espectroscopia de absorção atômica, a resolução vem primariamente da emissão muito estreita de uma lâmpada de cátodo oco. O monocromador precisa somente isolar a linha de emissão do elemento analisado das linhas das impurezas e dos gases, e da emissão de fundo do atomizador. Uma resolução muito mais baixa é necessária para esse propósito.

28-7. **(a)** O íon sulfato forma complexos com Fe(III) que não são prontamente volatilizados e convertidos em átomos livres. Assim, a concentração de íons ferro é menor na presença de sulfato.
(b) Um agente de liberação que forme complexos mais estáveis com sulfatos do que este forma com o ferro pode ser adicionado. Um agente protetor, tal como EDTA, que forma um complexo estável, porém volátil, com Fe(III) pode ser introduzido. Uma chama, de maior temperatura, pode ser usada.

28-9. As temperaturas são altas, favorecendo a formação de átomos e íons. O tempo de residência das amostras é longo e, portanto, a dessolvatação e a vaporização são essencialmente completas. Os átomos e íons são formados em ambiente essencialmente inerte quimicamente. A concentração alta e relativamente constante de elétrons conduz a menores interferências causadas por ionização.

28-11. A maior resolução do espectrômetro de duplo foco permite que os íons de interesse sejam mais bem separados dos íons de fundo que em um espectrômetro quadrupolar de relativa baixa resolução. A maior relação sinal–fundo do instrumento de duplo foco leva a um limite de detecção mais baixo que com o instrumento quadrupolar.

28-13. Desvios da linearidade a baixas concentrações resultam freqüentemente de uma ionização significativa do analito. Quando uma concentração alta de um sal, facilmente ionizado, é adicionada, a ionização do analito é suprimida em razão dos elétrons produzidos pela ionização do metal.

28-15. 0,504 ppm Pb.

28-17. **(b)** $A = kc_s\dfrac{V_s}{V_t} + kc_x\dfrac{V_x}{V_t}$, em que c_p e c_x são as concentrações de Cu no padrão e na amostra, respectivamente, e V_p e V_x são os volumes do padrão e da amostra. O volume total é $V_t = V_s + V_x$
(c) m = inclinação = kc_s/V_t; b = intercepto = kc_xV_x/V_t
(e) $m = 8{,}81 \times 10^{-3}$; $b = 0{,}202$
(g) 28,0 ppm de Cu

Capítulo 29

29-1. **(a)** A *ordem de uma reação* é a soma numérica dos expoentes dos termos de concentração na lei de velocidade para a reação.

(c) As *enzimas* são moléculas orgânicas de alta massa molecular que catalisam reações de importância biológica.

(e) A *constante de Michaelis* é similar a uma constante de equilíbrio, para a dissociação do complexo enzima-substrato. É definida pela equação $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$, em que k_1 e k_{-1} são as constantes de velocidade das reações direta e inversa na formação do complexo enzima-substrato. O termo K_2 é a constante de velocidade para a dissociação do complexo para formar os produtos.

(g) Os *métodos de integral* usam formas integradas das equações de velocidade para calcular as concentrações a partir de dados cinéticos.

29-3. As condições de *pseudoprimeira ordem* são usadas em métodos cinéticos porque nessas condições a velocidade de reação é diretamente proporcional à concentração do analito.

29-5. $t_{1/2} = \ln 2/k = 0{,}693/k$

29-6. **(a)** $t = 2{,}85$ s
(c) $2{,}112 \times 10^3$ s
(e) $7{,}19 \times 10^8$ s

29-7. **(a)** 58,3 s^{-1}
(c) 0,583 s^{-1}
(e) $2{,}18 \times 10^4$ s^{-1}

29-10. **(a)** 0,2% **(c)** 0,02% **(e)** 1,0%
(g) 0,05% **(i)** 6,7% **(k)** 0,64%

29-12. **(a)** Fazer um gráfico de 1/Velocidade *versus* 1/[S] para [S] conhecido, para obter uma curva de calibração linear. Medir a velocidade para a amostra, calcular 1/Velocidade e $1[S]_{desconhecido}$ com o uso da curva de trabalho e determinar $[S]_{desconhecido.}$

(b) O intercepto da curva de calibração é $1/v_{máx}$ e a inclinação é $K_m/v_{máx}$. Usar o intercepto para calcular k_m = inclinação/intercepto, e $v_{máx}$ = 1/ intercepto.

