

Química Analítica

Química Analítica

Cláudia Hoffmann Kowalski Schröder

© 2018 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação e de Educação Básica

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Ana Lucia Jankovic Barduchi

Camila Cardoso Rotella

Danielly Nunes Andrade Noé

Grasiele Aparecida Lourenço

Isabel Cristina Chagas Barbin

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Éder Cicero Adão Simêncio

Gustavo Giraldi Shimamoto

Editorial

Camila Cardoso Rotella (Diretora)

Lidiane Cristina Vivaldini Olo (Gerente)

Elmir Carvalho da Silva (Coordenador)

Letícia Bento Pieroni (Coordenadora)

Renata Jéssica Galdino (Coordenadora)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Schroder, Claudia Hoffmann Kowalski
S381q Química analítica / Claudia Hoffmann Kowalski Schroder.
– Londrina : Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2018.
216 p.

ISBN 978-85-522-0693-4

1. Química. I. Schroder, Claudia Hoffmann Kowalski.
II. Título.

CDD 540

Thamiris Mantovani CRB-8/9491

2018

Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza

CEP: 86041-100 – Londrina – PR

e-mail: editora.educacional@kroton.com.br

Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

Unidade 1 Princípios fundamentais da análise química _____	7
Seção 1.1 - Introdução à química analítica _____	9
Seção 1.2 - Ferramentas de química analítica _____	24
Seção 1.3 - Cálculos empregados em química analítica _____	39
Unidade 2 Tratamento dos dados e garantia da qualidade.	
Equilíbrio químico _____	57
Seção 2.1 - Tratamento e avaliação estatística dos dados _____	59
Seção 2.2 - Garantia da qualidade dos resultados _____	74
Seção 2.3 - Equilíbrio químico _____	89
Unidade 3 Gravimetria e volumetria de neutralização _____	107
Seção 3.1 - Análise gravimétrica _____	109
Seção 3.2 - Análise volumétrica _____	125
Seção 3.3 - Volumetria de neutralização _____	141
Unidade 4 Volumetria de precipitação e complexação. Introdução à eletroquímica _____	159
Seção 4.1 - Volumetria de precipitação _____	161
Seção 4.2 - Volumetria de complexação _____	177
Seção 4.3 - Introdução à Eletroquímica _____	194

Palavras do autor

Prezado aluno, se observarmos com atenção o ambiente que nos cerca, veremos que a química analítica está presente nas situações mais corriqueiras do nosso dia a dia. Quando acordamos e optamos por um café com ou sem açúcar ou adoçante, mais intenso ou mais suave, puro ou com leite estamos optando por diferentes substâncias a serem adicionadas ao café, as quais presentes em maiores ou menores quantidades permitirão que o café seja considerado ideal segundo o nosso paladar.

A química analítica está presente sempre que precisamos obter informações a respeito da composição de um sistema e da sua quantidade. Por isso, conhecer os aspectos fundamentais da análise química e ter um senso analítico apurado a essas questões é extremamente importante para profissionais não somente da química, mas também de inúmeras profissões correlatas, como agrônomos, farmacêuticos, engenheiros, entre outros.

Desta forma, esta disciplina permitirá conhecer os principais conceitos teóricos bem como aplicar esses conceitos por meio de aulas práticas em laboratórios, realização de cálculos e conhecimento de técnicas de seleção e preparo de amostras. Também estudaremos como tratar adequadamente os dados obtidos durante as análises químicas e falaremos sobre os conceitos importantes de equilíbrio químico. Compreenderemos os conceitos envolvidos nas análises empregando gravimetria e volumetria bem como nas reações de neutralização, precipitação e complexação. Ainda, compreenderemos os processos analíticos envolvidos nas determinações eletroquímicas.

Resumidamente, a disciplina está dividida em quatro unidades. Na Unidade 1, Princípios fundamentais da química analítica, entenderemos o papel da química analítica na atualidade, falaremos sobre segurança em laboratórios químicos, compreenderemos a importância da seleção correta do método a ser utilizado em uma análise química, conheceremos os principais equipamentos de medição de massa e volume, entenderemos a importância da amostragem correta para uma análise química confiável e conheceremos os principais erros envolvidos nas análises.

Além disso, estudaremos também as principais ferramentas aplicadas

à química analítica, os principais cálculos estatísticos empregados, os cuidados em laboratórios químicos, o preparo de padrões, reagentes e amostras, além de amostragem e de métodos analíticos.

Na Unidade 2, Tratamento dos dados e garantia da qualidade. Equilíbrio químico, conheceremos alguns métodos estatísticos utilizados no tratamento dos dados analíticos, falaremos sobre como garantir a qualidade dos resultados obtidos e na última seção estudaremos a composição química das soluções e os equilíbrios químicos envolvidos em diversos sistemas.

Na Unidade 3, Gravimetria e volumetria de neutralização, conversaremos sobre os princípios que regem a gravimetria e a volumetria, bem como cálculos e aplicações. Estudaremos com detalhes a volumetria de neutralização, conhecendo as características das curvas de titulação, os principais indicadores utilizados e como é realizada a detecção dos pontos finais dessas titulações.

Na Unidade 4, Volumetria de precipitação e complexação e introdução à eletroquímica, estudaremos as análises quantitativas baseadas na volumetria de precipitação e de complexação, detalhando as principais características de cada uma. Por fim, estudaremos também os princípios que regem as análises eletroquímicas, que são técnicas muito empregadas na atualidade.

A química analítica é uma disciplina fascinante e que facilita o nosso entendimento a respeito do mundo onde vivemos. Então, bons estudos!

Princípios fundamentais da análise química

Convite ao estudo

Prezado aluno, a partir deste momento, iniciaremos nossos estudos pelo mundo da química analítica (que é muito mais próximo do nosso mundo do que podemos imaginar!). Desde a composição do suco de laranja que bebemos durante o almoço até o resultado do exame de glicose que realizamos, passando pela qualidade da água que sai da torneira da nossa casa bem como pelos contaminantes presentes no solo utilizado pelos nossos avós para plantar a alface fresca que eles sempre têm à mesa quando os visitamos no final de semana. Todos esses temas estão diretamente relacionados às técnicas e aos conceitos estudados pela química analítica.

Nesta unidade, nosso desafio é compreender e aplicar os conceitos básicos da química analítica para a solução de problemas. Assim, ao final desta unidade de ensino, devemos ser capazes de realizar de análises químicas confiáveis. Afinal, ninguém quer que a amostra do seu exame de sangue seja analisada por um analista sem treinamento adequado na técnica e que fez a análise correndo, faltando 5 minutos para acabar o seu expediente, certo?

Dentre as áreas da química analítica, o controle de qualidade de produtos farmacêuticos é de grande importância devido ao impacto direto que esses produtos produzem na saúde humana. Por exemplo, um medicamento com uma dosagem inferior à definida pelos fabricantes e registrada na Anvisa pode não surtir o efeito desejado pelo paciente. Por outro lado, uma dosagem superior pode causar inúmeros efeitos indesejáveis, inclusive a intoxicação do paciente. Assim, somos convidados a estudar a situação que nos é proposta a seguir.

A indústria farmacêutica para a qual você trabalha como

analista adquiriu um novo lote de dipirona monoidratada. Esse lote em particular foi utilizado para a produção de comprimidos contendo 500 mg de dipirona em associação com outros dois fármacos. Após a produção, cinco amostras de comprimidos foram coletadas e enviadas para o laboratório de controle de qualidade para a determinação da dose de cada fármaco no comprimido. Em relação à dipirona na forma de comprimidos, a Farmacopeia Brasileira (2010) estabelece que o comprimido deve conter no mínimo 95,0% e no máximo 105,0% da quantidade declarada.

Um contexto como esse nos faz refletir sobre algumas questões: como será possível que diferentes laboratórios de diferentes países, utilizando diferentes metodologias e com diferentes analistas cheguem ao mesmo resultado? Como garantir a confiabilidade deste resultado? Como é realizada a amostragem? Como é realizada a quantificação da dipirona?

Na Seção 1.1, Introdução à química analítica, conversaremos sobre os métodos quantitativos de análise, sobre segurança nos laboratórios e também sobre as medidas de massa. Na Seção 1.2, Ferramentas de química analítica, abordaremos as medidas de volume e detalharemos procedimentos importantes referentes a amostragem. Já na Seção 1.3, Cálculos empregados em química analítica, conheceremos alguns termos e cálculos importantes em qualquer determinação analítica bem como falaremos sobre os erros que podem ocorrer em uma análise.

Seção 1.1

Introdução à química analítica

Diálogo aberto

Caro aluno, você confiaria no resultado de uma análise obtida a partir de equipamentos sem calibração, operados por analistas sem treinamento, que utilizassem reagentes nocivos fora da capela e fora da data de validade, além de estarem vestidos como se estivessem na praia? Bem, se você for como eu, provavelmente não! Nesta seção, avaliaremos juntos alguns aspectos muito importantes a serem observados em qualquer análise química.

Você foi convidado a se colocar no lugar de um analista do laboratório de controle de qualidade de uma grande indústria farmacêutica.

Assim, você recebeu cinco amostras de comprimidos de dipirona e associações para determinar a dose de dipirona no comprimido. De acordo o Procedimento Operacional Padrão (POP), você precisa medir a massa de cada comprimido (massa aproximada: $1,00 \pm 0,01 \text{ g}$) para determinar a massa média (massa 1) e em seguida pulverizá-los e medir a massa de aproximadamente $0,100 \pm 0,001 \text{ g}$ (massa 2) que será então dissolvida no solvente apropriado para dar continuidade à análise do teor do ativo. Além disso, você também precisa medir a massa de aproximadamente $0,0500 \pm 0,0001 \text{ g}$ do padrão analítico de dipirona monoidratada para construção de uma curva analítica (massa 3).

Considerando os três procedimentos de medição de massa que você realizará, quais são os tipos de balanças você precisará utilizar em cada uma das três medidas realizadas? Quais são os principais cuidados que você terá de observar antes, durante e após a medição das massas?

O conhecimento do conteúdo a ser abordado nesta seção será extremamente importante para que você possa resolver essa questão.

Não pode faltar

A química analítica é, basicamente, uma ciência de medição. Ela consiste em um conjunto de técnicas empregadas para determinar a composição química de uma amostra, revelando a sua identidade e a quantidade de elementos e/ou substâncias que estão presentes nesta amostra.



Refleta

A química analítica pode salvar vidas?

Você sabia que o etilômetro, popularmente conhecido como bafômetro, utilizado para averiguar o crime de embriaguez ao volante, é um equipamento que faz uso da química analítica? Existe mais de um tipo de equipamento, mas todos envolvem reações químicas com o álcool. Os mais comuns envolvem a reação do dicromato de potássio na presença do álcool, levando à mudança de cor. Esse aparelho segue uma tendência moderna que busca o desenvolvimento de equipamentos que tenham seu funcionamento baseado na química analítica. Ou seja, a química analítica pode, sim, salvar vidas!

Fonte: adaptado de Barbosa (2014, p. 10).

Quando observamos a história da humanidade, vemos que a química analítica é utilizada desde a antiguidade. Exemplos de sua utilização remontam do antigo Egito, visando à separação do ouro e da prata e verificação da pureza desses produtos. Já nos séculos XVI e XVII havia grande interesse no entendimento dos processos que ocorriam nos organismos vivos, o que possibilitou grandes avanços nas análises químicas. Hoje a química analítica tem um papel central no desenvolvimento de várias áreas de conhecimento e os resultados oriundos de análises químicas são responsáveis por decisões importantes tomadas diariamente ao redor do mundo.



Exemplificando

O desenvolvimento das ferramentas analíticas permitiu o sequenciamento do DNA (área da biologia), a determinação de parâmetros físico-químicos da água (área da química ambiental), da composição de um meteoro (área da física), de uma liga de aço (área da engenharia) ou de uma rocha (área da geologia), a realização de testes laboratoriais (área da medicina), o controle de qualidade

de medicamentos (área da farmácia), o doping em atletas (área de toxicologia), a determinação da causa da morte numa necropsia (área forense), dentre outras situações.

Em uma análise química, procura-se sempre responder às questões: “o que está presente?” ou “quanto está presente?”. No primeiro caso estamos falando da **análise qualitativa** e no segundo caso, da **análise quantitativa**. Nas duas situações, dá-se o nome de **analito** ao composto a ser identificado ou quantificado e de **matriz** ao conjunto de constituintes da amostra que está sendo analisada. Geralmente, os métodos quantitativos complementam os qualitativos, uma vez que, após identificar a presença de um analito em uma amostra, muitas vezes se deseja conhecer a sua quantidade presente na amostra.

De um modo geral, nas análises qualitativas, os componentes da amostra são tratados com reagentes gerando produtos com cores, solubilidade, cheiros ou outras propriedades características que podem ser determinadas. Já nas medidas quantitativas clássicas, são utilizados métodos gravimétricos ou volumétricos. No primeiro caso, a massa do analito ou de algum composto gerado a partir do analito é determinada. Um exemplo clássico é a determinação de íons prata (Ag^+) por meio da reação de cloreto de sódio (NaCl) com nitrato de prata (AgNO_3) gerando um precipitado branco instantâneo. Já nas análises volumétricas, mede-se o volume de uma solução de concentração conhecida (solução padrão ou de referência) necessária para reagir completamente com o analito produzindo alguma alteração que será medida, como a coloração do sistema.

Etapas de uma análise quantitativa

Pensando em uma análise química típica, sempre teremos uma sequência de etapas, a qual é mais ou menos complexa, dependendo, por exemplo, da concentração do analito a ser determinada. Apesar disso, algumas etapas são essenciais para a maioria dos métodos, como podemos observar na Figura 1.1 e detalhar a seguir.

- Escolha do método: dentre os critérios a serem observados o primeiro deles é a **exatidão requerida**. Em Skoog (2009), a exatidão é definida como a estimativa da concordância entre um resultado analítico e o valor verdadeiro ou aceito para uma quantidade medida;

a concordância é estimada em termos de erros. Na maioria dos casos, maior confiabilidade é obtida com métodos mais caros e que envolvem tempo e treinamento especializado. Por isso, deve haver um compromisso entre a exatidão, o tempo e os recursos disponíveis. Outro critério é a **quantidade de amostra disponível** para a análise. Em uma análise forense, por exemplo, a quantidade disponível de amostra disponível é pequena e equipamentos altamente sensíveis e que utilizem volumes pequenos de amostra são necessários. A **concentração do analito** a ser determinada é outro critério, já que dependendo da concentração do composto, métodos mais ou menos sensíveis deverão ser utilizados. As **propriedades físico-químicas** da amostra e do analito como a solubilidade também devem ser observadas antes de iniciar uma análise. O **número de amostras** a ser analisado é outro critério importante, já que quanto maior o número de amostras, maior o tempo de dedicação do analista e o custo envolvido nessa análise. Além desses pontos abordados, o tempo de obtenção do resultado, a quantidade de resíduos químicos gerados, a conveniência, o custo e a disponibilidade dos equipamentos, o custo da manutenção e da análise (padrões, solventes, energia elétrica, consumíveis etc.) devem ser considerados na escolha do método.

Figura 1.1 | Etapas envolvidas em uma análise quantitativa



Fonte: adaptada de Skoog et al. (2015, p. 5).

- Obtenção da amostra: a amostra coletada para análise deve ser representativa da população da qual ela foi retirada. Quando o material for homogêneo e pequeno é fácil garantir essa representatividade, mas e no caso de um material heterogêneo ou muito grande como em uma análise de fertilizantes no solo? Certamente, um método de amostragem precisará ser realizado para garantir a representatividade, conforme veremos ainda nesta unidade.

- Processamento da amostra: dependendo da análise a ser realizada, a determinação é rápida e direta, como na determinação de pH em uma amostra de água. Mas, na maioria dos casos, a amostra precisará ser processada. No caso de sólidos geralmente é necessário triturar a amostra para reduzir o tamanho das partículas e garantir a homogeneidade. Já no caso de amostras líquidas, a evaporação do solvente pode alterar a concentração dos analitos. Geralmente, a amostra é processada tomando-se réplicas do material. Elas devem possuir o mesmo tamanho e serem tratadas por um mesmo procedimento analítico. Os resultados são geralmente expressos na forma de média e da incerteza associada às medições dessas réplicas.

- Eliminação de interferentes: constitui uma das etapas mais críticas de uma análise. Interferentes são espécies presentes na amostra que podem interferir na análise. Eles devem ser identificados e separados do analito para que esse último seja corretamente medido.

- Medida da propriedade estudada: em todos os resultados analíticos é medida uma propriedade física ou química do analito que deve variar de forma conhecida e reprodutível.

- Cálculos e avaliação dos resultados: os resultados obtidos na análise devem ser tratados estatisticamente, geralmente com o auxílio de calculadoras ou computadores. Além disso, uma confiabilidade desses resultados deve ser estimada para que o resultado tenha significado analítico.

Todas as etapas citadas são altamente dependentes de um espaço físico adequado para sua realização e de analistas treinados no procedimento que irão desenvolver. No entanto, o treinamento dos analistas em relação às normas de segurança de um laboratório químico é muitas vezes esquecido. A seguir vamos destacar alguns dos cuidados a serem tomados.

Segurança e ética no laboratório

Antes de começar a trabalhar em um laboratório é importante familiarizar-se com suas normas de segurança. Dentre as regras básicas de segurança é importante utilizar os Equipamentos de Proteção Individual (EPIs), como óculos de segurança, luvas, máscaras etc. Aventais também são necessários em laboratórios químicos, preferencialmente os de algodão por não propagarem o fogo tão facilmente como os sintéticos. Além disso, não trabalhar sozinho no laboratório, não fumar, beber ou comer, não pipetar líquidos com a boca, não retornar reagentes para os frascos originais, tampar os frascos imediatamente após o uso e não utilizar equipamentos para o qual não esteja treinado. É importante saber como manusear e descartar um reagente e em caso de dúvida, consultar a Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ). Só devem ser utilizados líquidos contidos em frascos rotulados. Capelas de exaustão devem ser utilizadas sempre que forem utilizados solventes voláteis, vapores tóxicos ou gases nocivos. É importante saber onde estão localizadas as saídas de emergência, os extintores de incêndio, caixas de primeiros socorros, chuveiros de segurança e outros dispositivos de segurança. Durante os experimentos, nunca adicionar água sobre ácidos (e sim o contrário), nunca testar o odor de um produto colocando o frasco diretamente no nariz e tomar cuidado com operações que envolvam aquecimento.

Sempre que possível recomenda-se utilizar experimentos em pequena escala para assim reduzir o consumo de solventes e conseqüentemente seus resíduos. Os resíduos gerados devem ser descartados em recipiente adequado que deverá estar rotulado e ser de fácil acesso. Recomenda-se não misturar solventes orgânicos e aquosos. Solventes clorados, hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, éteres, ésteres e outros solventes orgânicos podem ser recuperados em laboratório ou então são incinerados por empresas especializadas. Os resíduos aquosos ácidos ou básicos devem ser neutralizados antes do descarte.



Pesquise mais

Dentre os cuidados com segurança de um laboratório, deve-se restringir o acesso somente aos colaboradores autorizados. Veja no link indicado algumas normas de segurança e conheça algumas vidrarias e equipamentos utilizados.

Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=CJaNcGPbCxo>>.
Acesso em: 17 out. 2017.

Outra prática importante dentro de um laboratório é garantir que todas as etapas e os resultados de uma determinada análise sejam anotados de forma apropriada. Isso possibilita que outras pessoas possam repetir o experimento, além de garantir que nenhum resultado seja perdido ou descartado indevidamente.

Medidas de massa

Certamente, a principal ferramenta analítica de medida utilizada em laboratórios de química é a balança analítica, já que dela depende a grande maioria dos resultados analíticos. As balanças analíticas são utilizadas na determinação de massas e possuem capacidade máxima que varia de 1 g a alguns quilogramas. Balanças analíticas modernas podem chegar à precisão de leitura da ordem de $0,1 \mu\text{g}$. As primeiras balanças continham dois pratos e um braço no centro, sendo que em um prato era colocado o objeto a ser medido e no outro padrões suficientes para reposicionar o braço em sua posição original (Figura 1.2 – I). Em 1946, surgiu a balança analítica mecânica de prato único que rapidamente substituiu a primeira (Figura 1.2 – II). Com o advento da eletrônica, os sistemas de medição foram aperfeiçoados e surgiu então a balança analítica eletrônica (Figura 1.2 – III).

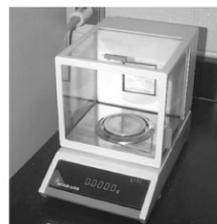
Figura 1.2 | A evolução das balanças analíticas: I: uma balança analítica de dois pratos; II: balança analítica de um prato; III: balança analítica eletrônica



I



II



III

Fonte: adaptada de Afonso e Silva (2004, p. 1027). Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n6/22296.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2017.

Na balança analítica eletrônica, a operação é realizada em uma única etapa e permite a leitura da massa do objeto em um visor digital. Essas balanças possuem o recurso da tara, que permite eliminar a massa do recipiente utilizado para a medida da massa. No Quadro 1.1, temos os principais tipos de balanças analíticas e suas principais características. Além dessas, existem também as semianalíticas, nas quais a precisão fica em torno de 1 mg.

Quadro 1.1 | Tipos de balanças analíticas

Tipo de balança	Capacidade máxima*	Precisão
Semianalítica	5.200 g	0,001 g
Analítica	520 g	0,0001 g
Semimicroanalítica	220 g	0,00001 g
Microanalítica	6,1 g	0,000001 g
Ultramicroanalítica	2,1 g	0,0000001 g

Fonte: adaptado de <https://www.sartorius.com/_ui/images/h36/h56/8853621178398.pdf>. Acesso em: 17 out. 2017.

* Pode variar de acordo com o fabricante.



Assimile

Você sabe a diferença entre massa e peso?

Basicamente, massa é uma propriedade intrínseca do objeto, ou seja, não varia conforme o local onde ele se encontra, seja na Terra ou na lua. Sua unidade no Sistema Internacional (SI) é o quilograma (kg).

Já o peso é uma força que depende da massa do objeto, mas também da massa do planeta e da distância entre eles. Sua unidade no SI é o newton (N).

Assim, uma balança analítica determina massa e não peso!

Saiba mais sobre o assunto na página 1021 do texto disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n6/22296.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2017.

Para que a medição seja bem-sucedida, não adianta ter uma balança de última geração se alguns tópicos importantes não forem observados:

- **Localização da balança:** a balança deve ser instalada em uma sala apropriada, com o mínimo de circulação de ar possível e pouco suscetível a vibrações. A sala deve ser mantida à temperatura e umidade constantes e controladas e sem incidência solar direta.

- **Calibração:** antes de qualquer medição de massa, é recomendado calibrar o equipamento, ou seja, verificar a relação entre o valor indicado pela balança e o valor verdadeiro. As balanças eletrônicas geralmente têm um sistema interno de calibração de massas, além da calibração externa, que pode ser realizada com o uso de padrões de massas. A calibração é extremamente importante quando a balança estiver sendo operada pela primeira vez, quando for movida para outro local, após o

nivelamento e após grandes variações de temperatura ou de pressão atmosférica.

- Processo de pesagem: antes de qualquer medição de massa, deve-se verificar se a balança está nivelada e limpa. Caso se utilize um frasco para a medição da massa, esse deve ser colocado no centro do prato, estar seco e limpo (evitar tocá-lo com as mãos) e na mesma temperatura da sala. Neste caso, a balança precisa ser tarada (zerada) antes de adicionar a amostra a ser medida. Para a realização da leitura da amostra, deve-se fechar as portas laterais da balança e aguardar até a estabilização da leitura no visor. Após anotar o resultado, a amostra pode então ser retirada e a balança preparada para a próxima pesagem.



Pesquise mais

Inúmeros cuidados devem ser tomados sempre que uma balança analítica for utilizada para realizar qualquer medição. O link indicado a seguir traz alguns dos principais cuidados na utilização de uma balança analítica.

Disponível em: <<http://www.labtube.com.br/6-cuidados-basicos-na-utilizacao-de-uma-balanca-analitica/>>. Acesso em: 17 set. 2017.

Apesar de todos os cuidados citados anteriormente, alguns fatores físicos podem provocar variações contínuas, para mais ou para menos, nos resultados de medição (Quadro 1.2).

Quadro 1.2 | Influências físicas indesejáveis no processo de medição de massas

Influência	Motivo	Medida corretiva
Temperatura	Diferenças de temperatura entre a amostra e o ambiente da câmara de pesagem provocam correntes de ar.	Reestabelecer o equilíbrio térmico.
Empuxo	Densidade significativamente diferente entre o material a ser pesado e as massas padrão devido à diferença da força da flutuação exercida pelo ar nos dois materiais.	No caso de sólidos com baixa densidade, líquidos ou gases, deve-se corrigir a massa em função da densidade.

Massa	Ganho (no caso de materiais higroscópicos) ou perda de massa (evaporação).	Tampar os frascos de pesagem e mantê-los limpos e secos.
Eletrostática	Presença de cargas eletrostáticas na amostra ou no frasco de medição.	Aumentar a umidade atmosférica da sala ou descarregar as cargas em um recipiente de metal.
Gravitação	Varição da massa devido à latitude (força de atração é maior nos polos) e altitude (maior em altitudes baixas).	Corrigir a massa em função da localização.
Magnetismo	Medidas errôneas devido à medição de amostras magnéticas (ferro, aço, níquel) que sofrem atração com o prato da balança.	Desmagnetizar a amostra ou separar a amostra do prato com o uso de um material não magnético, como um béquer.

Fonte: elaborado pelo autor.

Em alguns casos, como nas amostras higroscópicas, faz-se necessário um processo de secagem anterior a medição da massa para garantir a confiabilidade da medição e também a conservação da amostra. Assim, alguns instrumentos auxiliares podem ser utilizados, como é o caso das estufas, pesa-filtros e dessecadores. As estufas são muito utilizadas para a remoção da umidade de materiais sólidos, no entanto, deve-se tomar cuidado com substâncias que se decompõem com o aquecimento. Para essas substâncias, o ideal é armazenar o material em pesa-filtros e colocá-lo dentro de dessecadores, os quais têm no seu interior uma atmosfera com baixa umidade e pressão.

Assim, em qualquer análise química, vários procedimentos precisam ser cuidadosamente realizados para garantir resultados confiáveis, o que vai desde os cuidados com a segurança dos analistas, os cuidados com as etapas da análise até os cuidados com os equipamentos utilizados nas medições.

Sem medo de errar

Você foi convidado a se colocar no lugar de um analista do laboratório de controle de qualidade de uma grande indústria farmacêutica. Neste contexto, você recebeu cinco amostras de comprimidos contendo dipirona para a determinação do teor do fármaco. Para essa análise, você precisa seguir o procedimento operacional padrão do laboratório que exige três procedimentos de medição de massa, conforme detalhado a seguir:

- Medir a massa de cada comprimido (massa aproximada: $1,00 \pm 0,01 \text{ g}$) e determinar a massa média (massa 1).
- Medir a massa de $0,100 \pm 0,001 \text{ g}$ do comprimido pulverizado (massa 2);
- Medir a massa de $0,0500 \pm 0,0001 \text{ g}$ do padrão analítico da dipirona monoidratada (massa 3).

Considerando a massa a ser medida e a precisão necessária em cada medição, qual seria a balança analítica ideal em cada caso? Ainda, que cuidados você precisará ter antes, durante e após as medições?

Para a medição de 1,0 g com precisão de 0,01 g, é necessária uma balança com 2 casas decimais. Neste caso, uma balança semianalítica com precisão de 1 mg pode ser utilizada. Como a precisão dessas balanças é baixa quando comparadas às analíticas, geralmente elas não precisam de uma sala própria nem de controle de temperatura, umidade ou ventilação e nem são protegidas com portas de vidro laterais. O mesmo vale para medir a massa de 0,100 g com precisão de 0,001 g.

Já para medir a massa de 0,0500 g com precisão de 0,0001 g do padrão, faz-se necessário o uso de balanças analíticas eletrônicas e com controle rígido das condições ambientais.

Em relação aos cuidados antes das medições, a balança deve estar em local apropriado, ou seja, sobre uma base firme e nas condições ambientais adequadas. Ela deve ser mantida limpa e estar nivelada. A amostra a ser pesada e o frascos utilizados devem estar na mesma temperatura da balança. Durante a medição, o frasco deve ser colocado no centro do prato da balança e deve-se evitar utilizar as mãos diretamente para manusear frascos e amostras. A balança deve ser tirada antes do início da medição da amostra. Após a adição da

amostra no prato, as portas laterais devem ser fechadas para evitar correntes de ar. Após estabilizar a massa medida no visor, anotar o valor e retirar a amostra do prato. Limpar a balança, fechar as portas laterais e colocar em modo de espera.

