

GRAVIMETRIA - aula 1

Prof^a. Dr^a. Juliana Cancino Bernardi

 e-mail: jucancino@usp.br

FFCLRP - Departamento de Química - USP

GRAVIMETRIA

Métodos analíticos quantitativo que se fundamentam na determinação da massa de uma espécie química de interesse ou de algum composto relacionado a ela.

Pode ser uma análise muito sensível!



GRAVIMETRIA

Gravimetria: método analítico quantitativo que se fundamenta na **determinação da massa** de uma **espécie química de interesse** ou de algum composto relacionado a ela.



*O precipitado deve **ser insolúvel** o bastante para não ocorrerem perdas durante filtração*

VANTAGENS E DESVANTAGENS



- Alta exatidão e precisão;
- É um **método absoluto** (envolve medida direta, sem necessidade de padronização externa, interna, etc)
- Envolve aparelhagem relativamente barata;
- Fontes de erros são facilmente identificadas.



- Envolve procedimentos longos e trabalhosos

Tipos

- Gravimetria de precipitação
- Gravimetria de volatilização
- Termogravimetria
- Eletrogravimetria
- Espectrometria de Força Atômica
- Dentre outros...

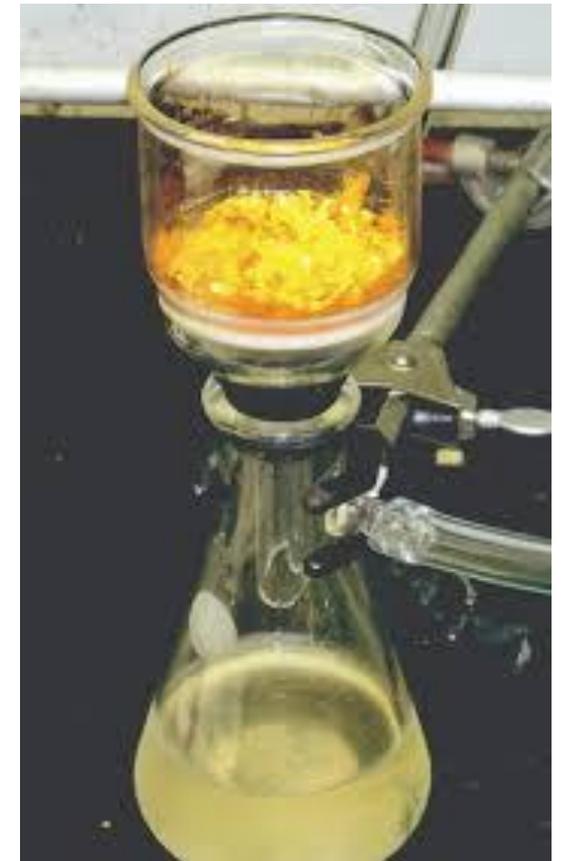
métodos clássicos

métodos instrumentais



INTRODUÇÃO À ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

- A **gravimetria por precipitação** é um método quantitativo onde o analito é separado de uma solução da amostra com 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;



INTRODUÇÃO À ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

- A **eletrogravimetria**, o analito é separado pela deposição em um eletrodo por meio de uma corrente elétrica. A massa desse produto fornece então uma medida da concentração do analito;



Os métodos gravimétricos baseiam-se em medidas de **massa** feitas com uma **balança analítica**, um instrumento que fornece dados com **elevada exatidão e precisão**;

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Na gravimetria por precipitação:

1 – O analito é convertido a um **precipitado** pouco solúvel.

Então esse precipitado é:

2 – **Filtrado, lavado** para a **remoção de impurezas**,

3 – **Convertido** a um produto de composição conhecida por meio de um tratamento térmico adequado e,

4 – **Pesado**.

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Etapas

- Preparo das soluções

- **Precipitação** →

ETAPA MAIS IMPORTANTE!

- Coagulação

- Digestão

- Filtragem

- Lavagem

- Secagem ou Calcinação

- Pesagem

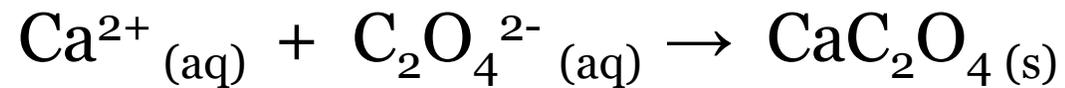
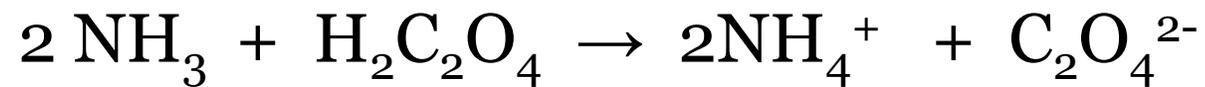
- Cálculos % analito

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Exemplo: Determinação de cálcio em águas naturais

(Association of Official Analytical Chemists)

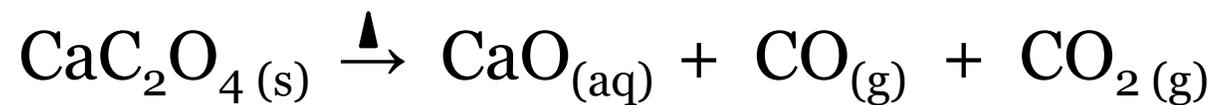
1



2



3



GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO: Cadinhos



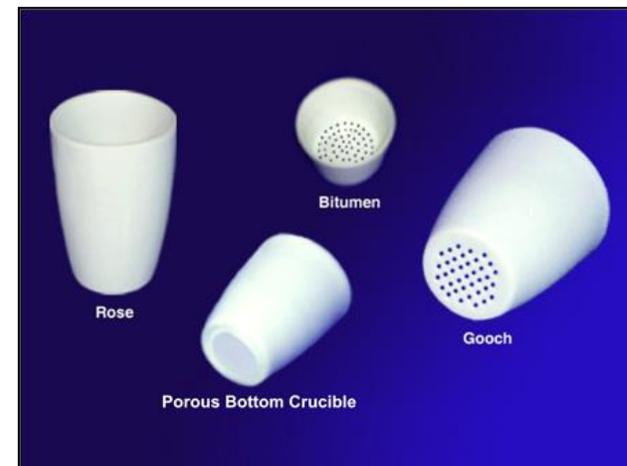
Porosidade

- 1 - Grossa média = 100 a 160 μ
- 2 - Média = 40 a 100 μ
- 3 - Média fina = 16 a 40 μ
- 4 - Fina = 10 a 16 μ



Porosidade

- 7 a 8 μ
- Levadas para calcinação em muflas, normalmente entre 800 a 1.000 graus Celsius.



GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO: Muflas



- Temperatura 100 a 1100 °C
- Resolução 0,1 °C
- Precisão 3%
- Respiro para eventual saída de gases e descompressão
- Construída em cerâmica refratária de composição especial, altamente resistente a choque térmicos

EXEMPLOS DE ANÁLISES GRAVIMÉTRICAS

espécie analisada

forma precipitada

forma de pesagem

espécies interferentes

Ca²⁺

CaC₂O₄·H₂O

CaO

vários metais

Ba²⁺

BaSO₄

BaSO₄

Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Cr³⁺

Pb²⁺

PbSO₄

PbSO₄

Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ag⁺

Cl⁻

AgCl

AgCl

Br⁻, I⁻, SCN⁻, CN⁻

Ni²⁺

Ni(dimetilgloximato)₂ *

mesma *

(*meio básico) ppt Pt²⁺ ou Pd²⁺

SCN⁻

CuSCN

CuSCN

NH⁴⁺, Pb²⁺, Hg²⁺

ClO₄⁻

KClO₄

KClO₄

PO₄³⁻

Mg(NH₄)PO₄·6H₂O

Mg₂P₂O₇

vários metais

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Para ser usado em análise gravimétrica um precipitado deve ser:

- Suficientemente **pouco solúvel** para que as perdas por solubilidade sejam desprezíveis;
- Facilmente filtrável e lavável;
- Não arrastar impureza da solução em que é formado.



GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

- A facilidade com que um precipitado é filtrado, assim como a sua pureza, dependem do **tamanho, forma e carga elétrica** das partículas, dentre outras propriedades;
- As partículas devem ser **suficientemente grande** de modo a não passarem através dos poros do meio filtrante empregado;
- O tamanho delas **depende do tipo de precipitado** (exemplo: cristalino, coagulado e gelatinoso) formado e também das condições de precipitação.

Idealmente: uso de agente precipitante gravimétrico!



Reagir com o analito – específico ou seletivo!

Precipitado
deve ser

- pouco solúvel → perdas por solubilidade sejam desprezíveis (cuidado! pH, efeito soluto, complexantes!)
- fácil filtração e lavagem → sem arrastar impurezas
- Alta pureza
- Partículas grandes para não ser perdidas na filtração depende das condições do ppt e da precipitação

Solubilidade depende fortemente do tamanho das partículas!

