

CURSO: Engenharia Agrônômica

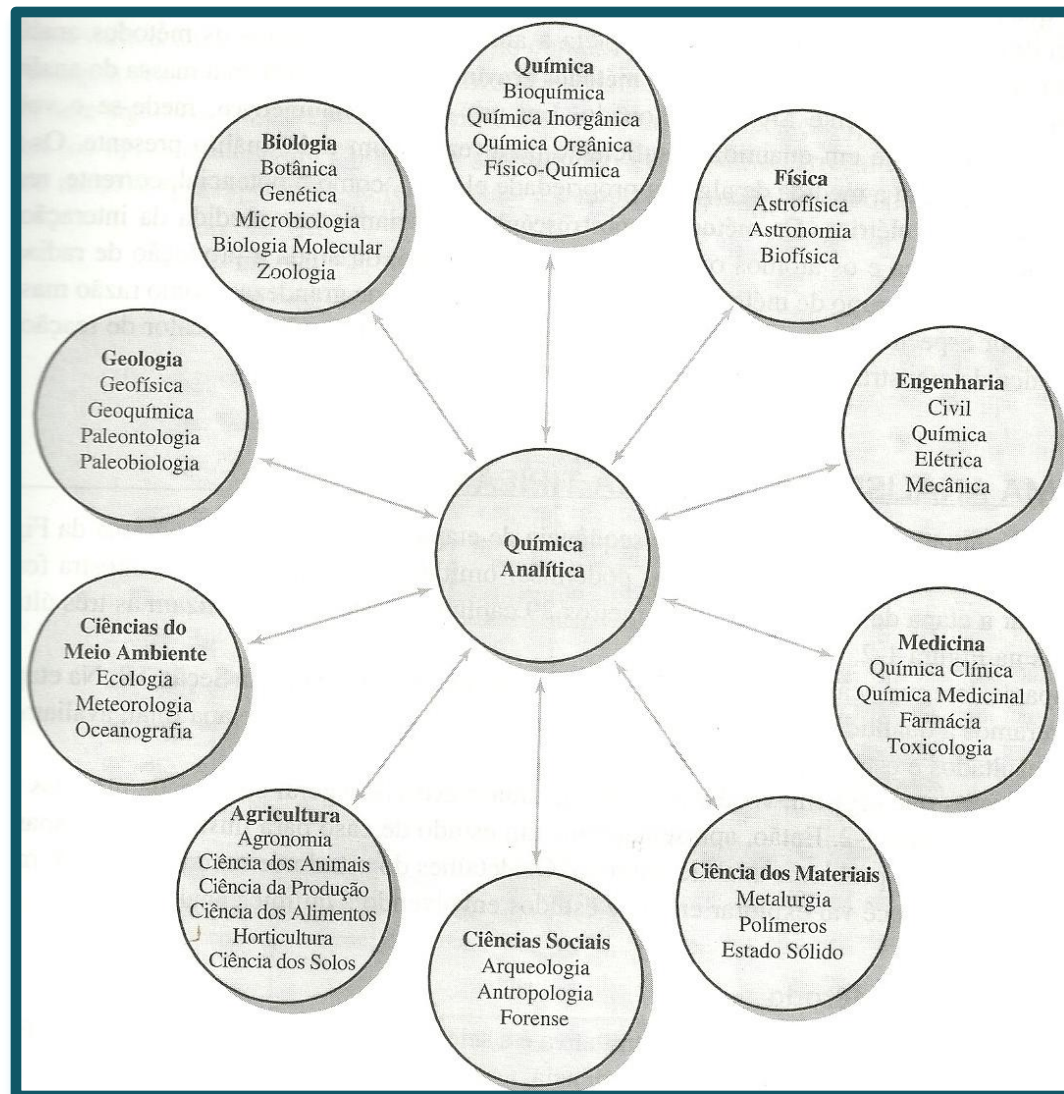
DISCIPLINA: Química Analítica

DOCENTE: Prof^a. Dr^a. Luciana M. Saran

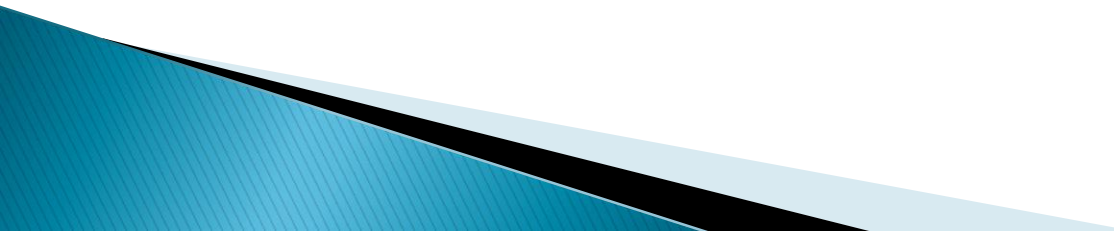
AULA 01: Introdução à Análise Química



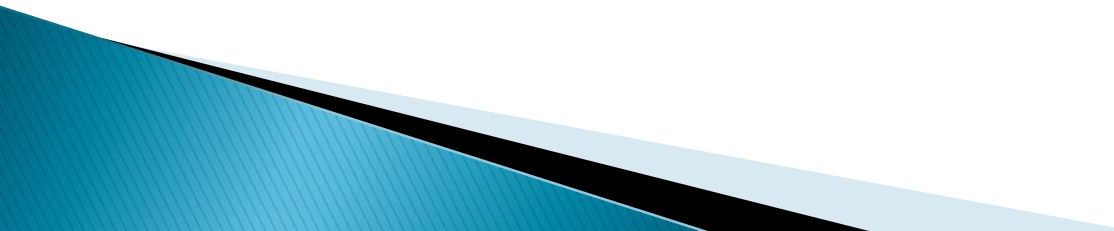
Relações entre a Química Analítica, outras Áreas da Química e Outras Ciências



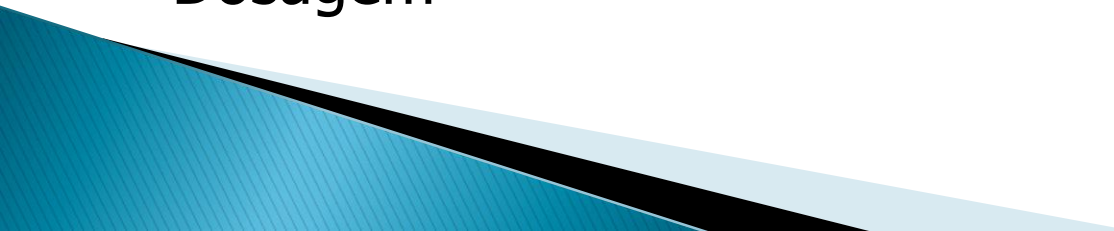
ANÁLISE QUÍMICA

- ✓ Consiste na aplicação de um processo ou de uma série de processos para **identificar** ou **quantificar** uma substância, ou os componentes de uma solução ou mistura ou, ainda, determinar a estrutura de compostos químicos.
 - ✓ Possibilita a determinação da composição, pureza e qualidade de uma amostra.
- 

ANÁLISE QUÍMICA