Tomando esses cuidados básicos, as medições serão realizadas de forma muito mais precisa e os resultados obtidos serão muito mais confiáveis.

Avançando na prática

Doping no esporte

Descrição da situação-problema

A testosterona é um hormônio naturalmente presente no organismo humano. No entanto, quando encontrada na urina acima de determinada concentração, ela é considerada ilícita e configura doping em competições esportivas.

Você é analista de um laboratório credenciado pela WADA (*World Antidoping Agency*) para a realização de exames antidoping em atletas olímpicos e recebeu a tarefa de desenvolver uma metodologia para essa análise. Considerando as características específicas desta determinação, quais são os pontos críticos a serem considerados na escolha do método de análise?

Resolução da situação-problema

A grande maioria dos métodos desenvolvidos para determinação desse tipo de substâncias proibidas se destina a saber se existe ou não determinada substância na amostra que foi coletada do atleta, ou seja, trata-se de uma análise qualitativa. Obviamente, devido às concentrações baixíssimas que esses compostos estão presentes nas amostras, equipamentos altamente sensíveis devem ser utilizados. Mas, diferentemente da maioria dessas análises, o caso da testosterona por já estar presente no organismo, uma análise qualitativa não resolveria o problema. Aqui é necessária uma determinação quantitativa da testosterona para que o analista possa avaliar se a concentração encontrada em determinada amostra está acima de um limite considerado normal ou não.

Quando falamos em análise quantitativa, inúmeros cuidados devem ser tomados pelo analista, já que é necessário garantir que o resultado final represente a real concentração do analito na amostra. Por isso, um critério muito importante na escolha do método a ser utilizado nesta análise é a sua exatidão e precisão. O método deverá ser exato e preciso de forma que permita diferenciar os níveis da testosterona fisiológica e exógena. O resultado dessa análise poderá impactar profundamente o mundo do esporte e a vida do atleta, então não poderá existir dúvida nenhuma quanto ao resultado emitido.

A quantidade de amostra disponível e o número de amostras não são os pontos mais críticos nesta análise específica, pois o atleta estará à disposição para a coleta. Em relação à concentração do analito, o método deverá ser capaz de detectar as baixas concentrações deste hormônio, principalmente em mulheres, que varia de 25 a 90 ng.dL⁻¹. As propriedades físico-químicas tanto da amostra como do analito também são altamente críticas na escolha dos solventes a serem utilizados, na escolha do processamento a ser realizado na amostra e na escolha do equipamento a ser utilizado para as medições.

Faça valer a pena

1. Os resultados analíticos são responsáveis por decisões tomadas diariamente ao redor do mundo. Na área da bioquímica, por exemplo, muitas amostras de sangue são coletadas diariamente para análises como hemograma e glicose. Já na área da geografia, a composição da atmosfera, hidrosfera e litosfera só foi possível devido às inúmeras análises qualitativas e quantitativas realizadas.

Dentre as alternativas a seguir, qual apresenta somente métodos de análises quantitativas?

- a) Identificação do cátion alumínio em uma amostra de solo e composição centesimal de um biscoito amanteigado.
- b) Teste de gravidez em uma amostra de sangue e monitoramento da concentração de monóxido de carbono no ar.
- c) Monitoramento da concentração de monóxido de carbono no ar e teor de vitamina C em um comprimido efervescente.
- d) Composição centesimal de um biscoito amanteigado e teste de gravidez em uma amostra de sangue.
- e) Monitoramento da concentração de monóxido de carbono no ar e identificação do cátion alumínio em uma amostra de solo.

2. Em relação às normas básicas de segurança em um laboratório químico, identifique se são verdadeiras (V) ou falsas (F) as afirmativas logo a seguir:

() I. Em um laboratório só é permitido fumar dentro da capela, onde a saúde das pessoas não é colocada em risco.

() II. Não retorne ao frasco original uma substância retirada em excesso e não usada, pois ela pode ter sido contaminada.

() III. O uso do avental no laboratório deve ser restrito ao analista que estiver realizando experimentos.

() IV. Em um laboratório químico não são permitidos iluminação forte nem presença de água.

() V. São exemplos de equipamentos de proteção individual (EPIs) óculos de segurança e avental de manga longa.

Agora, assinale a alternativa que apresente a sequência correta:

a) V – V – F – F – V.

b) V – F – V – F – F.

c) F – V – V – V – F.

d) F – F – F – V – V.

e) F – V – F – F – V.

3. Uma das principais ferramentas analíticas utilizadas em laboratórios de química é a balança analítica, já que dela depende a grande maioria dos resultados analíticos.

A respeito das balanças analíticas, julgue os itens a seguir:

I. É importante esperar que um objeto quente volte à temperatura ambiente antes de medir a sua massa.

II. As portas laterais de uma balança analítica devem sempre permanecer abertas para que correntes de ar possam ser compensadas na hora da medição.

III. No local onde é instalada a balança deve-se adotar procedimentos que impeçam a contaminação cruzada e bacteriana.

IV. Empuxo e eletrostática são algumas das características físicas que interferem no processo de medição.

V. As balanças de dois pratos possuem o recurso da tara, que permite eliminar a massa do recipiente utilizado para a medida da massa.

Considerando o texto descrito no enunciado, está correto o que se afirma em:

- a) I, II e III, apenas.
- b) I, III e IV, apenas.
- c) I, III e V, apenas.
- d) II, III e IV, apenas.
- e) III, IV e V, apenas.

Seção 1.2

Ferramentas de química analítica

Diálogo aberto

Prezado aluno, no nosso dia a dia somos constantemente bombardeados com notícias como: “a China barrou a entrada de carne de frango do Brasil devido à contaminação com dioxinas” ou ainda “presença do agrotóxico carbendazin ameaça exportação de suco de laranja para os Estados Unidos”.

Diante de notícias como essas, podemos nos indagar: será que toda a carne de frango produzida ou todo o suco de laranja produzido no país foram analisados para esses países tomarem tais atitudes? Provavelmente não. A forma que é realizada a amostragem desse tipo de análise é um dos temas que abordaremos nesta seção.

Conforme estamos conversando, você foi convidado a se colocar no lugar de um analista do laboratório de controle de qualidade de uma grande indústria farmacêutica. Assim, você realizou a análise de amostras de comprimidos de dipirona conforme procedimento e no dia seguinte realizará a leitura dos resultados, o tratamento dos dados e a emissão do laudo.

Ao final do seu turno de trabalho, você conversou com a pessoa responsável pela coleta dessas amostras na indústria. Ela o informou que no dia da realização dessa coleta, ela estava sozinha na área de produção e não teve tempo de realizar uma amostragem aleatória. Por isso, coletou as cinco amostras sequencialmente.

Você saberia qual o nome dado ao tipo de amostragem realizada?

Como essa alteração na forma de amostrar um lote pode impactar no resultado final da análise do lote?

Você está pronto para buscar as respostas a essas perguntas?

Então, vamos lá!

Não pode faltar

Um resultado analítico confiável sempre dependerá dos cuidados na realização correta de cada etapa precedente. Nesta seção, estudaremos outros procedimentos muito utilizados em laboratórios químicos e que complementam os já estudados na última seção.

Filtração e calcinação

A filtração é um dos procedimentos mais empregados na análise de amostras que contenham substâncias sólidas. Por exemplo, na análise gravimétrica, a qual estudaremos na Unidade 3, a massa do produto de uma reação é medida para determinar a quantidade do analito presente. Para isso, os precipitados que são obtidos por meio de reações químicas necessitam passar pelo processo de filtração. Assim, eles são separados da solução na qual foram formados. Em alguns casos, o precipitado é aquecido em altas temperaturas de forma a converter o precipitado em composto de composição conhecida, em um processo chamado calcinação.

O material mais simples utilizado para a filtração é o papel-filtro. Ele é utilizado em diversos procedimentos que envolvem a separação de sólidos insolúveis ou pouco solúveis de meios líquidos diversos. Os papéis-filtro são divididos em qualitativos e quantitativos, de acordo com a finalidade da análise: os quantitativos são isentos de cinzas, pois são produzidos a partir de fibras de celulose tratadas previamente com ácidos para remover impurezas metálicas e sílicas. Por esse motivo, em análises gravimétricas que necessitam de calcinação, eles podem ser calcinados juntamente com o precipitado sem interferir no resultado quantitativo. São comercializados em três porosidades diferentes, sendo que os mais utilizados apresentam capacidade de reter partículas entre 25 μm e 5 μm .



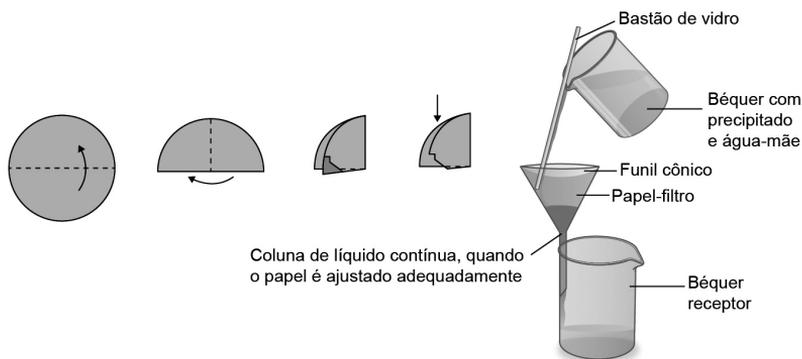
Refleta

Você já pensou que algumas atividades simples do seu dia a dia envolvem o processo de filtração?

Aí vão algumas dicas: pense no preparo do seu café, na água que você bebe do purificador e no aspirador de pó que você utiliza em casa.

Para proceder à filtração, os papéis-filtro são dobrados, ajustados em funil de separação e montados conforme a sequência apresentada na Figura 1.3. Nas análises gravimétricas, após a filtração, o precipitado é lavado (procedimento para recuperação dos vestígios de precipitado eventualmente presos nas paredes do copo) e levado para calcinação juntamente com o papel-filtro, como vimos anteriormente.

Figura 1.3 | Sequência de montagem de um papel-filtro para o procedimento de filtração



Fonte: adaptada de Harris (2012, p. 43).

Outros aparatos utilizados para filtração são os cadinhos de vidro sinterizado e os cadinhos de Gooch. Os primeiros apresentam um disco poroso de vidro por onde passa o filtrado e são produzidos com três porosidades diferentes (fina, média e grossa). Já os cadinhos de Gooch são feitos de porcelana e possuem pequenos orifícios cobertos com o elemento filtrante (lã de vidro, amianto ou membranas ou papel-filtro, conforme o caso). A maior vantagem desses cadinhos é a velocidade do processo de filtração devido à possibilidade do uso de sucção a vácuo quando adaptados a um kitassato e um sistema de vácuo.

Já para o processo de aquecimento em análises gravimétricas, geralmente são utilizados cadinhos simples de porcelana ou óxido de alumínio. Quando é necessária a calcinação, o precipitado junto do papel-filtro é transferido para um cadinho previamente pesado e o material é então levado à mufla, ao queimador do tipo Bunsen ou a lâmpadas de aquecimento, onde ocorre o processo de queima.

Secagem

A secagem é um dos procedimentos mais utilizados em qualquer laboratório de análise. Vidrarias são usualmente secas em estufas

de laboratório, exceção feita às vidrarias calibradas que devem ser secas à temperatura ambiente. No caso da secagem de reagentes ou cadinhos com amostras, uma boa prática é cobrir os recipientes durante a secagem para evitar contaminação do material. Nas análises gravimétricas, a massa é medida pela diferença entre o cadinho vazio, seco e com massa constante (obtida por meio da secagem em estufa seguida de resfriamento) e o mesmo cadinho com o produto seco e massa constante após o procedimento. Um dessecador geralmente é utilizado para manter o produto seco até a medição da sua massa.

As estufas são fornos eletricamente aquecidos que operam a temperaturas de até 260 °C (dependendo da marca e modelo) e mantêm a temperatura constante na faixa de 1 °C ou menos. Sua eficiência de secagem aumenta consideravelmente com a circulação forçada de ar. Fornos de micro-ondas também têm sido bastante empregados em laboratórios principalmente para a secagem de precipitados e amostras de suspensões, reduzindo drasticamente o tempo de secagem.

Medidas de volume

Nos laboratórios químicos, uma medida precisa de volume é tão importante quanto as medidas de massa. Para as medidas volumétricas são utilizadas vidrarias das mais variadas dependendo da etapa da análise e do grau de precisão requerido.

Os frascos volumétricos podem ser classificados em dois tipos, os frascos TC (do inglês *to contain*) e os frascos TD (do inglês *to deliver*). Os primeiros são utilizados para conter certo volume de líquido, o qual se transferido para outro frasco não o será quantitativamente, como por exemplo, *erlenmeyers* e béqueres. Já os frascos TD são calibrados para transferir um determinado volume, dentro de certos limites de precisão, como as pipetas, buretas e balões volumétricos. Os materiais volumétricos TD têm seus volumes corrigidos com respeito à aderência e por isso escoarão o volume indicado.



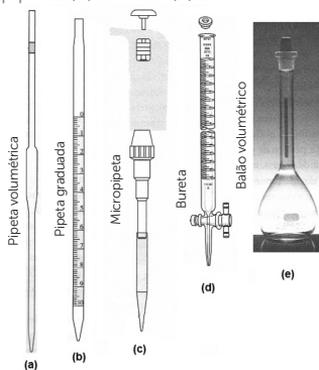
Assimile

A unidade de volume no Sistema Internacional de medidas (SI) é o metro cúbico (m³). Entretanto, o litro (L), o mililitro (mL) e o microlitro (μL) são mais empregados em medidas laboratoriais devido a maior conveniência na forma de expressar um volume medido. O mililitro corresponde a 10⁻³ L e o microlitro a 10⁻⁶ L.

Os aparatos volumétricos contêm também informações referentes à temperatura em que foram calibrados, geralmente 20 °C, e também referentes à tolerância nas medições, podendo ser de Classe B (econômica) ou de Classe A (geralmente fabricados com vidro Pyrex e tolerâncias duas vezes menores que os de Classe B). Como já citado acima, para medidas precisas de volume geralmente são utilizados pipetas, buretas ou balões volumétricos.

- Pipetas: utilizadas para transferência de volumes conhecidos de fluidos. Dentre os vários tipos disponíveis comercialmente, as pipetas volumétricas, as graduadas e as micropipetas são as mais comuns. As pipetas volumétricas são utilizadas para transferir um volume fixo único, entre 0,5 e 100 mL (Figura 1.4a). São mais precisas que as graduadas e suas tolerâncias para Classe A variam de $\pm 0,006$ mL para volume de 0,5 mL a $\pm 0,08$ mL para volume de 100 mL. As pipetas graduadas são calibradas para transferência de volumes variáveis cuja capacidade máxima varia de 0,1 a 25 mL conforme o tipo (Figura 1.4b). Nos dois casos, o líquido é aspirado para o interior da pipeta pela aplicação de um pequeno vácuo promovido pelo uso de peras de borracha (nunca se deve utilizar a boca para pipetar volume). Já as micropipetas são utilizadas para transferência de volumes ajustáveis na faixa do microlitro até vários mililitros (Figura 1.4c). O volume a ser aspirado é escolhido com um seletor localizado no topo da pipeta. Através de um embolo o líquido é aspirado e fica contido em uma ponteira plástica descartável até ser dispensado. A exatidão e a precisão dessas micropipetas dependem da faixa de volume a ser medido (por exemplo, desvio padrão $< 0,04$ μL para volume de 1 μL) e também da habilidade e experiência do analista.

Figura 1.4 | Principais instrumentos de medição de volume: (a) Pipeta volumétrica. (b) Pipeta graduada. (c) Micropipeta. (d) Bureta. (e) Balão volumétrico



Fonte: adaptada de Skoog et al. (2015, p. 37).

- Buretas: tubos de vidro calibrados com graduações precisas que permitem medir o volume de líquido liberado por meio de uma torneira na parte inferior (Figura 1.4d). A precisão alcançada geralmente é maior que de uma pipeta, desde que as bolhas sejam eliminadas e a paralaxe seja evitada, ou seja, o erro na visualização da escala pelo ângulo da sua observação (Figura 1.5). As buretas são muito utilizadas para abrigar o titulante em procedimentos de titulação.



Assimile

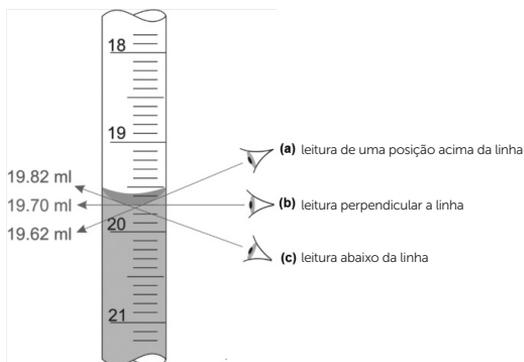
Quando um fluido é confinado em um tubo estreito como uma bureta, pipeta ou no colo de um balão volumétrico, ele exibe uma curvatura côncava na superfície em virtude da sua tensão superficial. Essa curvatura é denominada **menisco**.

Para uma medição correta, a leitura do volume deve ser feita na vertical, de modo que o menisco tangencie a escala de graduação do instrumento. Para o acerto do menisco deve-se manter os olhos na perpendicular (no mesmo nível) da superfície inferior do líquido.

Quando essa premissa não é observada podemos ter o **erro de paralaxe**, resultando em um valor menor ou maior do que o valor correto.

- Balões volumétricos: são calibrados de forma a conter um volume específico que varia de 5,0 mL a 5 L a 20 °C quando preenchidos até a marca do menisco existente no colo do balão (Figura 1.4e). Sua maior utilização é no preparo de soluções-padrão e na diluição de amostras e padrões.

Figura 1.5 | Leitura de uma bureta e o erro de paralaxe. (a) leitura de uma posição acima da linha. (b) Leitura perpendicular a linha. (c) leitura abaixo da linha



Fonte: <<https://glossary.periodni.com/dictionary.php?en=parallax>>. Acesso em: 18 out. 2017.

Calibração de vidraria volumétrica

O objetivo da calibração de uma vidraria volumétrica é conhecer o volume que realmente está contido ou é transferido pelo aparato. Ela é realizada pela medida da massa do líquido (geralmente água) contida no recipiente volumétrico. Para essa medida ser confiável, aplica-se um fator de correção que considera a densidade do líquido e a temperatura em que ocorre a operação, conforme Equação 1.1 e Quadro 1.3.

Volume real = massa da água x fator de correção (Equação 1.1)

Quadro 1.3 | Fatores de correção para alguns volumes

Temperatura (°C)	Fator de correção (mL/g)	Temperatura (°C)	Fator de correção (mL/g)
15	1,0020	25	1,0040
20	1,0029	30	1,0054

Fonte: adaptado de Harris (2016, p. 49).

Muitos instrumentos de medição de volume e de massa podem ser adquiridos com certificado de rastreabilidade a um órgão de calibração. No Brasil, os mais comuns são os rastreados a Rede Brasileira de Calibração (RBC) e somente laboratórios de calibração credenciados pelo INMETRO podem fornecer esses instrumentos. Esses instrumentos são mais caros que os de Classe A, por exemplo, mas cada instrumento possui um certificado que garante se as medidas realizadas estão de acordo com os padrões estabelecidos pelo INMETRO.

Seleção, manuseio e armazenamento de reagentes químicos

Uma análise de qualidade requer reagentes e soluções com purezas conhecidas. Assim, o ideal é sempre selecionar produtos com o melhor grau disponível para a análise a ser realizada. Os diferentes tipos de produtos químicos são classificados, conforme sua pureza, em grau reagente, grau reagente para uso especial e grau padrão primário. Os produtos grau reagente são fabricados de acordo com os critérios mínimos estabelecidos pelo Comitê de Reagentes Químicos da *American Chemical Society* (ACS), por isso, em muitos casos, possuem o limite máximo de impurezas permitido e são os produtos mais baratos disponíveis. Os reagentes químicos para uso especial são preparados para atender alguma aplicação específica, como uma análise por cromatografia (reagente grau HPLC) ou espectrofotometria

(reagente grau espectral). Os reagentes com grau padrão primário possuem alta pureza e servem de material de referência para o preparo de outras soluções, inclusive de padrões secundários.



Exemplificando

Sempre que um reagente for utilizado para análise quantitativa, deve-se considerar nos cálculos o seu grau de pureza.

Por exemplo: em um procedimento, você precisará medir a massa de 1 g de determinado padrão analítico puro. No entanto, você só tem disponível o mesmo padrão com 80% de pureza. Assim, para realizar essa análise, uma massa maior deverá ser medida, ou seja, deverá ser medida a massa de 1,25 g do padrão.

Os recipientes utilizados para o armazenamento de soluções e reagentes são, geralmente, construídos em vidro, à base de borossilicatos ou com elevado teor de sílica, que apresentam boa resistência química e boa resistência ao choque térmico. Dependendo da solução a ser estocada, como no caso de soluções que degradam sob ação da luz, frascos de cor âmbar devem ser utilizados. As soluções padrões devem sempre ser mantidas sob refrigeração e quando utilizadas, deve-se retirar o frasco do refrigerador, transferir um volume para outro recipiente e retornar o frasco contendo a solução ao refrigerador.

Qualquer solução deve ser devidamente identificada com o nome da substância, sua concentração, a data da sua preparação e o nome do analista que preparou.

Amostragem em química analítica

Por mais que todos os cuidados sejam tomados dentro do laboratório para garantir resultados confiáveis, se a amostra a ser analisada não for representativa de todo o material, o resultado obtido não representará a realidade da amostra. Como regra geral, diz-se que aproximadamente $1/3$ do erro proveniente de uma análise é decorrente de uma amostragem inadequada, sendo um dos limitantes da exatidão do procedimento.

Uma análise química é frequentemente realizada em apenas uma pequena fração do material cuja composição seja de interesse, por exemplo alguns mililitros de água de um



lago poluído. A composição dessa fração precisa refletir tão proximamente quanto possível a composição total do material, se for esperado que os resultados sejam significativos. O processo pelo qual uma fração *representativa* é coletada é denominado **amostragem**. (SKOOG et al., 2015, p. 157, grifo do autor)

As etapas de uma amostragem incluem vários processos de redução e homogeneização, de forma a reduzir de forma representativa o todo do material em uma amostra que será encaminhada ao laboratório (amostra bruta) e desta em uma amostra que será analisada pelo laboratório (amostra laboratorial).

Obviamente, o tamanho da amostra coletada poderá variar dependendo do tipo de amostra e do tipo de análise. Por exemplo, para a determinação de um mineral em uma amostra de água potável poucos mililitros são necessários. Já para determinação de um contaminante na água, presente em baixíssimas concentrações, um processo de concentração de litros de água poderá ser necessário.

Em relação aos tipos, as amostragens são divididas em dois grandes grupos: probabilísticas e não probabilísticas. No primeiro caso, todos os elementos da população têm a mesma probabilidade de integrarem a amostra e esta deve ser finita e totalmente acessível. Os principais tipos na área química são:

- Amostragem aleatória simples: seleção da amostra por sorteio ou tabela de números.
- Amostragem aleatória sistemática: o produto é ordenado e a retirada da amostra é feita periodicamente.
- Amostragem aleatória estratificada: o lote é dividido em sublotos e então uma amostragem aleatória simples é realizada.

Já na amostragem não probabilística nem todos os elementos da população têm a mesma chance de integrarem a amostra como quando parte do produto é inacessível como em um processo de produção contínuo no qual toda a batelada ainda não foi produzida. Neste caso as principais são:

- Amostragem intencional: focada em objetivos específicos do analista.
- Amostragem não intencional (ou por conveniência): o único critério é a conveniência em relação à coleta da amostra.



As conclusões obtidas a partir de uma análise dependem, em grande parte, do processo de amostragem utilizado. Isso é válido tanto para análises químicas como qualquer outro processo de análise, como populacional, por exemplo.

Para saber mais sobre os tipos de amostragem e também conhecer um pouco sobre a seleção de amostras, acesse o link disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Q31PsM8ptV4>>. Acesso em: 18 out. 2017.

Uma vez que a amostra bruta seja corretamente selecionada no seu local de origem gerando uma amostra laboratorial representativa, assim como a amostra laboratorial sendo reduzida representativamente à amostra de ensaio, os erros envolvidos na análise são reduzidos drasticamente. Na próxima seção, conversaremos mais sobre todos os tipos de erros que podem ocorrer durante o processo de análise química.

Sem medo de errar

Como vimos nesta seção, são vários os fatores que influenciam em um resultado analítico. Dentre eles, está a amostragem, responsável por praticamente 30% dos erros em uma análise.

Neste contexto, uma amostragem inadequada pode “condenar” ou “absolver” um lote inteiro de medicamentos, uma produção leiteira ou ainda a água que bebemos.

A seleção do método de amostragem depende de vários pontos, como o objetivo de pesquisa, o tipo de pesquisa, a acessibilidade aos elementos da população, a representatividade desejada, a disponibilidade de tempo, recursos humanos e financeiros, dentre outros.

Na situação que estamos estudando, após analisar as amostras de dipirona, você conversou com seu colega da área de produção e este comentou que no dia em que realizou a coleta dessas amostras, ele não seguiu o procedimento que exigia uma coleta aleatória, mas o fez conforme sua conveniência, ou seja, de forma sequencial.

A partir dessa informação e dos conhecimentos que já temos, vamos analisar que tipo de amostragem ele deveria ter realizado e que tipo de amostragem ele realizou.

Conforme o que já estudamos, neste caso, uma amostragem probabilística é necessária, ou seja, aquela em que qualquer um dos comprimidos produzidos tenha a mesma chance de ser selecionado. Como estamos falando de uma linha de produção industrial, a amostragem aleatória sistemática é muitas vezes empregada, já que os comprimidos são produzidos conforme uma sequência ordenada e a amostra pode ser coletada periodicamente dentro desta sequência (por exemplo, a cada 50 comprimidos produzidos, 1 é coletado para análise).

O tipo de amostragem que foi realizado pelo analista foi a amostragem não probabilística. Segundo seu relato, ele coletou conforme lhe era mais conveniente configurando assim uma amostragem não intencional (ou por conveniência).

Outro questionamento realizado é sobre os impactos dessa alteração na forma de amostrar no resultado final da análise.

A amostra "ideal" é aquela que é representativa do material amostrado, ou seja, devemos assegurar que cada unidade do lote produzido possui chance igual de fazer parte da amostra. Por isso, uma amostragem probabilística aumentará as chances de obtermos uma amostra "ideal". Dentre os tipos de amostragem probabilística, algumas são mais aderentes a algum tipo de processo. Por exemplo, para escolher 50 pessoas de uma população de 1000, realiza-se um sorteio, configurando uma amostragem aleatória simples. No caso de uma amostragem sistemática, as 1000 pessoas seriam colocadas em uma fila, por exemplo, e a cada 50 uma seria selecionada. Na amostragem estratificada, subgrupos de pessoas seriam organizados (crianças, jovens e adultos, por exemplo) para daí sim realizar a amostragem, que pode ser uma amostragem simples. Nesses três tipos de amostragem, além de outros não estudados, todos os indivíduos têm chance de serem amostrados.

Existem casos específicos em que se deseja uma amostragem direcionada, como no caso da amostragem não probabilística intencional. Neste caso, o pesquisador escolhe os elementos que farão parte da amostra, com base no seu julgamento. Obviamente, existe um risco de obter uma amostra viciada, já que se baseia totalmente nas preferências do pesquisador, que pode se enganar. Além disso, neste tipo de amostragem, o resultado não pode ser extrapolado para a população inteira.

No nosso exemplo acima, o analista não utilizou nenhuma das amostragens sugeridas e sim a amostragem não probabilística por conveniência. Devemos lembrar que, por mais que acreditamos que o material produzido seja homogêneo, isso nem sempre é verdade. Durante a produção do comprimido o tamanho das partículas, a forma e a densidade podem variar, por exemplo, acarretando amostras com mais ou menos fármaco. Por isso, coletar 5 amostras em sequência pode não representar a produção como um todo, mas somente dar uma visão daquele momento específico da coleta.

Por isso, coletar uma amostra sem observar o critério da aleatoriedade é um erro a ser evitado. Decisões importantes, como a aprovação ou reprovação de um lote, são tomadas com base nos resultados analíticos. Por isto, para garantir resultados confiáveis, todas as etapas do processo devem ser bem executadas, o que inclui também a origem das amostras analisadas.

Avançando na prática

Calibrando uma pipeta volumétrica

Descrição da situação-problema

O laboratório onde você trabalha acabou de receber 20 novas pipetas volumétricas de 50 mL. O coordenador do laboratório pediu para você realizar uma avaliação das pipetas e decidir se elas poderiam ou não ser utilizadas na rotina de análises do laboratório.