29-13. 6,2 ppm

29-15. $5{,}5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}

29-17. **(a)** Aproximadamente 2% completa.
(b) Aproximadamente 12%.

Capítulo 30

30-1. Um *agente mascarante* é um agente complexante que reage seletivamente com um ou mais componentes de uma solução para prevenir que estes interfiram em uma análise.

30-3 Precipitação, extração, destilação, troca iônica.

30-5. **(a)** *Eluição* é um processo no qual as espécies são lavadas através de uma coluna cromatográfica pela adição de novas poções de uma fase móvel.

(c) A *fase estacionária* em cromatografia é uma fase sólida ou líquida que está fixada em um local. A fase móvel então passa sobre ou através da fase estacionária.

(e) O *tempo de retenção* para um analito é o intervalo de tempo que decorre entre sua injeção em uma coluna e seu aparecimento no detector no final da coluna.

(g) O *fator de seletividade* α de uma coluna para duas espécies é dado pela equação $\alpha = K_B/K_A$ em que K_B é a constante de distribuição para a espécie mais fortemente retida e K_A refere-se à constante para a espécie A, menos retida ou mais rapidamente eluída.

30-7. Em cromatografia gás-líquido, a fase móvel é um gás, enquanto na cromatografia líquido-líquido, ela é líquida.

30-9. Determinar o tempo de retenção t_R para um soluto e o largura do pico do soluto na sua base, *W*. O número de pratos *N* é então dado por $N = 16(t_R/W)^2$.

30-11. **(a)** $1{,}73 \times 10^{-2}$ mol^{-1} **(b)** $6{,}40 \times 10^{-3}$ mol^{-1}
(c) $2{,}06 \times 10^{-3}$ mol^{-1} **(d)** $6{,}89 \times 10^{-4}$ mol^{-1}

30-13 **(a)** 75 mL **(b)** 40 mL **(c)** 22 mL

30-15. **(a)** $K = 18{,}0$ **(b)** $K = 7{,}56$

30-16. **(a)** $K = 91{,}9$

30-17. **(a)** $K = 1{,}53$
(b) $[HA]_{aq} = 0{,}0147$ M; $[A^-]_{aq} = 0{,}0378$ mol^{-1}
(c) $K_a = 9{,}7 \times 10^{-2}$

30-19. **(a)** 12,4 meq cation/L sample
(b) $6{,}19 \times 10^2$ mg de $CaCO_3$/L

30-21. Dissolver 17,53 g de NaCl em aproximadamente 100 mL de água e passar através da coluna preenchida com uma resina trocadora de cátions em sua forma ácida. Lavar, várias vezes, com 100 mililitros de água. Coletar o líquido da solução original e das lavagens em um balão volumétrico de 2,00 L. Diluir até a marca e homogeneizar.

30-23. 2037 cm/s

30-25. **(a)** A 2775; B 2474; C 2363; D 2523
(b) $N = 2{,}5 \times 10^3$ e $s = 0{,}2 \times 10^3$
(c) $H = 0{,}0097$

30-27. **(a)** $R_s = 0{,}72$ **(b)** $\alpha_{C,B} = 1{,}1$
(c) $L = 108$ cm **(d)** $(t_R)_2 = 62$ min

30-29. **(a)** $\overline{N} = 2{,}7 \times 10^3$ pratos **(b)** $s = 140$ pratos
(c) $\overline{H} = 0{,}015$ cm/ pratos

30-31. **(a)** $N_2 = 4{,}7 \times 10^3$ pratos **(b)** $L = 69$ cm
(c) $(t_R)_2 = 19$ min

30-33. **(a)** $k_M = 2{,}36$; $k_N = 2{,}43$ **(b)** $\alpha = 1{,}03$
(c) $N = 8{,}3 \times 10^4$ **(d)** $L = 157$ cm
(e) $(t_R)_N = 83$ min

Capítulo 31

31-1. Em *cromatografia gás-líquido*, a fase estacionária é um líquido que é imobilizado em um sólido. A retenção dos constituintes de uma amostra envolve o equilíbrio entre uma fase líquida e uma fase gasosa. Em uma *cromatografia gás-sólido*, a fase estacionária é uma superfície sólida que retém os analitos por adsorção física. Neste caso, a separação envolve o equilíbrio de adsorção.

