



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL 1200

Princípios da gravimetria

Professor: Juliano Carvalho Ramos

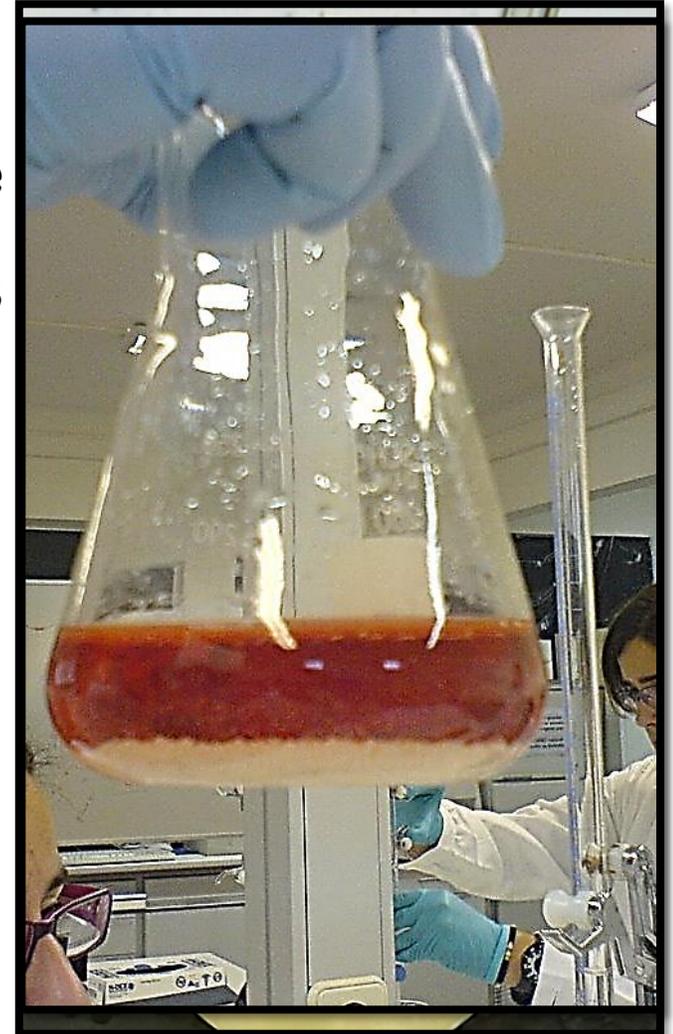
04/10/2022

MÉTODOS ENVOLVIDOS COM A PRECIPITAÇÃO

Existem muitos métodos analíticos que usam a capacidade de uma substância em se precipitar a partir de uma solução.

Um deles é o método gravimétrico, em que medições de massa de um precipitado puro são usadas para medir um analito contido nesse precipitado.

Um segundo método é a titulação de precipitação, em que a quantidade de analito é determinada pela medição do volume de um reagente padrão necessário para uma precipitação completa do analito a partir de uma solução.



GRAVIMETRIA

A análise gravimétrica (ou gravimetria) é um método analítico em que são utilizadas somente medições de massa e informações sobre a estequiometria da reação para determinar a quantidade de um analito em uma amostra.

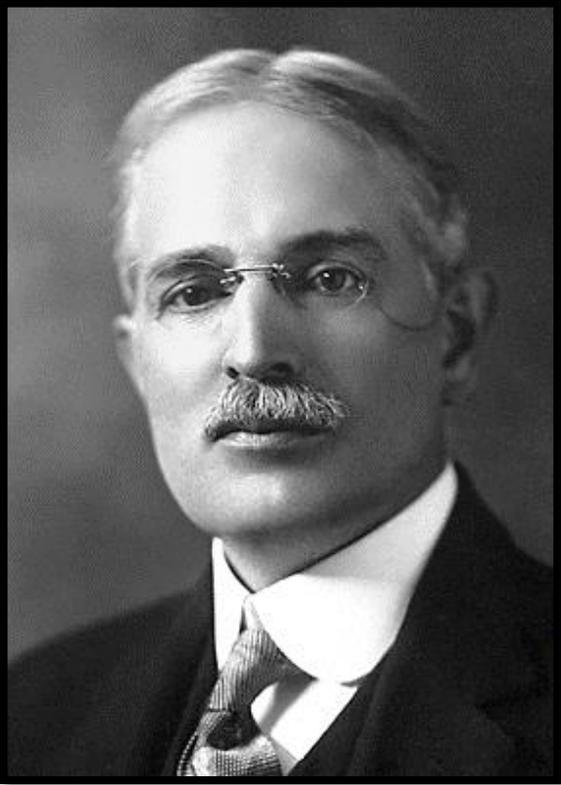
O princípio da análise gravimétrica tradicional é a pesagem de uma substância obtida pela precipitação de uma solução. O produto ideal resultante da precipitação deve ser muito puro, de composição química conhecida, insolúvel e facilmente filtrável.