Considerando seus conhecimentos prévios, você sabe que para essa avaliação precisaria realizar um procedimento de calibração dessas pipetas.

Na prática, como você realizaria esse procedimento?

Resolução da situação-problema

Primeiramente, você precisaria de uma sala adequada com uma balança analítica (com no mínimo 4 casas após a vírgula) para realizar a medição das massas. Você também precisaria de termômetros para verificar tanto a temperatura da sala como a temperatura da água destilada. Aqui, o ideal é que a água destilada a ser utilizada para as medições seja colocada na sala com antecedência para que ela

atinga a temperatura ambiente. Antes da medição devem-se anotar as temperaturas e durante as medições deve-se observar se não houve alteração, já que serão empregadas para o cálculo do fator de correção.

Após ligar a balança, verificar o nivelamento e a limpeza, e realizar a calibração, deve-se colocar um recipiente, como um *erlenmeyer* na balança e anotar a sua massa.

Em seguida, com o auxílio de uma pera e da pipeta volumétrica de 50 mL, pipetar a água destilada e acertar o menisco. Transferir o volume para o recipiente que está na balança e anotar a massa (massa do recipiente e água).

Realizar esse procedimento em triplicata para cada uma das 20 pipetas volumétricas.

A partir da subtração dessas duas massas (massa do recipiente e água – massa do recipiente) é possível chegar na massa da água.

Por exemplo, se a triplicata obtida para a massa da água de uma pipeta foi 49,8261 g, 49,8250 g e 49,8242 g, e a temperatura da sala era de 25 °C, utilizando a Equação 1.1 e o Quadro 1.3, podemos concluir que o volume médio de água transferido pela pipeta foi de $50,024 \pm 0,001$ mL. Considerando que a tolerância para pipetas volumétricas de 50 mL é de $\pm 0,05$ mL, essa pipeta poderia ser utilizada no laboratório.

Faça valer a pena

1. O correto procedimento de filtragem é um dos fatores mais importantes em uma análise química, pois, caso não seja devidamente executado, poderá impactar no resultado da amostra em análise.

Ainda a respeito do processo de filtração, marque (V) para verdadeiro ou (F) para falso:

() I. Papéis-filtro qualitativos são isentos de cinzas, pois são produzidos a partir de fibras de celulose tratadas para remover impurezas metálicas e sílicas.

() II. Bastões de vidro geralmente são utilizados para evitar a queda brusca da solução no funil, evitando assim o re-espalhamento de um precipitado, por exemplo.

() III. Os elementos filtrantes mais utilizados são o papel-filtro, a lã de vidro, as membranas filtrantes ou o amianto.

() IV. Uma forma de acelerar o processo de filtração é o uso de funis ou cadinhos especiais adaptados a kitassatos e sistemas de vácuo.

Agora, assinale a alternativa que apresenta a sequência correta:

- a) V – F – V – F.
- b) V – V – F – V.
- c) F – V – V – F.
- d) F – V – V – V.
- e) F – F – F – V.

2. O erro associado a qualquer medição é composto pela soma do erro que advém do procedimento de amostragem e do erro da análise laboratorial. Assim, uma amostragem correta diminui bastante a incerteza do resultado de qualquer medição.

Acerca da amostragem, avalie as afirmações a seguir:

I. Um foco de contaminação fúngica foi detectado em amendoins armazenados em um contêiner. Para saber se ocorreu a produção de aflatoxinas no material, a melhor amostragem é a não probabilística intencional.

II. A amostra bruta deve ser reduzida à amostra laboratorial em uma única etapa, por isso é de extrema importância o planejamento correto do processo de amostragem.

III. Na amostragem probabilística, todos os elementos da população têm a mesma probabilidade de integrarem a amostra e por isso esta deve ser finita e totalmente acessível.

Após avaliar as afirmações, é correto o que se afirma em:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) III, apenas.
- d) I e II, apenas.
- e) I e III, apenas.

3. Vidrarias são materiais fabricados em vidro de borosilicato que resistem ao calor e a ação de substâncias químicas, sendo por isso, muito utilizadas em laboratórios.

Considerando o contexto apresentado, avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas.

I. As vidrarias de laboratórios podem ser de dois tipos: *to contain* (TC), que servem como recipientes de soluções e não apresentam medidas precisas de volume, e *to deliver* (TD), que servem para transferências precisas de volumes. Exemplos de vidrarias TC e TD incluem, respectivamente, béqueres e balões volumétricos.

PORQUE

II. Recomenda-se que as vidrarias TD sejam secas em estufas a altas temperaturas para garantir sua secagem completa, já que são empregadas para medidas de alta precisão. Além disso, esses aparatos são calibrados em uma faixa ampla de temperatura que abrange tanto a temperatura ambiente (geralmente 20 °C) até as temperaturas utilizadas em estufas (em torno de 260 °C).

A respeito dessas asserções, assinale a opção correta:

- a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.
- b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.
- c) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.
- d) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.
- e) As asserções I e II são proposições falsas.

Seção 1.3

Cálculos empregados em química analítica

Diálogo aberto

Caro aluno, você já parou para pensar que talvez o resultado do seu exame de colesterol não seja realmente o resultado que está no papel?

Final de contas, quanto de “certeza” podemos ter do resultado obtido em uma análise? 100% de certeza? Ou será que é 90%? Ou menos ainda?

Será que existe uma “incerteza” relacionada a cada resultado? No decorrer desta seção, conversaremos sobre esses assuntos.

Você foi convidado a se colocar no lugar de um analista do laboratório de controle de qualidade de uma indústria farmacêutica. Assim, você realizou a análise de amostras de comprimidos de dipirona conforme procedimento e esperava que no dia seguinte já pudesse realizar a leitura dos resultados, o tratamento dos dados e a emissão do laudo.

No entanto, ao final do seu turno de trabalho, você conversou com a pessoa responsável pela coleta dessas amostras na indústria. Ela o informou que no dia da realização dessa coleta, ela estava sozinha na área de produção e não teve tempo de realizar uma amostragem aleatória. Por isso, coletou as cinco amostras sequencialmente uma das outras.

No dia seguinte, você conversou com o seu coordenador sobre o assunto e sugeriu que a amostragem fosse novamente realizada, sugestão esta que foi prontamente aceita por ele.

Então, você refez todo o procedimento com as novas amostras e após a leitura e os cálculos necessários, obteve os seguintes dados para a dosagem de dipirona monoidratada.

Réplica	1	2	3	4	5
Concentração de dipirona no comprimido ((mg/g))	500,2	499,5	501,2	499,8	499,2

A partir desses dados, é possível calcular a média, a estimativa de desvio padrão e o desvio padrão relativo?

Com quantos algarismos significativos você emitiria o resultado?

Em relação à dipirona na forma de comprimidos, a Farmacopeia Brasileira (2010) estabelece que o comprimido deve conter no mínimo 95,0% e no máximo 105,0% da quantidade declarada. Considerando que o comprimido deveria ter 500 mg de dipirona, você emitirá um laudo constando que o medicamento está de acordo ou fora da especificação? Por quê?

Não pode faltar

Para expressar o resultado de qualquer análise química quantitativa, dois termos são necessários: o primeiro é o número que foi medido e o segundo é a unidade de medida, já que é ela que fornece significado aos números obtidos. No decorrer desta seção, vamos detalhar como as unidades de medida foram obtidas e são utilizadas, como expressar corretamente os números, quais são os cálculos mais utilizados para expressar os resultados e quais são os principais tipos de erros que ocorrem nas análises químicas.

Unidades do Sistema Internacional

Com o objetivo de padronizar as unidades de medida das diversas grandezas existentes e torná-las de fácil utilização para todos, em 1960, foi criado o Sistema Internacional de Unidades, também conhecido como SI. O trabalho foi coordenado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas, sediado em Sèvres, na França, e a partir dele, sete grandezas independentes foram definidas e padronizadas, sendo que todas as demais grandezas existentes derivam das grandezas de base.



As sete grandezas de base são a massa, o comprimento, o tempo, a temperatura, a quantidade de substância, a corrente elétrica e a intensidade luminosa. Para conhecer mais sobre essas e as demais grandezas e sobre como elas são definidas, acesse o site do Instituto de Pesos e Medidas do Estado de São Paulo.

Disponível em: <http://www.ipem.sp.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1197%3Abureau-internacional-de-pesos-e-medidas-bipm&catid=67&Itemid=260>. Acesso em: 8 nov. 2017.

Pensando especificamente na química analítica, as principais grandezas físicas utilizadas são a massa (m), o volume (V), a densidade (d), a temperatura (T) e a quantidade de substância (n). A unidade da massa no SI é o quilograma (kg) e juntamente com o grama (g), miligrama (mg) e micrograma (μg) são as unidades de massa mais utilizadas. Já a unidade de volume no SI é o metro cúbico (1 m^3) que corresponde a 1000 litros. Mas, na área laboratorial, geralmente, o volume é expresso em litros (L), mililitros (mL) ou volumes menores. A temperatura é a medida do nível de energia térmica de um material e é expressa no SI como Kelvin (K). A densidade de um material é a relação entre a massa e o volume ocupado e é expressa, no SI, como quilograma por metro cúbico (kg/m^3), sendo que na química, as unidades mais utilizadas são o grama por centímetro cúbico (g/cm^3) e o grama por litro (g/L). Outra grandeza física muito utilizada na química, e já estudada por você em outra disciplina, é a quantidade de matéria de substâncias químicas, expressa como mol (Quadro 1.4).

Quadro 1.4 | Principais unidades fundamentais no SI para a área da química analítica

Grandeza	Nome da unidade no SI	Demais unidades utilizadas
massa (m)	quilograma (kg)	grama (g) miligrama (mg) micrograma (μg)
volume (V)	metro cúbico (m^3)	litro (L) mililitro (mL) microlitro (μL)
densidade (d)	quilograma por metro cúbico (kg / m^3)	grama por centímetro cúbico (g / cm^3) grama por litro (g/L)

temperatura (T)	Kelvin (K)	Celsius (°C) Fahrenheit (°F)
quantidade de substância (n)	mol (mol)	

Fonte: elaborado pelo autor.

Algarismos significativos

As medidas de massa e de volume, por exemplo, são realizadas por meio de balanças e de equipamentos volumétricos, respectivamente, e, como já conversamos, diferem em termos de precisão. Para expressar corretamente essas medidas são utilizados algarismos significativos. Eles podem ser definidos como: "o número mínimo de algarismos necessários para escrever um determinado valor em notação científica sem a perda da exatidão" (HARRIS, 2016, p. 55)

Os algarismos significativos não dependem do número de casas decimais. Por exemplo, 1053, 105,3, 10,53 e 1,053 têm todos quatro algarismos significativos. O algarismo zero só é significativo quando estiver no meio de um número ou no final de um número (à direita). Ou seja, 0,1053 também tem quatro algarismos significativos já que neste caso o zero está à esquerda do número. Por outro lado, o número 10,530 tem cinco algarismos significativos, pois o zero está à direita.



Exemplificando

Uma grandeza pode ser expressa com diferentes algarismos significativos. Vamos considerar o número 1000.

1000: 4 algarismos significativos

$1,000 \times 10^3$: 4 algarismos significativos

$1,00 \times 10^3$: 3 algarismos significativos

$1,0 \times 10^3$: 2 algarismos significativos

Sempre que cálculos aritméticos forem realizados, todas as casas decimais devem ser mantidas até a resposta final para daí realizar o arredondamento. Nas operações de adição e subtração, se os números tiverem o mesmo número de algarismos significativos, a resposta deve ter o mesmo número de casas decimais, mas não

necessariamente o mesmo número de algarismos significativos. Por exemplo, considerando a subtração:

$$6,98 - 6,51 = 0,47$$

A resposta tem o mesmo número de casas decimais, no entanto, tem 2 algarismos significativos, ao passo que os números a serem somados têm 3 algarismos significativos.

Nas operações em que os números a serem somados não têm o mesmo número de algarismos significativos, a resposta estará limitada ao número com menos algarismos. Nestes casos, é necessário realizar o arredondamento dos números. Por exemplo, considerando a adição:

$$\begin{array}{r} 52,986 \\ 1,52512 \\ + 102,3 \\ \hline 156,81112 \end{array}$$

A resposta deve ser arredondada para 156,8 pois o número 102,3 só tem uma casa decimal. Outra regra a ser considerada no arredondamento é que se o dígito que segue o último algarismo significativo for maior ou igual a 5, ele é aumentado de uma unidade. No caso de o dígito ser menor que 5, o último algarismo significativo é mantido. Assim, 156,8112 arredondado para 4 algarismos significativos fica 156,8. Porém, 156,8812 arredondado para 4 algarismos significativos fica 156,9.

Nas operações de multiplicação e divisão também devemos considerar na resposta o número com menos algarismos significativos.

Alguns termos importantes

Alguns termos são muito empregados sempre que se deseja avaliar a confiabilidade dos dados e obter informações sobre sua variabilidade. Os principais estão definidos a seguir:

- Réplicas: são amostras de mesmo tamanho, procedentes da mesma amostra bruta e que são submetidas à análise exatamente da mesma forma.

- Média (\bar{x}): é o valor médio obtido de dois ou mais resultados. A média é obtida pela divisão da soma das medidas das réplicas pelo número (n) de medidas do conjunto.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{Equação 1.2})$$

- Mediana: é o resultado central obtido quando réplicas de dados são organizadas conforme uma sequência crescente ou decrescente de ordem. No caso de um número par de resultados, é a média do par central. Idealmente, os resultados de uma média e uma mediana são iguais. A mediana apresenta vantagem sobre a média quando existem um ou mais *outliers* no conjunto de dados.

- *Outlier*: é um resultado obtido de uma série de réplicas de medidas e que difere significativamente do restante dos resultados.

- Estimativa do desvio padrão (*s*): é a forma mais útil de medir a dispersão dos dados. Ela é expressa na mesma unidade dos dados e é calculada pela seguinte equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 1.3})$$

No entanto, para que os valores de desvio padrão obtidos de duas técnicas diferentes possam ser comparados, por exemplo, o resultado deve ser expresso em termos percentuais, ou seja, na forma de desvio padrão relativo.

- Desvio padrão relativo (*DPR*): Também chamado de *sr* ou *relative standard deviation (RSD)*. É a divisão do *s* pelo valor da \bar{x} dos dados. Assim, é possível comparar quaisquer dois valores de *s* sem a influência do valor das médias. Na prática, esse resultado é geralmente multiplicado por 100 % e passa então a ser chamado de coeficiente de variação (*CV*).

$$CV = DPR(\%) = 100 \times \frac{s}{\bar{x}} \quad (\text{Equação 1.4})$$

Por exemplo, se compararmos os valores $25,2 \pm 2,1 \text{ g}$ e $15,6 \pm 2,1 \text{ g}$, os dois têm o mesmo *s*. No entanto, se expressarmos em termos de *DPR* teremos $25,2 \pm 8,3\%$ e $15,6 \pm 13,5\%$ ficando mais fácil de observar que a dispersão no segundo caso foi maior. Como vimos, o desvio padrão aparece sempre à direita da média e estima a precisão de uma medida.

- Precisão: é a proximidade dos resultados em relação aos demais,

obtidos exatamente do mesmo modo. Geralmente, é expressa em termos de *RSD* porcentual como já vimos acima.

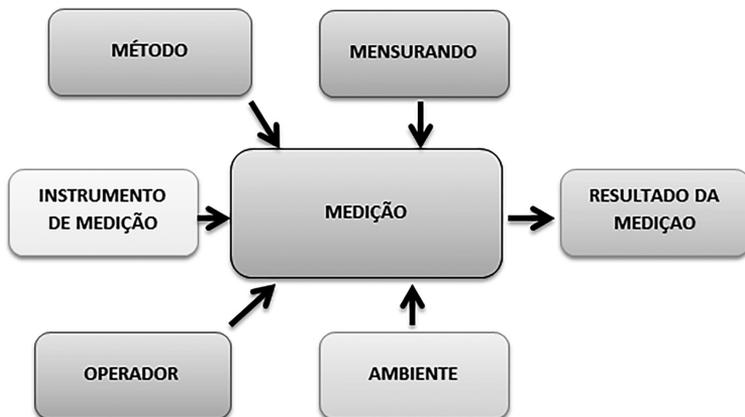
- Exatidão: indica a proximidade entre o valor verdadeiro ou aceito (x_v) de uma medida e o valor obtido experimentalmente (x_i). Pode ser expressa como erro absoluto (E) ou relativo (E_r), sendo esse último mais útil e usual.

$$E_r = \frac{x_i - x_v}{x_v} \times 100\% \text{ (Equação 1.5)}$$

Erros nas análises químicas

Qualquer medida é influenciada por várias incertezas e erros, os quais juntos produzem uma dispersão dos resultados. Alguns erros ocorrem devido a falhas do analista que podem ser solucionadas com treinamento adequado, mas nem todos. Muitos erros ocorrem por conta de equipamentos não calibrados, problemas no método utilizado, amostragem inadequada ou ainda erros inerentes ao processo de medição (Figura 1.6). Por esses motivos, como já conversamos na Seção 1.1, antes de definir um método de análise é importante saber qual o maior erro que pode ser tolerado nos resultados. A resposta a esse questionamento deverá determinar o método escolhido.

Figura 1.6 | Fatores que influenciam no resultado de uma medição



Fonte: <<http://www.acpr.com.br/incerteza-de-medicao-a-unica-certeza-do-resultado-de-uma-medicao/>>. Acesso em: 31 out. 2017.

Assim, já que não podemos eliminar os erros completamente, o que podemos fazer é estimar o melhor valor que represente essa dispersão, chamado então de incerteza da medição.



A incerteza de uma medição é a dúvida que temos sobre o resultado de qualquer medição. Uma maneira de verificar quão exatas são suas medições é rastreá-las a padrões nacionais. Este método de garantia da exatidão nas medições, que fazemos por meio de uma cadeia contínua de referências, é chamado de rastreabilidade. (INMETRO, [s.d.], [s.p.])



Assimile

Erro de medição e incerteza são dois conceitos diferentes:

Erro de medição é a diferença entre o valor medido de uma grandeza e o seu valor de referência.

Incerteza é a quantificação da dúvida sobre o resultado da medição.

Disponível em: <http://repositorios.inmetro.gov.br/bitstream/10926/1366/1/banner_02_incerteza.pdf>. Acesso em: 31 out. 2017.



Refleta

"Incerteza de medição, a única certeza do resultado de uma medição".

Você concorda com essa afirmação?

Disponível em: <<http://www.accpr.com.br/incerteza-de-medicao-a-unica-certeza-do-resultado-de-uma-medicao/>>. Acesso em: 31 out. 2017.

Resumindo, se avaliarmos diferentes réplicas de uma mesma medição poderemos concluir que haverá sempre uma diferença entre o valor verdadeiro e o valor medido e também entre os vários valores medidos. Dois tipos de erros são sempre considerados em uma análise química, como veremos a seguir.



Pesquise mais

Aprofunde seus conhecimentos sobre Algarismos significativos e incerteza de medição no link disponível em: <<https://youtu.be/SDWk010SPH4>>. Acesso em: 31 out. 2017.

Erros sistemáticos

Erros sistemáticos têm valor definido e causa identificável e levam a um desvio em todo o conjunto de dados. Trata-se de um erro reprodutível e que pode ser detectado e corrigido. Por exemplo, se ocorreu perda de um analito durante a etapa de aquecimento de uma amostra, todas as réplicas dessa amostra apresentarão um resultado abaixo do verdadeiro. Quando essa falha durante a etapa de aquecimento das amostras for corrigida, o resultado será corrigido.

Assim, os erros sistemáticos afetam a exatidão de um resultado, mas não a precisão. São três as fontes de erros sistemáticos.

- Erros instrumentais: são causados pelo comportamento não ideal de um instrumento. Como exemplos podemos citar a falta de calibração de um balão volumétrico e o decréscimo da voltagem de uma bateria utilizada em um equipamento de medição.

- Erros pessoais: são causados por julgamentos pessoais em relação a uma medida. Por exemplo: uma limitação pessoal como o daltonismo ou ainda do pré-julgamento dos dados na direção da melhoria da precisão de um conjunto de dados.

- Erros de métodos: correspondem ao tipo mais grave, pois não podem ser eliminados mesmo com o treinamento do analista ou a calibração do equipamento. Neste caso, o erro está na química aplicada para a obtenção dos resultados. Como exemplos temos a lentidão ou incompletude de uma reação química, a instabilidade de alguma das espécies medidas e as reações paralelas que interferem no processo de medição.

A melhor forma de detectar um erro sistemático é por meio do uso de materiais de referência padrão (MRP), também chamados de materiais de referência certificado (MRC) ou materiais padrão de referência. Trata-se de materiais que contêm um ou mais analitos em níveis de concentração conhecidos e que são preparados por entidades ligadas aos governos ou às indústrias. O mais conhecido é o *National Institute of Standards and Technology* (NIST) que oferece mais de 1.300 materiais de referência, incluindo alimentos, rochas, vidros, polímeros, sedimento de rios, sangue etc.

É possível ainda detectar um erro sistemático por meio da análise de “brancos”, ou seja, de tudo o que compõe a amostra e dos reagentes e solventes utilizados na determinação, exceto do analito de interesse. Se

um resultado diferente do zero for obtido para o analito, é possível que exista alguma contaminação no processo ou que o método responda a alguma outra substância presente. Outra forma de detecção de erro é analisar o mesmo analito por diferentes métodos. Se resultados diferentes forem obtidos existe erro em um dos métodos.

Erros aleatórios

São também chamados de erros indeterminados e nunca podem ser totalmente eliminados, pois são provocados pelas inúmeras variáveis incontroláveis que acompanham qualquer processo de medição. Essas variáveis são difíceis de serem identificadas e, mesmo quando identificadas, é praticamente impossível medi-las.

Geralmente, os erros aleatórios são a principal fonte de incerteza de uma medição e o efeito cumulativo das várias incertezas individuais faz com que os resultados das réplicas flutuem aleatoriamente em torno da média do conjunto de dados. Por isso, esses erros afetam a precisão dos resultados.

Algumas causas dessas variações incluem o desempenho pessoal (por exemplo, o erro associado à leitura repetida de um resultado na escala de uma bureta) e o erro devido ao ruído elétrico aleatório em um instrumento de medição (por exemplo, variação na corrente elétrica).



Assimile

Erros sistemáticos ou determinados afetam a exatidão dos resultados.

Erros aleatórios ou indeterminados afetam a precisão dos resultados.

Sem medo de errar

Desde o início desta unidade, estamos conversando sobre uma situação hipotética na qual você é um analista de um laboratório de controle de qualidade de uma grande indústria farmacêutica. Desde que você iniciou suas atividades no laboratório, você já aprendeu muitas coisas como realizar procedimentos de pesagem em diferentes balanças, preparar diferentes tipos de amostras e também já entendeu o impacto que uma amostragem malfeita pode produzir no resultado final.

Na sua última atividade, você resolveu um grande problema interno de amostragem incorreta e em seguida realizou a análise de amostras (agora sim coletadas corretamente) de comprimidos contendo dipirona conforme procedimento operacional padrão do laboratório.

Agora, você precisa calcular a média, a estimativa de desvio padrão e desvio padrão relativo percentual dos dados. Além disso, você deve verificar quantos algarismos significativos devem estar presentes no resultado final e, por fim, concluir se o teor de ativo está de acordo com a especificação definida pela Farmacopeia Brasileira que é de 95,0% a 105,0% do valor declarado ou fora dela.

Relembrando, os cinco resultados obtidos estão no quadro a seguir:

Réplica	1	2	3	4	5
Concentração de dipirona no comprimido (mg / g)	500,2	499,5	501,2	499,8	499,2

A média (\bar{x}) obtida a partir desses dados, calculada por $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$, é de 499,98 mg/g, o desvio padrão absoluto (s), calculado

por $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$, é de 0,7758865... e o DPR (%), calculado por

$CV = DPR(\%) = 100 \times \frac{s}{\bar{x}}$, é de 0,1551835...

Bem, como os resultados obtidos das amostras têm 4 algarismos significativos, a resposta não pode ter mais que 4. Assim, o resultado da média deve ser arredondado para 500,0 mg/g e o desvio padrão (s) deve ser arredondado para 0,8 mg/g de dipirona do comprimido. A forma correta de expressarmos esse resultado é **500,0 ± 0,8** mg/g de dipirona do comprimido. Ou seja, o valor médio é 500,0, mas os dados obtidos variam entre 499,9 e 500,2 mg/g de dipirona no comprimido. Já o coeficiente de variação das réplicas é de 0,2%.

Agora, vamos verificar o que a Farmacopeia Brasileira (BRASIL, 2010) recomenda. Ela estabelece, na sua 5ª edição, página 910, que o comprimido deve ter de 95,0 % a 105,0 % da quantidade declarada de dipirona no comprimido.

Considerando que a massa de dipirona no comprimido é de 500 mg, 95,0% desse montante equivale a 475 mg/g de dipirona. No limite superior, 105,0 % de 500 mg equivale a 525 mg/g de dipirona.

Sendo assim, os resultados obtidos para as amostras analisadas de comprimido de dipirona apresentarão excelente precisão e exatidão e estão de acordo com a especificação da Farmacopeia.

Conforme vimos no decorrer desta unidade, inúmeros procedimentos são importantes para garantir resultados confiáveis em uma análise química. Por isso, é preciso ter todo cuidado e bastante atenção sempre que você estiver realizando qualquer atividade no laboratório. Um erro pequeno somado a outro erro pequeno pode trazer consequências desastrosas para sua análise!

Avançando na prática

Uma aula de tiro ao alvo

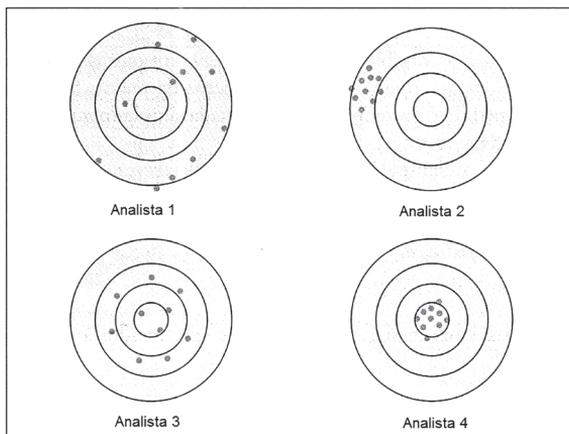
Descrição da situação-problema

Você está realizando o treinamento de quatro novos profissionais contratados para realizar a determinação da composição de ligas de alumínio por espectrometria de emissão óptica no laboratório da indústria metalúrgica para a qual você trabalha.

Em uma das etapas do treinamento, cada analista analisou várias réplicas de uma liga para verificar a porcentagem de alumínio presente.

A dispersão dos resultados obtidos por cada analista está representada na Figura 1.7:

Figura 1.7 | Dispersão de resultados



Fonte: adaptada de Skoog et al. (2015, p. 88).

Em termos de precisão e exatidão, como você descreveria o resultado obtido por cada analista?

Resolução da situação-problema

Vamos avaliar cada um dos casos:

Analista 1: apresentou baixa exatidão e baixa precisão nos seus resultados, já que eles se distribuíram aleatoriamente (afetando a precisão) e, além disso, apresentaram uma dispersão muito grande (afetando a exatidão).

Analista 2: apresentou baixa exatidão e alta precisão nos seus resultados. A dispersão dos seus dados foi muito pequena. No entanto, eles divergiram muito do centro do alvo, ou seja, o valor verdadeiro, caracterizando assim um erro sistemático.

Analista 3: apresentou baixa precisão e alta exatidão, ou seja, seus resultados se distribuíram em torno do centro do alvo e provavelmente se fosse calculada a média dos seus resultados ela estaria muito próxima do valor verdadeiro. No entanto, a precisão dos seus dados foi baixa, já que a dispersão foi grande.

Analista 4: apresentou alta exatidão e alta precisão. Representa a situação ideal em uma análise química. Ele teve excelente exatidão e precisão nos seus resultados.

Assim, considerando os resultados obtidos nesta etapa do treinamento, os analistas 1, 2 e 3 precisam de mais um tempo de treinamento enquanto o analista 4 está capacitado para realizar essa análise.

Faça valer a pena

1. Medidas de massa, volume e temperatura são realizadas por meio de diversos instrumentos disponíveis no laboratório e que diferem no grau de precisão. Algarismos significativos são utilizados para expressar a precisão das medidas realizadas.

Considerando os resultados de medições apresentados a seguir, assinale a alternativa correta.