31-3. A cromatografia gás-sólido encontra aplicação limitada porque compostos ativos ou polares são retidos mais ou menos permanentemente nos recheios. Além disso, uma cauda acentuada é freqüentemente observada em razão do caráter não-linear do processo de adsorção física.

31-5. Um *cromatograma* é um gráfico de resposta do detector, que é proporcional à concentração do analito ou massa, em função do tempo.

31-7. Nas *colunas tubulares abertas*, a fase estacionária é mantida na superfície interna de um capilar, enquanto, nas *colunas recheadas*, a fase estacionária é suportada nas partículas que estão contidas em um tubo de vidro ou metal. As colunas tubulares abertas contêm enorme número de pratos, que permite a rápida separação de espécies bastante semelhantes. Elas apresentam como desvantagem uma pequena capacidade de amostra.

31-9. Uma coluna recheada típica é feita de partículas de terra diatomácea que têm um diâmetro de 250 a 170 μm ou de 170 a 149 μm.

31-11. **(a)** As vantagens da condutividade térmica são: aplicabilidade geral, faixa linear ampla, simplicidade, não é destrutiva.
Desvantagem: baixa sensibilidade.

(b) As vantagens da ionização em chama são: alta sensibilidade, ampla faixa linear, baixo ruído, robustez, fácil uso e resposta altamente independente da vazão.
Desvantagem: é destrutiva.

(c) As vantagens da captura eletrônica são: alta sensibilidade, seletividade para compostos que contêm halogênios e muitos outros, não é destrutiva.
Desvantagem: faixa linear estreita.

(d) As vantagens do detector termiônico são: alta sensibilidade para compostos que contêm nitrogênio e fósforo. Boa faixa linear.
Desvantagem: é destrutiva, não é aplicável para muitos analitos.

(e) As vantagens da fotoionização são: versatilidade, não é destrutiva, ampla faixa linear.
Desvantagem: não está facilmente disponível, alto custo.

31-13. Colunas megabore são colunas tubulares abertas que têm um diâmetro interno maior (530 μm) que as colunas tubulares abertas típicas (150 a 320 μm).

31-15. A fase estacionária líquida deve ter baixa volatilidade, boa estabilidade térmica, ser inerte quimicamente e ter características solventes que proporcionem um fator de retenção e seletividade adequados para a separação.

31-17. A espessura do filme influencia a velocidade na qual os analitos são transportados através da coluna, com a velocidade aumentando quando a espessura diminui. Uma menor largura de banda é obtida com filmes finos.

31-19. (a) O alargamento de pico surge de vazões muito altas ou muito baixas, partículas grandes compondo o recheio, camadas espessas de fase estacionária, baixas temperaturas e velocidades lentas de injeção.

(b) A separação de picos pode ser melhorada mantendo-se as condições de forma que k caia na faixa entre 1 e 10, usando pequenas partículas no recheio, limitando a quantidade da fase estacionária de forma que a camada que recobre as partículas seja fina e injetando a amostra rapidamente.

31-21. A = 21,1%, B = 13,1%, C = 36,4%, D = 18,8%, e E = 10,7%.

Capítulo 32

32-1. (a) As substâncias que são pouco voláteis e termicamente estáveis.

(c) Substâncias iônicas.

(e) Compostos de alta massa molecular que são solúveis em solventes não polares.

(g) Gases de baixa massa molecular.

32-2. (a) Em uma *eluição isocrática*, a composição do solvente é mantida constante ao longo da eluição.

(c) Na *injeção com interrupção de fluxo*, a vazão do solvente é interrompida, uma conexão no topo da coluna é removida e a amostra é injetada diretamente na cabeça da coluna. Então, a conexão é recolocada e o bombeamento, reiniciado.