CONFIABILIDADE DAS MASSAS ATÔMICAS

A confiabilidade das massas atômicas listadas na tabela periódica costuma ser inquestionável. No entanto, a exatidão desses valores foi uma fonte de grande preocupação no final do século XIX e início do século XX.

Theodore William Richards usou várias reações químicas e seu conhecimento de equilíbrio químico para determinar a massa atômica dos elementos usando técnicas gravimétricas. Os resultados foram considerados os mais confiáveis de seu tempo.

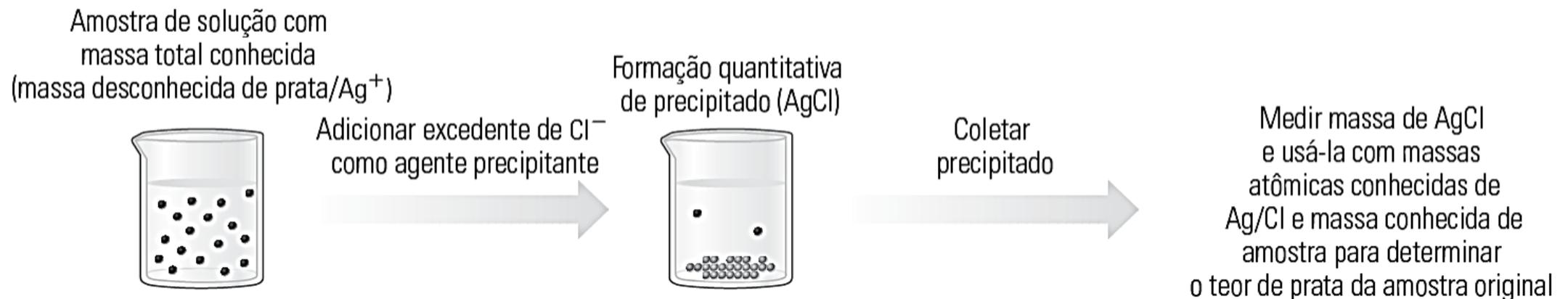


Elemento	Massa atômica anterior	Resultados de Richards	Valor atual
Hidrogênio	1,002	1,0082	(1,0079)
Cobre	63,3	63,57	(63,55)
Bário	137,0	137,37	(137,33)
Estrôncio	87,5	87,62	(87,62)
Zinco	65,0	65,37	(65,41)
Magnésio	24,2	24,32	(24,31)
Cobalto	59,1	58,97	(58,93)
Níquel	58,5	58,68	(58,69)
Ferro	56,00	55,85	(55,85)
Urânio	240,2	238,4	(238,0)
Rubídio	85,5	85,42	(85,47)
Sódio	23,05	22,995	(22,990)
Cloro	35,45	35,458	(35,453)
Bromo	79,95	79,917	(79,904)
Potássio	39,14	39,095	(39,098)
Nitrogênio	14,04	14,008	(14,007)
Enxofre	32,06	32,07	(32,07)
Prata	107,93	107,88	(107,87)
Lítio	7,03	6,94	(6,94)
Cálcio	40,00	40,07	(40,08)
Carbono	12,0	12,005	(12,011)
Alumínio	27,1	26,96	(26,98)
Gálio	69,9	69,716	(69,723)
Césio	132,9	132,81	(132,91)

APLICAÇÕES DA GRAVIMETRIA

A combinação de íons prata com íons cloreto para formar AgCl é uma das centenas de reações que podem ser usadas na análise gravimétrica. Embora essa abordagem seja simples na teoria, a obtenção de resultados exatos por gravimetria requer atenção aos detalhes para que se evitem erros graves. O método oportuniza aos analistas excelente treinamento nos procedimentos de laboratório.