- ✓ **ANÁLISE QUALITATIVA:** objetiva a identificação da amostra. Revela a *identidade* dos elementos e compostos de uma amostra.
 - ✓ **ANÁLISE QUANTITATIVA:** visa determinar a *quantidade* de cada componente, ou de determinado componente, em uma dada amostra.
- 

Alguns Termos Importantes em Química Analítica

- ✓ Analito
 - ✓ Interferente
 - ✓ Matriz ou matriz da amostra
 - ✓ Técnica analíticas específicas
 - ✓ Técnica analíticas seletivas
 - ✓ Réplicas de amostras
 - ✓ Dosagem
- 


Alguns Termos Importantes em Química Analítica

- ✓ **Analito:** é o componente de uma amostra, a ser determinado.
- ✓ **Interferente:** é uma espécie que causa erro na análise pelo aumento ou diminuição da quantidade que está sendo medida.

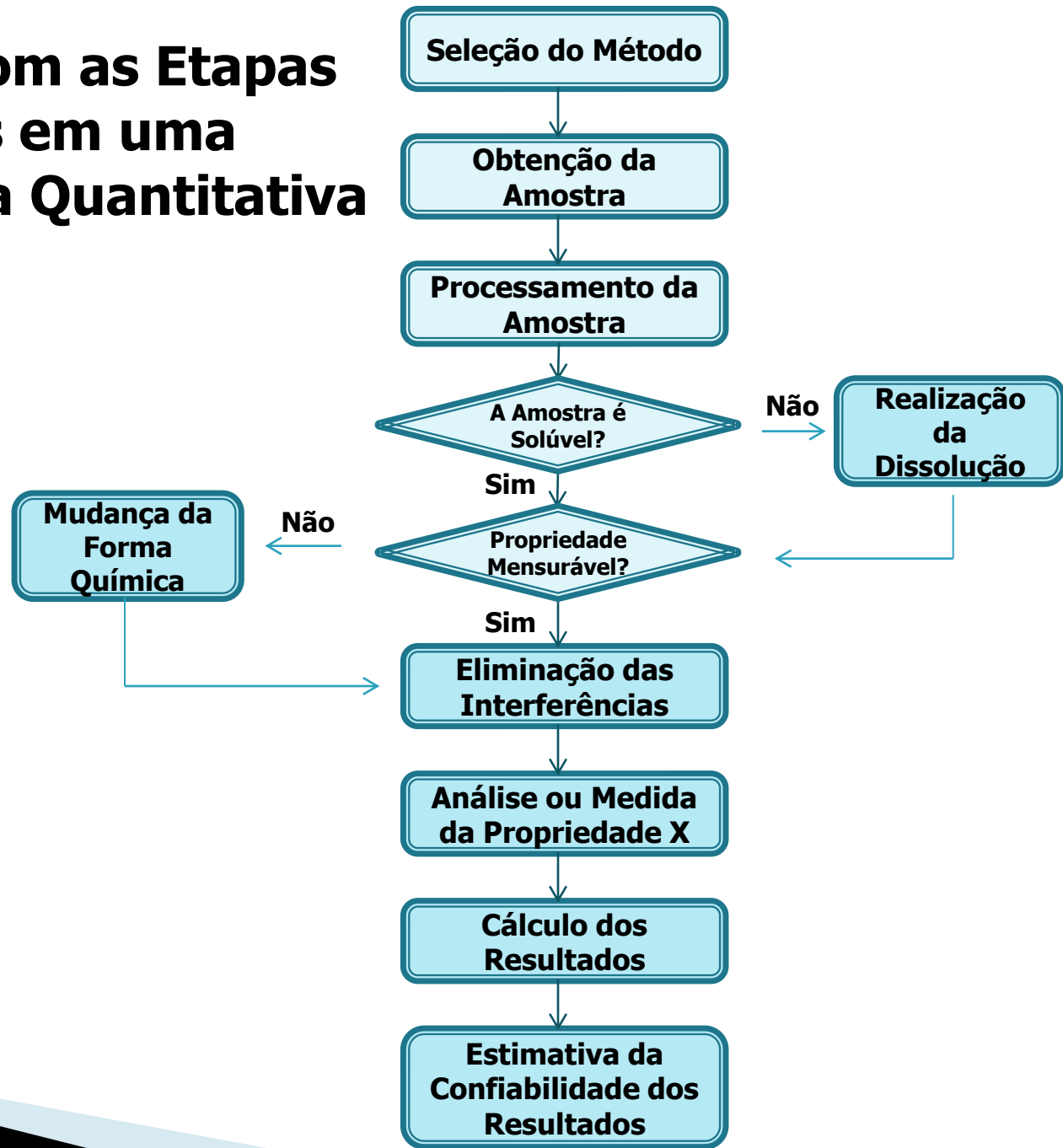
Exs.:

- 1) Interferência de íons ferro na determinação titrimétrica da dureza da água com EDTA como titulante, pois íons ferro reagem com EDTA, levando ao aumento do volume de EDTA consumido na análise.
- 2) Interferência de Ba^{2+} e Pb^{2+} na determinação de Cl^- em água, por titulação com $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, pois esses cátions, assim como o ânion Cl^- , também reagem com AgNO_3 .

Alguns Termos Importantes em Química Analítica

- ✓ **Matriz** ou **matriz da amostra**: são todos os demais componentes da amostra na qual o analito está contido.
 - ✓ **Técnicas analíticas específicas**: são técnicas que funcionam para um único analito.
 - ✓ **Técnicas analíticas seletivas**: técnicas que se aplicam a poucos analitos.
 - ✓ **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.
 - ✓ **Dosagem**: é o processo de determinar quanto de uma dada amostra é o material indicado pela sua descrição.
- 

Fluxograma com as Etapas Envolvidas em uma Análise Química Quantitativa

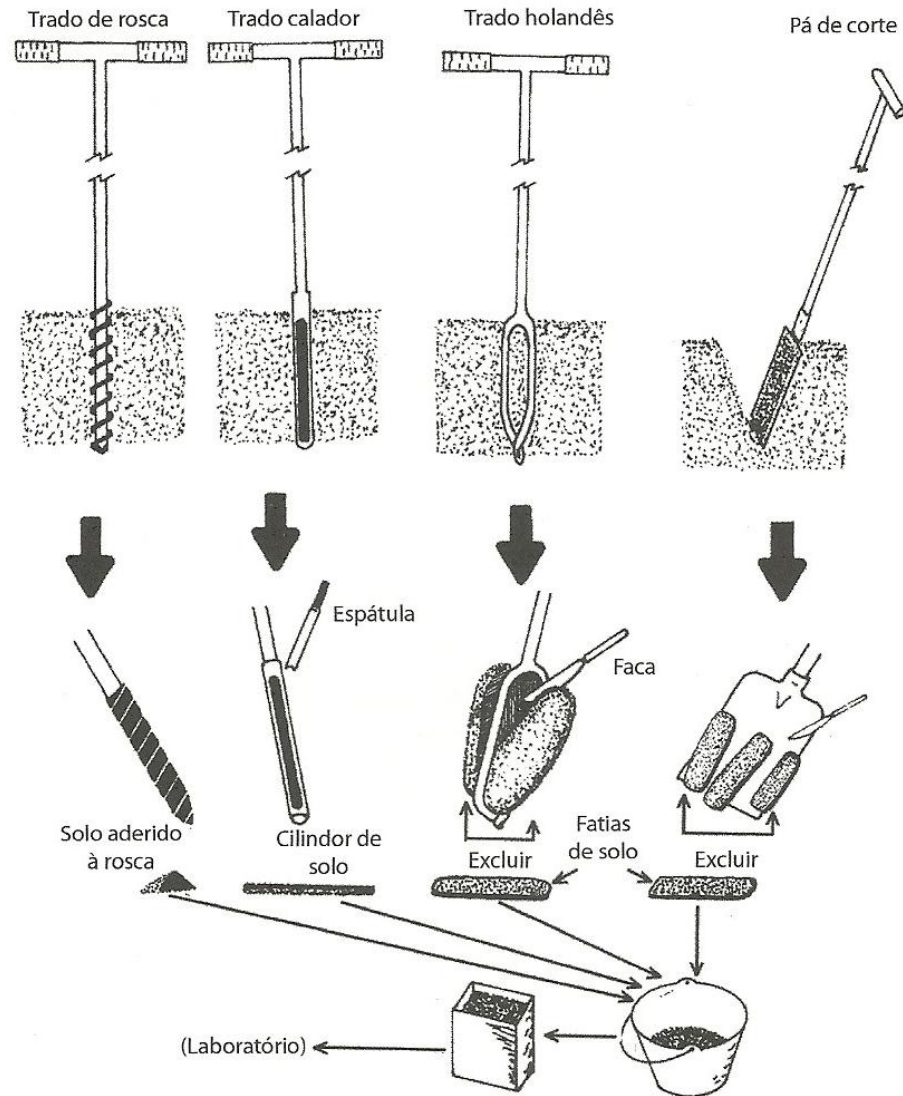


ETAPAS DE UMA ANÁLISE QUÍMICA

1. OBTENÇÃO DA AMOSTRA ou **AMOSTRAGEM:**
é o processo de selecionar uma amostra bruta representativa de um lote (ou sistema).

Ex.: amostragem de solo para análises de fertilidade

- **Recomendação p/ áreas de 10 a 15 ha:**
retirada de 10 a 30 amostras simples (ou subamostras) para formar uma amostra composta, recolhidas em ziguezague.



ETAPAS DE UMA ANÁLISE QUÍMICA

2. PROCESSAMENTO ou **PREPARAÇÃO DA AMOSTRA:** é o processo que converte uma amostra bruta representativa em uma forma apropriada para análise química.

O processamento ou preparo da amostra também se refere à dissolução da mesma (caso necessário) e às etapas que eliminam as **espécies interferentes** ou que concentram o constituinte em análise.

ETAPAS DE UMA ANÁLISE QUÍMICA

2.1 Procedimentos de Dissolução e Decomposição de Amostras

- ✓ **Pirólise úmida** ou **digestão por via úmida**: consiste no tratamento da amostra sólida com um ou mais ácidos e no aquecimento da mistura resultante, de modo a produzir uma solução clara sem que haja perda do elemento a ser determinado.