- a) A massa de 5,60240 g apresenta 5 (cinco) algarismos significativos.
- b) A massa de 0,00851 g apresenta 3 (três) algarismos significativos.
- c) O volume de 30,020 mL apresenta 4 (quatro) algarismos significativos.

d) O resultado da soma de 4,5 g e 0,2812 g, após o arredondamento, deve apresentar cinco (5) algarismos significativos.

e) O número de Avogadro $6,022 \times 10^{23}$ apresenta 23 (vinte e três) algarismos significativos.

2. Vários termos matemáticos são usualmente empregados na química analítica para expressar os resultados obtidos de uma análise.

A respeito deles, marque (V) para verdadeiro ou (F) para falso:

() I. A precisão é obtida da repetição de uma série de réplicas de uma mesma amostra bruta, sendo que quanto mais próximos os resultados das réplicas, maior a precisão.

() II. Incerteza pode ser definida como a diferença entre um valor medido experimentalmente e o valor esperado.

() III. O desvio padrão relativo permite a comparação de dois valores sem a influência das médias.

() IV. Média e mediana são duas formas diferentes de tratamento dos dados que geram resultados idênticos.

Agora, assinale a alternativa que apresenta a sequência correta:

a) V – V – F – F.

b) V – F – F – V.

c) V – F – V – F.

d) F – V – V – F.

e) F – F – V – F.

3. Qualquer medida invariavelmente envolve algum tipo de erro que deve ser reduzido sempre que possível, pois dependendo da sua magnitude ele pode inviabilizar uma análise. No entanto, alguns erros são mais fáceis de serem identificados e eliminados do que outros.

Considerando o contexto apresentado, avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas.

I. Dois tipos de erros podem ocorrer nas análises químicas: os erros sistemáticos e os aleatórios. Como exemplos de erros aleatórios podemos citar a influência do método de análise, do instrumento de medição, da amostragem e do analista.

PORQUE

II. Erros aleatórios podem ser detectados e resolvidos por meio do uso de materiais de referência certificados (MRC), ou seja, padrões que contenham um ou mais analitos em concentração conhecida.

A respeito dessas asserções, assinale a opção correta:

- a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.
- b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.
- c) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.
- d) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.
- e) As asserções I e II são proposições falsas.

Referências

- ACCPR. **Incerteza de medição, a única certeza do resultado de uma medição.** Disponível em: <<http://www.accpr.com.br/incerteza-de-medicao-a-unica-certeza-do-resultado-de-uma-medicao/>>. Acesso em: 31 out. 2017.
- AFONSO, Júlio Carlos; SILVA, Raquel Medeiros da. A evolução da balança analítica. **Química nova.** [s.l.], v. 27, n. 6, p.1021-1027, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n6/22296.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2017.
- ANDRADE, João Carlos de; ALVIM, Terezinha Ribeiro. **Química analítica básica: uma visão histórica da análise qualitativa clássica.** 2009. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2009/09/24/quimica-analitica-basica-uma-visao-historica-da-analise-qualitativa-classica/>>. Acesso em: 17 out. 2017.
- ANDRADE, João Carlos de; CUSTODIO, Rogério. **O uso da balança analítica.** 2000. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2000/03/25/o-uso-da-balanca-analitica/>>. Acesso em: 17 out. 2017.
- ANDRADE, João Carlos de. **Química analítica básica: procedimentos básicos em laboratórios de análise.** 2011. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2011/07/07/quimica-analitica-basica-procedimentos-basicos-em-laboratorios-de-analise/>>. Acesso em: 17 out. 2017.
- ANTON, Rogério. Amostragem: seleção e cálculo amostral – bioestatística. 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Q31PsM8ptV4>>. Acesso em: 18 out. 2017.
- ATKINSON, Rowan. **Mr. Bean – chemistry experiment.** 2010. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=6aK2CKrdjBE>>. Acesso em: 17 out. 2017.
- BARBOSA, Gleisa Pitareli. **Química analítica: uma abordagem qualitativa e quantitativa.** São Paulo: Érica, 2014. 144 p.
- BASTOS, Alexander Rangel; AFONSO, Júlio Carlos. Separação sólido-líquido: centrifugase papéis de filtro. **Química nova.** vol. 38, n. 5, p.749-756, 2015. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v38n5/0100-4042-qn-38-05-0749.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2017.
- BONFIM, Júlia Carvalhais et al. **Medidas de massa nas rotinas farmacêuticas.** 2012. Disponível em: <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2012a/saude/medidas.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2017.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Org.). **Farmacopeia brasileira,** volume 2. 5. ed. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2010. ISBN 978-85-88233-41-6.
- BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Rastreabilidade e incerteza.** Disponível em: <http://repositorios.inmetro.gov.br/bitstream/10926/1366/1/banner_02_incerteza.pdf>. Acesso em: 31 out. 2017.

BRASIL. VIM 2012. Inmetro. **Vocabulário internacional de metrologia**: conceitos fundamentais e gerais e termos associados. Duque de Caxias: Inmetro, 2012. 94 p. Tradução: Grupo de trabalho luso-brasileiro. Disponível em: <http://inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf>. Acesso em: 31 out. 2017.

DIAS, Sílvio Luis Pereira et al. **Química analítica**: teoria e prática essenciais. Porto Alegre: Bookman, 2016. 382 p.

GAUDIO, Anderson Coser. **Incertezas e Algarismos Significativos**. 2010. Disponível em: <<https://youtu.be/SDWk010SP4>>. Acesso em: 31 out. 2017.

GENERALIC, Eni. **Croatian-English chemistry dictionary & glossary**. Disponível em: <<https://glossary.periodni.com>>. Acesso em: 18 out. 2017.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Trad.: Julio Carlos Afonso e Oswaldo Esteves Barcia. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HARRIS, Daniel C. **Explorando a química analítica**. 4. ed. Trad. Julio Carlos Afonso et al. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

HIPEM. Instituto de Pesos e Medidas do Estado de São Paulo. 2017. Disponível em: <http://www.ipem.sp.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1197%3Abureau-internacional-de-pesos-e-medidas-bipm&catid=67&Itemid=260>. Acesso em: 8 nov. 2017.

PENA, Fernando. **6 cuidados básicos na utilização de uma balança analítica**. Disponível em: <<http://www.labtube.com.br/6-cuidados-basicos-na-utilizacao-de-uma-balanca-analitica/>>. Acesso em: 17 out. 2017.

PORTAL DA EDUCAÇÃO. **Breve histórico da química analítica**. 2013. Disponível em: <<https://www.portaleducacao.com.br/conteudo/artigos/estetica/breve-historico-da-quimica-analitica/37044>>. Acesso em: 17 out. 2017.

SARTORIUS. **Cubis**: A balança de laboratório que se adapta ao seu processo. Disponível em: <https://www.sartorius.com/_ui/images/h36/h56/8853621178398.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2017.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. Trad.: Robson Mendes Matos.

Tratamento dos dados e garantia da qualidade.

Equilíbrio químico

Convite ao estudo

Prezado aluno,

Dependendo da qualidade dos dados experimentais obtidos em uma análise química qualquer, você pode considerar a estatística uma grande aliada, ou então, uma pedra no seu sapato.

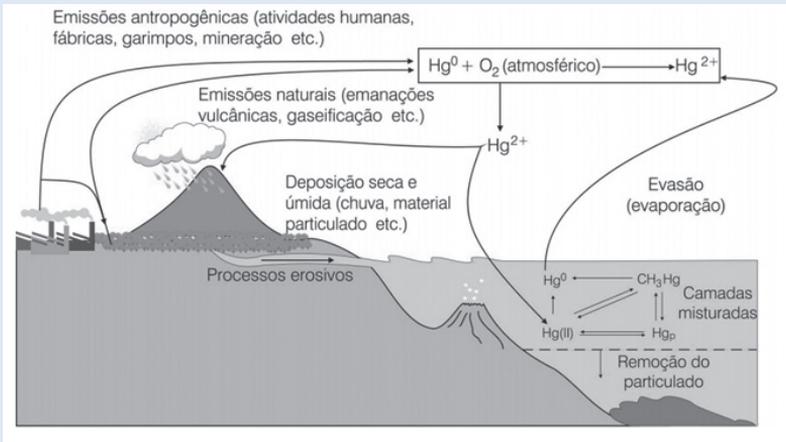
Independente da sua posição sobre o assunto, a estatística é extremamente importante em todas as áreas de conhecimento, sendo um dos assuntos desta unidade.

Agora, conversaremos sobre como devemos tratar os nossos resultados analíticos de forma que possamos extrair deles a informação correta. Falaremos também sobre como planejar corretamente nossos experimentos e como realizar a validação de um método analítico. Além disso, conversaremos sobre a importância do equilíbrio químico nas análises químicas.

Nosso principal desafio nesta unidade é conhecer e compreender os conceitos fundamentais utilizados nos tratamentos de dados em química analítica. Para isso, analisaremos um problema ambiental muito sério e que afeta sistemas aquáticos, terrestres e, conseqüentemente, a saúde humana.

Nas últimas décadas do século XX, houve uma verdadeira corrida do ouro em quase todos os países da Bacia Amazônica. Para a pré-concentração e a extração do ouro, grandes quantidades de mercúrio metálico foram utilizadas e lançadas nos principais rios da bacia. Atualmente, a atividade de garimpo de ouro decresceu bastante, entretanto, concentrações elevadas de mercúrio continuam sendo medidas em peixes e na população humana consumidora, sugerindo uma extensa remobilização do mercúrio depositado nos ecossistemas da região, conforme ilustração a seguir:

Figura 2.1 | O ciclo global do mercúrio



Fonte: Souza e Barbosa (2000, p. 4).

Nesta unidade, imaginaremos que você faz parte de um grupo de pesquisa que estuda um problema muito sério e atual: a contaminação dos rios da Bacia Amazônica por mercúrio.

Bons estudos!

Seção 2.1

Tratamento e avaliação estatística dos dados

Diálogo aberto

Querido aluno, nosso objetivo nesta seção é apresentar ferramentas estatísticas que ajudarão você a responder perguntas como: “os resultados que obtive da análise da concentração de CO_2 atmosférico em duas diferentes regiões da cidade de São Paulo são iguais ou diferentes?” e “o resultado dessa réplica da amostra ficou muito diferente das demais. Posso excluir esse resultado do conjunto de dados?”.

Você atua em um grupo de pesquisa que investiga a contaminação por mercúrio dos rios da Bacia Amazônica. Algumas pessoas da sua equipe estiveram durante um período percorrendo os países que compõem a região, realizando várias coletas de amostras de água, matéria orgânica e peixes dos rios para determinação de mercúrio.

Quando essas amostras chegaram ao laboratório, você e dois colegas ficaram responsáveis por realizar as análises químicas e o tratamento estatístico dos dados. Ficou definido que cada amostra seria analisada em quintuplicata.

Em uma amostra de peixes piscívoros coletada no Rio Negro, você obteve os seguintes resultados para a concentração de mercúrio total:

Réplica	1	2	3	4	5
Concentração $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	780	752	778	785	776

Analisando os resultados, você verificou que o valor de $752 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ é bem inferior quando comparado aos demais. Essa diferença é significativa considerando como grau de confiança de 95%? Qual teste estatístico você utilizará neste caso? O resultado deve ser mantido ou não no conjunto de dados? Qual é o resultado final da concentração de mercúrio nesta amostra?

O conteúdo abordado a seguir será de grande utilidade para que você possa resolver essas questões.

Bons estudos!

Não pode faltar

Conforme já estudamos, todas as medidas possuem certo grau de incerteza. Assim, quando se realiza uma medição, procura-se manter esta incerteza em níveis baixos e toleráveis, de modo que o resultado analítico apresente confiabilidade aceitável, sem a qual a informação obtida não terá valor. Nesse momento, entra a estatística, que nos fornece ferramentas que permitem interpretar resultados e chegar a conclusões que possuam grande probabilidade de estarem corretas.



A análise estatística revela apenas a informação que já está presente em um conjunto de dados. **Nenhuma nova informação** é criada com a utilização dos dados 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. (SKOOG et al., 2015, p. 100, grifo do autor).

A estatística trata somente dos erros aleatórios, ou seja, pressupõe-se que caso existam erros sistemáticos, eles foram detectados e tratados com o uso de MRC, brancos ou diferentes métodos de análise.



Refleta

Para muitos, a estatística “é a arte de torturar os dados até que eles digam o que se quer ouvir”. Você concorda com essa afirmação?

A distribuição gaussiana

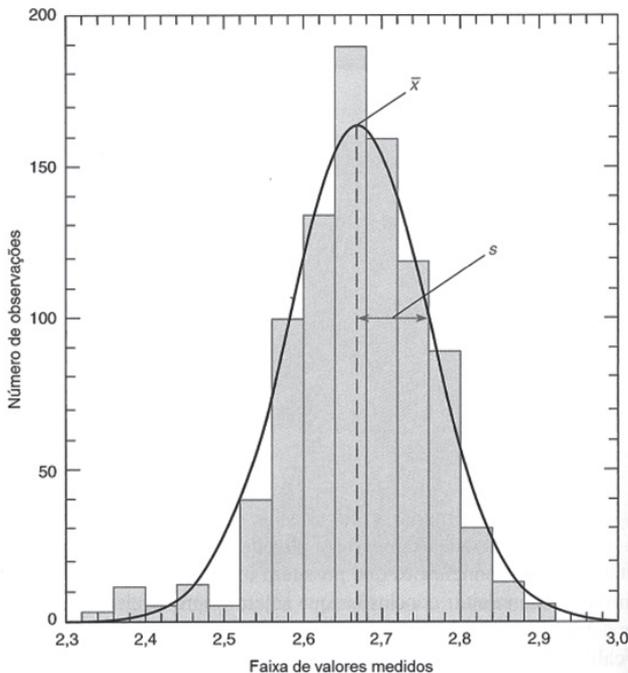
Se um experimento é repetido várias vezes, e se os erros são puramente aleatórios, então os resultados tendem a se distribuir simetricamente ao redor do valor médio. Quanto maior o número de vezes que o experimento for repetido, mais perto os resultados se agrupam de uma curva suave ideal, chamada distribuição gaussiana ou distribuição normal. Ela se caracteriza por uma média e um desvio padrão, sendo a média o centro da distribuição e o desvio padrão, a largura da distribuição (Figura 2.2). Logo, quanto menor for o desvio padrão, mais estreita será a distribuição.



Uma **curva gaussiana** mostra a distribuição simétrica dos dados obtidos experimentalmente ao redor da média do conjunto de dados. Na ausência de erros sistemáticos e à medida que o número de replicatas aumenta, o valor médio da curva é o valor verdadeiro para a quantidade medida.

Como observamos a distribuição gaussiana na prática com os nossos dados experimentais? As informações contidas em uma tabela de dados são mais facilmente visualizadas se os dados forem apresentados na forma de gráficos de barra, também chamados de **histogramas**. Para tal, os dados são agrupados em séries de faixas adjacentes e calcula-se o percentual de dados contidos em cada faixa em relação ao número total de dados. Quanto maior o número de repetições do experimento, mais próximo o histograma fica da curva gaussiana, como observado na Figura 2.2.

Figura 2.2 | Exemplo de uma distribuição gaussiana (linha suave em forma de sino) e de um histograma (gráfico de barras)



Fonte: adaptada de Harris (2016, p. 76).

Uma diferenciação muito importante a ser feita neste momento diz respeito ao tratamento estatístico a ser realizado em decorrência do tamanho amostral. Sempre que tivermos até 30 réplicas de uma amostra, os termos utilizados para média e estimativa do desvio padrão são os que já conhecemos, \bar{x} e s , respectivamente, e o tipo de estatística é a distribuição t de Student que veremos a seguir. No caso de mais réplicas, a média e o desvio padrão são simbolizados por α e σ , respectivamente, e utilizamos a distribuição normal.

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \quad (2.1)$$

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{N}}} \quad (2.2)$$

Na prática de um laboratório de química analítica, dificilmente analisamos mais de 30 réplicas de uma amostra. Por isso, a partir de agora, focaremos na distribuição t de Student. Caso você tenha interesse em se aprofundar na distribuição normal, consulte o Pesquise mais.



Pesquise mais

Você sabia que no caso de um conjunto infinito de dados, a média e o desvio padrão são simbolizados por μ e σ , respectivamente, e não por \bar{x} e s ?

Além disso, você sabe por que utilizamos o denominador $n - 1$ (e não n) no cálculo da estimativa do desvio padrão?

Por que chamamos de *estimativa do desvio padrão* e não de *desvio padrão*?

As respostas são encontradas em:

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. Trad.: Robson Mendes Matos. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015, p. 100-107.

Intervalo de confiança

Com um número limitado de medidas não podemos encontrar a média de população real (μ) ou o desvio padrão verdadeiro (σ), mas, sim, a média da amostra (\bar{x}) e a estimativa do desvio padrão da amostra (s). O intervalo de confiança é uma expressão condicionante de que a média μ , provavelmente, tem uma posição dentro da média medida (\bar{x}).



O **intervalo de confiança** é uma faixa de valores na qual se espera que a média da população μ esteja contida com uma certa probabilidade.

O **nível de confiança** é a probabilidade de a média verdadeira estar localizada dentro de um certo intervalo.

O intervalo de confiança varia de $-\frac{ts}{\sqrt{n}}$ até $+\frac{ts}{\sqrt{n}}$ a partir do valor da média das medições. Assim, a relação entre a média μ e a média \bar{x} é dada por:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (2.3)$$

onde t é o valor do teste t de Student.

Os valores de t são tabelados e para obtê-los devemos levar em consideração o nível de confiança desejado (por exemplo 95%) e o número de graus de liberdade a ser utilizado. Existe um valor de t para cada tamanho de amostra (Tabela 2.1), sendo que à medida que o número de réplicas (n) cresce, a distribuição t de Student se aproxima da distribuição normal.



Exemplificando

O número de **graus de liberdade** indica o número de resultados independentes (réplicas) que fazem parte do cálculo do desvio padrão. Após calcularmos a média dos n dados independentes, restam somente $n-1$ partes independentes. A não utilização do $n-1$ no cálculo do s resulta em valores de s menores que os desvios padrão σ verdadeiros. Assim, se tivermos 10 resultados independentes, são 9 graus de liberdade.

Tabela 2.1 | Valores de t de Student para vários níveis de confiança

Graus de liberdade $n-1$	Nível de confiança (%)			
	50	95	99	99,9
1	1,000	12,706	63,656	636,578
2	0,816	4,303	9,925	31,598
3	0,765	3,182	5,841	12,924
4	0,741	2,776	4,604	8,610
5	0,727	2,571	4,032	6,869
10	0,700	2,228	3,169	4,587

15	0,691	2,131	2,947	4,073
20	0,687	2,086	2,845	3,850
40	0,681	2,021	2,704	3,551
60	0,679	2,000	2,660	3,460

Fonte: adaptada de Harris (2016, p. 78).



Pesquise mais

Você sabia que "Student" foi o pseudônimo utilizado por W. S. Gosset para publicar seus estudos?

Entenda mais o porquê disso no artigo a seguir:

Fonte: VIALI, Lori; BERLIKOWSKI, Márcia E. Cerveja e estatística: vida e obra de um mestre cervejeiro. **WIDYA**, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 507-522, jul. 2016.

Disponível em: <<https://www.periodicos.unifra.br/index.php/VIDYA/article/view/1813/1754>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

Detecção de valores dispersos

Existem situações em que um conjunto de dados contém um ou mais resultados que parecem estar fora da faixa aceitável de variabilidade dos dados. O que podemos fazer nesses casos? Descartar o resultado e fingir que nada aconteceu?

Essa atitude não é adequada já que nenhum dado pode ser eliminado do conjunto sem uma justificativa. Por isso, é importante desenvolver um critério para decidir se esses dados anômalos podem ou não ser rejeitados.

Vários termos são empregados para o estudo de um valor questionável. Dentre os mais comuns, temos, outlier, valor disperso, valor anômalo, valor aberrante e valor extremo. Independente do nome, esse valor é diferente dos demais valores do conjunto e, por isso, podemos suspeitar de que houve algum erro grosseiro em alguma etapa do processo de aquisição do dado. Embora não exista um método universal para rejeição de resultados, veremos a seguir dois dos mais utilizados.

- Teste Q: é um teste estatístico muito utilizado para decidir se um valor deve ou não ser mantido no conjunto. Nesse teste, calcula-se a diferença entre o valor suspeito e seu vizinho mais próximo e, em seguida, divide-se esse valor pela diferença entre o maior e o menor valor do conjunto, conforme Equação 2.4.

$$Q_{\text{calc}} = \frac{|\text{valor}_{\text{susp}} - \text{valor}_{\text{prox}}|}{|\text{valor}_{\text{maior}} - \text{valor}_{\text{menor}}|} \quad (2.4)$$

Se o valor de Q_{calc} for maior que o valor tabelado (Q_{tab}), então o valor questionado deve ser rejeitado, com o grau de confiança indicado.

- Teste de Grubbs: nesse teste, calculamos a média e a estimativa do desvio padrão do conjunto de dados. Em seguida, aplicamos a Equação 2.5, na qual o numerador é a diferença entre o valor suspeito e o valor médio.

$$G_{\text{calc}} = \frac{|\text{valor}_{\text{susp}} - \bar{x}|}{s} \quad (2.5)$$

Se o valor de G_{calc} for maior que o valor tabelado (G_{tab}) então o valor questionado deve ser rejeitado, com o grau de confiança indicado.

Comparação de médias

Se tivermos dois conjuntos de dados de mesma grandeza, os valores de média dos dois conjuntos geralmente serão diferentes devido aos erros aleatórios presentes. Uma forma de saber se essa diferença de médias é significativa estatisticamente é por meio do teste t .

O teste t pode ser empregado para comparar médias em três ocasiões diferentes:

- Comparação entre o resultado medido com um valor conhecido: compara-se um conjunto de dados com um valor conhecido, como um MRC. Para isso, deve-se calcular a média e o s dos dados medidos, calcular o intervalo de confiança para a resposta (geralmente emprega-se 95%) e verificar se a faixa inclui a resposta conhecida.

- Comparação entre medidas repetidas: nesse caso, temos dois conjuntos de dados, cada um com sua própria incerteza e nenhum valor conhecido. Assim, calculamos um valor t para os dois conjuntos de dados, conforme Equação 2.6.

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{agregado}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (2.6)$$

onde s_{agregado} é o desvio padrão de ambos os conjuntos de dados (desvio padrão agregado), dado por:

$$s_{\text{agregado}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_1)^2 + \sum (x_i - x_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (2.7)$$

Essas equações pressupõem que o desvio padrão é o mesmo para ambos os conjuntos. Quando isso não for verdade, usamos a seguinte equação:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (2.8)$$

Nos dois casos, se t_{calc} for maior que o t_{tab} (nível de confiança de 95%) os dois resultados são estatisticamente diferentes.

- Comparação de diferenças individuais: esse teste é indicado quando utilizamos dois métodos diferentes para realizar medidas individuais em várias amostras diferentes. O objetivo é saber se os dois métodos fornecem a mesma resposta ou não. Aqui o teste é chamado teste t emparelhado ou pareado. Calcula-se a diferença entre os dois resultados obtidos dos dois métodos diferentes para cada amostra. De posse da média e da estimativa do desvio padrão dos desvios, calcula-se t a partir da equação:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{d}|}{Sd} \sqrt{n} \quad (2.9)$$

onde $|\bar{d}|$ é o valor absoluto da diferença média.

Se t_{calc} for maior que o t_{tab} (nível de confiança de 95%) os dois resultados são estatisticamente diferentes.

Comparação dos desvios padrão

Como vimos no item “Comparação entre medidas repetidas”, para decidir se dois conjuntos de dados são significativamente diferentes, usamos o teste t . Vimos que ele pode ser calculado de duas formas, conforme os desvios padrão, casos iguais ou diferentes. No entanto, como saber? Por meio do teste F. No teste F, calculamos o quociente entre os quadrados dos desvios padrão, também chamados de variâncias:

$$F_{calc} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (2.10)$$

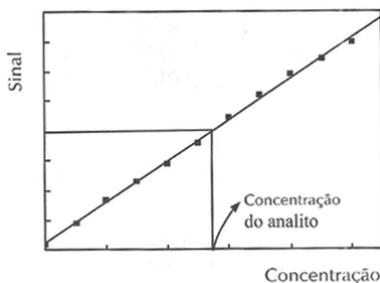
O maior desvio padrão é colocado no numerador para garantir que F seja maior que 1. Se F_{calc} for menor que o F_{tab} , aceita-se a igualdade das variâncias. Se F_{calc} for maior que o F_{tab} , rejeita-se a igualdade das variâncias.

Para cada um dos testes estudados existe uma tabela correspondente que pode ser encontrada em livros de química analítica ou de estatística.

Curvas analíticas

Na maioria dos métodos analíticos, o resultado de uma análise precisa ser avaliado a partir de quantidades conhecidas do analito, chamadas de padrões analíticos. Para isso, geralmente preparamos curvas analíticas, também chamadas de curvas de calibração. Padrões de diferentes concentrações são preparados e analisados, e a propriedade físico-química medida (eixo y) é plotada em função da respectiva concentração (eixo x). Na maioria dos métodos, a resposta aumenta de forma linear com o aumento da concentração, e temos uma linha reta, conforme Figura 2.3. A amostra desconhecida pode então ser medida por interpolação.

Figura 2.3 | Curva analítica obtida pelo método de padronização externa



Fonte: Gil (2010, p. 126).

A equação de uma reta pode ser descrita como:

$$y = ax + b \quad (2.11)$$

em que y é o sinal medido, x é a concentração da solução padrão usada para cada ponto, a é o coeficiente angular e representa a inclinação da reta e b é o coeficiente linear e indica o ponto onde a reta corta o eixo y, quando $x = 0$.



Assimile

Uma curva de calibração apresenta a resposta de um método analítico para quantidades conhecidas de analito.

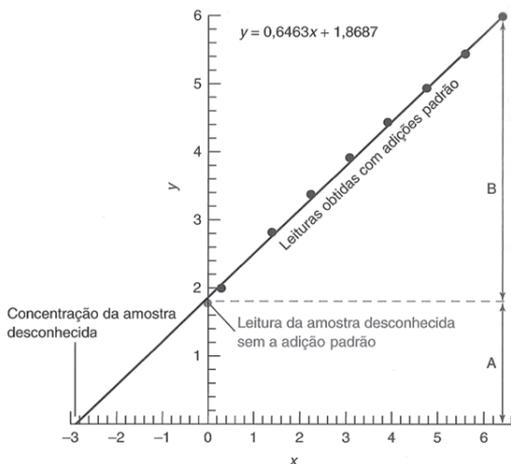
Os tipos mais comuns de procedimentos de calibração estão descritos a seguir:

- Calibração com padrão externo: nesse caso, uma série de soluções padrão é preparada separadamente da amostra e os resultados são plotados em uma curva analítica, obtendo-se assim o a e o b da curva. Em seguida, a amostra é analisada e o y é então obtido, podendo-se então calcular a concentração x do analito na solução analisada. Esse tipo de calibração só pode ser utilizado quando não existe efeito matriz, ou seja, quando os demais compostos presentes na matriz não interferem na sua quantificação.

- Método do padrão interno: um padrão interno é uma substância de referência similar ao analito, que é adicionada em concentração constante a amostras, padrões e brancos. Assim, o sinal de resposta não é a do analito, mas, sim, da razão entre o sinal do analito e o do padrão interno. Esse método é interessante para compensar erros sistemáticos ou aleatórios, já que os sinais tanto do analito de interesse como do padrão interno respondem proporcionalmente a qualquer flutuação na resposta. Sua limitação está na dificuldade de encontrar espécies de padrão interno adequadas para cada tipo de análise.

- Método de adições de padrão: esse método é muito útil na análise de amostras complexas nas quais o efeito matriz seja muito significativo. No método de adições de padrão, são feitas sucessivas adições de padrão na amostra com concentrações diferentes. A partir do aumento do sinal, podemos deduzir quanto de analito estava presente originalmente na amostra. O resultado é obtido por extrapolação da curva analítica, conforme Figura 2.4.

Figura 2.4 | Curva analítica obtida pelo método de adições de padrão



Fonte: adaptada de Harris (2012).

Em alguns procedimentos analíticos é possível realizar uma comparação direta entre uma propriedade do analito e um padrão, sem a necessidade da curva de calibração. As titulações, que veremos em breve, são exemplos de comparações diretas, nas quais diferentes quantidades de titulante são adicionadas à amostra até que a equivalência química seja alcançada. Outro exemplo do emprego das comparações diretas é quando se deseja comparar o resultado de uma amostra com um limiar que foi ou não excedido.