BaSO_4 – precipitado cristalino

AgCl – precipitado coagulado/coloidal

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – precipitado gelatinoso/coloidal

DIFEREM NO TAMANHO DAS
PARTÍCULAS!

ppt cristalino



ppt coloidal



ppt gelatinoso



PROPRIEDADES DE PRECIPITADOS E REAGENTES PRECIPITANTES

Especificidade e Seletividade do Agente Precipitante

- ✓ Deve reagir especificamente ou pelo menos seletivamente com o analito;
- ✓ Reagentes específicos são raros;
- ✓ Normalmente encontramos reagentes seletivos.

REAGENTES PRECIPITANTES

Name	Structure	Ions precipitated
Dimethylglyoxime		Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}
Cupferron		Fe^{3+} , VO_2^+ , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Ga^{3+} , Sn^{4+}
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+} , TiO^{2+}
Salicylaldoxime		Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+}
1-Nitroso-2-naphthol		Co^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , Zr^{4+}
Nitron		NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , WO_4^{2-}
Sodium tetraphenylborate	$\text{Na}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , organic ammonium ions
Tetraphenylarsonium chloride	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \text{Cl}^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ClO_4^- , I_3^-

PROPRIEDADES DE PRECIPITADOS E REAGENTES PRECIPITANTES

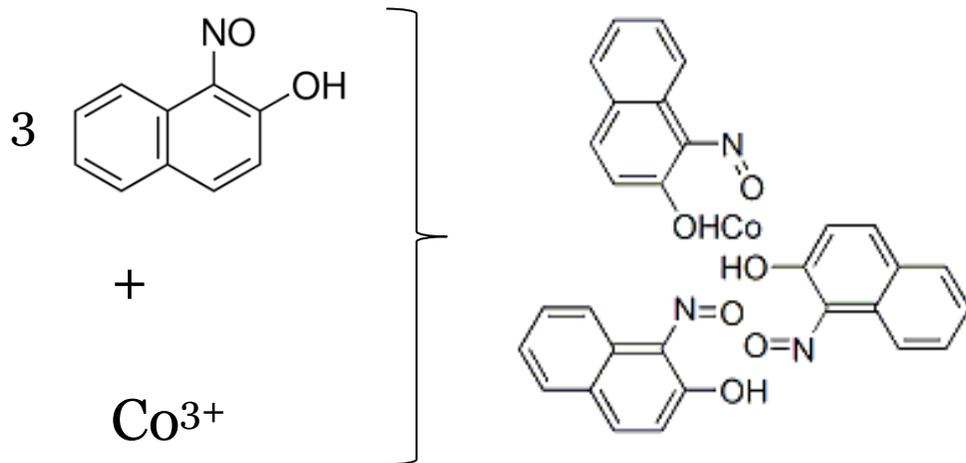
- O precipitado deve **ser insolúvel** o bastante para não ocorrerem perdas durante filtração;
- O precipitado deve ser **facilmente filtrado** e lavado para remoção de impurezas;
- O precipitado deve **ser convertido** em uma **substância pura** de **composição definida**;
- O precipitado **não deve ser reativo** com os constituintes da atmosfera;
- Uma pequena massa do analito deve produzir uma grande massa do precipitado.

EXEMPLOS

1. Análise do Co^{3+}

(MM = 58,93)

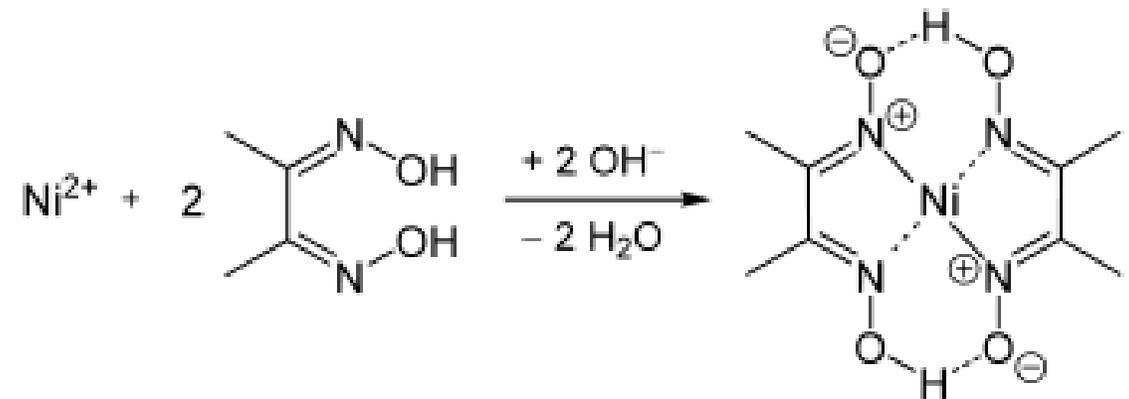
Quando precipitado com o reagente 1-nitroso-2-naftol resulta no precipitado $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mm = 569,43)



2. Análise do Ni^{2+}

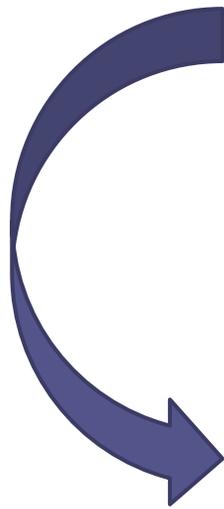
(MM = 58,69)

Quando precipitado com o reagente dimetilgloximato resulta no precipitado complexo abaixo.



Formação do precipitado:

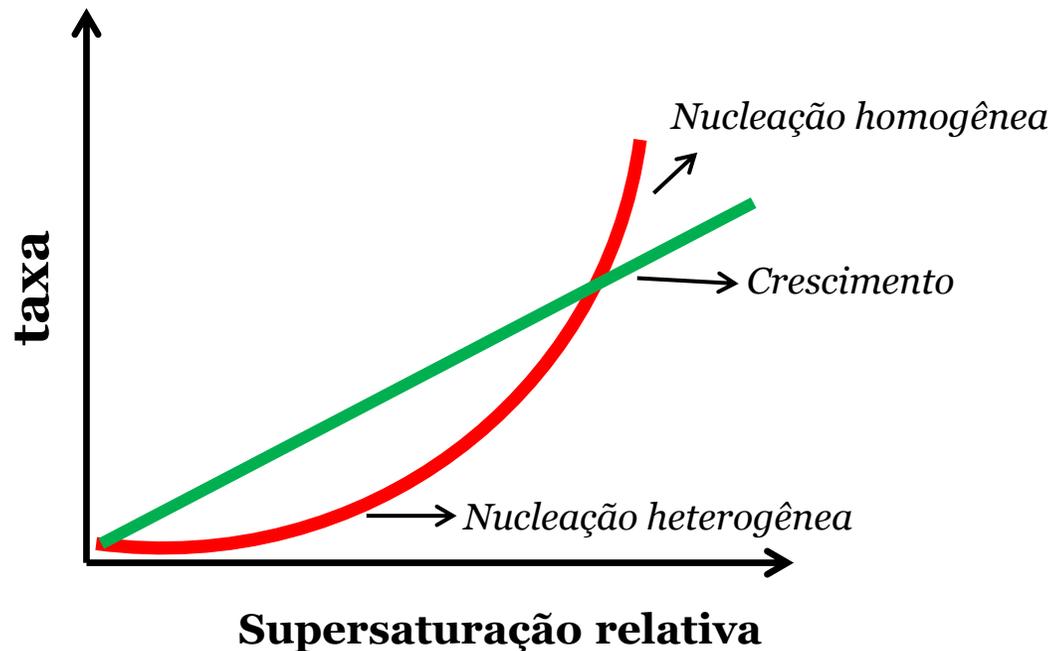
- Solubilidade
- Temperatura
- Concentração
- Velocidade com que os reagentes são misturados
- Supersaturação relativa da solução



Mecanismo de formação!

MECANISMOS DE FORMAÇÃO

- **Nucleação**: precipitação ocorre inicialmente pela agregação de pequenos grupos de íons ou moléculas.
- **Crescimento de cristais**: continua ppt após formação dos núcleos pelo crescimento dos cristais.



Nucleação depende
exponencialmente da
supersaturação relativa
da solução.

crescimento das partículas
independe da supersaturação
relativa

O efeito das condições de precipitação sobre o tamanho partículas pela equação de von Weimarn.

Teoria de von Weimarn:

$$SR = k \cdot \frac{Q - S}{S}$$

supersaturação relativa

K = constante de proporcionalidade (depende da natureza do precipitado e T);

Q = concentração dos íons (soluto) em solução qquer momento);

S = solubilidade do precipitado no equilíbrio;

Q-S = grau de supersaturação.

SR >> Formação de ppt coloidais

SR << Formação de ppt cristalinos

Solução supersaturada é uma solução instável!

Equação de von Weimarn diz: $SR = k \cdot \frac{Q - S}{S}$

✓ Quanto menor a concentração do reagente, maior o tamanho da partícula

↓ () reagentes ↑ tamanho das partículas do ppt

Minimizar supersaturação!