(e) Em um *recheio de fase normal*, a fase estacionária é muito polar e a fase móvel, é relativamente não polar.

(g) Na *cromatografia iônica*, a fase estacionária é uma resina trocadora de íons, e a detecção é geralmente realizada por um detector de condutividade.

(i) *Filtração em gel* é um tipo de cromatografia de exclusão por tamanho, na qual os recheios são hidrofílicos e os eluentes, são aquosos. É usada para separar compostos polares de alta massa molecular.

32-3. (a) Éter dietílico, benzeno, *n*-hexano.

32-4. (a) Acetato de etila, dimetilamina, ácido acético.

32-5. Na *cromatografia de adsorção*, as separações são baseadas no equilíbrio de adsorção entre os componentes de uma amostra e uma superfície sólida. Na *cromatografia de partição*, as separações são baseadas no equilíbrio de distribuição entre dois líquidos imiscíveis.

32-7. A *filtração em gel* é um tipo de cromatografia de exclusão por tamanho na qual os recheios são hidrofílicos e os eluentes aquosos. É usada para separar compostos polares de alta massa molecular. A *cromatografia por permeação em gel* é um tipo de cromatografia de exclusão por tamanho, na qual os recheios são hidrofóbicos e os eluentes não aquosos. É usada para separar espécies não polares de alta massa molecular.

32-9. *Bombas pneumáticas* são simples, baratas e livre de pulsação. Elas consistem em um recipiente flexível de solvente alojado em um recipiente que pode ser pressurizado por um gás comprimido. Essa bomba tem capacidade limitada de pressão e volume e não é pode ser adaptada para eluição por gradiente. A vazão de bombeamento depende da viscosidade do solvente.
As *bombas de seringa acionadas por parafuso* são compostas por uma grande seringa na qual o pistão é movido por um parafuso acoplado a um motor. São livre de pulsação, e a vazão é facilmente ajustável. Sofrem de pequena capacidade e são inconvenientes quando os solventes precisam ser trocados.
As *bombas recíprocas* são versáteis e amplamente usadas. São constituídas por uma pequena câmara cilíndrica que é preenchida e então esvaziada pelo movimento de ida e vinda de um pistão. As vantagens incluem um pequeno volume interno, altas pressões de saída, adaptabilidade a eluição por gradientes e vazões constantes que são independentes da viscosidade e da contra pressão. A pulsação na saída deve ser amortecida.

32-11. Uma amostra em fase gasosa é necessária para a espectrometria de massas. A saída da coluna de CL é um soluto dissolvido em um solvente, enquanto a saída da coluna de CG é um gás, portanto diretamente compatível. Como primeiro passo em CL/MS, o solvente deve ser vaporizado. Quando vaporizado, entretanto, o solvente da CL produz um volume gasoso que é 10 a 100 vezes maior que o gás de arraste na CG. Conseqüentemente, a maior parte do solvente também deve ser removida.

32-13. O detector de CLAE deve apresentar todas as características listadas para o detector de CG ideal. Além disso, o detector CLAE deve ter um baixo volume morto e ser compatível com os líquidos e pressões encontrados em CLAE.

32-15.

R_s	N
0,50	5476
0,75	12321
0,90	17742
1,0	21904
1,1	26504
1,25	34225
1,50	49284
1,75	67081
2,0	87616
2,5	136900

Capítulo 33

33-1. (a) As espécies não voláteis ou termicamente instáveis que não contêm nenhum grupo cromóforo.

(c) Os ânions e cátions inorgânicos, aminoácidos, catecolaminas, drogas, vitaminas, carboidratos, peptídeos, proteínas, ácidos nucléicos, nucleotídeos e polinucleotídeos.

(e) Proteína, polímeros sintéticos, e partículas coloidais.

33-2. (a) *Um fluido supercrítico* é uma substância que é mantida acima de sua temperatura crítica de tal

forma que não pode ser condensada na forma líquida, independentemente de quão alta seja a pressão.