Sem medo de errar

Nos anos 1980 e 1990, grandes quantidades de mercúrio metálico foram utilizadas para a extração do ouro e, conseqüentemente, lançadas nos principais rios da Bacia Amazônica. Ao longo das últimas décadas, o mercúrio vem sofrendo oxidação e metilação por bactérias e complexação com compostos orgânicos dissolvidos, gerando o metilmercúrio (CH_3Hg^+). O metilmercúrio por ser lipossolúvel é muito bem absorvido pelas membranas biológicas e pelos tratos digestivos de praticamente todas as cadeias alimentares, o que maximiza seus efeitos em ecossistemas naturais e na saúde humana.

Você faz parte de uma equipe que pesquisa exatamente os impactos do mercúrio, nas duas diferentes formas químicas, na Bacia Amazônica.

Durante a realização de análises de amostras de peixe coletadas no Rio Negro, você obteve os seguintes resultados de mercúrio total: 780, 752, 778, 785 e 776 $ng \cdot g^{-1}$.

Você agora precisa decidir se o resultado 752 $ng \cdot g^{-1}$ deve ser mantido ou não no conjunto de dados para o cálculo da concentração de mercúrio nessa amostra.

Vários testes podem ser utilizados para detectar um valor disperso e decidir se ele deve ou não ser eliminado do conjunto. Dentre eles, podemos citar o teste Q (ou teste de Dixon), o teste de Grubbs e o teste de Cochran.

Qualquer um pode ser utilizado e escolheremos, neste problema, o teste Q. Para isso, reorganizaremos os dados em ordem crescente para facilitar a compreensão: 752, 776, 778, 780 e 785 $ng \cdot g^{-1}$.

Em seguida, empregamos a equação:

$$Q_{calc} = \frac{|valor_{susp} - valor_{prox}|}{|valor_{maior} - valor_{menor}|}$$

Assim temos:

$$Q_{calc} = \frac{|752 - 776|}{|785 - 753|}$$

$$Q_{calc} = \frac{|24|}{|33|}$$

$$Q_{calc} = 0,73$$

O valor de Q_{crit} é obtido na tabela Q a seguir:

Número de observações	Q_{crit} com 95% de confiança
3	0,970
4	0,829
5	0,710
6	0,625
7	0,568
8	0,526
9	0,493
10	0,466

O valor de Q_{crit} para 5 observações é 0,710.

Conforme vimos, se o valor de Q_{calc} (0,73) for maior que o valor tabelado do Q_{crit} (0,71), acertando os algarismos significativos), então o valor questionado deve ser rejeitado, com o grau de confiança de 95%.

Assim, a média e a estimativa do desvio padrão devem ser calculadas considerando somente as 4 medições restantes, resultando na concentração média de $780 \pm 4 \text{ ng g}^{-1}$.

A partir de agora, sempre que você se deparar com um resultado suspeito, lembre-se de aplicar algum teste estatístico de detecção de outliers.

Você terá muito mais respaldo na sua decisão!

Avançando na prática

Madeira de reflorestamento dentro das especificações

Descrição da situação-problema

Você foi contratado por uma empresa de exploração sustentável de madeira para desenvolver projetos de reflorestamento e fiscalizar a qualidade das toras de madeira que serão enviadas para uma empresa de construção civil. De acordo com as especificações da empresa, as toras devem ter comprimento de 150 cm, podendo variar de 140 a 160 cm.

Você selecionou 21 amostras, realizou as medidas e observou que a média amostral era de 148 cm e a estimativa de desvio padrão era de 10 cm.

Quais são os limites do intervalo de confiança que garantem que o comprimento médio da população de toras de madeira de reflorestamento esteja dentro da média da amostra selecionada? Considere um intervalo de confiança em nível de 95%.

Resolução da situação-problema

Primeiramente, precisamos verificar quais são os dados fornecidos pelo problema:

Número de amostras (n) = 21

\bar{x} = 148

s = 10

A partir do número de amostras, podemos obter os graus de liberdade:

Graus de liberdade ($n-1$) = 20

A seguir, verificamos na tabela t de Student o valor de t tabelado para 20 graus de liberdade e 95% de confiança:

t_{tab} = 2,086

De posse de \bar{x} , s , t_{tab} e n podemos aplicar a equação $\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ e chegaremos aos valores limite do intervalo de confiança:

Limite inferior: 143 cm

Limite superior: 153 cm

Assim, podemos concluir que existe 95% de probabilidade de que o comprimento médio μ esteja no intervalo entre 143 e 153 cm, portanto, dentro das especificações estabelecidas pela empresa.

Faça valer a pena

1. B. Sakamann e Erwin Neher receberam o prêmio Nobel de Medicina e Fisiologia em 1991 pelo trabalho sobre transmissão de sinais em junções neuromusculares. Em um dos seus trabalhos, eles mediram o fluxo de cátions nos canais de íons das células musculares. Após dividirem e reagruparem os 922 dados em séries de faixas adjacentes de dados, eles verificaram que na faixa entre 2,64 e 2,68 pA (picoampère) o fluxo de cátions era maior que nos demais intervalos. (HARRIS, 2016).

O tratamento que foi realizado nos dados descritos permite a obtenção de um(a):

- a) Grau de liberdade.
- b) Intervalo de confiança.
- c) Curva gaussiana.
- d) Histograma.
- e) Curva de calibração.

2. A análise estatística é amplamente utilizada em várias áreas de conhecimento para avaliar a qualidade de medidas experimentais, testar hipóteses e desenvolver modelos para descrever resultados experimentais.

Ainda a respeito das aplicações da análise estatística, marque (V) para verdadeiras ou (F) para falsas:

- () Estimar a probabilidade de uma média experimental e um valor verdadeiro serem estatisticamente diferentes.
- () Definir o intervalo de confiança no qual se espera que a média da população possa estar contida, com uma certa probabilidade.
- () Decidir se rejeita ou mantém um resultado que parece ser um outlier em um conjunto de réplicas de medições.
- () Diminuir a incerteza das medidas, mantendo-as em níveis baixos e toleráveis, de modo que o resultado analítico possua confiabilidade aceitável.

Agora, assinale a alternativa que apresenta a sequência correta

- a) V – V – V – V.
- b) V – V – V – F.
- c) V – F – V – F.
- d) F – F – F – V.
- e) F – V – F – F.

3. O programa computacional Excel é utilizado para realizar diversos tipos de operações matemáticas que podem ser úteis em diferentes tipos de estudos.

No quadro a seguir, temos quatro tipos de testes estatísticos que podem ser realizados no programa Excel e a forma de realizar o cálculo de cada um deles.

Relacione o teste estatístico (coluna A) com a forma de cálculo correspondente (coluna B):

Teste (Coluna A)	Cálculo (Coluna B)
teste F	a. Cálculo da diferença entre o valor suspeito e a média dos dados, dividido pelo desvio padrão dos dados do conjunto.
teste t emparelhado	b. Cálculo do quociente entre os quadrados dos desvios padrão dos dados do conjunto.
3. Teste Q	c. Cálculo da diferença entre o valor suspeito e seu vizinho mais próximo, dividido pela diferença entre o maior e o menor valor do conjunto.
4. Teste G	d. Cálculo da diferença entre dois resultados obtidos de dois métodos diferentes para uma amostra.

Assinale a alternativa que contém a sequência correta da associação:

- a) 1d – 2a – 3c – 4b.
- b) 1d – 2b – 3a – 4c.
- c) 1c – 2d – 3b – 4a.
- d) 1b – 2a – 3c – 4d.
- e) 1b – 2d – 3c – 4a.

Seção 2.2

Garantia da qualidade dos resultados

Diálogo aberto

Caro aluno, no decorrer desta disciplina, já deu para perceber que um bom resultado de medição não depende somente de um equipamento de última geração. É necessário que a amostragem seja realizada corretamente, que os analistas sejam capacitados para a realização das análises e que os dados obtidos sejam tratados corretamente.

Para que o laboratório seja reconhecido pelo mercado como um laboratório que produza resultados confiáveis, algumas certificações, determinados procedimentos e controles são hoje recomendados, como a validação do método, o uso de cartas de controle, o planejamento de experimentos e as certificações ISO e BPL, como veremos ao longo desta seção.

Nesta unidade, estamos estudando a contaminação dos rios da Bacia Amazônica com mercúrio. Alguns colegas da equipe ficaram responsáveis por desenvolver e validar um método para a determinação do mercúrio em águas superficiais desta bacia. Após finalizado o trabalho, o coordenador da equipe pediu para você avaliar os dados obtidos por eles e escrever um breve relatório de validação, contendo as informações sobre como a validação foi realizada e quais são os resultados obtidos para cada parâmetro avaliado.

Seu colega encaminhou um quadro-resumo com os resultados finais da validação, conforme a seguir:

Quadro-resumo: resultados finais da validação do método para a determinação do mercúrio em águas superficiais.

Resultados finais
98,9 %
0,996
20 $ng.mL^{-1}$
3,4 %
60 $ng.mL^{-1}$

Ele só esqueceu de informar qual o parâmetro que correspondia a cada resultado enviado e como foi realizado cada parâmetro.

Você saberia informar qual o parâmetro estudado a partir dos resultados do quadro? Considerando que seus colegas realizaram a validação corretamente, como foi realizado o procedimento para a obtenção dos resultados de cada parâmetro citado?

Não pode faltar

Planejamento experimental

A análise de dados, como vimos na última seção, é apenas uma parte da estatística. A outra parte, tão importante quanto a primeira, é planejar os experimentos que produzirão os dados.

O planejamento experimental (em inglês *Design of Experiments*, DOE) é uma técnica utilizada para definir quais os dados, sob quais condições e em que quantidade devem ser coletados durante um experimento, buscando obter o máximo de informações com redução de tempo e custo. É sem dúvida uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, para avaliar o impacto de uma variação em um processo ou ainda para o desenvolvimento de produtos. Isso porque em um mundo altamente competitivo como o que vivemos hoje, a indústria busca produzir a máxima quantidade de um determinado produto, ao menor custo possível e sem perda de qualidade, ou seja, não podemos nos dar ao luxo de perder meses de trabalho, tempo, salários, reagentes etc. toda vez que for necessário realizar testes para a implementação de um novo processo produtivo, ou mesmo alteração em um processo já existente.



Refleta

“Chamar o especialista em estatística depois que o experimento foi feito pode ser o mesmo que pedir a ele para fazer um exame *post mortem*. Talvez ele consiga dizer de que foi que o experimento morreu”. (FISHER apud BARROS NETO et al., 2003, p. 9)

Nos laboratórios de análises químicas, o mesmo princípio é válido. Por exemplo, quando um método para determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em leite bovino está sendo desenvolvido, inúmeras variáveis precisam ser testadas no processo de extração. Se for utilizada uma extração em fase sólida (SPE), os solventes e os sorventes a serem utilizados nas etapas de extração, o *clean up* dos compostos e a temperatura a ser utilizada no processo de pré-concentração são só algumas das variáveis que precisarão ser testadas e padronizadas.

Dentre as vantagens da utilização de planejamentos experimentais, em detrimento dos estudos nos quais se analisa cada variável separadamente, chamados de univariados, temos:

- Redução do número de experimentos e repetições, resultando em uma diminuição do trabalho, do tempo e do custo final do experimento.
- Análise dos fatores simultaneamente, permitindo visualizar efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse, como o efeito da interação tempo e temperatura em um experimento.
- Otimização de mais de uma resposta ao mesmo tempo, como maximizar o rendimento e minimizar o custo em um mesmo experimento.
- Avaliação do erro experimental, o que é fundamental para especificar o nível de confiança estatística com o qual poderemos estimar a precisão do resultado desejado.



Assimile

Fatores são as variáveis possíveis de serem controladas e que influenciam na resposta; também são chamados variáveis de entrada ou de controle. A temperatura e a concentração de um reagente são dois exemplos.

Respostas são as variáveis resultantes de uma variação nas variáveis de entrada. Também são chamadas de variáveis de saída. O rendimento de uma reação é um exemplo.

Já os níveis são as faixas de valores das variáveis de entrada.

Aleatorização é a prática de realizar a escolha da sequência das análises por meio de um processo aleatório (tal como jogando dados ou realizando um sorteio).

Para um bom planejamento, precisamos sempre ter em mente a seguinte questão: "o que eu gostaria de saber quando o experimento tiver terminado?", ou seja, realizar a caracterização do problema. Em seguida, escolher os fatores e os níveis que serão estudados e, a partir disso, selecionar a resposta a ser analisada. Em sequência, definir o modelo de planejamento mais adequado. Com esse panorama definido, realiza-se o experimento e a análise dos dados obtidos.

Na Tabela 2.2, temos um exemplo de como o planejamento é estruturado. Neste exemplo, será realizado um planejamento fatorial 2^k , onde k são os fatores a serem controlados. Assim, 2^2 corresponde a 4 experimentos, 2^3 corresponde a 8 experimentos e assim por diante. Temperatura e tipo de catalisador são os fatores e o rendimento é a resposta. Nesse caso, o experimento foi realizado em duplicata, o que permite o cálculo do erro experimental.

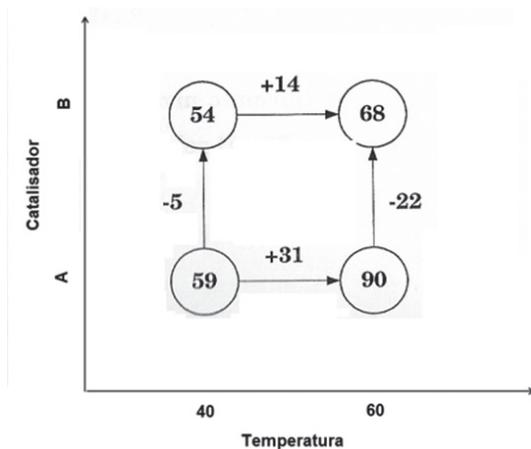
Tabela 2.2 | Estrutura e resultados de um planejamento fatorial 2^2 para estudo do efeito da temperatura e do catalisador sobre o rendimento de uma reação

Ensaio	Temperatura (°C)	Catalisador	Rendimento (%)		Média
1	40	A	57	61	59
2	60	A	92	88	90
3	40	B	55	53	54
4	60	B	66	70	68

Fonte: adaptada de Barros Neto et al. (2003, p. 86).

Analisando a tabela, podemos perceber que elevando a temperatura de 40 para 60 °C e mantendo o catalisador A, o rendimento passa de 59 para 90%, ou seja, aumenta 31 pontos percentuais. Já se a temperatura for mantida em 60 °C, o catalisador A apresenta rendimento superior ao catalisador B em 22 pontos percentuais (Figura 2.5). Através desse exemplo, é possível verificar que os fatores interagem entre si e interferem no rendimento final. Essa premissa é válida para a maioria dos casos, por isso o planejamento traz uma quantidade muito maior de informações do que um teste univariado (uma variável de cada vez).

Figura 2.5 | Diagrama para interpretação dos resultados do planejamento fatorial 2² para estudo do efeito da temperatura e do catalisador sobre o rendimento de uma reação



Fonte: adaptada de Barros Neto et al. (2003, p. 95).

Dependendo da quantidade de fatores a serem avaliados em um experimento (por exemplo, um fatorial 2⁵ realizado em duplicata produz 64 experimentos!) muitas vezes são utilizados dois ou mais planejamentos ou ainda um planejamento chamado fatorial fracionário, que reduz bastante o número de experimentos sem grande alteração no erro do processo.



Pesquise mais

Cada vez mais indústrias, governos e universidades têm utilizado o planejamento experimental como um aliado na resolução de problemas.

No link disponibilizado, o planejamento é utilizado para avaliar a cinética de secagem de caju, utilizando como variáveis de entrada a temperatura e a velocidade do ar.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v6n3/v6n3a15.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2017.

Validação de um procedimento analítico

Após o desenvolvimento e a otimização de um novo método de análises, alguns procedimentos são requeridos para comprovar que o método atende às necessidades a que se propõe. Esse processo é conhecido como a validação do método. Segundo a Resolução da ANVISA RDC nº 166, de 24 de julho de 2017, validação "é a avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais de

modo a confirmar e fornecer evidências objetivas de que os requisitos específicos para seu uso pretendido são atendidos”.



Exemplificando

Um método para determinação de arsênio em arroz polido foi desenvolvido e otimizado por um laboratório de prestação de serviços do governo brasileiro. Ele apresentou excelente precisão e exatidão em concentrações acima de $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$. No entanto, o limite máximo de resíduos (LMR) permitido pela legislação brasileira para arsênio em arroz polido é de $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Esse método atende às necessidades a que se propõe?

Não atende. Para atender, ele deveria apresentar precisão e exatidão aceitáveis no valor do limite de quantificação que necessariamente deve ser inferior ao LMR do método.

Principais figuras de mérito

A seguir, veremos os principais parâmetros analíticos estudados durante uma validação, também chamados de figuras de mérito. A necessidade de realizar um ou outro parâmetro, bem como os critérios de aceitação, pode variar dependendo das necessidades as quais o método se propõe.

- Seletividade: para métodos quantitativos, é demonstrada por meio da comprovação de que a resposta analítica desejada não sofre interferência do diluente, da matriz, de impurezas ou de produtos de degradação.

- Linearidade: é a capacidade de o método produzir resultados quantitativos proporcionais à concentração do analito dentro da faixa de aplicação requerida pelo método. A linearidade geralmente é calculada pelos métodos de padronização externa, padronização interna ou adição padrão, conforme já vimos na última seção, e sua qualidade é medida pela dispersão dos resíduos da curva, pela equação da reta e também pelo coeficiente de correlação (r), que deve estar o mais próximo possível de 1 (se a resposta for proporcional à concentração) ou -1 (se a resposta for inversamente proporcional à concentração).

- Precisão: geralmente é medida por meio da repetibilidade (medições sucessivas da amostra sob as mesmas condições de operação, mesmo analista e mesma instrumentação), precisão intermediária (medições realizadas no mesmo laboratório em dias diferentes e com analistas

diferentes) e a reprodutibilidade (medições realizadas por laboratórios diferentes). É expressa em termos de DPR.

- Exatidão: é medida pela proximidade entre o valor de referência (valor verdadeiro) e os resultados obtidos dos ensaios realizados com o novo método. A forma mais adequada é por meio do uso de Materiais de Referência Certificados (MRC).

- Limite de detecção (LD): corresponde à menor concentração do analito em uma amostra que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada pelo método de forma confiável.

- Limite de quantificação (LQ): menor concentração do analito em uma amostra que pode ser determinado com precisão e exatidão aceitáveis.



Refleta

Em um método de doseamento de um fármaco é necessário determinar o LD e o LQ? Em um método para determinar impurezas neste mesmo fármaco é necessário realizar as mesmas determinações?

- Robustez: indica a capacidade de o método resistir a pequenas variações nas condições analíticas. Para esse ensaio é muito comum a utilização do planejamento experimental, como vimos anteriormente.



Exemplificando

Burin et al. (2008) validaram um método volumétrico para determinação de cálcio em produtos cárneos. Para isso, eles avaliaram os seguintes parâmetros:

Faixa de trabalho e linearidade: definida por meio de curva analítica com solução padrão de cálcio com 6 níveis e 7 replicatas de cada nível. A linearidade foi obtida pela equação da reta $y = ax + b$.

Sensibilidade (S), LD e LQ: a sensibilidade foi calculada pela inclinação da curva analítica na faixa de trabalho. Para o LD e o LQ foram realizadas 10 repetições do branco, cálculo da média e desvio padrão (s) dos brancos.

O LD foi calculado pela equação $LD = \frac{\bar{x} \pm 3s}{S}$ (Equação 2.12) e o LQ pela equação $LQ = \frac{\bar{x} \pm 10s}{S}$ (Equação 2.13).

Precisão: avaliada por meio da repetibilidade dos resultados.

Exatidão: avaliada por meio da recuperação dos analitos em amostras fortificadas com MRC.

Especificidade: avaliada por meio da adição de impurezas no padrão analítico de cálcio.

Robustez: avaliada por meio do planejamento experimental de Youden, que permite avaliar 7 variáveis realizando somente 8 ensaios.

Incerteza de medição: avaliada por meio da identificação e quantificação das fontes de incerteza.

Para ver com detalhes como foi realizada cada etapa da validação e os resultados obtidos, leia o material disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v28n4/a33v28n4.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2017.

Cartas de controle de processos

Para garantir que o método validado se mantenha operando nas mesmas condições definidas durante a validação é muito comum o uso de cartas (ou gráficos) de controle estatístico de processos (CEP). Elas permitem monitorar um processo ao longo do tempo e facilitam muito na identificação de uma falha no processo ou mesmo de uma tendência de falha.

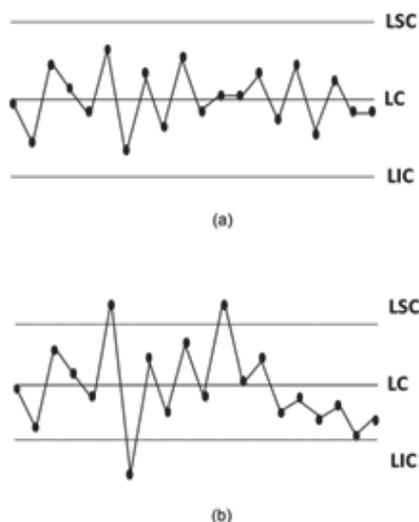


Pesquise mais

O uso de cartas de controle na indústria teve início na década de 1920, a partir dos trabalhos de Walter A. Shewhart e foi de grande importância durante a Segunda Guerra Mundial. Para saber mais, acesse o material disponível em: <http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/3682/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Estudo%20de%20Testes%20de%20Estabilidade%20de%20Processo%20em%20Gr%C3%A1ficos%20de%20Controle%20de%20Shewhart.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2017.

As cartas de controle determinam estatisticamente uma faixa denominada limite de controle, que é limitada por uma linha superior (limite superior de controle, LSC) e uma linha inferior (limite inferior de controle, LIC), além de uma linha central (limite central, LC) (Figura 2.6).

Figura 2.6 | Exemplos de cartas de controle: (a) dentro dos limites de controle (b) fora dos limites de controle



Fonte: adaptada de São Paulo (Estado) (2013, p. 13).

Basicamente, essas cartas controlam variáveis críticas em um processo, como pH, temperatura, concentração, massa etc. Assim, no caso da análise de um produto termoinstável, por exemplo, o controle e o monitoramento da temperatura durante toda a análise são importantes.

Na maioria dos casos, dois tipos de cartas de controle são empregados conjuntamente, as de média (\bar{x}) e as de amplitude (R), isso porque, além de conhecer o valor médio da variável, é importante conhecer a variabilidade dela.



Assimile

Cartas de controle: são gráficos que mostram a variação da grandeza ou característica de interesse em função do tempo para avaliar atributos, desempenho de métodos ou instrumentos de medição.

Carta de média: cartas baseadas nos dados de média de um conjunto de dados.

Cartas de amplitude: cartas baseadas na diferença entre o maior e o menor valor de um subgrupo de dados.

Os LSC e LIC são definidos como 3 desvios padrão acima ou abaixo do LC ($\mu \pm 3\sigma$). Muitas vezes, é vantajoso colocar na carta os limites de alerta, definidos como 2 desvios padrão acima ou abaixo do LC ($\mu \pm 2\sigma$). Como já vimos anteriormente, para conhecermos μ e σ , é preciso se basear nos dados de no mínimo 30 dados obtidos quando supostamente o processo estava sob controle.

Certificação de qualidade laboratorial

A acreditação de uma metodologia analítica frente a um organismo internacional, como a ISO (*International Organization for Standardization*), tem sido almejada por grande parte dos laboratórios, já que envolve o reconhecimento mundial da sua competência técnica. A ISO tem como principal atividade o estabelecimento de normas técnicas e gerenciais a serem utilizadas por parte dos governos e das lideranças para regulamentar um setor. Na área laboratorial, a norma exigida é a ABNT NBR ISO/IEC 17025 e, no Brasil, o órgão responsável por conceder a acreditação é o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). Essa norma tem por característica avaliar o laboratório como um todo, verificando, além das características técnicas relacionadas ao ensaio em si (como validação, calibração dos equipamentos, treinamento dos analistas), as características gerenciais (por exemplo: estrutura hierárquica do laboratório, controle de documentos, tratamento de reclamações). Outra característica é que o sistema de gestão deve ser organizado por ensaio e, por isso, o laboratório solicita ao INMETRO a acreditação de um ensaio específico.

Por exemplo, após o laboratório validar um novo método para determinação de cloranfenicol em mel e realizar o seu controle periódico, ele pode então solicitar ao INMETRO que realize uma auditoria neste método e em todo o sistema de gestão que o envolve. Se o laboratório atender a todos os requisitos da norma em um prazo predeterminado, o laboratório é acreditado pelo INMETRO para a realização daquele ensaio. No caso do mesmo laboratório ter a intenção de acreditar um método para determinar resíduos de pesticidas em mel, por exemplo, outra solicitação deverá ser feita ao INMETRO e assim deve ser feito para cada novo ensaio. No período de até 12 meses a partir da data da acreditação, o INMETRO reavalia o laboratório. Se o laboratório conseguiu manter a acreditação, as auditorias passam a ocorrer a cada 24 meses.

Outro reconhecimento almejado por laboratórios que realizam estudos na área de saúde humana, vegetal, animal e meio ambiente é o de Boas Práticas Laboratoriais (BPL). Nesse caso, a norma a ser seguida é a NIT-DICLA 035 e o órgão responsável por concedê-la também é o INMETRO. As auditorias da BPL são bastante rígidas com respeito à avaliação técnica da metodologia proposta em relação aos objetivos do estudo, à competência técnica do pessoal para executar os procedimentos, à segurança e eficácia dos resultados e ao conteúdo do relatório de conclusão do estudo.

No caso das BPLs, não é o ensaio que é acreditado, mas, sim, o estudo. Por exemplo, um laboratório pode ser acreditado pelo INMETRO para realizar estudos de eficácia de um novo agrotóxico para fins de registro. Assim, empresas que precisem desse estudo recorrem a um laboratório acreditado na BPL que, por sua vez, formará uma equipe para planejar, desenvolver, monitorar, registrar, arquivar e relatar o estudo. Como BPL é uma norma internacional, um estudo realizado no Brasil é reconhecido em outros países do mundo e vice-versa.

A opção por implementar a NBR ISO/IEC 17025 ou as Boas Práticas Laboratoriais fica a cargo das características de cada laboratório. O importante é que o sistema de qualidade escolhido seja adequado ao dia a dia do laboratório e permita garantir a qualidade dos trabalhos realizados.

Sem medo de errar

Você faz parte de um grupo de pesquisa e foi desafiado a estudar o problema da contaminação dos rios da Bacia Amazônica com mercúrio. Amostras de água, matéria orgânica e peixes de rios foram coletadas para determinação de mercúrio.

Alguns dos seus colegas de equipe otimizaram um método utilizando planejamento experimental para a determinação de mercúrio em águas superficiais da Bacia Amazônica. Em seguida, o método foi validado conforme procedimento padrão do laboratório.

Você foi selecionado para conferir os dados obtidos pela equipe e escrever um relatório descrevendo os procedimentos utilizados e os resultados obtidos. Os seguintes resultados de validação foram enviados para você: 98,9%, 0,996, 20 ng.mL^{-1} , 3,4 % e 60 ng.mL^{-1} .

Considerando os assuntos abordados nesta seção, você pode responder a qual parâmetro corresponde cada resultado descrito e qual provavelmente foi o procedimento utilizado para sua obtenção?

O primeiro resultado (98,9%) é um valor percentual, que expressa a proximidade entre dois valores, o valor de referência (valor verdadeiro) e o valor experimental. Ele foi obtido por meio da equação $E_r = \frac{x_i - x_v}{x_c} \times 100\%$ e, provavelmente, o valor verdadeiro diz respeito a um MRCC.

O segundo valor (0,996) não tem unidade e é muito próximo de 1. Isso sugere que esse valor seja o coeficiente de correlação (r) ou o coeficiente de determinação (r^2) obtidos da análise da curva analítica, correspondendo ao parâmetro linearidade. Como o resultado está bem próximo de 1, é possível concluir que os resultados da curva são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro do intervalo estudado. Além disso, pela alta correlação positiva (muito próximo a 1) é provável que foi utilizado o método de calibração externa, no qual utiliza-se soluções padrão diluídas para a confecção da curva e não se observa efeito matriz.

O terceiro resultado (20 ng.mL^{-1}) é 1/3 do quinto resultado (60 ng.mL^{-1}). Apesar de haver várias formas de realizar o procedimento e calcular o LD e o LQ, o primeiro sempre é menor que o segundo e em muitos casos corresponde a 1/3 do segundo, como vimos no Exemplicando. Assim, o LD do método, que corresponde à menor quantidade do analito detectável presente em uma amostra é de 20 ng.mL^{-1} . Já o LQ, que corresponde à menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser quantificado com precisão e exatidão é de 60 ng.mL^{-1} .