{
Adição lenta dos reagentes
Aquecimento da solução
Ajuste de pH



COMO DIMINUIR SR

Elevação da temperatura \Rightarrow aumenta a solubilidade e, assim, diminui a supersaturação:

 $SR = k \cdot \frac{Q - S}{S}$

Manter grande o volume de solução \Rightarrow para que as concentrações do analito e reagente precipitante sejam baixas:

 $SR = k \cdot \frac{Q - S}{S}$

PRECIPITADOS CRISTALINOS

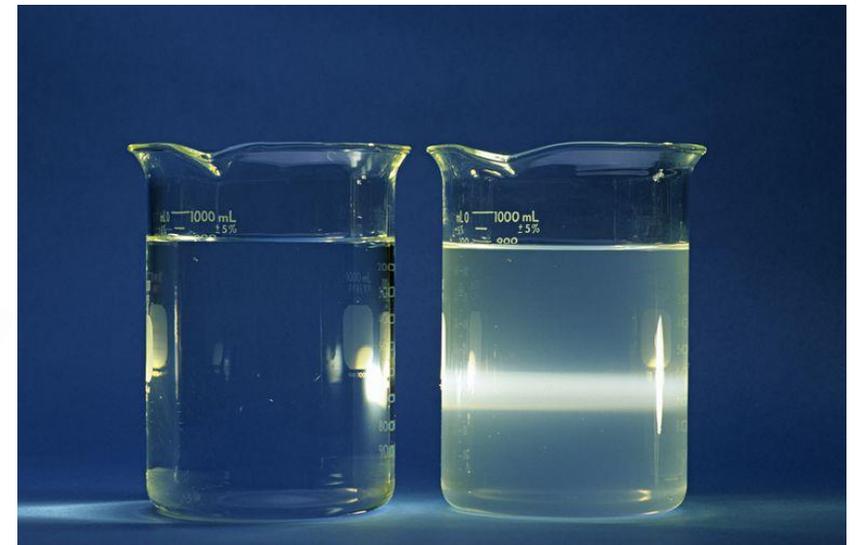
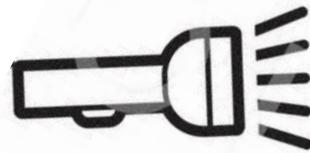
- ✓ Partículas grandes
- ✓ Fácil filtração e lavagem
- ✓ Maior pureza



PRECIPITADOS COLOIDAIS

- Partículas muito pequenas (10^{-7} a 10^{-4} cm)
- Não são retidas na filtração
- Difícil lavagem
- Soluções muito estáveis!

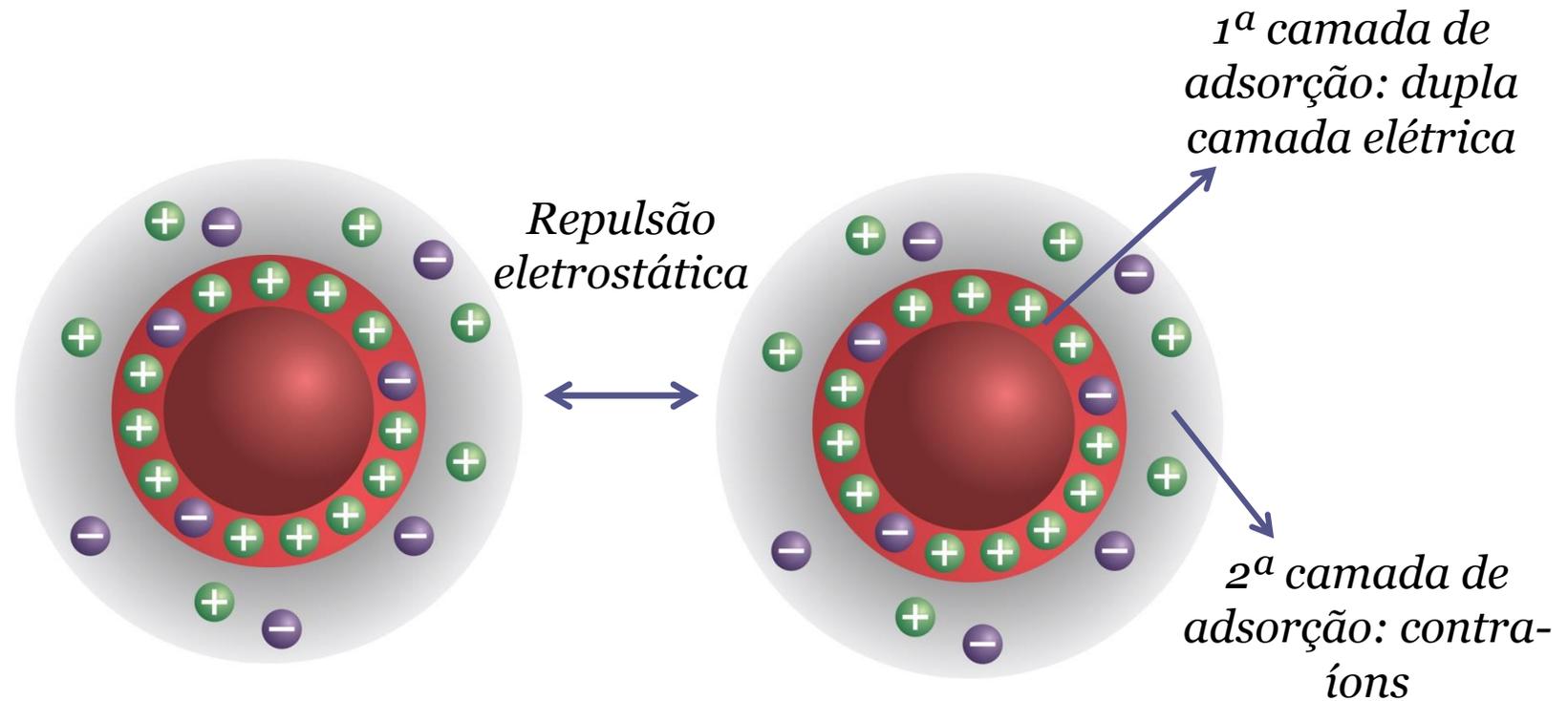
Efeito Tyndall

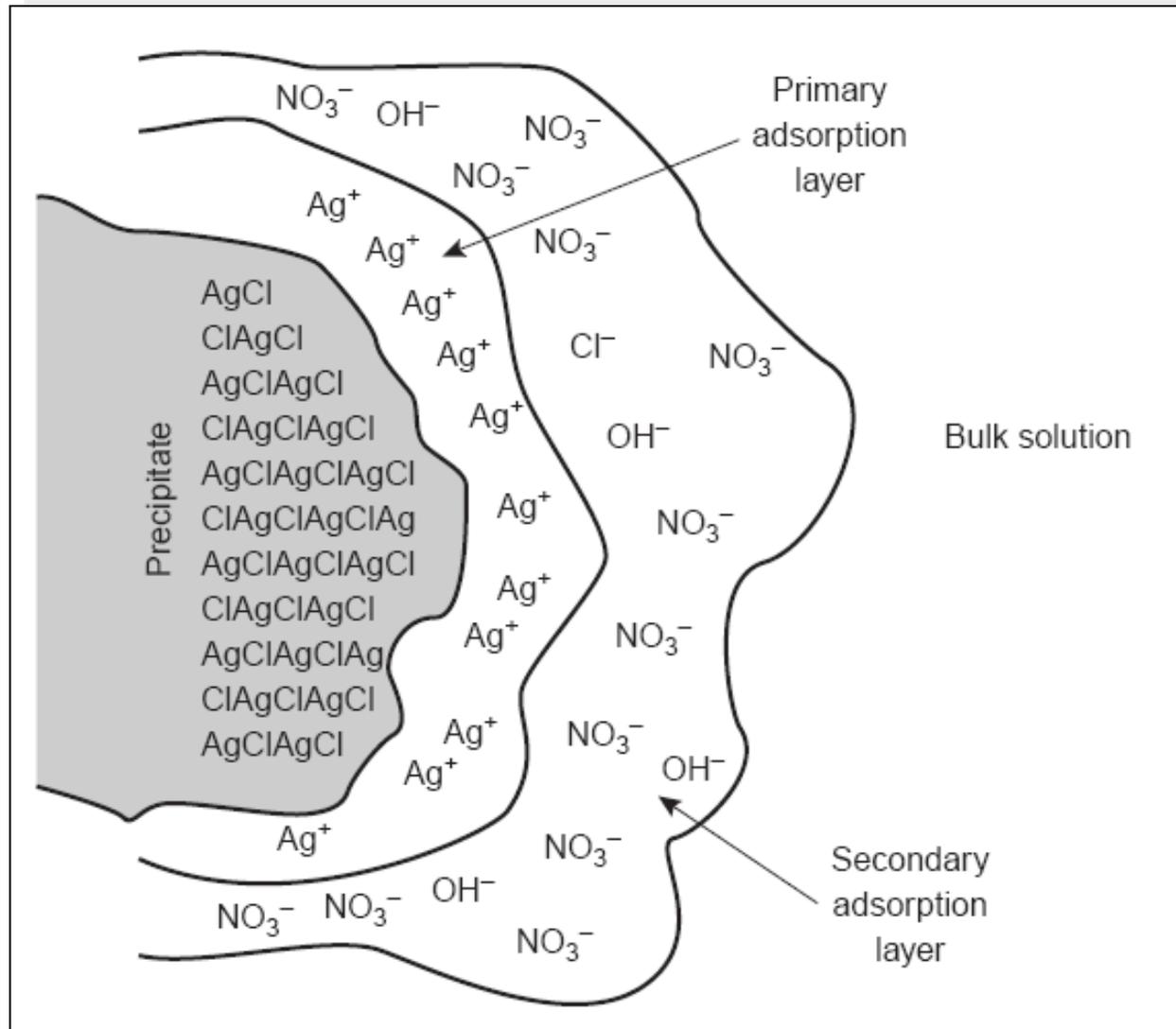


Solução
branco

Solução
coloidal

Porque são tão estáveis???