- ✓ Reagentes mais comuns para a decomposição de analitos inorgânicos: ácidos minerais (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 e HF).
- ✓ A temperatura de decomposição é o ponto de ebulição do reagente ácido.

Ácidos Inorgânicos Usados na Decomposição e Dissolução de Amostras

Ácidos	Composição e Temp. de ebulição	Aplicações	Limitações e Cuidados
HCl, ácido clorídrico	37% (12 mol L ⁻¹) TE ≅ 110°C	<ul style="list-style-type: none"> Excelente para dissolução de amostras inorgânicas, como óxidos metálicos. 	<ul style="list-style-type: none"> Aplicação limitada na decomposição de materiais orgânicos. Vários elementos formam cloretos voláteis: Sn⁴⁺, Ge⁴⁺, Sb³⁺, As³⁺ e Hg²⁺.
HNO ₃ , ácido nítrico	69,3% (16 mol L ⁻¹)	<ul style="list-style-type: none"> Concentrado e a quente, dissolve a maioria dos metais (exceto Al e Cr). A quente sozinho ou combinado com outros ácidos e agentes oxidantes (ex. H₂O₂) é muito usado na decomposição de amostras para a determinação de metais. 	<ul style="list-style-type: none"> Em frasco aberto: halogênios, enxofre e nitrogênio são perdidos por volatilização completa ou parcialmente.

Ácidos Inorgânicos Usados na Decomposição e Dissolução de Amostras

Ácidos	Composição e Temp. de ebulição	Aplicações	Limitações e Cuidados
H ₂ SO ₄ , ácido sulfúrico	96 a 97% TE ≅ 340°C	<ul style="list-style-type: none">A quente decompõe e dissolve muitos materiais, devido ao seu elevado ponto de ebulição.	-----
HClO ₄ , ácido perclórico	60 a 72% Solução a 72,4% tem TE ≅ 203°C	<ul style="list-style-type: none">Concentrado e a quente é um forte agente oxidante, capaz de atacar ligas metálicas ferrosas e aços inoxidáveis que não atacados por outros metais.	<ul style="list-style-type: none">Potencialmente explosivo.Ocorrem explosões violentas quando o HClO₄ a quente entra em contato com materiais orgânicos ou com substâncias inorgânicas facilmente oxidáveis.
HF, ácido fluorídrico	50%	<ul style="list-style-type: none">Principal uso: decomposição de rochas e minerais a base de silicatos (forma SiF₄, volátil).	<ul style="list-style-type: none">Extremamente tóxico. Provoca ferimentos sérios.