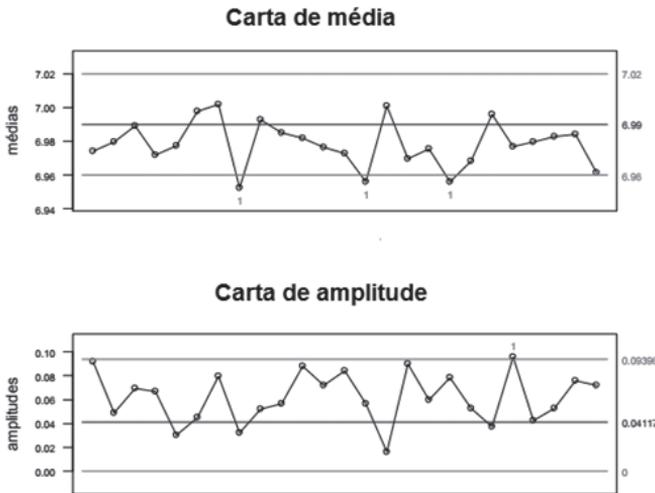
O quarto resultado (3,4%) também é um resultado percentual e corresponde ao parâmetro que avalia a dispersão dos resultados obtidos de réplicas de amostras. Esse parâmetro é a precisão. O resultado pode ter sido obtido por meio dos ensaios de repetibilidade, precisão intermediária ou ainda de reprodutibilidade. Geralmente, melhores precisões são obtidas no ensaio de repetibilidade, já que os ensaios são realizados pelo mesmo analista, utilizando o mesmo procedimento e o mesmo equipamento. O resultado é expresso em termos de DPR através da equação $DPR(\%) = 100 \times \frac{s}{\bar{x}}$.

O processo está sob controle ou não?

Descrição da situação-problema

Para avaliar um novo medidor de pH adquirido pelo laboratório para o qual você trabalha, foram realizadas medidas de pH de um MRC de solução tampão de pH 7,0. Em seguida, os dados foram utilizados para a construção de cartas de média e amplitude, conforme figura a seguir:

Figura 2.7 | Cartas de média e amplitude para variação do pH de um MRC



Fonte: adaptada de São Paulo (Estado) (2013, p. 34).

Após avaliar as cartas de controle, você recomenda ou não o uso desse medidor de pH? Justifique sua resposta.

Resolução da situação-problema

Alguns critérios de decisão são geralmente utilizados para identificar se o processo está ou não sob controle. Dentre eles:

- 1 ou mais pontos acima do LSC ou abaixo do LIC.
- 9 pontos consecutivos no mesmo lado do LC.
- 6 pontos consecutivos, todos aumentando ou todos diminuindo.
- 14 pontos consecutivos alternando para cima e para baixo.

De acordo com a figura, a carta de médias tem 3 pontos abaixo do LIC e a carta de amplitude tem 1 ponto acima do LSC. Por

esses motivos, já é possível concluir que o processo não está sob controle, ou seja, o medidor de pH não está medindo corretamente o MRC. Além disso, observa-se que a maioria dos pontos da carta de média está abaixo do LC, enquanto que na carta de amplitude, a maioria está acima do LC.

Faça valer a pena

1. Validação é o processo de avaliar um método por meio da realização de alguns parâmetros experimentais. Caso o método atenda aos critérios estabelecidos, ele é dito validado.

Um desses parâmetros é o(a) _____ que permite ao analista compreender como o método se comporta quando pequenas variações são realizadas no método validado, como uma alteração na temperatura de extração ou a marca do fabricante de um reagente.

A lacuna é corretamente preenchida por:

- a) Linearidade.
- b) Precisão.
- c) Seletividade.
- d) Limite de detecção.
- e) Robustez.

2. No desenvolvimento de uma nova barra de cereal de chocolate, a quantidade de cacau e aveia foi avaliada por meio do planejamento experimental. Para isso, duas concentrações diferentes foram testadas para cada constituinte. Em seguida, foi realizada a análise sensorial dos produtos obtidos para verificar a aceitação por parte do consumidor.

Nesse texto, níveis, fatores e resposta são representados, respectivamente, por:

- a) Duas concentrações diferentes – quantidade de cacau e aveia – análise sensorial.
- b) Quantidade de cacau e aveia – análise sensorial – aceitação do consumidor.
- c) Duas concentrações diferentes – quantidade de cacau e aveia – aceitação do consumidor.
- d) Aceitação do consumidor – duas concentrações diferentes – quantidade de cacau e aveia.

e) Quantidade de cacau e aveia – aceitação do consumidor – duas concentrações diferentes.

3. A Norma NBR ISO/IEC 17025 é reconhecida como referência para a gestão da qualidade laboratorial. No Brasil, o INMETRO é o responsável por realizar as auditorias nos laboratórios e a equipe auditora é composta de, no mínimo, um especialista na área técnica e um auditor líder.

Considerando o contexto apresentado, avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas.

I. A validação de um método e o controle estatístico do processo (CEP) devem ser realizados pelo laboratório após a acreditação do método na Norma NBR ISO/IEC 17025 pelo INMETRO. Assim, os resultados da validação e do CEP só serão avaliados na ocasião da reavaliação da acreditação pelo INMETRO.

PORQUE

II. A Norma NBR ISO/IEC 17025 e a Norma NIT-DICLA 035 são os documentos exigidos pelo INMETRO para que um laboratório seja acreditado em Boas Práticas Laboratoriais (BPL).

A respeito dessas asserções, assinale a opção correta:

- a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.
- b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.
- c) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.
- d) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.
- e) As asserções I e II são proposições falsas.

Seção 2.3

Equilíbrio químico

Diálogo aberto

Caro aluno, reações químicas estão ocorrendo a todo momento, seja na natureza, no nosso organismo, nos processos industriais ou mesmo nos laboratórios de química analítica. Grande parte delas é reversível, ou seja, ocorrem ao mesmo tempo e em direções opostas.

Esse será o principal tema abordado nesta seção, na qual detalharemos a importância do equilíbrio químico nas reações químicas, conheceremos as principais constantes envolvidas, compreenderemos o conceito de ácidos e bases de Bronsted-Lowry, avaliaremos o efeito da presença de eletrólitos no equilíbrio químico e, na etapa final, conversaremos sobre o conceito de pH, solução tampão e capacidade tamponante.

Atuando em um grupo de pesquisa que investiga a contaminação dos rios da Bacia Amazônica por mercúrio, você foi chamado por um colega para ajudá-lo a resolver um problema no preparo de uma solução padrão.

Esse colega estava preparando uma solução padrão contendo íons mercúrio (Hg^{2+}) na concentração de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ para realizar a análise de algumas amostras de água superficial de um dos rios da bacia.

No entanto, durante o preparo da solução, ele adicionou acidentalmente o mesmo volume de íons chumbo (Pb^{2+}) na mesma concentração na solução padrão de mercúrio.

Ele pediu sua opinião sobre a possibilidade de separar e retirar os íons chumbo da solução padrão. Esse procedimento pode ser realizado?

Esse mesmo colega precisava preparar 100 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$. Para isso, ele diluiu 3 mL de

uma solução de $\text{HCl } 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em 100 mL de água. O procedimento utilizado por ele resultou em uma solução na concentração esperada? Qual é o pH da solução preparada?

Não pode faltar

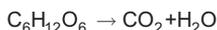
Nem todas as reações químicas ocorrem em um único sentido, como podemos pensar a princípio. Pelo contrário, grande parte das técnicas analíticas necessita que o sistema a ser estudado esteja em equilíbrio químico, ou seja, que as reações envolvidas sejam reversíveis.



Assimile

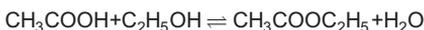
Reações irreversíveis: reações nas quais os reagentes são convertidos em produtos, não havendo reação no sentido inverso.

Exemplo: reação entre glicose e oxigênio produzindo água e gás carbônico:



Reações reversíveis: reações nas quais os reagentes são convertidos em produtos e os produtos são convertidos em reagentes até que ocorra um equilíbrio, quando as velocidades em ambos os sentidos se igualam.

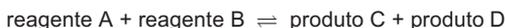
Exemplo: reação de esterificação:



Equilíbrio químico

No início de um processo reversível, a reação ocorre no sentido do consumo dos reagentes e da formação dos produtos, porém, logo que o produto começa a se formar, a reação no sentido inverso começa a ocorrer também. Quando a velocidade da reação inversa se iguala à velocidade da reação direta, as concentrações dos reagentes e dos produtos deixam de variar com o tempo, e assim o processo atinge o equilíbrio químico.

Na condição do equilíbrio, a concentração de reagente e produtos de uma reação química se mantém constante no decorrer do tempo, ou seja, as velocidades das reações diretas e inversas são iguais, conforme a reação a seguir:



Apesar de as concentrações de reagentes e produtos permanecerem constantes, as forças que impulsionam as moléculas dos reagentes e produtos a se converterem entre si continuam a atuar com a mesma intensidade, porém, em sentidos contrários, fazendo com que a força resultante seja nula. Essa força é conhecida como energia livre de Gibbs (G) e é dependente da variação de entalpia, da variação de entropia e da temperatura do sistema, conforme Equação 2.14.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (Equação 2.14)}$$

Agora, conheceremos cada termo desta equação:

- Variação de entalpia (ΔH): é a medida do calor absorvido ou desprendido em uma reação química, a uma pressão constante. Quando ΔH é positivo ocorre absorção de calor durante a reação e o processo é chamado de **endotérmico**. Quando ΔH é negativo ocorre desprendimento de calor, e o processo é chamado **exotérmico**.

- Variação de entropia (ΔS): é a medida do grau de desordem do sistema, sendo que geralmente a desordem é maior em um gás do que em um líquido que, por sua vez, é menos desordenado que um sólido. Quando ΔS é positivo, os produtos são mais desordenados que os reagentes. Quando ΔS é negativo, os produtos são menos desordenados que os reagentes.

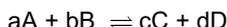
- Temperatura (T): é a temperatura em que ocorre a reação na escala absoluta (em Kelvin).

- Variação da energia livre de Gibbs (ΔG): é a medida da energia livre do sistema (diferença entre a energia livre dos produtos e reagentes). Quando ΔG for igual a zero, o sistema estará em equilíbrio. Quando ΔG for positivo, a reação é desfavorecida. Quando ΔG for negativo, a reação é favorecida, o que geralmente ocorre pelo desprendimento de calor (ΔH negativo) e pelo aumento da desordem (ΔS positivo). Nesse caso, dizemos que a reação é espontânea.

Se conhecermos os fatores que alteram o equilíbrio de uma reação química, como a temperatura, é possível controlá-los para uma condição mais favorável, a fim de aumentar o rendimento dos produtos desejados em um determinado processo químico.

Nas condições de equilíbrio químico, as propriedades macroscópicas (cor, estado físico, densidade) permanecem constantes, ou seja, externamente, nenhuma alteração no sistema é percebida. O que também permanece constante é a concentração das substâncias

presentes. Por isso, é possível caracterizar o equilíbrio por meio de um número, a Constante de Equilíbrio (K). Considerando a reação:



a constante K é expressa como

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.15)$$

Essa constante K tem um valor específico para uma dada reação química e temperatura. Os produtos estão no numerador e os reagentes no denominador, assim, quanto maior o valor do numerador, maior o valor de K , ou seja, maior a tendência de formação de produtos. Se o sentido da reação for invertido, o novo valor de K é o inverso do valor original, ou seja, $K' = 1/K$. Já no caso de duas reações simultâneas, o novo valor de K será o produto dos dois valores de K originais, ou seja, $K'' = K_1 K_2$.



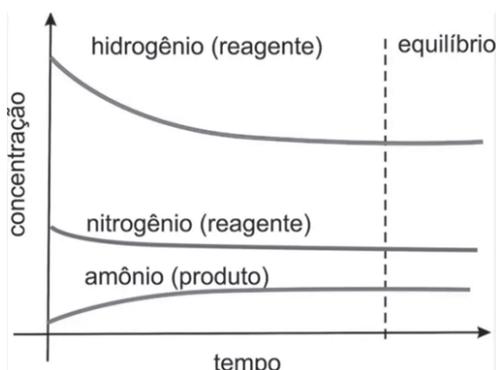
Exemplificando

O monóxido de nitrogênio ou óxido nítrico (NO), assim como o dióxido de nitrogênio (N_2O), contribui para a degradação da camada de ozônio, já que reage com as moléculas de oxigênio, ozônio, além de radicais peróxidos. Ele é formado a partir da reação: $\text{O}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)}$.

Felizmente, a 25°C , a constante de equilíbrio K desta reação é muito pequena ($K = 4,5 \times 10^{-31}$), o que faz com que as quantidades de NO na atmosfera sejam insignificantes quando comparadas ao N_2 e O_2 , permitindo a manutenção da vida na Terra.

Na prática, para saber se o equilíbrio foi atingido, precisamos acompanhar a reação e determinar as concentrações dos reagentes e dos produtos periodicamente, retirando alíquotas do meio e quantificando os produtos e os reagentes. Quando as concentrações deixarem de variar com o tempo, o equilíbrio foi atingido. Na figura a seguir, é possível ver o equilíbrio sendo atingido com o passar do tempo.

Figura 2.8 | Reação de formação da amônia (produto) a partir de nitrogênio e hidrogênio (reagentes). Produto C a partir dos Reagentes A e B



Fonte: <<http://educacao.globo.com/quimica/assunto/equilibrio-quimico/equilibrio-quimico-e-constante-de-equilibrio.html>>. Acesso em: 26 nov. 2017.

Agora, suponha que o equilíbrio seja submetido a um processo que o perturbe. Nesse caso, para que o sistema volte ao equilíbrio, a reação se desloca no sentido em que a perturbação seja parcialmente compensada. Esse comportamento no sentido de reestabelecer o equilíbrio é conhecido como o **Princípio de Le Châtelier**. No caso de o sistema não estar em equilíbrio, calcula-se o quociente de reação Q ao invés de K . Se $Q < K$, a reação ainda não terminou, se $Q > K$, a reação tenderá a formar produtos. Quando o sistema atingir o equilíbrio, $Q = K$.



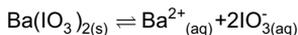
Pesquise mais

Alguns nomes específicos são dados às constantes de equilíbrio, como K_p , K_w , K_a , K_b e K_{ps} . Você sabe o significado de cada uma dessas constantes?

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. Trad.: Robson Mendes Matos. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015, p. 205.

No caso de uma solução aquosa em contato com um sal (sólido iônico), esse sal se dissolverá completamente na solução até uma determinada concentração. Se o mesmo sal for colocado em excesso na solução, parte do sal não se dissolverá e precipitará, caracterizando, então, uma solução saturada com corpo de fundo. A constante que mede essa característica dos sais em solução aquosa é conhecida como **produto de solubilidade** e é representada por K_{ps} . Essa constante

é bastante utilizada quando se deseja determinar a concentração de um íon quando a concentração do outro íon é conhecida. Tomaremos como exemplo um sal pouco solúvel em água, como o iodato de bário. Ele dissocia-se segundo a reação:



Considerando a Equação 2.16, temos que

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2}{[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})]}$$

Sempre que temos um sólido em contato com a solução, no caso o $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$, ele pode ser omitido da equação já que a posição do equilíbrio independe da quantidade de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ enquanto o sólido estiver presente. Assim, a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) é dada como:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2$$

Outro efeito observado na dissolução de sais é que um sal se torna menos solúvel em um meio se um dos seus íons já estiver presente na solução. Esse efeito é conhecido como efeito do **íon comum**.

Ácidos e bases



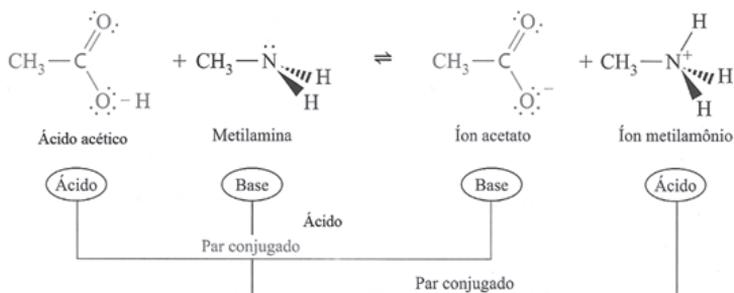
Pesquise mais

São várias as teorias a respeito de ácidos e bases, sendo as principais a teoria de Arrhenius, a teoria de Bronsted-Lowry e a teoria de Lewis.

Para relembrar essas teorias, assista ao vídeo disponível em: <<https://youtu.be/67G6ogClvdU>>. Acesso em: 26 nov. 2017.

De acordo com a teoria de Bronsted-Lowry, um ácido é um doador de próton e uma base é um receptor de próton (Figura 2.9). Assim, para que uma molécula possa se comportar como um ácido ou uma base, ela precisa, respectivamente, da presença de uma base ou de um ácido.

Figura 2.9 | Produtos da reação ácido-base do ácido acético (ácido) com a metilamina (base).

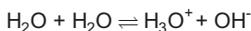


Fonte: adaptada de Harris (2012, p. 135).

Na Figura 2.9, o íon acetato é uma base, já que aceita um próton, formando o ácido acético. Já o íon metilamônio é um ácido, pois doa um próton, formando a metilamina. Um conceito importante dessa teoria é o de **par ácido-base conjugado**. Na mesma figura, ácido acético e íon acetato são pares conjugados, assim como a metilamina e o íon metilamônio. Ácidos e bases conjugados estão relacionados entre si pelo ganho ou perda de um H^+ . Assim, um ácido que tenha doado um próton se torna uma base conjugada capaz de regenerar o ácido original. Da mesma forma, uma base que recebe um próton se torna um ácido conjugado capaz de doar um próton para regenerar a base original.

Algumas espécies químicas possuem as propriedades de ácidos e bases e são conhecidas como **espécies anfipróticas**. Dentre essas espécies, temos compostos como a glicina, um aminoácido simples, que contém grupos funcionais de ácidos fracos e bases fracas.

Existem também os solventes anfipróticos, como a água, o metanol e o etanol. Eles se comportam como ácidos na presença de solutos básicos e como bases na presença de solutos ácidos. Esses solventes sofrem **autoprotólise** (ou autoionização), formando um par de íons, conforme demonstrado com a água na reação a seguir:



Quando se desejar conhecer a concentração de íons H^+ de uma solução conhecendo a concentração de íons OH^- , ou vice-versa, calcula-se o pH da solução. O pH é representado na forma de logaritmo

negativo da concentração de H^+ , assim,

$$pH = -\log[H^+] \quad (2.16)$$

Dessa forma, se desejarmos saber o pH de uma solução contendo $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H^+ temos:

$$\begin{aligned} pH &= -\log[10^{-3}] \\ pH &= 3 \end{aligned}$$

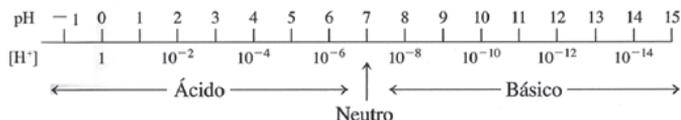
Sabendo que:

$$pH + pOH = 14 \quad (2.17)$$

podemos calcular também a concentração de OH^- nesta mesma solução, que é de 10^{-11} .

Em água pura (neutra), a 25°C , a $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de forma que o pH é igual a 7. A 25°C , uma solução ácida possui pH abaixo de 7 e uma solução básica acima de 7, conforme Figura 2.10.

Figura 2.10 | Escala de potencial hidrogeniônico (pH)



Fonte: Harris (2016, p. 157).



Reflita

O pH se situa na faixa de 0 a 14. No entanto, será que esses são os valores limites? Considerando os conceitos que vimos, será possível existir pH nulo ou negativo?

No caso de ácidos e bases fracas, é possível conhecer a extensão da dissociação por meio da **constante de dissociação** do ácido ou da base, conhecidos como K_a e K_b , respectivamente.



Exemplificando

A maioria das tabelas de constante de dissociação apresenta somente os dados de K_a . Isso porque K_b pode ser calculado dividindo o produto iônico da água ($K_w = 1,00 \times 10^{-14}$) pelo valor de K_a .

Por exemplo, não temos o K_b da amônia, mas, sim, a constante de dissociação do íon amônio que é $5,70 \times 10^{-10}$.

Assim, considerando a equação $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, para conhecer o K_b da amônia, temos que

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (2.18)$$

Assim, substituindo os valores na equação, o K_b da amônia é $1,75 \times 10^{-5}$.

Soluções tampão

Como vimos, quando se deseja conhecer o pH de uma solução de um ácido fraco, por exemplo, a concentração de íons H^+ dependerá da concentração molar do ácido e da constante de dissociação do ácido K_a . Isso é extremamente importante quando estamos estudando o pH de uma **solução tampão**, já que tampão é uma mistura de um ácido fraco com a sua base conjugada. Tampões são amplamente utilizados na química quando é necessário manter o pH de uma solução constante.

Uma solução tampão resiste a variações no pH quando ela é diluída ou quando ácidos ou bases são adicionados a ela. 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. Cientistas e tecnólogos em muitas áreas da ciência e em muitas indústrias empregam as soluções tampão para manter o pH de soluções sob níveis predeterminados relativamente constantes. (SKOOG et al., 2015, p. 220, grifo do autor).



Pesquise mais

A maioria dos processos biológicos é dependente da manutenção do pH em um valor constante, como o pH do sangue dos mamíferos, que deve ser mantido entre 7,35 e 7,45 para garantir a vida.

O artigo "O conceito de solução tampão" traz uma abordagem bastante completa sobre o tema, incluindo todos os equilíbrios químicos das soluções tampão.

Disponível em: <<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf>>. Acesso em: 26 nov. 2017.

A equação fundamental para calcular o pH de soluções tampão é a **equação de Henderson-Hasselbalch** (Equação 2.20 e Equação 2.21), que é obtida a partir da Equação 2.17.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \quad (2.19)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \right) \quad (2.20)$$

Essas duas equações fornecem o pH de uma solução tampão, desde que se conheça a razão entre as concentrações da espécie ácida (ácido fraco, HA, ou ácido conjugado de uma base fraca, BH^+) e da espécie básica (base conjugada de um ácido fraco, A^- , ou base fraca, B).

Dessa forma, a equação de Henderson-Hasselbalch permite a determinação do pH de uma solução a partir das concentrações do ácido e da base conjugada, bem como do $\text{p}K_a$ do ácido. Mais detalhes sobre essas equações estão disponíveis no Pesquise mais.

Para o preparo de tampões, uma quantidade previamente definida de um ácido fraco (HA) ou uma base fraca (B) é medida. Em seguida, íons OH^- são adicionados à solução de HA para produzir a mistura HA e A^- (tampão) ou então íons H^+ são adicionados à solução B para se obter a mistura B e BH^+ (tampão). Soluções tampão podem ainda ser preparadas por meio da mistura do ácido fraco ou da base fraca com um sal, como a mistura de ácido acético com acetato de sódio.

Tão importante quanto conhecer o pH de uma solução é conhecer sua **capacidade tamponante** (β). Ela é uma indicação da quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada antes de o tampão perder sua habilidade de resistir à mudança de pH. Assim, se uma solução tampão é diluída, ela terá uma baixa capacidade tamponante quando comparada com o mesmo volume de uma solução tampão mais concentrada.



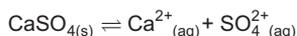
Dessa maneira, escolher corretamente um determinado tampão a ser utilizado em um processo qualquer não significa somente definir o valor do pH do tampão a ser utilizado, é preciso saber corretamente quanto se deve adicionar deste

tampão e quais as concentrações totais de cada espécie presente. Estas quantidades é que garantirão ou não a realização do processo em um pH desejado e controlado. (SILVA; SIMONI, 1999, p. 405)

O efeito dos eletrólitos nos equilíbrios químicos

Conforme vimos até agora, as constantes de equilíbrio são calculadas considerando as concentrações dos reagentes e produtos de uma reação. No entanto, quando outros **eletrólitos** (que participam ou não da reação) estão presentes na solução, esses equilíbrios podem ser afetados, aumentando a solubilidade de um sal pouco solúvel, por exemplo. Nestes casos, é importante utilizar a **atividade** ao invés da **concentração** para o cálculo da constante de solubilidade K_{ps} de um sal.

Esse efeito é conhecido como **força iônica** de uma solução. Consideraremos a reação de dissolução do sulfato de cálcio.



cujo K_{ps} é de $2,4 \times 10^{-15}$. Na presença de outro sal como o KNO_3 observa-se um aumento na dissolução do CaSO_4 em aproximadamente 30%. Isso ocorre porque existem mais cátions (K^+ e Ca^{2+} e mais ânions (NO_3^- e SO_4^{2-}) na solução, ou seja, existem mais cátions sendo atraídos pelo SO_4^{2-} , criando uma **atmosfera iônica** de carga positiva em torno dele. Do mesmo modo, uma atmosfera iônica de carga negativa envolve os cátions em solução.

A presença da atmosfera iônica diminui a atração entre os íons em solução, aumentando suas solubilidades. Quanto maior essa atmosfera iônica, maior a força iônica da solução.

Por esse motivo, quando existem eletrólitos na solução (ao invés de somente água pura), a concentração deve ser substituída pela atividade no cálculo de K_{ps} , conforme Equação 2.22.

$$a_x = [\text{x}] \gamma_x \quad (2.22)$$

onde a_x é a atividade da espécie x , $[\text{x}]$ é a concentração molar da espécie x e γ_x é o **coeficiente de atividade**. O coeficiente de atividade mede o desvio que ocorre devido à força iônica em relação ao comportamento ideal. Assim, para valores pequenos de força iônica, os coeficientes de atividade se aproximam de 1 e, nestes casos, o valor de atividade se aproxima do valor de concentração.

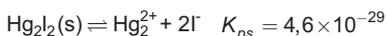
Sem medo de errar

Apesar do decréscimo da atividade do garimpo de ouro na região da Bacia Amazônica, concentrações elevadas de mercúrio continuam sendo medidas na região, sugerindo uma constante remobilização do mercúrio depositado nos ecossistemas da região.

Durante o preparo de uma solução padrão $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons mercúrio, um colega acidentalmente colocou a mesma quantidade de íons chumbo na solução. Agora, ele pediu sua opinião sobre a possibilidade de separar e retirar os íons chumbo da solução padrão.

Uma possibilidade seria adicionar um íon que forme um produto insolúvel com o chumbo, de forma a precipitá-lo. O íon Γ^- tem essa característica, pois forma iodetos insolúveis com vários íons. Vamos testar essa possibilidade?

Primeiramente, veremos o coeficiente de solubilidade K_{ps} das duas reações:



Como as estequiometrias das duas reações são iguais, podemos concluir, a partir dos valores de K_{ps} , que o iodeto de mercúrio é menos solúvel que o iodeto de chumbo. Assim, não seria possível retirar os íons chumbo da solução padrão utilizando Γ^- , já que o iodeto de chumbo é mais solúvel. No entanto, uma possibilidade a ser discutida é a retirada do mercúrio da solução através da sua precipitação, para em seguida, preparar uma nova solução padrão. No entanto, seria possível uma precipitação seletiva de 100% do Hg_2^{2+} sem precipitar nenhum Pb^{2+} , ou seja, teria como garantir que todo o Γ^- adicionado reaja com o Hg_2^{2+} e nenhum com o Pb^{2+} ?

Para sabermos se algum Pb^{2+} sofrerá precipitação, é necessário conhecer a concentração de Γ^- que permanece em solução em equilíbrio com o $\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s})$ precipitado, mais o Hg_2^{2+} que não reagiu (consideraremos que 99,990% do Hg_2^{2+} reagiu, ou seja, que somente 0,0100% de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ não reagiu, totalizando $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg_2^{2+} em solução).

A concentração de Γ^- pode ser obtida por:

$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\Gamma^-]^2$$

Assim,

$$4,6 \times 10^{-29} = (1,0 \times 10^{-6}) [\Gamma]^2$$

$$[\Gamma] = \sqrt{\frac{4,6 \times 10^{-29}}{1,0 \times 10^{-6}}}$$

$$[\Gamma] = 6,8 \times 10^{-12}$$

Agora, precisamos descobrir se essa concentração de Γ provocará ou não a precipitação do Pb^{2+} . O quociente Q precisa ser calculado já que a reação não está em equilíbrio. Assim,

$$Q = [\text{Pb}^{2+}] [\Gamma]^2$$

$$Q = (0,010)(6,8 \times 10^{-12})^2$$

$$Q = 4,6 \times 10^{-25}$$

Como o valor de Q obtido ($4,6 \times 10^{-25}$) é menor que o K_{ps} para o PbI_2 ($7,9 \times 10^{-9}$), o Pb^{2+} não precipitará, sendo a separação entre Pb^{2+} e Hg_2^{2+} possível teoricamente.