Dupla Camada Elétrica

As suspensões coloidais podem ser utilizadas para análise gravimétrica desde que:

✓ Suas partículas sejam convertidas em uma massa amorfa que possa ser filtrada

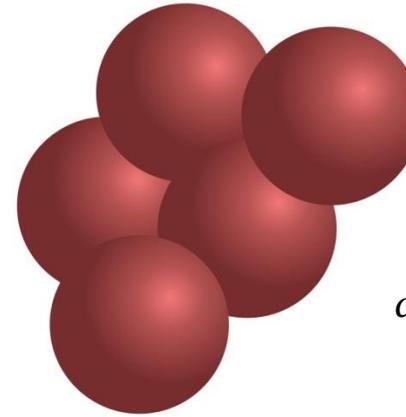
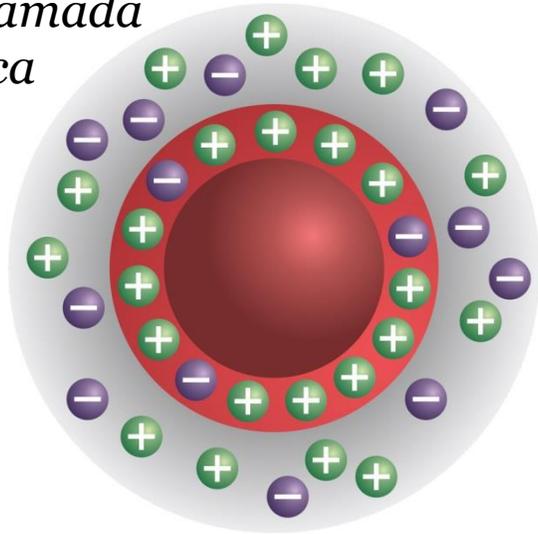
⇒ **coagulação (ou aglomeração).**

✓ Neste processo a dupla camada elétrica pode ser diminuída por aquecimento ou pela adição de um eletrólito adequado.

Processo de coagulação!

- Aumento da T °C
- Agitação vigorosa
- Adição de eletrólito

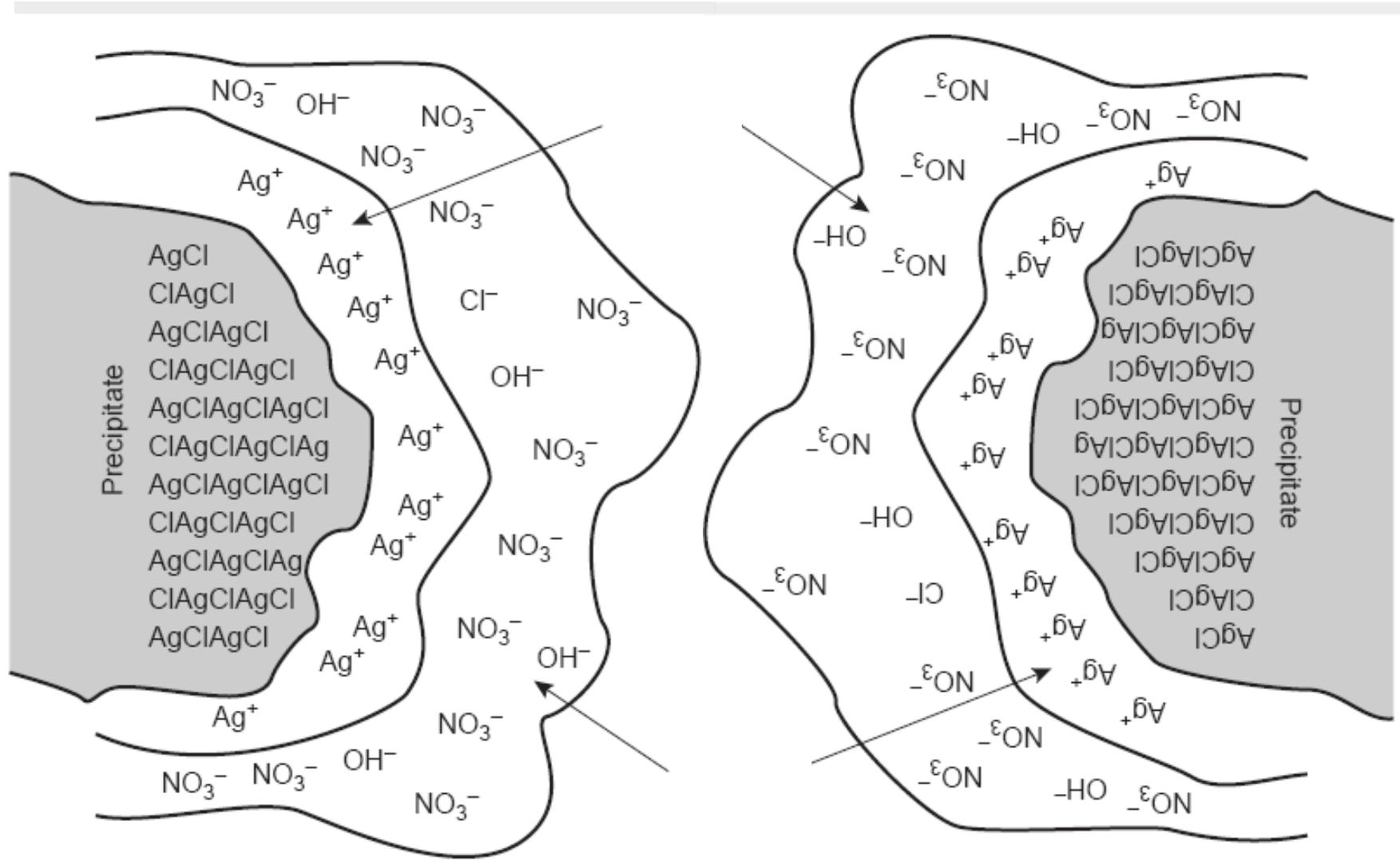
*desestabilização
da dupla camada
elétrica*



aglomeração

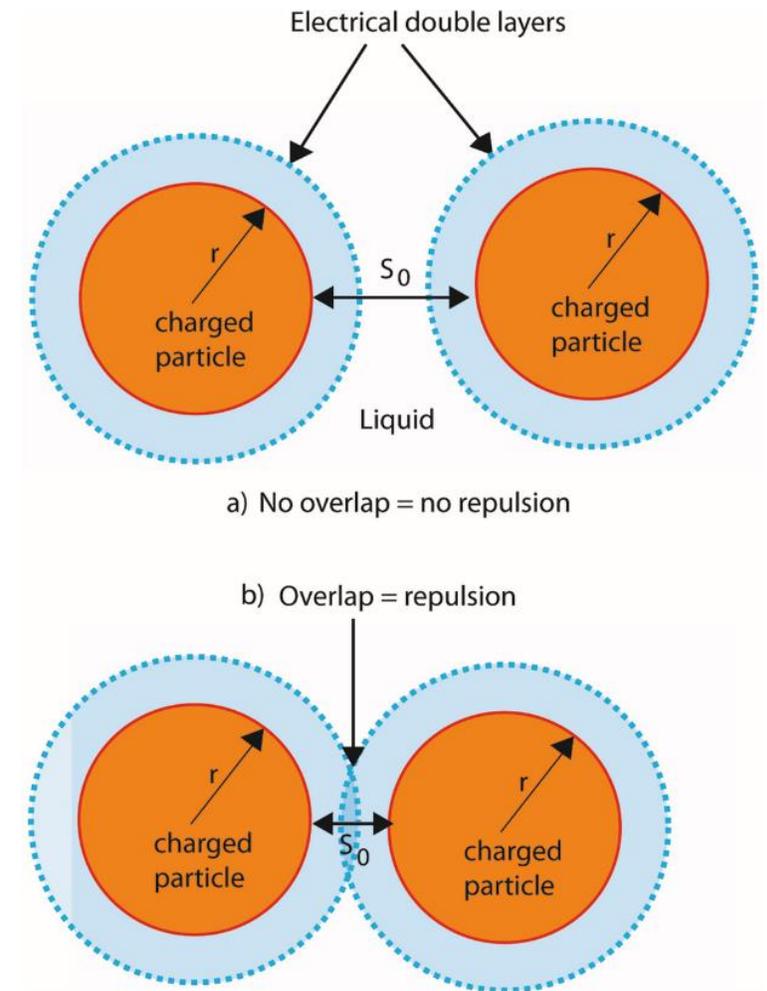
A adição de eletrólito faz a [] de contra-íons aumentar na
→ vizinhança da partícula → balanceamento de cargas
aglomeração

Repulsão pela dupla camada elétrica



Coagulação dos precipitados coloidais diminuir a dupla camada elétrica!!!