Determinação do teor de prata em uma amostra



VANTAGENS DA GRAVIMETRIA

- 👍 Método preciso e exato, se forem usadas balanças analíticas adequadas;
- 👍 Fácil identificação de erros, pois os filtrados podem ser testados;
- 👍 É um método absoluto (medida direta), sem necessidade de calibração;
- 👍 As determinações podem ser feitas com aparelhagem barata;
- 👎 Tempo longo, limitando a aplicação a um número pequeno de amostras.

Um requisito inerente da análise gravimétrica é que a amostra a ser examinada deve conter analito suficiente para fornecer um massa mensurável. Para atender a essa exigência em uma análise gravimétrica tradicional, o precipitado final ou o sólido a ser pesado deve ter massa superior a 0,10 g para gerar um erro relativo inferior a 0,20%.

EXEMPLOS DE ANÁLISES GRAVIMÉTRICAS

Exemplos de métodos comuns de análise gravimétrica tradicional.*

Analito	Agente precipitante	Precipitado e produto final pesado*
Analitos na forma de cátions		
Alumínio (Al^{3+})	8-hidroxiquinolina ($\text{HC}_9\text{H}_6\text{ON}$)	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$
Bário (Ba^{2+})	Sulfato (SO_4^{2-})	BaSO_4
Cálcio (Ca^{2+})	Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3$ ou CaO
Cobalto ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$) ^b	1-nitroso-2-naftol ($\text{HC}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$)	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \rightarrow \text{CoSO}_4$
Cobre ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) ^c	Tiocianato (SCN^-)	CuSCN
Ferro (Fe^{3+})	Hidróxido (OH^-)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
Chumbo (Pb^{2+})	Sulfato (SO_4^{2-})	PbSO_4
Níquel (Ni^{2+})	Dimetilglioxima ($\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$)	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$
Prata (Ag^+)	Cloreto (Cl^-)	AgCl
Estanho (Sn^{4+})	Cupferron ($\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$)	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_4 \rightarrow \text{SnO}_2$
Analitos na forma de ânions		
Brometo (Br^-)	Prata (Ag^+)	AgBr
Cloreto (Cl^-)	Prata (Ag^+)	AgCl
Iodeto (I^-)	Prata (Ag^+)	AgI
Fosfato (PO_4^{3-})	Magnésio (Mg^{2+}) em $\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
Sulfato (SO_4^{2-})	Bário (Ba^{2+})	BaSO_4
Tiocianato (SCN^-)	Cobre (Cu^+)	CuSCN

*Essa lista é a conversão de

EXEMPLO DE CÁLCULO GRAVIMÉTRICO

Suspeita-se que uma amostra de metal de prata esteja contaminada com zinco. Uma porção de 0,2365 g desse metal é dissolvida em ácido nítrico e os íons prata precipitados com excedente de NaCl aquoso. Após a filtração, a secagem e outras etapas, a massa do precipitado é determinada sendo 0,2865 g. Qual a pureza do metal de prata original? Dado massa atômica (g mol^{-1}): Zn = 65,38; Na = 22,99; Cl = 35,45; Ag = 107,87

EXEMPLO DE CÁLCULO GRAVIMÉTRICO



1-----1-----1



Y = 0,001999023 mols de Ag^+



0,001999023 mol-----Z g

Z = 0,21557464 g de Ag^+



X-----0,2865 g

X = 0,001999023 mols de AgCl



0,21557464 g-----W%

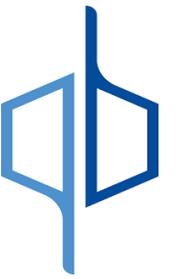
W = 91,15206779% de Ag^+

⑥ arredondando...