Na prática, outros fenômenos que dificultem essa separação podem ocorrer, como a coprecipitação. Isso ocorre porque íons Pb^{2+} podem ser adsorvidos na superfície do cristal de Hg_2I_2 ou podem ocupar espaços dentro do cristal. Por isso, só poderemos saber se conseguiremos recuperar 99,990% do Hg_2^{2+} da solução por precipitação se realizarmos o experimento na prática.

Esse mesmo colega preparou uma solução de HCl $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$, mas estava receoso se havia realizado os cálculos corretamente e também não tinha certeza quanto ao valor de pH da solução e por isso pediu novamente sua ajuda.

Primeiro, precisamos saber quantos mols de HCl tem em 3 mL da solução de HCl $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Se em 1000 mL tem 2,5, em 3 mL terá 0,0075 mol de HCl .

Considerando que esse volume foi diluído em 100 mL de água, a nova concentração molar será de $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$, ou seja, ele realizou os cálculos corretamente.

Com relação ao pH da nova solução, como o HCl dissocia-se totalmente em água, podemos considerar que a concentração de H^+ também seja $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$. Nesse caso, podemos aplicar a equação $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, sendo encontrado o valor de pH de 1,12 na solução preparada.

O exercício físico e a dor

Descrição da situação-problema

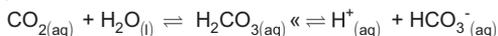
Você faz parte de uma equipe multidisciplinar de pesquisadores que estudam o efeito do exercício físico no organismo humano.

Logo após um dos treinos de exercício físico intenso, alguns dos atletas estudados reclamaram de dor e desconforto. Esse efeito é devido à acidose metabólica, ou seja, o suprimento de oxigênio nem sempre é suficiente nesses casos, tendo início o metabolismo anaeróbico, com produção de vários ácidos, entre eles o ácido láctico. O acúmulo desse ácido provoca sensação de desconforto e queimação, que é o prenúncio da fadiga muscular.

Neste estudo, sua equipe ficou responsável por buscar respostas para a seguinte questão: qual é a ação do pulmão para compensar a acidose metabólica no organismo?

Resolução da situação-problema

O sangue funciona como uma solução tampão, evitando que o seu pH sofra grandes alterações. Isso porque o dióxido de carbono (CO_2) é o produto final do metabolismo de várias reações químicas que ocorrem e parte desse CO_2 se dissolve no sangue, estabelecendo o seguinte equilíbrio:



Dessa forma, o pH do sangue e dos fluidos extracelulares se mantém na faixa entre 7,35 a 7,45.

No caso da acidose metabólica, o sangue periférico pode ir a valores de pH menores do que 7. Isso ocorre porque o ácido láctico produzido no metabolismo anaeróbico aumenta a concentração de H^+ no sangue, aumentando sua acidez.

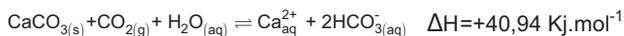
O aumento do H^+ perturba o equilíbrio da equação anterior e desloca o equilíbrio para a esquerda, aumentando o H_2CO_3 e, conseqüentemente, o CO_2 presente no organismo.

Para que o organismo retorne a uma condição de equilíbrio ácido-base, o pulmão precisa eliminar o excesso de CO_2 . Para isso, ocorre o aumento na taxa de respiração, fazendo com que o CO_2 seja expelido e o pH do sangue volte ao normal.

Com casos extremos, é necessário aumentar a ventilação pulmonar, usando ventilação mecânica. O uso de bases, como o bicarbonato de sódio, é recomendado somente em casos de acidoses extremamente severas.

Faça valer a pena

1. As estalactites e as estalagmites são formações calcárias (carbonato de cálcio, CaCO_3) encontradas no teto e no solo de algumas cavernas, respectivamente. Esse fenômeno ocorre ao longo de milhares de anos e é regido pela seguinte reação química:



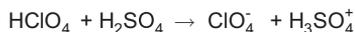
A partir da reação, avalie as seguintes afirmações:

- I. O aumento da concentração de Ca^{2+} favorece a formação de estalactites.
- II. A diminuição na concentração de CO_2 favorece a formação de estalactites.
- III. A diminuição da concentração de HCO_3^- favorece a formação de estalactites.
- IV. O aumento na água infiltrada no calcário favorece a formação de estalactites.

O equilíbrio químico se desloca no sentido da formação de CaCO_3 em:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) III, apenas.
- d) I e II.
- e) II e III.

2. De acordo com a teoria de Bronsted e Lowry, um ácido é um doador de próton e uma base é um receptor de próton. Assim, para que uma molécula possa se comportar como um ácido ou uma base, ela precisa, respectivamente, da presença de uma base ou de um ácido conjugado, conforme reação a seguir:



Ainda a respeito dessa teoria e da reação anterior, marque (V) para verdadeiro ou (F) para falso:

- [] Quanto mais forte for um ácido, mais fraca será sua base conjugada.
[] Um ácido e sua base conjugada diferem entre si por um próton.

- [] HClO_4 e H_2SO_4 são ácidos, enquanto ClO_4^- e HSO_4^- são bases conjugadas.
[] O composto ClO_4^- é base conjugada do HClO_4 .

Agora, assinale a alternativa que apresenta a sequência correta:

- a) V – V – V – F.
b) F – V – F – V.
c) V – V – F – V.
d) F – F – V – V.
e) V – F – V – F.

3. Soluções tampão são soluções que resistem à mudança no pH quando ácidos ou bases são adicionados ou então quando ocorre diluição da solução.

Considerando o contexto apresentado, avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas.

I. Em uma solução tampão formada por ácido acético $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e acetato de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, o ácido tem $\text{p}K_a$ igual a 4,76. Aplicando a equação de Henderson-Hasselbalch, o pH dessa solução é de 4,76.

PORQUE

II. O ácido acético $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e o acetato de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ são soluções equimolares, por isso $\log\left(\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}\right)$ é igual a 0 e o pH da solução é o próprio $\text{p}K_a$.

A respeito dessas asserções, assinale a opção correta:

- a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.
b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.
c) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.
d) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.
e) As asserções I e II são proposições falsas.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Lex**. [S. l.], 25 jul. 2017. Disponível em: <<https://www20.anvisa.gov.br/coifa/pdf/rdc166.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2017.

BARBOSA, Gleisa Pitareli. **Química analítica**: uma abordagem qualitativa e quantitativa. São Paulo: Érica, 2014. 144 p.

BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 416 p.

BURIN, Rafael et al. Validação de uma metodologia analítica para determinação de cálcio em produtos cárneos. **Ciência e tecnologia de alimentos**, [s.l.], v. 28, n. 4, p.973-978, dez. 2008. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612008000400033>>. Acesso em: 16 nov. 2017.

CHAGAS, Aécio Pereira. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química nova**, v. 30, n. 1, p. 240-247, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n1/38.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2017.

DIAS, Sílvio Luis Pereira et al. **Química analítica**: teoria e prática essenciais. Porto Alegre: Bookman, 2016. 382 p.

FIORUCCI, Antonio Rogério; SOARES, Márlon Herbert Flora Barbosa; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. O conceito de solução tampão. **Química nova na escola**, v. 13, p. 18-22, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2017.

GIL, Eric de Souza et al. **Controle físico-químico de qualidade de medicamentos**. 3. ed. São Paulo: Pharmabooks, 2010. 511 p.

HARRIS, Daniel C. **Explorando a química analítica**. Trad.: Julio Carlos Afonso et al. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 543 p.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. Trad.: Julio Carlos Afonso e Oswaldo Esteves Barcia. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 898 p.

LACERDA, Luiz Drude de; MALF, Olaf. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estudos Avançados**, [s.l.], v. 22, n. 63, p. 173-190, jun. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ea/v22n63/v22n63a11.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

MENDES, Paulo J. Fritz Haber: héroi e vilão ou as duas faces da ciência. **Química**, Lisboa, n. 135, p. 43-53, 2014. Disponível em: <https://dspace.uevora.pt/rdpc/bitstream/10174/12464/1/BSPQ_N135_RDUE.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2017.

PAULA, Camila Salgado de. **Equilíbrio químico e constante de equilíbrio**. Educação. Química. [s.d.] Disponível em: <<http://educacao.globo.com/>>

quimica/assunto/equilibrio-quimico/equilibrio-quimico-e-constante-de-equilibrio.html>. Acesso em: 27 nov. 2017.

SÃO PAULO. Instituto Adolfo Lutz. Secretaria de Saúde. **Manual para elaboração de cartas de controle para monitoramento de processos de medição quantitativos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2013. 76 p. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/manual-carta-controle_ial_2013.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2017.

SILVA, César Ricardo; SIMONI, José de Alencar. Avaliação da capacidade tamponante – um experimento participativo. **Química nova**, v. 3, n. 23, p. 405-409, 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n3/2828.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2017.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. Trad.: Robson Mendes Matos. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 950 p.

SOUZA, Jurandir Rodrigues de; BARBOSA, Antonio Carneiro. Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia. **Revista Química Nova na Escola: Química e Sociedade**, [s.l.], n. 12, p. 3-7, nov. 2000. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a01.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

VARGAS, Guilherme. Teorias ácido-base – Arrhenius, Bronsted-Lowry e Lewis. Química mais 10 com prof. Guilherme Vargas. 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=67G6ogClvdU&feature=youtu.be>>. Acesso em: 27 nov. 2017.

VIALI, Lori; BERLIKOWSKI, Márcia E. Cerveja e estatística: vida e obra de um mestre cervejeiro. **WIDYA**, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 507-522, jul. 2016. Disponível em: <<https://www.periodicos.unifra.br/index.php/VIDYA/article/view/1813/1754>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

Gravimetria e volumetria de neutralização

Convite ao estudo

Caro aluno, você sabia que o nosso famoso sal de cozinha não contém somente o cloreto de sódio (**NaCl**)? Outros sais estão presentes, seja na forma de impurezas, como o cloreto de magnésio (**MgCl₂**) e o cloreto de prata (**AgCl**), ou de sais adicionados como os sais de iodo. O iodo é um elemento importante no desenvolvimento físico e mental do ser humano, por isso, no Brasil, existe uma exigência quanto à adição de pequenas quantidades de iodo no sal de cozinha. Para a determinação desses íons, um método muito simples e de baixo custo pode ser utilizado, que é a gravimetria, uma das técnicas abordadas nesta unidade.

Na Unidade 3, conversaremos sobre os princípios que regem a análise gravimétrica por precipitação, como ocorre a formação dos precipitados bem como os cálculos envolvidos e algumas aplicações da técnica. Iniciaremos também os estudos envolvendo a análise volumétrica e para isso conheceremos os princípios gerais da técnica, algumas definições e alguns cálculos importantes. Também detalharemos a volumetria de neutralização, conheceremos as características das curvas de titulações, os principais indicadores utilizados e como é realizada a detecção do ponto final neste tipo de titulação.

Nosso principal objetivo será compreender os conceitos básicos desses dois importantes processos amplamente empregados na química analítica: a gravimetria e a volumetria.

Para nos auxiliar nesta tarefa, vamos conversar sobre os métodos analíticos empregados para determinação de compostos químicos presentes no solo.

Com a interferência humana e as mudanças climáticas, muitos locais têm apresentado solos pobres em nutrientes. Para tanto, fertilizantes orgânicos e inorgânicos são utilizados para devolver ao solo os nutrientes necessários. Os fertilizantes são compostos químicos utilizados na agricultura para aumentar a quantidade de nutrientes do solo, aumentando assim a sua produtividade, o que é muito importante considerando que hoje a população mundial já ultrapassou os 7,5 bilhões de habitantes. No entanto, o problema está nos seus impactos além da produção de alimentos, como a degradação da qualidade do solo, a poluição das fontes de água e da atmosfera e o aumento da resistência de pragas.

Nesta unidade, você será convidado a se colocar no lugar de um profissional da área química que atua em um laboratório creditado pelo INMETRO para a realização de análises de compostos inorgânicos presentes em matrizes ambientais, sejam de origem natural ou adicionados pelo uso de fertilizantes.

Seção 3.1

Análise gravimétrica

Diálogo aberto

Prezado aluno, a análise gravimétrica, que estudaremos nesta seção, tem ajudado pesquisadores de diferentes áreas de atuação. Um exemplo é na área da geologia, em que essa técnica foi empregada por Arthur Holmes, em 1910, para a determinação da idade da Terra por meio da razão chumbo/urânio (Pb/U), que funciona como um “relógio” da idade do mineral. Graças a estudos como esse, hoje sabemos que a idade da terra é de aproximadamente 4,54 bilhões de anos e não de 100 milhões de anos, como se pensava antes de Holmes.

Nesta seção conversaremos sobre o que é a gravimetria e os princípios envolvidos na técnica. Também detalharemos as etapas envolvidas em uma análise gravimétrica por precipitação e os problemas de contaminação dos precipitados. Por último, mas não menos importante, conversaremos sobre os cálculos gravimétricos e daremos alguns exemplos da sua aplicação.

Para isso, vamos considerar que você é um profissional que atua em um laboratório creditado pelo INMETRO para a realização de análises de compostos inorgânicos presentes em matrizes ambientais, sejam de origem natural ou adicionados pelo uso de fertilizantes. O último método desenvolvido e validado por você foi um método gravimétrico para a determinação de ferro em amostras de solo.

Em uma reunião com seu gerente, ele questionou você a respeito da sensibilidade, seletividade, precisão, praticidade, tempo e custo deste método. Considerando seu conhecimento prévio sobre esses parâmetros, como você responderia essa questão?

Uma semana após essa reunião, um cliente enviou a primeira amostra de solo para a realização desta análise.

Conforme o método desenvolvido por você, foi medida a massa de 0,485 g da amostra de solo, em triplicata. Em seguida, foi realizada a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} para garantir que todo ferro estivesse

na mesma forma química. O Fe^{3+} foi precipitado como óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). O precipitado depois de filtrado, lavado e calcinado foi pesado na forma de óxido. O procedimento foi realizado em triplicata e os resultados de Fe_2O_3 obtidos foram 0,248 g, 0,251 g e 0,246 g.

Qual o conteúdo de Fe^{3+} que você encontrou na amostra de solo analisada?

Não pode faltar

Como já conversamos brevemente em outras seções, várias análises químicas baseiam-se em medidas de massa, realizadas por meio de balanças analíticas. Esse grande grupo de análises é conhecido como análises gravimétricas ou, simplesmente, gravimetria.

A análise gravimétrica é uma técnica analítica quantitativa cujo processo envolve a separação e pesagem de um elemento (ou de um composto do elemento) na forma mais pura possível. Esse elemento é então utilizado para calcular a quantidade de analito presente na amostra original.



No início do século XX, por meio de uma análise gravimétrica muito meticulosa, T. W. Richards e colaboradores determinaram, com uma precisão de seis algarismos significativos, as massas atômicas do Ag, Cl e N. Essa pesquisa, que mereceu um prêmio Nobel, permitiu a determinação precisa das massas atômicas de vários outros elementos. (HARRIS, 2016, p. 137)



Assimile

Segundo Skoog et al. (2015), a gravimetria engloba uma variedade de métodos quantitativos que se baseiam na determinação da massa de um composto puro, estável e de estequiometria definida, ao qual o analito está quimicamente relacionado.

A análise gravimétrica está baseada na medida indireta da massa de um ou mais constituintes de uma amostra, ou seja, na conversão de determinada espécie química em uma forma separável do meio

em que esta se encontra. Essa espécie é então recolhida e, por meio de cálculos estequiométricos, quantificada.

Três são os métodos mais comuns de análise gravimétrica: precipitação, volatilização e eletrodeposição. Na gravimetria de volatilização, o analito é convertido em um gás de composição química conhecida e a massa medida desse gás serve como a medida da concentração do analito. Já na gravimetria de eletrodeposição ou eletrogravimetria, o analito é separado pela deposição em um eletrodo por meio do uso de uma corrente elétrica. A massa do produto depositado fornece então uma medida da concentração do analito. A gravimetria de precipitação é a mais empregada para diversos tipos de compostos químicos, por isso será detalhada a seguir.

Gravimetria por precipitação

De uma forma geral, os métodos gravimétricos de precipitação seguem a ordem apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de um método gravimétrico



Fonte: elaborada pelo autor.

Para ser realizada a precipitação, um agente precipitante é adicionado à solução contendo o composto a ser determinado. O produto formado é então convertido em uma forma pouco solúvel no meio, de modo que surgem fases distintas. Em seguida, a filtração pode ser efetuada com funil de vidro sinterizado ou porcelana e o elemento filtrante adequado (Skoog et al, 2015).

Conforme Skoog et al. (2015), uma vez terminada a filtração e lavagem do precipitado, este deverá ser recolhido ainda dentro do papel e levado ao aquecimento até que sua massa se torne constante. O aquecimento remove o solvente e espécies voláteis presentes. Alguns precipitados são calcinados para decompor o sólido e formar um composto de composição conhecida. O aquecimento pode ser realizado, conforme o caso, em bancada através de um bico de Bunsen ou em muflas, em que temperaturas de 1400 °C podem ser alcançadas. Após esse procedimento, deve-se aguardar o precipitado

retornar a temperatura ambiente e em seguida o produto final é então medido em balança analítica.

Através dessa sequência, vários íons podem ser determinados por gravimetria, pois podem ser precipitados com um reagente específico e pesados após secagem, conforme Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Fluxograma das etapas de um método gravimétrico

Espécie analisada	Precipitado formado	Precipitado pesado	Alguns interferentes
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{HCO}_2)_3$	Fe_2O_3	Vários metais
Ca^{2+}	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaCO_3 ou CaO	Vários metais exceto Mg^{2+} , Na^+ e K^+
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Vários metais exceto Na^+ e K^+
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Vários metais
Ba^{2+}	BaSO_4	BaSO_4	Vários metais
Cl^-	AgCl	AgCl	Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Br^-	AgBr	AgBr	Cl^- , I^- , SCN^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
I^-	AgI	AgI	Br^- , Cl^- , SCN^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Fonte: elaborado pelo autor.

Em uma análise gravimétrica ideal, o precipitado deve ser insolúvel, facilmente separável da fase líquida por filtração, estável ao aquecimento e ter condições que facilitem sua medição como elevada massa molar, possuir composição química fixa e conhecida e não ser higroscópico. Como pode ser visto no Quadro 3.1, nem sempre o constituinte pesado tem a mesma forma química do precipitado. Isso ocorre porque muitas vezes o precipitado não se constitui uma forma adequada de pesagem, não possui uma composição química bem definida ou ainda não suporta o processo de aquecimento.



A gravimetria de precipitação é uma técnica simples e de baixo custo, por isso, apesar dos métodos instrumentais, continua sendo amplamente utilizada em laboratórios analíticos. No link disponibilizado temos um exemplo prático de determinação quantitativa de cálcio em amostras de carbonatos de cálcio fabricadas no período de 1902 a 2002. Os autores trazem uma revisão histórica das técnicas empregadas para essa determinação e comparam dados obtidos por gravimetria, volumetria e técnicas instrumentais.

Disponível em: <<http://www.abq.org.br/rqi/2014/746/RQI-746-pagina27-Artigo-Tecnico.pdf>>. Acesso em: 2 dez. 2017.

Já o agente precipitante deve ser específico ou ao menos seletivo. Um exemplo de reagente inorgânico seletivo é o nitrato de prata (AgNO_3) que precipita, em meio ácido, Cl^- , Br^- , I^- e SCN^- . Já a dimetilglioxima é um exemplo de reagente orgânico específico para Ni^{2+} , em soluções alcalinas. A seguir, vamos detalhar cada uma das etapas envolvidas no processo gravimétrico de precipitação.

- Formação de um precipitado

A formação de precipitados (ou cristais) ocorre em duas fases, a primeira chamada de nucleação e a segunda de crescimento da partícula.

Durante a **nucleação**, as moléculas, átomos ou íons presentes na solução formam pequenos agregados sólidos, geralmente compostos de 4 ou 5 partículas. Muitas vezes, esses núcleos são formados na superfície de sólidos insolúveis em solução, como poeira ou ainda a partir da rugosidade de uma superfície de vidro.

No **crescimento da partícula**, moléculas ou íons do soluto se agregam ao núcleo de cristalização de modo a formar um cristal.

A partir dessa etapa, ocorre uma competição entre a formação de mais núcleos (nucleação) ou o crescimento dos já existentes (crescimento da partícula). Se a nucleação predomina, o resultado é um precipitado contendo grande número de pequenas partículas. Se o crescimento predomina, o resultado é um número pequeno de partículas maiores.

No caso de a solução conter mais solutos do que o necessário para o equilíbrio, dizemos que ocorreu **supersaturação**. Nestes

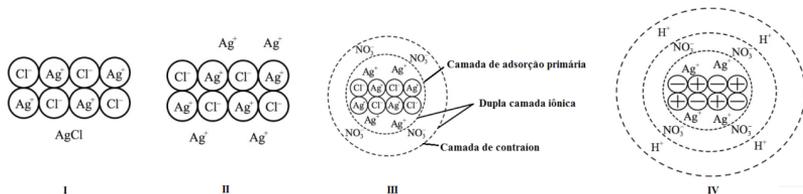
casos, a nucleação ocorre em detrimento do crescimento, levando à geração de partículas muito pequenas.

Para a formação de um cristal adequado para a filtração, é necessário que a nucleação não seja excessiva, já que a formação de partículas muito pequenas torna difícil o processo de filtração. Para minimizar a nucleação e otimizar o crescimento do cristal, recomenda-se: trabalhar em temperaturas elevadas para aumentar a solubilidade e evitar a supersaturação no momento da adição do agente precipitante; adicionar vagarosamente o agente precipitante à solução e sob vigorosa agitação para que o fluxo de precipitante não provoque supersaturação na reação com o analito; e também utilizar grandes volumes das soluções envolvidas para minimizar os efeitos da supersaturação. Nestes casos, **precipitados cristalinos** da ordem de décimos de milímetros ou maiores podem ser formados. Eles tendem a decantar espontaneamente e são facilmente filtrados.

No outro extremo, temos as **suspensões coloidais**, cujas partículas são tão pequenas que não podem ser retidas por filtros comuns. As suspensões coloidais, também conhecidas como coloides, são formadas porque existem repulsões elétricas entre as partículas devido à presença de íons na superfície do precipitado. Essas atmosferas iônicas ao redor das partículas impedem que elas colidam entre si, se aglomerem e, por fim, precipitem (Figura 3.1 - III).

É possível induzir a coagulação dessas suspensões de forma a gerar uma massa amorfa filtrável. Para isso, pode-se adicionar um eletrólito à solução que seja capaz de diminuir o volume da segunda camada (contração), aumentando assim as chances da coagulação (Figura 3.1 - IV). Outra forma de induzir a coagulação é por meio do aquecimento da solução (se possível, acompanhado de agitação) já que ele provoca a diminuição do número de íons adsorvidos, diminuindo a espessura da dupla camada, e também o aumento da energia cinética das partículas, superando a barreira imposta pela dupla camada.

Figura 3.1 – Formação de um precipitado de AgCl a partir da reação de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ com excesso de $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ em meio de HNO_3 . I: partícula coloidal de AgCl sendo formada. II: excesso de carga (+) (proveniente do Ag^+). III: atração de ânions (NO_3^-) e formação da dupla camada iônica. IV: Adição de eletrólito (H^+)



Fonte: adaptada de Dias et al. (2016, p. 165-166).

No entanto, se após a filtração o precipitado for lavado inadequadamente, pode ocorrer a perda dos eletrólitos responsáveis pela coagulação e as partículas serem dispersas novamente para a forma coloidal. Isso é chamado de peptização.

Como vimos, os sólidos gerados pelo meio da adição direta do agente precipitante à solução do analito em muitos casos não são fáceis de serem obtidos. Já os sólidos formados por meio da precipitação em solução homogênea são mais puros e fáceis de serem filtrados.

A precipitação em solução homogênea é uma forma de precipitação na qual o agente precipitante é gerado no próprio meio reativo por meio de uma reação química. Esse procedimento otimiza o crescimento dos cristais, pois a formação do agente precipitante é lenta e gradual. Segundo Skoog et al. (2015), os excessos de reagente não ocorrem pois ele é gerado gradativa e homogênea na solução e reage imediatamente com o analito. Desta forma, a supersaturação é mantida baixa durante todo o processo de precipitação.

Figura 3.2 – Hidróxido de alumínio formado pela adição direta de amônia (esquerda) e pela produção homogênea do hidróxido (direita)



Fonte: Skoog et al. (2009, p. 289).

- Digestão do precipitado

A digestão, também chamada de envelhecimento, é a operação pela qual o precipitado é deixado em contato com a solução-mãe aquecida por um período de tempo e sem agitação com o objetivo de obter um precipitado com partículas grandes, fácil de ser filtrado e com alto teor de pureza.

- Filtração do precipitado

A filtração consiste na separação da fase sólida contendo o precipitado desejado da solução-mãe utilizando papéis de filtro, membranas filtrantes ou cadinhos filtrantes de vidro sinterizado permitindo a separação e o recolhimento do precipitado.

A filtração é uma etapa muito importante pois as partículas do precipitado não podem ser tão pequenas a ponto de entupirem o filtro ou passarem por ele. Os cristais maiores têm áreas superficiais menores, o que dificulta a agregação de espécies estranhas ao precipitado.

- Lavagem do precipitado

A lavagem do precipitado é realizada com o intuito de remover o excesso de soluto que ainda se encontra presente no líquido retido nas partículas do precipitado. Os principais fatores que devem ser levados em consideração na lavagem são a solubilidade e a peptização do precipitado. Alguns precipitados com baixa solubilidade podem ser lavados com água, no entanto, outros precipitados pouco solúveis com características coloidais necessitam da presença de eletrólitos na solução de lavagem para evitar o efeito peptizante causado pela água.

- Secagem e calcinação do precipitado

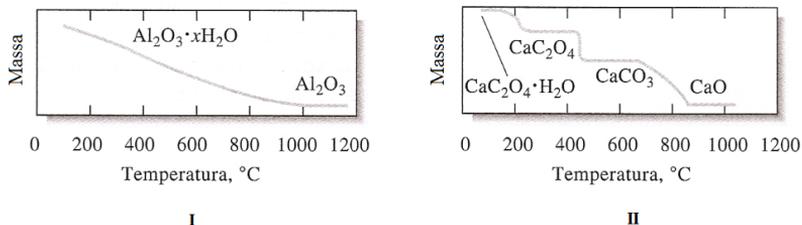
O aquecimento do precipitado deve ser realizado até que sua massa se torne constante e assim possa ser medida. O aquecimento remove o solvente e espécies voláteis que possam estar presentes. A temperatura utilizada neste processo varia conforme o precipitado.

A secagem é aplicada a precipitados que já se encontram em uma forma de pesagem adequada e que necessitam apenas de remoção da água e de eletrólitos adsorvidos da água de lavagem. O processo de secagem envolve aquecimentos brandos por 1 a 2 horas.

Já a calcinação ou ignição envolve um aquecimento forte em temperaturas próximas a 1000 °C visando modificar a composição química do precipitado, convertendo-o em uma forma adequada de pesagem.

Na Figura 3.3 é possível visualizar o efeito da temperatura na secagem do óxido de alumínio, em que somente água é removida (Figura 3.3 - I), e na secagem do oxalato de cálcio em que o oxalato é convertido em outras formas químicas (Figura 3.3 - II).

Figura 3.3 – O efeito da temperatura na massa dos precipitados



Fonte: Skoog et al. (2009, p. 289).

Contaminação de precipitados

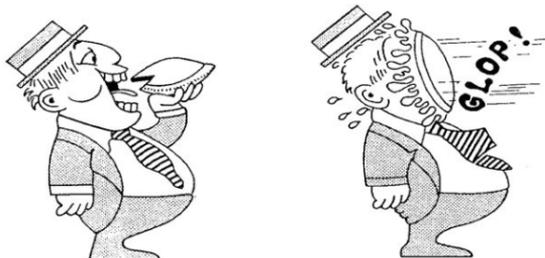
A contaminação de um precipitado ocorre quando as impurezas presentes no meio são arrastadas pelo material constituinte do precipitado. As impurezas são classificadas como inclusões ou oclusões. As **inclusões** ocorrem quando o íon contaminante apresenta tamanho e carga semelhante a um dos íons pertencentes ao precipitado, sendo capaz de substituí-lo na rede cristalina do precipitado. São mais prováveis quando o íon da impureza tem tamanho e carga semelhante ao do produto, como a formação de cristais mistos de **BaSO₄** e **PbSO₄**.