1. **Soluções mais diluídas** \Rightarrow distância entre as partículas diminuem (coagulação).
2. **Aquecimento e agitação** \Rightarrow diminui o número de íons adsorvidos e a espessura da dupla camada.
3. **Adição de um eletrólito adequado** \Rightarrow diminui o volume da dupla camada elétrica.

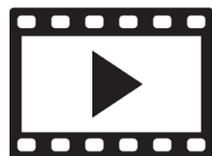


PRÓXIMA AULA

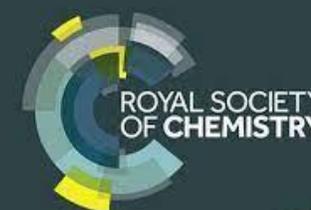
Próximas etapas da Gravimetria
- digestão, contaminantes....



VÍDEO AULA PRÁTICA



<https://edu.rsc.org/resources/gravimetric-analysis-practical-videos-16-18-students/4012297.article>



**OBRIGADA PELA
ATENÇÃO!!!**



GRAVIMETRIA - aula 2

Prof^a. Dr^a. Juliana Cancino Bernardi

✉ *e-mail: jucancino@usp.br*

FFCLRP - Departamento de Química - USP

ÚLTIMA AULA

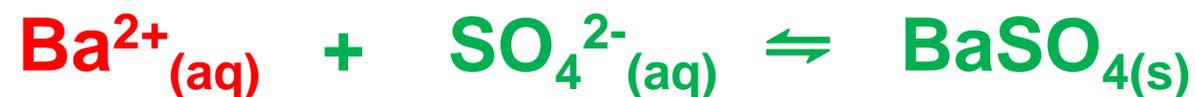
Gravimetria: método analítico quantitativo que se fundamenta na **determinação da massa** de uma **espécie química de interesse** ou de algum composto relacionado a ela.



*O precipitado deve **ser insolúvel** o bastante para não ocorrerem perdas durante filtração*

| ÚLTIMA AULA

Gravimetria: métodos analíticos quantitativo que se fundamentam na **determinação da massa** de uma **espécie química de interesse** ou de algum composto relacionado a ela.



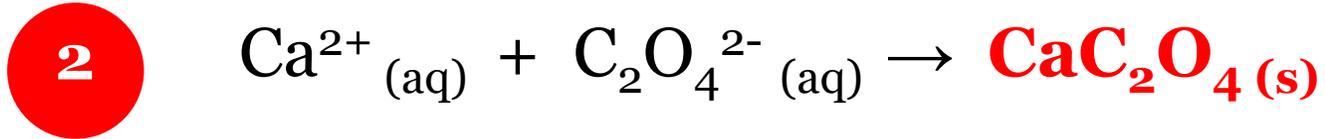
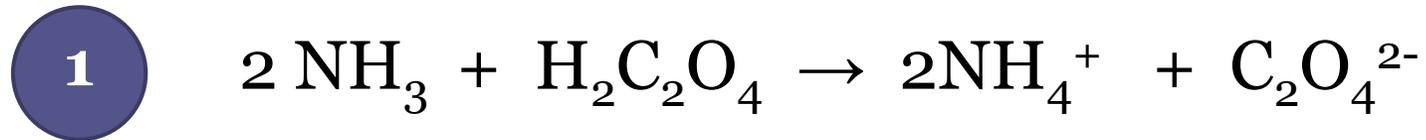
$$K_{\text{ps}} = 1,1 \times 10^{-10}$$



$$K_{\text{ps}} = 1,82 \times 10^{-10}$$

ÚLTIMA AULA - GRAVIMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

Exemplo: Determinação de cálcio em águas naturais
(*Association of Official Analytical Chemists*)



$$K_{\text{ps}} = 1,7 \times 10^{-9}$$



sólido estável!!!

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Etapas

- Preparo das soluções
- **Precipitação**
- Coagulação
- Digestão
- Filtragem
- Lavagem
- Secagem ou Calcinação
- Pesagem
- Cálculos % analito

ETAPA DE PRECIPITAÇÃO

IDEALMENTE: O agente precipitante gravimétrico deve **reagir com o analito de forma específica ou seletiva!**

✓ Assim o precipitado será: **insolúvel ou pouco solúvel**, substância **pura** ou **convertido facilmente, fácil de filtrar** e lavar, **não reativo**, preferencialmente **partículas grandes!**

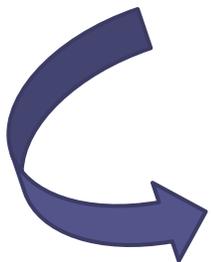


FORMAÇÃO DO PRECIPITAÇÃO

Variáveis que afetam a formação do precipitado!

- Solubilidade
- Temperatura
- Concentração
- Velocidade com que os reagentes são misturados
- Supersaturação relativa da solução

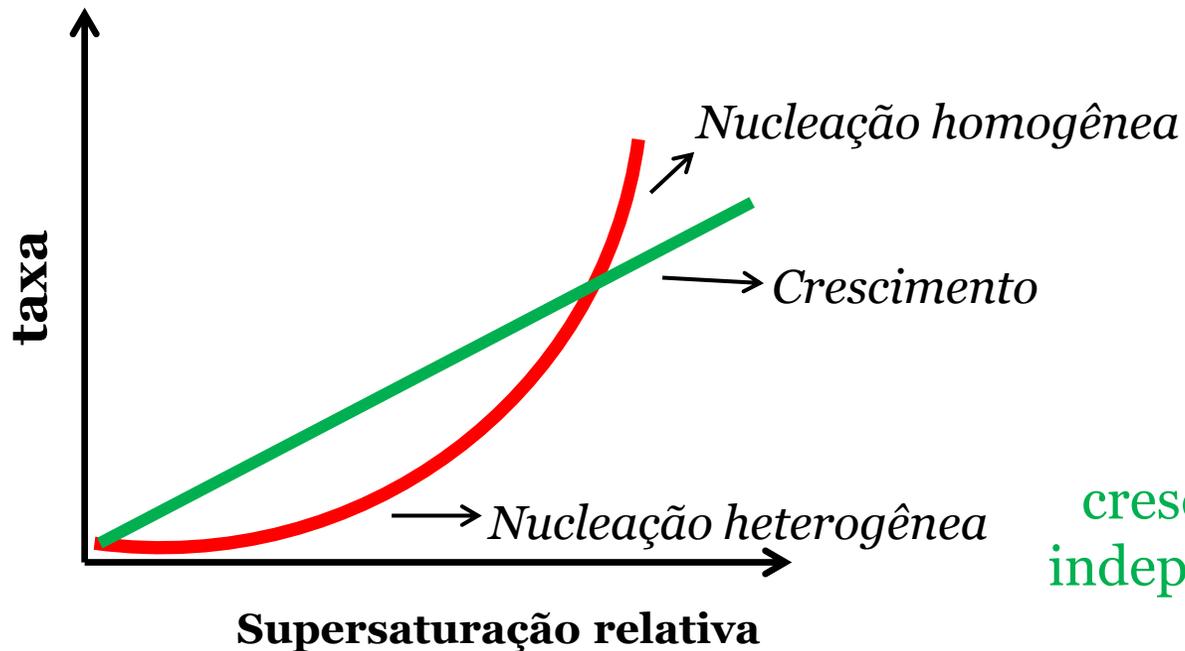
Mecanismo de formação!



- **Nucleação:** *precipitação ocorre inicialmente pela agregação de pequenos grupos de íons ou moléculas.*
- **Crescimento de cristais:** *continua ppt após formação dos núcleos pelo crescimento dos cristais.*

MECANISMOS DE FORMAÇÃO

Nucleação depende exponencialmente da supersaturação relativa da solução.



precipitado cristalino



precipitado coloidal



crescimento das partículas independente da supersaturação relativa

Teoria de von Weimarn:

*supersaturação
relativa*

$$SR = k \cdot \frac{Q - S}{S}$$

Q = concentração do íon a qquer instante

S = solubilidade do ppt no equilíbrio

Q-S = grau de supersaturação

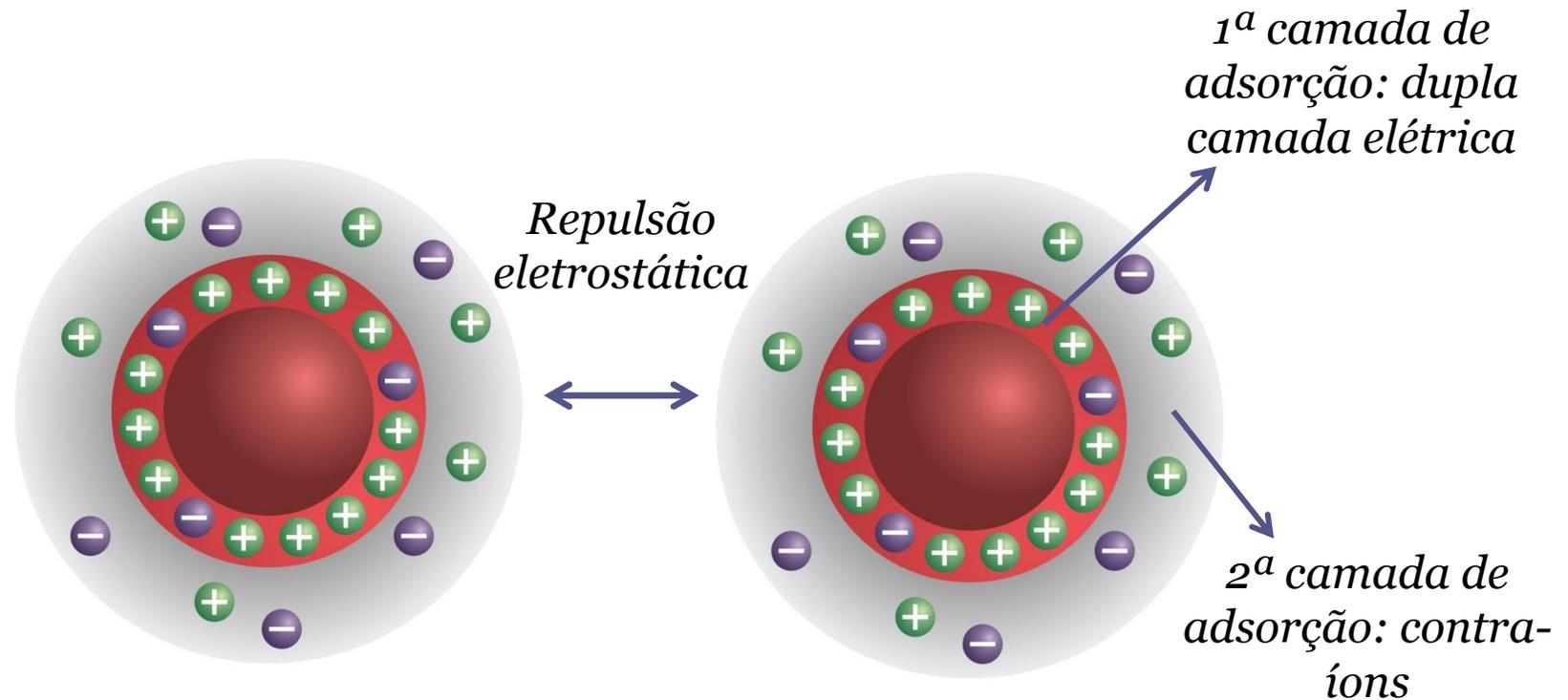
SR >> Formação de ppt coloidais

SR << Formação de ppt cristalinos

Minimizar supersaturação!

- Adição lenta dos reagentes → *menor concentração, maior as partículas!*
- Aquecimento da solução → *aumenta a solubilidade e diminui a SR!*
- Ajuste de carga da solução via eletrólito

Porque os precipitados coloidais são tão estáveis???



GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

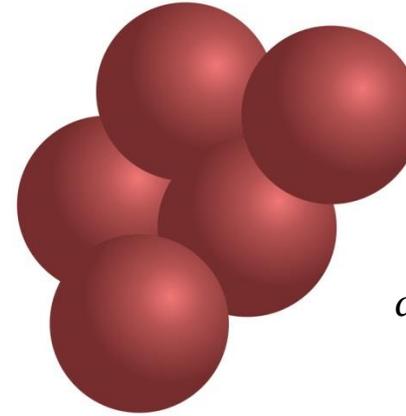
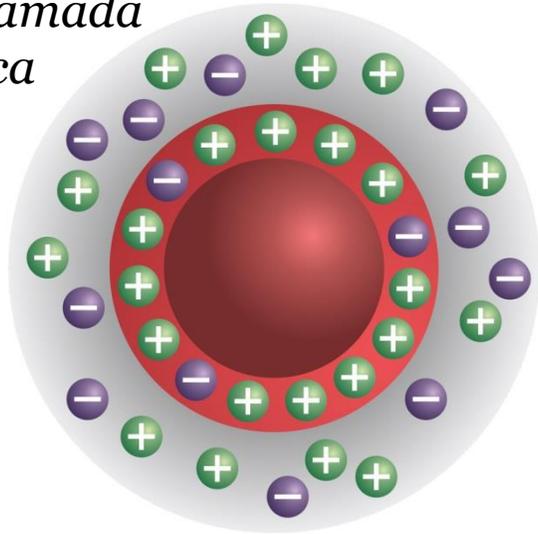
Etapas

- Preparo das soluções
- Precipitação
- **Coagulação**
- Digestão
- Filtragem
- Lavagem
- Secagem ou Calcinação
- Pesagem
- Cálculos % analito

Processo de coagulação!

- Aumento da T °C
- Agitação vigorosa
- Adição de eletrólito

*desestabilização
da dupla camada
elétrica*



aglomeração

A adição de eletrólito faz a [] de contra-íons aumentar na
→ vizinhança da partícula → balanceamento de cargas
→ aglomeração

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Etapas

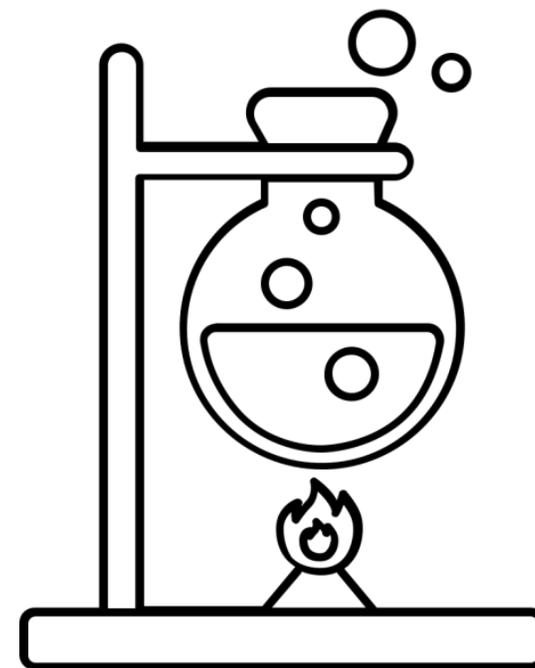
- Preparo das soluções
- Precipitação
- Coagulação
- **Digestão**
- Filtragem
- Lavagem
- Secagem ou Calcinação
- Pesagem
- Cálculos % analito

ETAPA DE DIGESTÃO

É um processo no qual um precipitado é aquecido por uma hora ou mais na solução em que foi formado (solução mãe).

As moléculas de H_2O fracamente ligadas se “desligam” do precipitado, resultando em uma massa mais densa e fácil de filtrar!

- ✓ Formação de partículas maiores
- ✓ Íons melhor arranjados dentro dos cristais,
- ✓ Minimização de impurezas
- ✓ Melhora pureza e filtragem de precipitados cristalinos e coloidais!

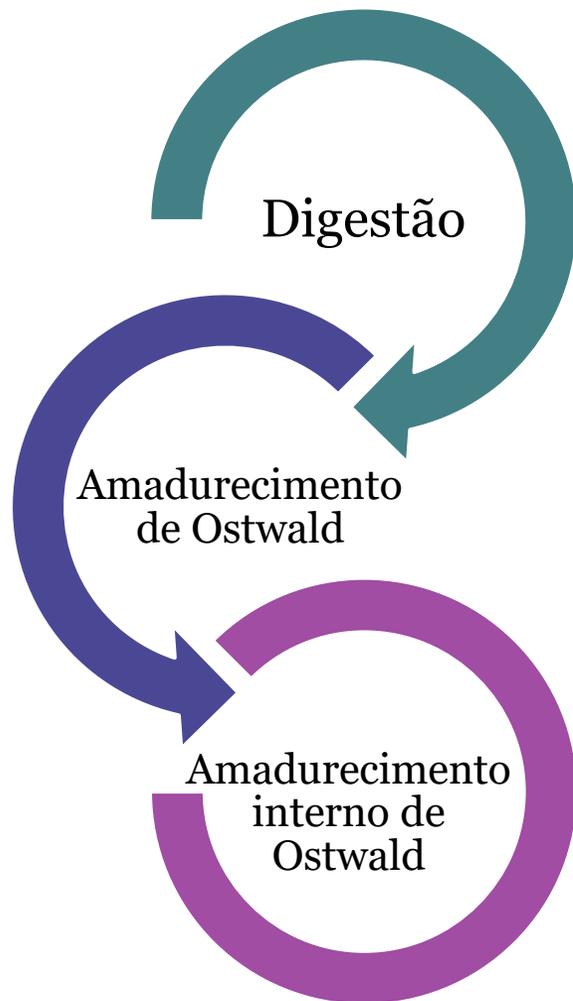


ENVELHECIMENTO DOS PRECIPITADOS

- ✓ Precipitado em repouso na presença de *solução mãe* antes de ser filtrado
- ✓ Envelhecimento do precipitado
- ✓ Conjunto de transformações irreversíveis

As partículas pequenas tendem a dissolver-se e a se reprecipitarem sobre a superfície dos cristais maiores ⇒ **AMADURECIMENTO DE OSTWALD**

⇒ **crescimento das partículas maiores à custa da dissolução das menores!**



Repouso do ppt na presença da solução mãe
(transformações irreversíveis)

Dissolução de partículas menores e
precipitação sobre partículas maiores

Partículas imperfeitas e floculosas
tornam-se mais perfeitas e compactas

Exceções: compostos de solubilidade muito baixa, como AgCl e $\text{Fe}(\text{OH})_3$

CO-PRECIPITAÇÃO

É um processo onde os compostos solúveis são removidos da solução durante a formação de um precipitado. Tal processo pode levar a **contaminações**.