W = 91,15% de Ag^+



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

Considerações sobre o precipitado

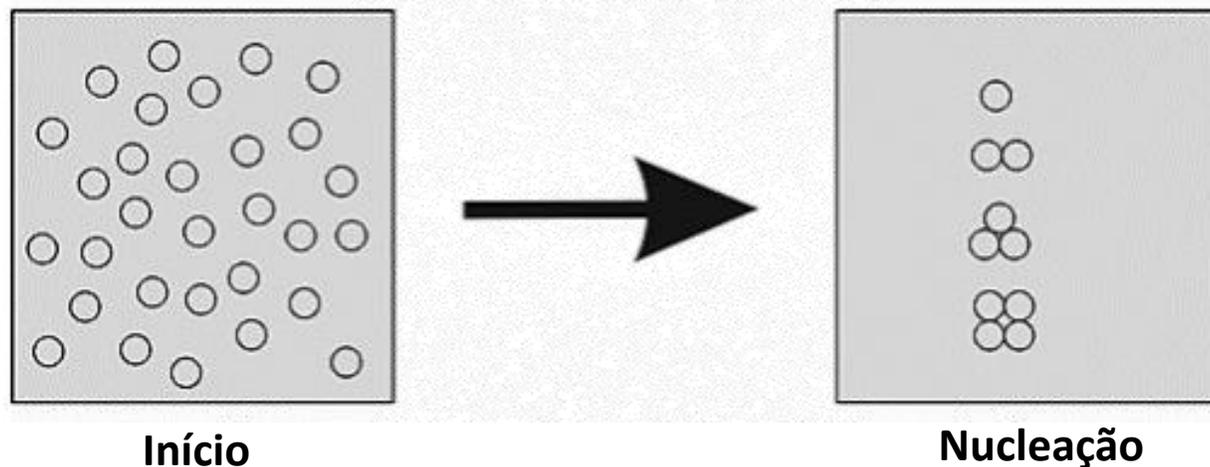
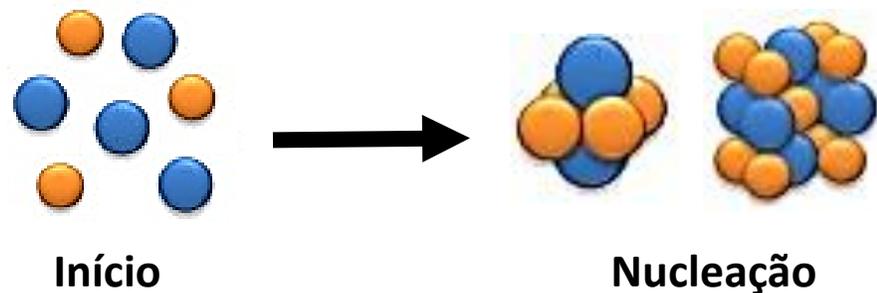
Professor: Juliano Carvalho Ramos

04/10/2022

NUCLEAÇÃO DO PRECIPITADO

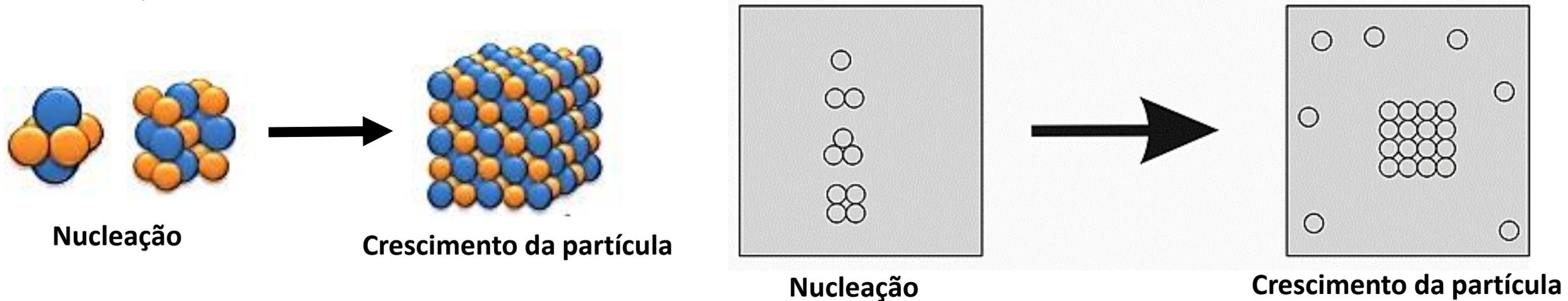
A aparentemente simples reação química geradora de precipitados está longe de descrever a série de eventos que realmente ocorre nesse processo.

O primeiro passo é a nucleação, na qual pequenas partículas (ou núcleos) da substância são formadas. Esses núcleos atuam como centros sobre os quais mais da substância química desejada pode se acumular para formar partículas maiores.



NUCLEAÇÃO VS CRESCIMENTO DE PARTÍCULA

A adição lenta de mais moléculas ou íons a esses núcleos dá origem a um processo concorrente denominado crescimento de partícula.



Se a nucleação predomina (precipitação rápida), o resultado é um precipitado contendo um grande número de pequenas partículas.