✓ **Pirólise Úmida ou Digestão por Via Úmida com Misturas Oxidantes:**

- **Misturas oxidantes:** são compostas pela mistura de ácidos ou pela adição de agentes oxidantes (Br_2 ou H_2O_2) a um ácido mineral, aumentando sua ação solvente, além de acelerar a oxidação de materiais orgânicos presentes na amostra.
- **Exemplo: *água régia*,** que resulta da mistura de 1 volume de HNO_3 a 3 volumes de HCl .
- **Misturas de HNO_3 e HClO_4 :** além de úteis para os propósitos descritos acima, são menos perigosas do que o HClO_4 sozinho.

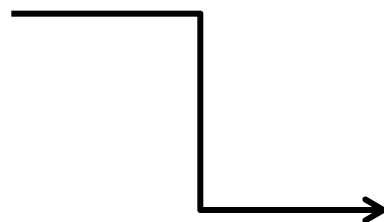
✓ **Pirólise Úmida** ou **Digestão por Via Úmida**

Onde normalmente é realizado o aquecimento do material à ser digerido por via úmida????

- **Chapas de aquecimento**



- **Bloco digestor**



✓ Pirólise Úmida ou Digestão por Via Úmida

Onde normalmente é realizado o aquecimento do material à ser digerido por via úmida????

- Forno de micro-ondas



- É normalmente realizada em frascos fechados.
- São alcançadas elevadas temperaturas rapidamente ⇒ rápida decomposição da amostra.
- São evitadas perdas por evaporação, tanto dos reagentes quanto do analito.

ETAPAS DE UMA ANÁLISE QUÍMICA

2.1 Procedimentos de Dissolução e Decomposição de Amostras

- ✓ **Pirólise seca** ou **mineralização a seco**: processo de oxidação de uma amostra orgânica com oxigênio ou ar a altas temperaturas, conservando os componentes inorgânicos para análise.
- ✓ Usada para remoção de substâncias orgânicas do material de interesse. Elementos voláteis (Hg, As e Pb, por ex.) podem ser perdidos durante o aquecimento.
- ✓ Pesa-se a amostra em um cadinho, que é aquecido em uma mufla até a completa oxidação do material carbonáceo a CO_2 . Analisa-se os componentes não voláteis, após dissolução do sólido residual em um ácido apropriado.

✓ Pirólise Seca ou Mineralização a Seco

Onde normalmente é realizado o aquecimento do material submetido à pirólise seca????

- Muflas



ETAPAS DE UMA ANÁLISE QUÍMICA

2.1 Procedimentos de Dissolução e Decomposição de Amostras

- ✓ **Fusões:** consistem na mistura da amostra com um sal de metal alcalino (denominado fundente) e na fusão da mesma, para formar um produto (denominado fundido) solúvel em água.
- ✓ Aplicadas a silicatos, ligas de ferro e óxidos minerais atacados lentamente pelos métodos apresentados anteriormente.
- ✓ Exemplos de fundentes: Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, KClO_3 ou Na_2O_2 ; NaOH ou KOH , entre outros.

ETAPAS DE UMA ANÁLISE QUÍMICA

3. ANÁLISE: consiste na medida da concentração do constituinte em análise em várias alíquotas.

O objetivo das *medidas replicadas* (medidas repetidas) é avaliar a variabilidade (incerteza) na análise e se proteger contra um erro grosseiro na análise de uma simples alíquota.

4. RESULTADO(S): cálculo do(s) resultado(s) analítico(s) e avaliação estatística dos dados.

CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS PARA ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

1. MÉTODOS TRADICIONAIS OU "CLÁSSICOS"

- Baseiam-se no acompanhamento quantitativo de reações químicas.
- **Métodos Gravimétricos** (ou Gravimetria): determinam a massa do analito ou de algum composto a ele relacionado.
- **Métodos Titrimétricos** (também denominados métodos volumétricos): são baseados na medida do volume de solução contendo reagente em quantidade suficiente para reagir com todo analito.

CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS PARA ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

2. MÉTODOS INSTRUMENTAIS

- Requerem o uso de um instrumento apropriado para serem aplicados.
- **Exemplos:**
 1. Espectroscopia molecular UV-visível;
 2. Espectrometria de absorção atômica com chama;
 3. Potenciometria;
 4. Cromatografia líquida de alta resolução, entre outros.

MÉTODOS ANALÍTICOS

✓ Métodos *tradicionais* ou *clássicos*:

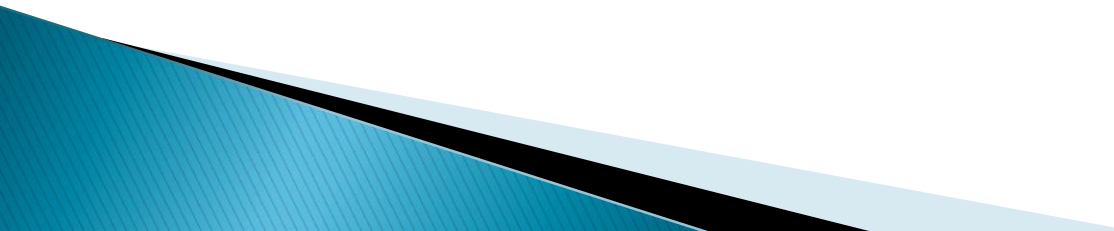
- Quando o número de amostras é pequeno como, por exemplo, no caso de uma análise eventual, são comumente preferíveis.
- Ao contrário do que ocorre com os métodos instrumentais, o equipamento não requer recalibração constante.
- São relativamente baratos, com baixo custo unitário por determinação.