Co-precipitação

- Adsorção
- Formação de cristais mistos
- Oclusão
- Aprisionamento mecânico

*Processos no
equilíbrio*

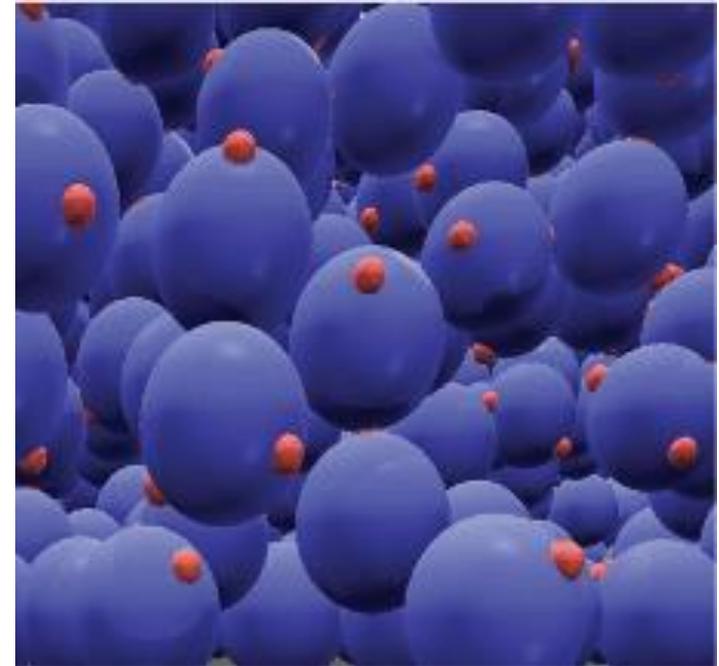
*Cinética de
crescimento*

Obs.: não se constitui co-precipitação se uma segunda substância exceder o produto de solubilidade durante a precipitação do constituinte principal.

ADSORÇÃO: adsorção de impurezas na superfície dos precipitados com alta área superficial

→ ppt coloidais

O efeito líquido da adsorção superficial é o arraste de um composto solúvel na forma de um contaminante superficial!



Ex.: Contaminação de nitrato de prata no cloreto de prata

Como minimizar a co-precipitação por adsorção?

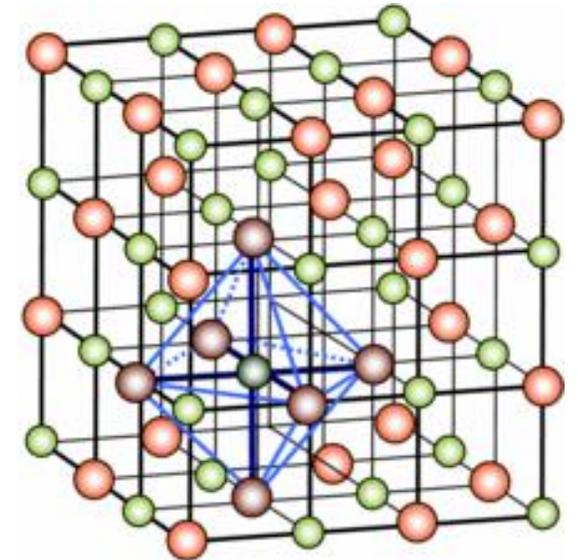
- ✓ Por meio da **digestão**! Pois nesse processo a H_2O é expelida do sólido para gerar uma massa mais densa de área superficial menor que dificulta a adsorção.
- ✓ **Lavagem** também é útil, mas cuidado com perdas do ppt!!!
- ✓ **Reprecipitação** (drástico, porém efetivo!)

FORMAÇÃO DE CRISTAL MISTO: impureza na rede cristalina do precipitado

→ ppt coloidais e cristalinos

Para isso é necessário que os **dois íons** tenham a **mesma carga** e que seus **tamanhos não sejam diferentes** em mais de 5%. E precisam pertencer a mesma classe cristalina!

Ex.: MgKPO_4 em MgNH_4PO_4 / SrSO_4 em BaSO_4 / MnS em CdS



Minimizar: reagente precipitante diferente ou íon interferente separado antes da etapa final

OCCLUSÃO e APRISIONAMENTO DE IMPUREZAS

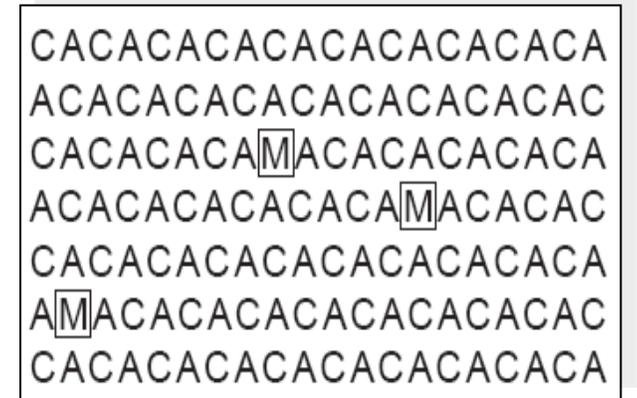
→ ppt cristalinos

Impureza é aprisionada durante o **crescimento rápido do cristal**:

1. Os íons contaminantes são fisicamente adsorvidos na superfície do ppt e ficam presos a ele durante o crescimento
2. Uma porção da solução fica presa, dentro do ppt, formando uma bolsa.

Como minimizar?

- ✓ previne com **a digestão** da amostra!
- ✓ quando a velocidade de formação do precipitado é lenta, isso é, sob **baixa supersaturação**



PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA (PSH)

A precipitação por PSH é um processo no qual um precipitado é formado pela geração lenta de um reagente precipitante de forma homogênea em toda a solução.

Vantagens:

- ✓ Agente precipitante formado na solução mãe (não há SR)
- ✓ Precipitação do analito de forma lenta e homogênea!
- ✓ **Maior pureza**
- ✓ **Maior o tamanho das partículas** do precipitado!
- ✓ **Reduz a co-precipitação**

PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA (PSH)

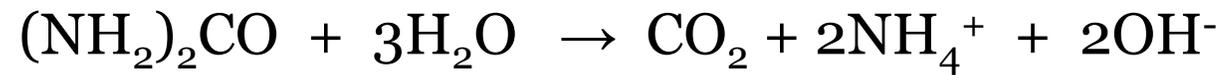
agente de ppt

reagente

reação

OH⁻

uréia



ppt direta



ppt via PSH

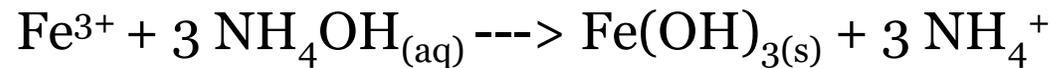


Essa hidrólise se processa lentamente a $T < 100^\circ \text{C}$, entre 1 e 2h para uma completa precipitação!

Precipitação de hidróxido de Ferro (III) pela adição direta de amônia e pela produção homogênea do hidróxido

PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA (PSH)

ppt direta



*Massa gelatinosa
e volumosa
possivelmente
contaminadas*

ppt via PSH



*Precipitado
cristalino,
tamanho de
cristal maior e
maior pureza*

PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA (PSH)

Métodos para Geração Homogênea de Agentes Precipitantes

Agente			Elementos
Precipitante	Reagente	Reação de Geração	Precipitados
OH ⁻	Uréia	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO ₄ ³⁻	Fosfato de trimetila	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato de etila	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Ca
SO ₄ ²⁻	Sulfato de dimetila	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO ₃ ²⁻	Ácido tricloroacético	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	La, Ba, Ra
H ₂ S	Tioacetamida*	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetil + hidroxilamina	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{DMG} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxiquinolina§	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	Al, U, Mg, Zn

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Etapas

- Preparo das soluções
- Precipitação
- Coagulação
- Digestão
- **Filtragem**
- **Lavagem**
- Secagem ou Calcinação
- Pesagem
- Cálculos % analito

FILTRAÇÃO E LAVAGEM

- ✔ Lavagem é necessária para **diminuir contaminação**.
- ✘ Perda do precipitado se lavar com H₂O pura.

Peptização: *Processo no qual o precipitado coloidal coagulado volta ao seu estado disperso.*

Utiliza-se **eletrólitos voláteis** durante secagem ou calcinação !