Se o crescimento predomina (precipitação lenta), o resultado é um precipitado contendo um número de pequeno de partículas grandes.

TAMANHO DE PARTÍCULAS

Os precipitados constituídos por partículas grandes são geralmente desejáveis nos procedimentos gravimétricos, porque essas partículas são fáceis de filtrar, lavar e geralmente são mais puros.

O tamanho das partículas do precipitado é influenciada pela solubilidade do precipitado, pela temperatura, pelas concentrações dos reagentes e pela velocidade com que os reagentes são misturados.

$$\textit{Supersaturação relativa} = \frac{Q - S}{S}$$

S é a solubilidade do soluto no equilíbrio.

Onde Q é a concentração do soluto em qualquer instante

Quando a supersaturação é elevada, o precipitado tende a ser coloidal.

Quando a supersaturação é pequena, um sólido cristalino é provável.

PROBLEMAS DURANTE A PRECIPITAÇÃO

Existem várias maneiras pelas quais as impurezas podem ser introduzidas aos cristais durante o processo de precipitação.

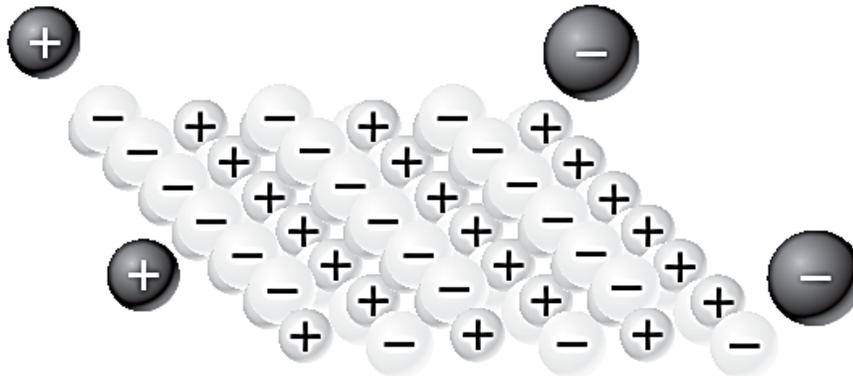
Coloides



Figura 13.25 Efeito Tyndall no laboratório. O copo da direita contém uma dispersão coloidal; o copo da esquerda contém uma solução.

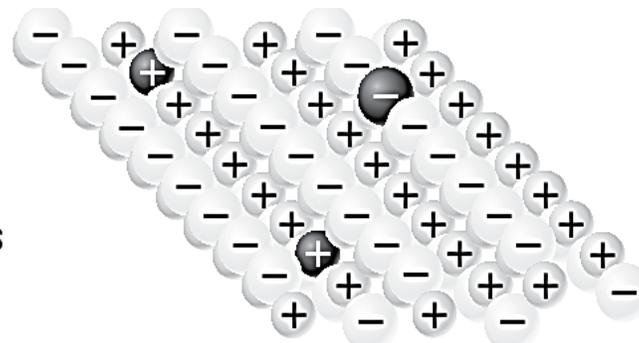
Inclusões

Inclusão: íons contaminantes, com tamanho e carga semelhantes aos dos íons desejados, são incorporados a um cristal/precipitado



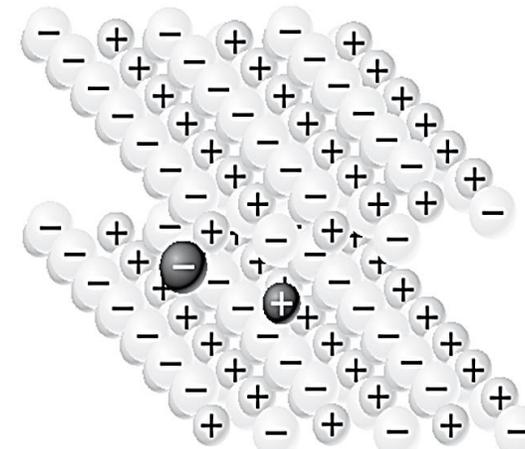
Adsorções

Adsorção: contaminantes são atraídos à superfície de um cristal/precipitado



Oclusões

Oclusão: contaminantes são aprisionados dentro de um cristal/precipitado



RECOMENDAÇÕES PARA PRECIPITAÇÃO

- A precipitação deve ser feita com solução diluída. Isso minimiza o grau de supersaturação e erros devido à co-precipitação
- Os reagentes devem ser misturados lentamente, com agitação constante, isso minimiza altas concentrações locais e facilita o crescimento das partículas.
- Se possível, a precipitação deve ser feita com soluções quentes. Pois a supersaturação é menos provável e a velocidade cristalização aumenta.
- Mantenha a solução quente ou morna enquanto o precipitado é formado. Use um banho-maria. Isso fará com que as pequenas imperfeições das partículas precipitadas se dissolvam e os íons se agreguem a partículas maiores.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