MÉTODOS ANALÍTICOS

- ✓ Métodos *tradicionais* ou *clássicos*:
 - São menos sensíveis do que os métodos instrumentais.
 - São frequentemente menos seletivos do que os métodos instrumentais.
 - Quando um grande número de determinações semelhantes deve ser feito, a análise com métodos instrumentais é normalmente mais rápida do que com métodos clássicos, que exigem grande volume de trabalho.

MÉTODOS ANALÍTICOS

✓ Métodos *Instrumentais*:

- Mais rápidos e aplicáveis em concentrações muito pequenas para serem determinadas por métodos clássicos.
 - Os equipamentos de medida podem ser acoplados a microcomputadores e com o auxílio de mecanismos apropriados o processo analítico pode ser completamente automatizado.
 - Muitos instrumentos têm custo elevado.
 - Os equipamentos requerem calibração usando uma amostra de material de composição definida como referência.
- 

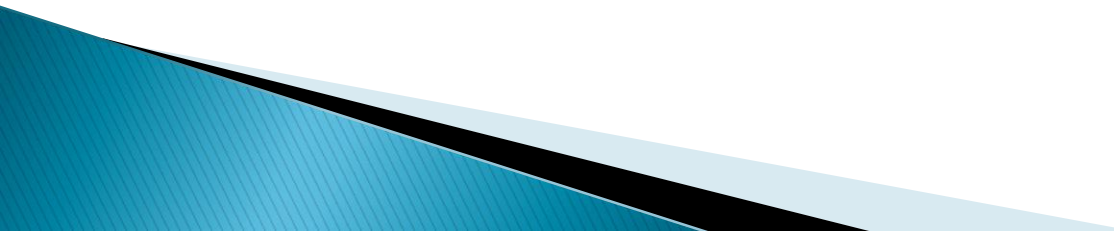
MÉTODOS ANALÍTICOS

✓ Métodos *Instrumentais*:

- A obtenção de resultados acurados requerem reagentes cuidadosamente pesados e o preparo de soluções padrões.
- Ideais para a determinação rotineira de muitas amostras.

MÉTODOS ANALÍTICOS

✓ Fatores que afetam a escolha:

- Tipo de análise requerido: elementar ou molecular, de rotina ou eventual;
 - Interferência de outros constituintes do material;
 - Faixa de concentração a ser analisada;
 - A acurácia (ou exatidão) necessária;
 - Facilidades disponíveis, particularmente em termos de instrumentos;
 - O tempo necessário para completar a análise;
 - O número de análises do mesmo tipo que deve ser efetuado.
- 

PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES PADRÕES

- ✓ **Solução padrão:** solução cuja concentração é conhecida com exatidão.
- ✓ **Preparação:**
 - **Direta:** a solução é preparada a partir de uma massa conhecida de uma substância de elevada pureza e de composição bem definida, denominada **padrão primário**.
 - **Indireta:** a solução é preparada a partir de uma substância de pureza aproximada e posteriormente padronizada, por meio da titulação com uma solução padrão primário. Neste caso, obtem-se um **padrão secundário**.

PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES PADRÕES

✓ Padrão primário:

- Deve apresentar composição perfeitamente definida e massa molar elevada.
- Deve ser fácil de obter, purificar e secar (de preferência entre 110 e 120°C) e preservar em estado puro.
- Dever ser facilmente solúvel nas condições de trabalho.
- Não ter a sua composição alterada quando é exposto ao ar, ou seja, não deve ser higroscópico, não deve se oxidar no ar ou ser sensível ao CO₂.
- Sua composição deve se manter constante durante a estocagem.

ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS, ERROS EXPERIMENTAIS, PRECISÃO E EXATIDÃO

ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

- ✓ Correspondem aos dígitos que aparecem no valor de uma grandeza expresso usando notação científica.

Exemplos:

- O número **$6,302 \times 10^{-6}$** , possui **quatro algarismos significativos**.
- O número acima escrito como **0,000006302** também tem **quatro algarismos significativos**, pois os zeros à esquerda do 6 são meros ocupantes de casas decimais.

ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

✓ O **algarismo zero** só é significativo em qualquer uma das seguintes situações:

1) No meio de um número;

2) No final de um número, do lado direito da vírgula decimal.

ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

✓ Arredondamento de números (regras):

- 1.** Algarismo seguinte ao último número a ser mantido é < 5 : descartar todos os algarismos indesejáveis e manter o último número intacto.
- 2.** Algarismo seguinte ao último número a ser mantido é > 5 ou 5 seguido de outros dígitos: o último número é aumentado em 1 unidade e os algarismos indesejáveis são descartados.

ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

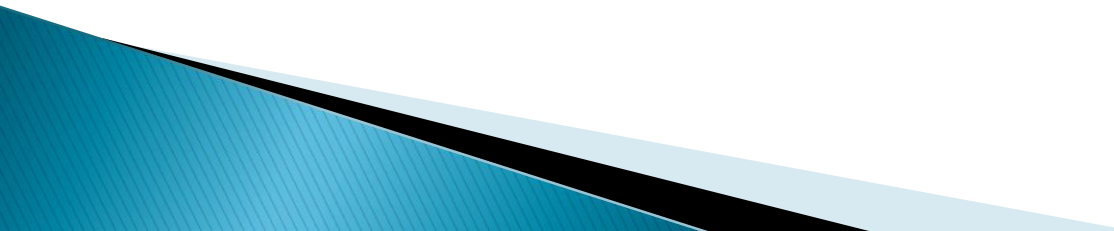
✓ Arredondamento de números (regras):

3. Se o algarismo seguinte ao último número a ser mantido é 5 (seco!) ou 5 seguido somente se zeros, há duas possibilidades:

- se o último algarismo a ser mantido for ímpar, ele é aumentado de 1;
- se o último algarismo a ser mantido for par, ele é mantido inalterado.

ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

✓ Operações Aritméticas:

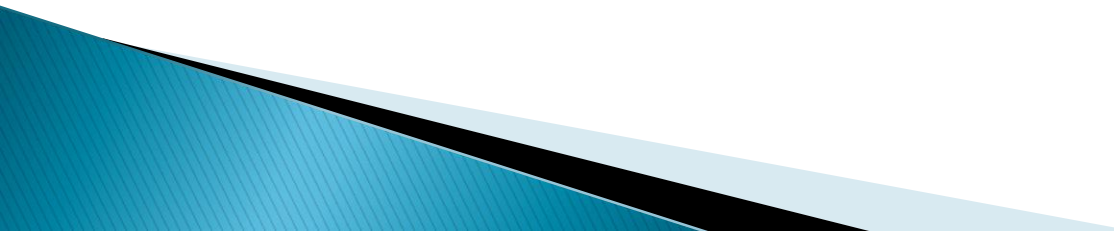
- 1. Adição e Subtração:** os resultados destas operações devem ser relatados com o mesmo número de casas decimais que o termo com o menor número.
 - 2. Multiplicação e Divisão:** o resultado deve ser arredondado para o mesmo número de algarismos significativos que o do termo com menor número de algarismos significativos.
- 

ERROS EXPERIMENTAIS

- ✓ Toda medida possui uma certa incerteza, que é chamada de erro experimental.
- ✓ O erro experimental é classificado como:
 - 1.** Sistemático ou Determinado;
 - 2.** Aleatório ou Indeterminado.

ERROS EXPERIMENTAIS

1. Erro Sistemático ou Determinado:

- Este tipo de erro ocorre devido a causas definidas.
 - Aparece de uma falha no projeto de um experimento ou por falha em um equipamento.
 - Se repete sistematicamente, ou seja, o erro é reprodutível se você conduzir o experimento várias vezes exatamente da mesma forma.
 - Ocasiona resultados mais altos ou mais baixos do que o valor verdadeiro.
 - Em princípio, pode ser descoberto e corrigido.
- 

ERROS EXPERIMENTAIS

1. Erro Sistemático ou Determinado:

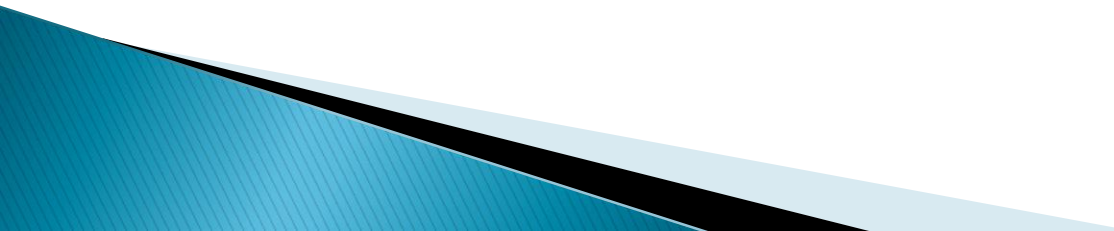
Exemplo: uso de medidor de pH que foi calibrado incorretamente.

Suponha que você pense que o pH do tampão usado para padronizar o medidor é 7,00; mas é realmente 7,08. Então todas as suas medidas de pH serão 0,08 unidades de pH menores, ou seja, quando você ler um pH = 5,60; o pH real da amostra é 5,68.

Esse erro sistemático pode ser descoberto pelo uso de um segundo tampão de pH conhecido para testar o medidor.