Eletrólitos voláteis: HNO₃, HCl, NH₄NO₃, NH₄Cl, (NH₄)₂CO₃

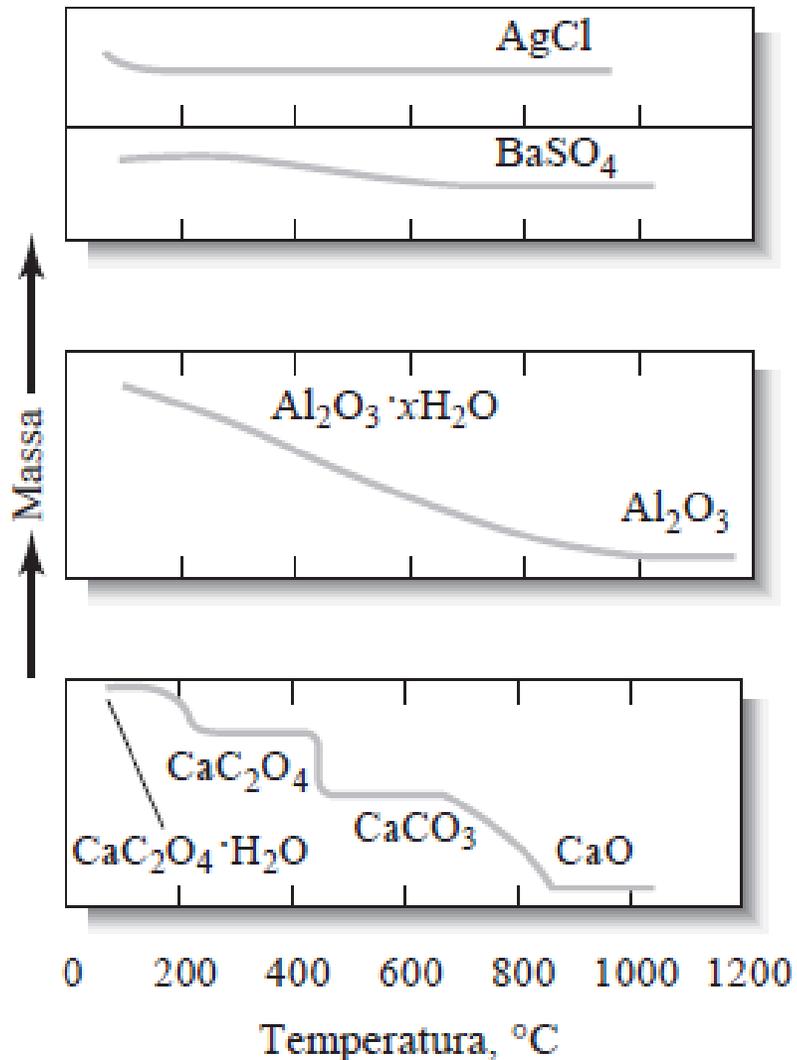


GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Etapas

- Preparo das soluções
- Precipitação
- Coagulação
- Digestão
- Filtragem
- Lavagem
- **Secagem ou Calcinação**
- Pesagem
- Cálculos % analito

SECAGEM OU CALCINAÇÃO



Efeito da T na massa do ppt.

- ✓ O 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 são calcinados para **decompor o sólido** e para formar um **composto de composição conhecida**.
- ✓ Esse novo composto é chamado **forma de pesagem**.

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Etapas

- Preparo das soluções
- Precipitação
- Coagulação
- Digestão
- Filtragem
- Lavagem
- Secagem ou Calcinação
- **Pesagem**
- **Cálculos % analito**

FATOR GRAVIMÉTRICO (FG)

Algumas informações

- Ni = 58,69 g/mol
- Complexo $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2 = 288,93 \text{ g/mol}$

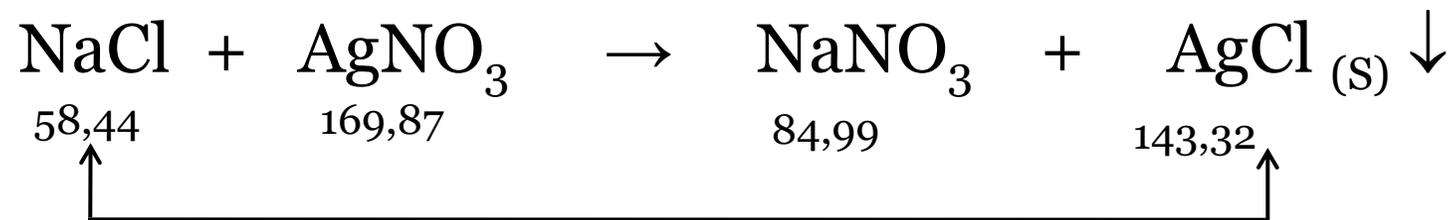
$$\text{FG} = \frac{\text{massa da subs de origem}}{\text{massa subs pesada}} = \frac{58,69}{288,91} = \mathbf{0,2031}$$

Portanto, 20,31% da massa do precipitado deve-se ao níquel da amostra



FATOR GRAVIMÉTRICO

Que massa de NaCl fornecerá 0,500 gramas de AgCl?

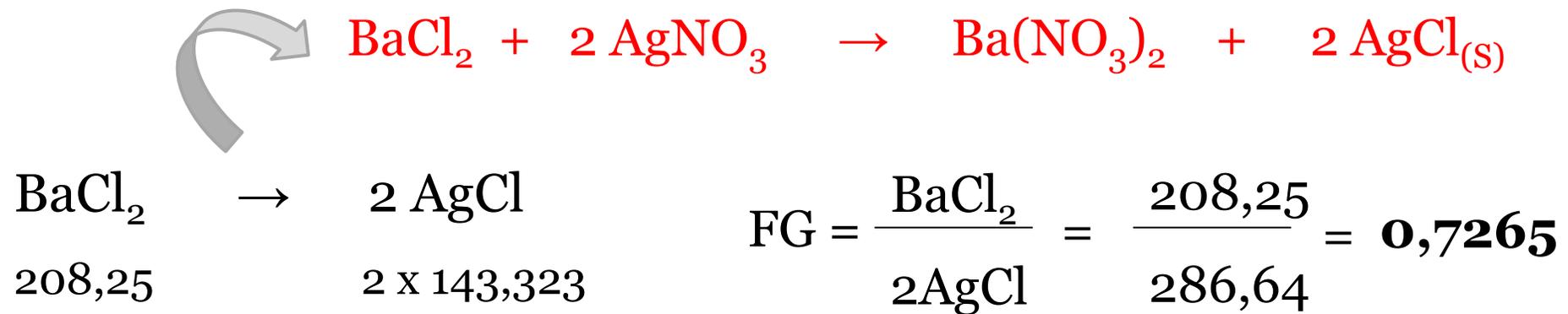


$$\text{FG} = \frac{\text{massa da subs de origem}}{\text{massa subs pesada}} = \frac{58,44}{143,32} = \mathbf{0,4077}$$

$$\text{FG} \times \text{massa interessa} = \mathbf{0,4077 \times 0,500 = 0,2038 \text{ g}}$$

FATOR GRAVIMÉTRICO

Calcular a massa mínima de BaCl_2 necessária para produzir 0,500g de AgCl .



$$\text{FG} \times \text{massa interessa} = \mathbf{0,7265} \times \mathbf{0,500} = \mathbf{0,3633 \text{ g de BaCl}_2}$$

EXERCÍCIOS



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.

EXERCÍCIOS



$$\text{massa de CaO} = 26,7134 - 26,6002 = 0,1132\text{g}$$

O número de mols de Ca na amostra é igual ao número de mols de CaO, então:

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol CaO} & & 1 \text{ mol Ca} \\ 56,077 \text{ g CaO} & \text{-----} & 40,078 \text{ g Ca} \\ 0,1132 \text{ g CaO} & \text{-----} & x \\ \mathbf{x = 0,08090\text{g Ca}} & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{Fator de diluição:} & & \\ 0,08090 \text{ g Ca} & \text{-----} & 200 \text{ mL} \\ x & \text{-----} & 100 \text{ mL} \\ \mathbf{x = 0,04045 \text{ g/100 mL}} & & \end{array}$$

EXERCÍCIOS



2. Um minério de ferro foi analisado pela dissolução de uma amostra de 1,1324g em HCl concentrado. A solução foi diluída em água e o ferro (III) foi precipitado na forma do óxido de ferro hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pela adição de NH_3 . Após 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)

(b) a % de Fe_3O_4 (231,54 g/mol) presente na amostra.

EXERCÍCIOS



1. Calcular o número de mols de Fe:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \text{ ----- } 159,69\text{g} \\ x \text{ ----- } 0,5394\text{g} \end{array}$$

$$\mathbf{x = 3,3778 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}$$

(a) a % de Fe (55,847 g/mol)

O número de mols de Fe é 2x o número de mols de Fe₂O₃, então:

$$1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \text{ ----- } 2 \text{ mols Fe}$$

$$\mathbf{3,3778 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \text{ ----- } x}$$

$$\mathbf{x = 6,7556 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}} \quad x \text{ 55,847 g/mol} = 0,37728 \text{ g Fe}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{0,37728 \text{ g Fe}}{1,1324\text{g amostra}} \times 100\% = \mathbf{33,32\%}$$

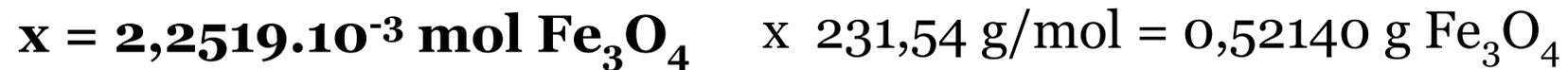
EXERCÍCIOS



(b) a % de Fe_3O_4 (231,54 g/mol) presente na amostra



3 mols de Fe_2O_3 são quimicamente equivalentes a 2 mols Fe_3O_4



$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0,52140 \text{ g Fe}}{1,1324 \text{ g amostra}} \times 100\% = 46,04\%$$

PRÓXIMA AULA

Estatística



**OBRIGADA PELA
ATENÇÃO!!!**