Precipitados de alta qualidade

Professor: Juliano Carvalho Ramos

04/10/2022

ALTA CONCENTRAÇÃO LOCAL

Em uma análise gravimétrica, não queremos apenas formar um precipitado, mas também ter um precipitado que seja fácil de ser filtrado e apresente pouca contaminação por outras substâncias da amostra original.

Uma adição lenta do agente precipitante leva a precipitados mais puros, que podem ser facilmente filtrados, contudo é impossível evitar **a alta concentração local** onde a gota do agente precipitante atinge a solução.



PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA

Para evitar esse problema foi desenvolvido a técnica de **precipitação homogênea**. Nela, o agente de precipitação se forma lentamente em uma solução após ela ser agitada e se tornar homogênea.

Exemplos de reações usadas na precipitação homogênea.*

Agente precipitante

Hidróxido (OH^-)

ou mudança no pH

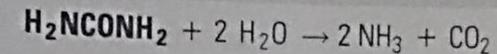
Fosfato (PO_4^{3-})

Oxalato ($\text{HO}_2\text{CCO}_2^-$)

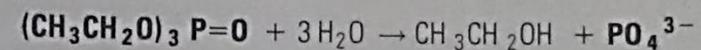
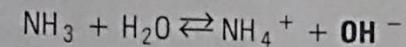
Sulfato (SO_4^{2-})

Sulfeto (S^{2-})

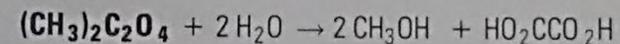
Reagente e reações para produzir agente precipitante



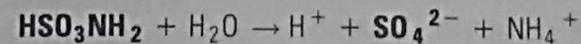
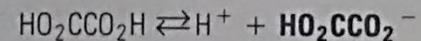
Ureia



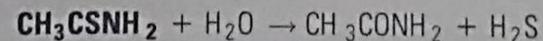
Trietil fosfato



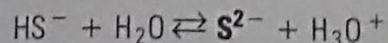
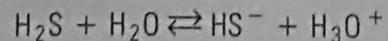
Dimetil oxalato



Ácido sulfâmico



Tioacetamida



PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA DO Fe(OH)_3

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



Nesse caso, podemos gerar íons hidróxidos diretamente na solução em vez de adicioná-lo. Essa tarefa é realizada pela ureia que reage lentamente com a água formando amônia e dióxido de carbono.



O dióxido de carbono que se forma tende a se desprender da solução (borbulhar), pois possui baixa solubilidade em água.

PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA DO $\text{Fe}(\text{OH})_3$

No entanto, a amônia tende a permanecer presente em uma forma dissolvida que pode então passar por uma reação ácido – base muito rápida com a água para gerar íons hidróxidos e amônio.



A amônia e os íons hidróxidos subsequentes são formados lentamente na solução em virtude desse processo, de modo que **nunca há uma região de alta concentração local**. Essa situação proporciona uma precipitação lenta e uniforme de hidróxido de ferro (III), que resulta em grandes partículas precipitadas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e fáceis de serem filtradas.

QUESTÃO BÔNUS

Dois estudantes realizam uma análise quantitativa de Ni^{2+} precipitando-o com o agente dimetilglioxima. O primeiro deles trabalha em temperatura ambiente e rapidamente acrescenta o montante total exigido de dimetilglioxima, levando cerca de 30 segundos para formar o precipitado de bis(dimetilglioximato) de níquel II. O outro adiciona uma solução de dimetilglioxima uma gota de cada vez e usa uma solução morna que é depois deixada para resfriar em temperatura ambiente; esse aluno leva cerca de 30 minutos para realizar essa etapa. Ele é depois capaz de filtrar adequadamente sua precipitação e sai do laboratório na hora, enquanto o primeiro aluno tem dificuldades em recuperar sua precipitação e não consegue concluir o experimento. Qual é a razão do problema para o primeiro aluno com essa experiência?