(c) *Na cromatografia de camada delgada bidimensional*, o desenvolvimento é realizado com dois solventes que são aplicados sucessivamente em ângulos retos um ao outro.

(e) *A concentração crítica micelar* é o nível acima do qual as moléculas de tensoativos começam a formar agregados esféricos constituídos por 40 a 100 íons com suas caudas de hidrocarbonetos voltadas para o interior do agregado e suas cargas terminais expostas à água do lado externo.

33-3. As propriedades do fluido supercrítico importantes na cromatografia incluem sua densidade, viscosidade e as velocidades com as quais os solutos nele se difundem. A grandeza de cada uma dessas propriedades situa-se entre aquelas de um gás típico e um líquido típico.

33-5. A pressão aumenta a densidade do fluido supercrítico, que altera os fatores de retenção *k* dos analitos. Geralmente, aumentos na pressão resultam na diminuição dos tempos de retenção dos solutos.

33-7. Sua habilidade em dissolver moléculas não voláteis grandes, tais como n-alcanos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

33-9. **(a)** Um aumento na vazão resulta na diminuição do tempo de retenção.

(b) Um aumento na pressão resulta em uma diminuição no tempo de retenção.

(c) Um aumento na temperatura resulta em uma diminuição na densidade de fluidos supercríticos e, portanto, aumenta o tempo de retenção.

33-11. O fluxo eletrosmótico pode ser suprimido pela redução das cargas no interior do capilar por meio de tratamento químico da sua superfície.

33-13. Sob a influência de um campo elétrico, íons móveis na solução são atraídos ou repelidos pelo potencial negativo de um dos eletrodos. A velocidade da movimentação em direção a ou em direção oposta ao eletrodo negativo é dependente da carga líquida do analito e do tamanho e forma das suas moléculas. Essas propriedades variam de espécie a espécie. Conseqüentemente, a velocidade na qual as moléculas migram sob a influência do campo elétrico varia, e o tempo que levam para atravessar o capilar também varia, tornando possível as separações.

33-15. 3,9 min

33-17. Maiores eficiências da coluna e a facilidade com que a fase pseudoestacionária pode ser modificada.

33-19. Tamanho da partícula e massa.

Capítulo 35

35-1. Amostragem inválida, perda de amostra durante a pesagem ou dissolução, contaminação por impurezas nos reagentes e alterações na composição devido a variação do teor de umidade.

35-2. **(a)** A *água de absorção* é a que se mantém como uma fase líquida condensada nos capilares de um colóide. A *água adsorvida* é aquela retida na superfície de um sólido finamente granulado. A *água de oclusão* é a que se mantém nas cavidades internas distribuídas irregularmente em um sólido cristalino.

(c) A *água essencial* é aquela quimicamente ligada que ocorre como uma parte integral da estrutura molecular ou cristalina de um composto em seu estado sólido. A *água não-essencial* é aquela retida por um sólido como conseqüência de forças físicas.

35-4. Perdas de componentes voláteis como resultado do aquecimento, reações com a atmosfera, alterações no teor de água, perdas como poeira e contaminação devido ao desgaste mecânico e abrasão da superfície dos moinhos.

Capítulo 36

36-1. A *mineralização a seco* é produzida pela ignição da amostra ao ar ou às vezes em oxigênio. A *mineralização via úmida* é feita pelo aquecimento da amostra em um meio aquoso contendo agentes oxidantes tais como H_2SO_4, $HClO_4$, HNO_3, H_2O_2, ou uma combinação deles.

36-3. B_2O_3 ou $CaCO_3/NH_4Cl$,

36-5. Quando o $HClO_4$ concentrado entra em contato com materiais orgânicos ou outras substâncias oxidáveis, as explosões são muito prováveis.

36-6. **(a)** As amostras para a determinação de halogênios podem ser decompostas em um frasco de combustão de Schöniger, queimadas em um forno tubular sob corrente de oxigênio ou fundidas em uma bomba de peróxido.

(c) As amostras para a determinação de nitrogênio são decompostas em H_2SO_4 concentrado a quente em um frasco de Kjeldahl ou oxidadas por CuO em um forno tubular, no método de Dumas.