ERROS EXPERIMENTAIS

2. Erro Aleatório ou Indeterminado:

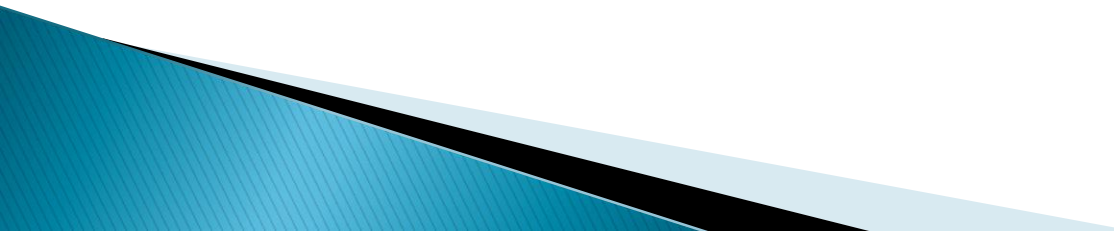
- Resulta dos efeitos de variáveis que não são controláveis.
 - Como a própria denominação sugere é algumas vezes positivo e outras vezes negativo.
 - Está sempre presente, não é corrigido.
- 

PRECISÃO E EXATIDÃO

1. Precisão

- É uma medida da reprodutibilidade de um resultado, ou seja, é o grau de concordância dos resultados individuais dentro de uma série de medidas.

2. Exatidão

- Indica ao grau de concordância do valor determinado experimentalmente com o valor verdadeiro.
- 

PRECISÃO E EXATIDÃO

- ✓ A **precisão** pode ser expressa numericamente, por meio da estimativa do desvio padrão, **s**:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

EQ. 1

x_i = valor medido;

\bar{x} = média aritmética dos resultados;

N = número de resultados ou número de determinações.

PRECISÃO E EXATIDÃO

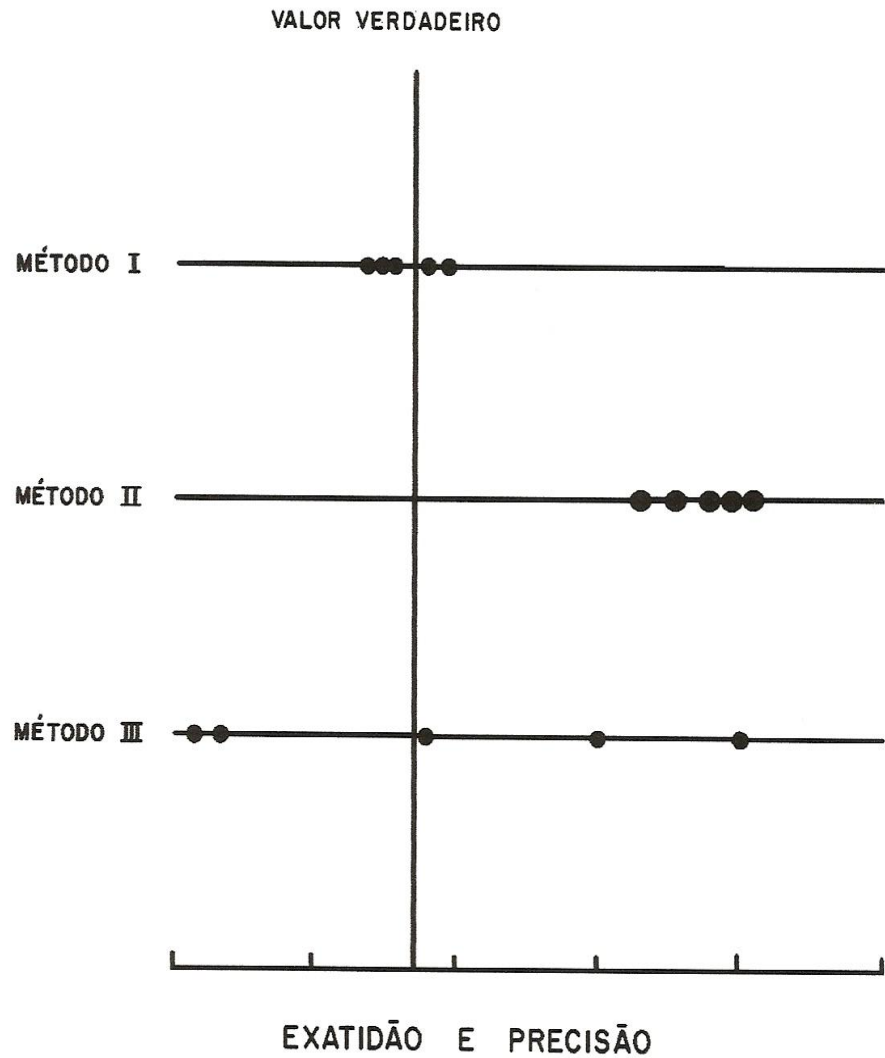
- ✓ A **exatidão** pode ser expressa numericamente, por meio do cálculo do erro (absoluto, **E** ou relativo, **E_r**):

$$E = X - X_v \quad \text{EQ. 2}$$

$$E_r = (E/X_v) \cdot 100 \quad \text{EQ. 3}$$

X = valor medido;

X_v = valor verdadeiro.



Resultados Exatos e Precisos

Resultados Precisos, porém Inexatos

Resultados Imprecisos e Inexatos

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

1. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001. 862. p.
2. JEFFERY, G. H., BASSET, J., MENDHAM, J., DENNEY, R. C. **VOGEL Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 462. p.
3. SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, (tradução Marco Grassi; revisão técnica Célio Pasquini). São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 999 p.
4. EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972. 296. p. volume I.