Oclusões ocorrem quando íons contaminantes são retidos no interior do cristal em crescimento na forma de imperfeições sem que haja a substituição dos cátions e ânions originais na estrutura cristalina do precipitado. Um exemplo é a contaminação do precipitado de **BaSO₄** por **BaCl₂** e **Na₂SO₄**. O fenômeno observado nos dois processos supracitados é o de **absorção** já que a impureza é incorporada ao precipitado. Quando uma impureza é ligada à superfície do cristal, o fenômeno observado é a **adsorção**.



Refleta

A figura a seguir representa de uma forma bem-humorada os processos de absorção e adsorção. Observando a figura, você consegue identificar e compreender cada um dos conceitos?



Fonte: Skoog et al. (2009, p. 289).

A contaminação de um precipitado também pode acontecer depois de completada a separação do precipitado e esse processo é chamado de pós-precipitação. Isso ocorre nos casos em que a solução-mãe se torna supersaturada de impurezas que começam a cristalizar lentamente sobre o precipitado formado.



Exemplificando

A pós-precipitação é observada na precipitação de Ca^{2+} na forma de oxalato (CaC_2O_4) quando o Mg^{2+} está presente. Isso ocorre porque o oxalato de magnésio (MgC_2O_4) não precipita imediatamente. Se o precipitado de Ca^{2+} for filtrado logo, o Mg^{2+} não estará presente. No entanto, se a solução for deixada em repouso por algum tempo o MgC_2O_4 vai precipitar e contaminar o precipitado de CaC_2O_4 já formado.

Cálculos gravimétricos

A análise gravimétrica envolve duas medidas de massa, a massa da amostra tomada para análise (massa da amostra, m_a) e a massa do produto final de composição conhecida desejado (massa desejada, m_d). Assim, para conhecer a porcentagem da substância desejada na amostra ($\% (m/m)$) temos que

$$\% (m/m) = \frac{m_d}{m_a} \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Muitas vezes, a espécie desejada não é obtida diretamente. Em vez disso, obtém-se um produto final medido que contém a espécie desejada (massa medida, m_m). Nestes casos, para obter a porcentagem da espécie desejada na amostra, é necessário aplicar um fator gravimétrico (FG) ou fator de conversão, conforme equação a seguir.

$$\% (m/m) = \frac{(m_m \times \text{FG})}{m_a} \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

sendo que o FG é representado pela razão entre a massa molecular da substância desejada (MM_d) e a massa molecular da substância medida (MM_m), conforme equação

$$\text{FG} = \frac{nMM_d}{MM_m} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Assim, se desejássemos medir o fósforo (P) presente em uma amostra e o produto final da análise fosse $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, teríamos que calcular o FG (que no caso seria de 0,2783, considerando 2 moles de P) para depois calcular a porcentagem de P na amostra.

O uso do FG é apenas uma das formas de cálculo dos métodos gravimétricos. O importante sempre é relacionar número de moles do produto final com o número de moles do produto desejado ou o número de moles do reagente utilizado, dependendo da situação.

Sem medo de errar

O solo é muito importante para a sobrevivência do ser humano, dos animais e das plantas, já que dele são retirados os alimentos necessários à manutenção da vida. Nele estão presentes compostos orgânicos e inorgânicos e seu equilíbrio é importante para garantir a produção de alimentos.

Você é um profissional que atua em um laboratório de análises de solo. Você foi o responsável pela validação de um método para

determinar ferro no solo e após finalizada a emissão dos relatórios de validação, os clientes foram informados sobre o novo método.

Neste contexto, seu gerente o questionou sobre o novo método em termos de sensibilidade, seletividade, precisão, praticidade, tempo e custos, o mais importante para ele. Mesmo sem ter os dados da validação em mãos, como você poderia responder a esse questionamento considerando seu conhecimento sobre a técnica?

Em termos de sensibilidade, a balança analítica é capaz de medir uma quantidade de massa muito menor do que foi precipitado, filtrado e lavado durante o procedimento. Assim, a sensibilidade do método está limitada a estes três processos. Segundo Skoog et al. (2015), aumentando a quantidade de amostra analisada, aumenta-se também a quantidade de precipitado, o que, em tese, diminui o erro relativo devido à perda de precipitado. Entretanto, esse procedimento implica no aumento de reagente utilizado e na dificuldade no manuseio do precipitado, além do que, em muitos casos, pouca amostra está disponível para análise. A gravimetria é adequada para amostras cuja concentração do analito supere 1%, mas pode ser, em determinados casos, útil para amostras com concentrações de até 0,1%.

A seletividade é restrita a substâncias inorgânicas e o emprego de um tratamento intensivo para remoção de interferentes pode comprometer a precisão do método.

A alta precisão é uma grande vantagem da gravimetria sobre vários outros métodos quantitativos (inclusive instrumentais). Isso ocorre porque trata-se de uma medida direta (sem a necessidade de curvas analíticas) e que se utiliza de balanças analíticas que podem fornecer mais que 5 algarismos significativos dependendo do tipo.

A praticidade e o tempo talvez sejam as grandes desvantagens da técnica, já que os métodos tendem a ser demorados e difíceis de serem automatizados. Uma determinação típica demora de 3 a 6 horas para ser efetuada. Portanto, esse método não deve ser escolhido quando o resultado tiver de ser obtido rapidamente ou quando um número grande de amostras tiver de ser analisado.

Já os custos dos reagentes e do equipamento são relativamente pequenos quando comparados à maioria dos métodos, principalmente os instrumentais. Além disso, não existe custo com padrões já que o método independe deles.

Alguns dias após esse fato, a primeira amostra foi recebida.

Você realizou as medidas de 0,4850 g da amostra, em triplicata e após realizar todo o procedimento experimental mediu as massas de 0,2480 g, 0,2510 g e 0,2460 g de Fe_2O_3 . Agora você precisa calcular o conteúdo de Fe^{3+} na amostra.

Vamos calcular utilizando o fator gravimétrico:

$$\text{FG} = \frac{n\text{MM}_d}{\text{MM}_m}$$

$$\text{FG} = \frac{2 \times 55,845}{159,690}$$

$$\text{FG} = 0,69942$$

Em seguida, podemos calcular a % de Fe^{3+} na amostra:

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{(m_m \times \text{FG})}{m_a} \times 100$$

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{(0,2480 \times 0,699)}{0,4850} \times 100$$

$$\% \text{ (m/m)} = 35,7\%$$

Realizando esse mesmo cálculo para as outras duas repetições temos 36,2% e 35,5%, sendo o valor médio encontrado de $35,8 \pm 0,4\%$.

Avançando na prática

Resíduos sólido industrial

Descrição da situação-problema

Você é o analista líder do laboratório de uma planta de refinamento de alumínio. Uma das análises realizadas pelo laboratório é a determinação gravimétrica do alumínio no resíduo sólido da indústria. Para essa análise, a massa de 8,4448 g do resíduo sólido foi dissolvida em ácido, produzindo Al^{3+} em solução. Essa solução foi tratada com 8-hidroxiquinolina precipitando $(8\text{-hidroxiquinolina})_3\text{Al}$

que foi levada à ignição até conversão em Al_2O_3 . Considerando que determinada amostra submetida a esse procedimento produziu a massa de 0,8554 g de Al_2O_3 , qual a porcentagem (% m/m) de alumínio na amostra original?

Resolução da situação-problema

Primeiramente, podemos calcular o número de mols do Al_2O_3 já que temos a massa do Al_2O_3 (0,8554 g) e a massa molecular do Al_2O_3 ($101,961 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Assim, aplicamos $n = \frac{m}{\text{MM}}$, onde n é o número de mols de Al_2O_3 e m é a massa de Al_2O_3 :

$$n = \frac{m}{\text{MM}}$$

$$n = \frac{0,8554\text{g}}{101,961}$$

$$n = 0,008389 \text{ mols de } \text{Al}_2\text{O}_3.$$

Como cada mol de Al_2O_3 contém dois mols de Al, o número de mols de Al na amostra é de 0,01678.

Tendo o número de mols do Al (0,01678 mol) e a massa molecular do Al ($26,982 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) podemos calcular a massa do Al aplicando a mesma equação:

$$n = \frac{m}{\text{MM}}$$

$$0,01677 = \frac{m}{26,982} \quad m = 0,4527 \text{ g de Al.}$$

Para conhecer o valor percentual, aplicamos $\% \text{ (m/m)} = \frac{m_d}{m_a} \times 100$:

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{m_d}{m_a} \times 100$$

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{0,4527}{8,4448} \times 100$$

$$\% (m/m) = 5,361 \%$$

Logo, existem 5,361% de alumínio na amostra de resíduo sólido analisada pelo laboratório.

Você consegue chegar ao mesmo resultado aplicando o fator gravimétrico?

Faça valer a pena

1. Segundo Skoog et al. (2015), os métodos gravimétricos de análise são métodos quantitativos e se baseiam na determinação da massa de um composto puro ao qual o analito de interesse esteja quimicamente relacionado. Na gravimetria por precipitação, o constituinte a ser determinado é isolado mediante adição de um composto capaz de ocasionar a formação de um produto pouco solúvel. Esse composto é conhecido como _____.

A lacuna é corretamente preenchida por:

- a) espécie analisada.
- b) precipitado.
- c) agente precipitante.
- d) colóide.
- e) eletrólito.

2. Para que uma análise gravimétrica tenha êxito é importante conhecer perfeitamente a composição química do composto precipitado.

Ainda a respeito da gravimetria, marque (V) para verdadeiras ou (F) para falsas:

- I. A determinação do teor de umidade de uma amostra alimentícia pode ser realizada por meio da gravimetria de volatilização.
- II. A digestão do precipitado é uma etapa realizada com o objetivo de facilitar a filtração, e deve ocorrer de forma lenta e sem agitação.
- III. Na precipitação em solução homogênea o agente precipitante é adicionado lentamente e sob constante agitação, produzindo uma solução homogênea.
- IV. O precipitado ideal deve ser tão insolúvel de forma que não haja perdas apreciáveis quando for recolhido por filtração.

A lacuna é corretamente preenchida por:

- a) espécie analisada.
- b) precipitado.
- c) agente precipitante.
- d) colóide.
- e) eletrólito.

3. O cálcio presente em uma amostra de 100,0 mL de água mineral foi determinado por gravimetria de precipitação na forma de oxalato de cálcio (CaC_2O_4). O precipitado foi filtrado, lavado e calcinado em um cadinho com massa de 25,3644 g quando vazio. A massa do cadinho com o CaO foi de 25,4589 g.

Massa molecular do $\text{CaO} = 56,077 \text{ g.mol}^{-1}$

Massa molecular do $\text{Ca}^{2+} = 40,078 \text{ g.mol}^{-1}$ Densidade da água mineral = $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$

A massa de cálcio presente em 100 mL da água mineral é:

- a) 0,0587 g.
- b) 0,0675 g.
- c) 0,0945 g.
- d) 0,0792 g.
- e) 0,0714 g.

Seção 3.2

Análise volumétrica

Diálogo aberto

Prezado aluno, na última aula conversamos sobre uma técnica clássica e amplamente utilizada para análises quantitativas: a gravimetria. Tão importante quanto, essa técnica, estudaremos nesta e nas próximas seções a volumetria. Antes do advento das técnicas instrumentais, essas duas técnicas em conjunto resolviam grande parte dos problemas analíticos, com grande confiabilidade e baixo custo. Mesmo hoje em dia, elas são perfeitamente aplicadas na quantificação da maioria dos compostos químicos em vários segmentos da indústria e laboratórios de controle de qualidade.

No decorrer desta seção, introduziremos os conceitos e fundamentos da análise volumétrica. Além disso, discutiremos os conceitos de ponto final, ponto de equivalência, indicadores, padrão primário e secundário. Aprenderemos a calcular a concentração de analitos presentes em soluções, conheceremos os tipos de análise volumétrica e o significado das curvas de titulação.

Para nos ajudar nesta seção, vamos considerar que você é um profissional que atua em um laboratório acreditado pelo INMETRO para a realização de análises físico-químicas de solo.

Uma das análises realizadas pelo laboratório é a de acidez trocável. Segundo Camargo (2009), a acidez trocável compreende aquela causada pela hidrólise do Al^{3+} e pelo íon H^+ trocável. A concentração deste último é baixa ao pH normal do solo, que varia entre 5,0 e 5,5. Assim, o que se determina é o Al^{3+} .

O método utilizado se baseia no fato de que, em concentrações relativamente altas, a adição de potássio desloca os íons Al^{3+} do solo para a solução, os quais se hidrolisam liberando íons hidrogênio que podem ser titulados com uma base.

No laboratório que você trabalha, hidróxido de sódio (NaOH) padronizado com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ é a base utilizada como titulante para essa análise o indicador utilizado é a fenolftaleína.

Algumas amostras de solo foram recebidas e você precisa treinar um novo colaborador no procedimento de preparo e padronização de soluções. Você aproveitou essa análise para realizar o treinamento.

Para o preparo da solução de **NaOH 0,1 mol.L⁻¹** você tinha disponível pastilhas de NaOH (MM: **40,00 g.mol⁻¹**) e, considerando o número de amostras, sabia que precisava preparar 500 mL de solução. Assim, qual a massa do NaOH a ser medida?

Para a padronização da solução de **NaOH 0,1 mol.L⁻¹** preparada, o procedimento indicava a utilização de hidrogenoftalato de potássio (**KHC₈H₄O₄**, MM = **204,22 g.mol⁻¹**), uma substância considerada padrão primária.

Para isso, você mediu a massa de 0,6732 g de **KHC₈H₄O₄** previamente dessecado a 110-120 °C durante 2 horas. Em seguida transferiu para dentro de um Erlenmeyer de 250 mL, dissolvendo com água destilada fervida e resfriada. Você adicionou duas gotas de fenolftaleína a essa solução e titulou com a solução de NaOH preparada previamente até o aparecimento de coloração rósea permanente por 30 segundos, que ocorreu com o consumo de 30,45 mL do titulante. Qual a concentração molar da solução de NaOH padronizada?

Seu aprendiz observou atentamente o preparo e padronização da solução e questionou você sobre algumas questões que ele não entendeu:

- Por que é necessário padronizar a solução de NaOH preparada?
- Quais as características necessárias para uma substância ser considerada padrão primária?
- Por que você adicionou fenolftaleína à solução?

Não pode faltar

Dentre os métodos de análise quantitativa clássica, os ensaios volumétricos estão entre os mais utilizados para determinar diferentes analitos, em termos de massa ou concentração, em uma amostra.

Definição e princípios de volumetria

Nos séculos XVIII e XIX, as análises químicas eram realizadas quase exclusivamente por processos gravimétricos e volumétricos. Entretanto, a partir de 1920, a análise quantitativa foi se enriquecendo com a introdução de métodos baseados na medida de propriedades físicas (ópticas, elétricas, térmicas, entre outras) com o uso de instrumentos apropriados, mais complexos que os requeridos pela gravimetria e/ou volumetria. Para diferenciar, esses novos métodos passaram a ser chamados de métodos instrumentais. Em outras palavras, métodos instrumentais seriam aqueles com uso de equipamentos elétricos para medidas. ImproPRIAMENTE, esta classificação não considera os equipamentos volumétricos, tais como bureta, proveta e pipeta, nem a balança, mesmo eletrônica, como instrumentos. No entanto, esta divisão é amplamente difundida e encontrada na literatura. (TERRA & ROSSI, 2005, p.166).

Nos ensaios volumétricos, o analito de concentração desconhecida é colocado na forma de uma solução para reagir com outra substância, também na forma de uma solução, porém, com concentração conhecida. É uma técnica simples e muito utilizada em análises químicas quantitativas que determinam a concentração de uma amostra por meio de um volume conhecido de uma solução padronizada.



Assimile

A **análise volumétrica** corresponde a um conjunto de métodos analíticos em que um reagente com propriedade de valor conhecido (o **titulante**) reage com uma substância com propriedade de valor desconhecido (o **analito**) até que a reação se complete. Um **indicador** indica o **ponto final** da reação.

Em geral, esses métodos apresentam grande precisão (em torno de 0,1%), requerem aparelhagem simples e são executados com rapidez. No entanto, para isso, alguns requisitos são obrigatórios como:

- Recipientes de medida calibrados, incluindo balanças, buretas e balões volumétricos.

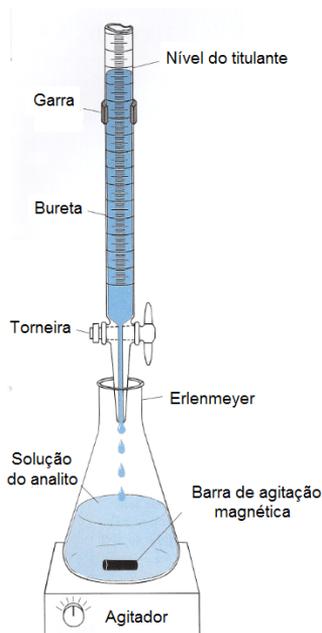
- Balanças analíticas capazes de medir massas relativamente pequenas, como as de padrões primários, com grande precisão.

- Substâncias de pureza conhecida para o preparo de soluções padrão.

- Indicadores visuais ou métodos instrumentais para detectar o ponto final da reação.

Na volumetria, geralmente o titulante é colocado em uma bureta e a solução do analito, juntamente com o indicador, é colocado em um Erlenmeyer, conforme Figura 3.4. Nesta mesma Figura é possível observar a presença de uma barra de agitação magnética e de um agitador magnético que facilitam a homogeneização da solução, mas não são obrigatórios.

Figura 3.4 | Montagem típica para uma análise volumétrica



Fonte: Harris (2016, p. 116).

O procedimento de titulação é simples: pequenos volumes da solução titulante são adicionados à solução do Erlenmeyer. A cada adição do titulante, o reagente padrão é consumido pela

reação com o analito até que a reação se complete. Esse é o ponto final da reação e ele se torna visível devido à presença de um indicador.



Pesquise mais

No artigo intitulado "Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais" você pode conhecer mais sobre a história da técnica suas principais aplicações.

TERRA, Juliana; ROSSI, Adriana Vitorino. Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais. Química Nova, v. 1, n. 28, p.166-171, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23056.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2017.

Classificação dos métodos volumétricos

As titulações mais comuns são baseadas em reações ácido-base (**volumetria de neutralização**), de precipitação (**volumetria de precipitação**), de oxirredução (**volumetria de óxido-redução**) e de complexação (**volumetria de complexação**).

- Volumetria de neutralização: método de análise baseado na reação de neutralização entre os íons H^+ e OH^- , conforme reação $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$. O ponto final dessas titulações é facilmente detectado com o uso de indicadores visuais.

- Volumetria de precipitação: formação de um sal pouco solúvel entre o titulante e o analito, conforme reação $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$. Os indicadores visuais também podem ser usados.

- Volumetria de complexação: o titulante é um agente complexante e forma um complexo solúvel em água com o analito, conforme reação $\text{Y}^{4-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$. O titulante é, normalmente, um agente quelante, como o EDTA, representado por Y. Indicadores podem ser usados para formar complexos fortemente colorido com o metal.

- Volumetria de óxido-redução: envolvem uma mudança de estado de oxidação, ou seja, transferência de elétrons como ocorre na reação $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$. É a titulação de um agente oxidante com um redutor ou vice-versa.

Preparo e padronização de soluções padrão

O objetivo de qualquer análise volumétrica é conhecer a concentração de um analito presente em uma solução. Para que se tenha sucesso nesta medição, considerando que estamos tratando de uma reação estequiométrica, é necessário conhecer, exatamente, a concentração da solução utilizada como titulante. Uma solução cuja concentração é conhecida com grande exatidão é denominada **solução padrão**.

Define-se como **padrão primário** um reagente de elevada pureza utilizado para o preparo de soluções padrão. Um padrão primário precisa ter alta pureza, ser de fácil obtenção e manipulação, ser estável, não ser higroscópico, ser solúvel no meio da reação, possuir massa molar elevada, ser disponível e de baixo custo. No Quadro 3.2 temos algumas substâncias usualmente empregadas como padrão primário.

Quadro 3.2 | Principais substâncias sólidas utilizadas como padrão primário

Volumetria	Padrão primário	Aplicação – Padronização de
Neutralização	Na_2CO_3 anidro	Soluções ácidas
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Soluções ácidas
	HgO	Soluções ácidas
	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Soluções alcalinas
	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	Soluções alcalinas
Precipitação	NaCl	Soluções de prata
Complexação	CaCO_3	Solução de EDTA
Óxido-redução	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Solução de KMnO_4 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Fonte: adaptado de Dias et al. (2016, p. 74).

Na ausência de um padrão primário, podemos utilizar um padrão secundário. Esses podem ser definidos como substâncias que foram tituladas com uma quantidade conhecida de um padrão primário. Esse processo é conhecido como padronização. Nitrato de prata, EDTA e permanganato de potássio (KMnO_4), após serem padronizados, podem ser utilizados como padrões secundários.

Essa solução padrão, seja ela primária ou secundária, cuja concentração é conhecida com exatidão, deve ser suficientemente estável e reagir rapidamente com o analito de modo a minimizar o tempo requerido entre as adições de reagente. Deve também reagir completamente com o analito de modo a ter um ponto final satisfatório.



Refleta

Por que a validade de um resultado analítico obtido de uma análise volumétrica depende do conhecimento da composição de um padrão primário?

Ponto de equivalência e ponto final de reações

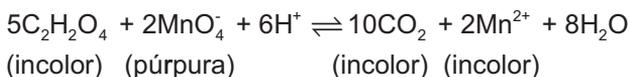
O **ponto final** da análise volumétrica é observado através de uma variação brusca em uma propriedade do meio reativo. Essa variação brusca de propriedade pode ser detectada por instrumento ou por meio do uso de um indicador adequado. Já o **ponto de equivalência** é um valor teórico calculado com base na estequiometria da reação entre o titulante e o analito.

Na situação ideal, o ponto final (valor prático) e o ponto de equivalência (valor teórico) são o mesmo valor. No entanto, na prática, sempre temos um erro associado a uma medida, chamado de erro de titulação. Esse erro pode ser minimizado pela escolha de uma propriedade física adequada para ser observada, como a cor de um indicador ou a absorvância óptica de um reagente ou produto. Pode também ser estimado pela titulação de um branco, ou seja, a execução do mesmo procedimento sem a presença do analito.



Exemplificando

Em uma reação entre 5 mol de ácido oxálico (analito) e 2 mol de permanganato (titulante) em solução ácida e quente, temos:



Antes do ponto de equivalência, todo o permanganato adicionado é consumido pelo ácido oxálico, permanecendo incolor a solução titulada. Após o ponto final, o permanganato adicionado não reage mais e se acumula, podendo-se observar uma leve tonalidade púrpura na solução. Quanto mais treinado (e melhores os olhos!) estiver o operador, mais o ponto final se aproxima do ponto de equivalência.

Indicadores

Indicadores são substâncias por meio das quais é possível acompanhar o desenvolvimento de uma reação determinando seu ponto final. Eles podem ser **indicadores visuais** ou **instrumentais**. No primeiro caso podemos citar o exemplo dos indicadores ácido-base que mudam de cor de acordo com o pH da solução. Já os indicadores instrumentais respondem a certa propriedade da solução que muda de características durante a titulação como o pH, a condutividade, o potencial, etc.

A escolha correta do indicador é muito importante para o sucesso da análise. No caso do uso de indicadores ácido-base, por exemplo, é importante conhecer o pH da solução antes do início da titulação, entre o início da adição do titulante e o ponto de equivalência, no ponto de equivalência e entre o ponto de equivalência e o final da titulação. De posse desses valores, fica muito mais fácil escolher corretamente o indicador a ser utilizado.



Exemplificando

Você se lembra do papel de cópia sem carbono? Lançado em 1954 pela *National Cash Register* nos EUA ele ainda é muito utilizado em boletos bancários, notas fiscais e outros procedimentos do nosso dia a dia.

Você já parou para pensar o que esse papel tem de tão especial na sua composição que permite a reprodução da escrita?

O segredo dele é um indicador ácido-base presente no interior de microcápsulas poliméricas inseridas no verso da folha superior. Quando alguém escreve sobre ela a pressão da caneta quebra as micropartículas, o que libera o indicador. Ele é absorvido pela parte de cima da folha inferior que é coberta com partículas de um material ácido. Existem íons hidrônio (H_3O^+) entre as camadas e o indicador reage com esses íons produzindo um produto colorido que aparece como uma cópia da escrita original.

(HARRIS, p. 187.).

Tipos de titulações

Diferentes tipos de titulações podem ser realizados em uma análise volumétrica:

- **Titulação direta:** o titulante é colocado na bureta e adicionado ao analito, até que o ponto final seja observado.

- **Titulação de retorno:** um excesso conhecido de um titulante é adicionado ao analito e então um segundo titulante é usado para titular o excesso do primeiro. São empregados nos casos em que o ponto final da titulação de retorno é mais fácil de ser observado do que na titulação direta ou ainda nos casos em que um excesso do primeiro reagente é necessário para a reação completa do analito.

- **Titulação de padronização:** Em uma titulação de padronização a concentração de uma solução é padronizada através da titulação com um padrão primário.

- **Titulação gravimétrica:** Nestes casos, o titulante é medido por massa e não por volume. Não é necessário o uso de bureta mas de uma balança e um dosador de massa. Em geral, a titulação gravimétrica fornece resultados mais precisos e exatos que a volumetria. Essa maior sensibilidade pode diminuir o consumo de reagentes padrão e de amostras.

Cálculos volumétricos

A determinação da massa ou concentração do analito de interesse envolve o conhecimento da reação entre as duas

espécies reagentes, analito e reagente padrão, bem como a concentração e o volume gasto da solução padrão que reagiu completamente com o analito.

Desta forma, durante a execução de uma análise, é importante verificar (e anotar!) o volume inicial e final do titulante na bureta. Através desta diferença (volume final - volume inicial) é possível iniciar os cálculos para descobrir a concentração da solução de concentração desconhecida.

Igualmente importante para interpretar uma análise volumétrica, é conhecer a relação estequiométrica da equação química para a reação. Assim, é possível conhecer a molaridade de um analito através das seguintes etapas:

- Conhecer o número de mols do titulante através da relação: $n_{\text{titulante}} = v_{\text{titulante}} \times c_{\text{titulante}}$, em que n é o número de mols, v é o volume usado do titulante (litro) e c a molaridade do titulante (mols por litro).

- Escrever a equação química com a estequiometria correta e converter os mols da espécie titulante em mols da espécie analisada. Caso a estequiometria não seja 1:1, calcular a razão molar. Em seguida, calcular a molaridade inicial do analito dividindo o número de mols do soluto pelo volume inicial da

solução, através de $c_{\text{analito}} = \frac{n_{\text{analito}}}{v_{\text{solução}}}$, em que c é a molaridade

do analito na amostra, n é o número de mols do analito e v é o volume da solução titulada (mols por litro).

Para exemplificar:



Assimile

Para interpretar os resultados de uma titulação direta, as seguintes etapas devem ser seguidas:

1. A partir do volume utilizado do titulante, calcular o número de mols consumidos do titulante.
2. A partir da estequiometria da reação de titulação, relacionar o número desconhecido de mols do analito com o número conhecido de mols do titulante.



Neste exemplo temos uma análise volumétrica de neutralização de uma solução de concentração desconhecida de **HCl** a partir de uma solução conhecida de **Ba(OH)₂**. Neste caso a estequiometria é de 2:1.

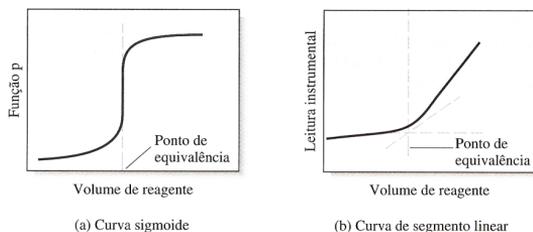
Khan Academy. Disponível em: <<https://youtu.be/XFiCpkhYaLQ>>. Acesso em: 16 nov. 2017.

Curvas de titulação

Conforme já vimos, um ponto final é sinalizado por uma alteração física visível que ocorre próximo ao ponto de equivalência em uma análise volumétrica. Para entender a teoria envolvida na determinação do ponto final de uma titulação é importante construir a **curva de titulação** para o sistema em estudo. Ela é construída por meio de um gráfico de uma variável no eixo y (por exemplo, logaritmo negativo da concentração do analito ou do titulante) versus o volume do titulante no eixo x.

Dois tipos de curvas de titulação são empregados: as do tipo **curva sigmoide** e as do tipo **curva com segmentos lineares**, sendo que somente as primeiras serão empregadas nesta disciplina. Nas curvas sigmoides as observações importantes são confinadas a uma pequena região ao redor do ponto de equivalência. Como podemos visualizar na Figura 3.5 (a), a grande variação que ocorre na região de equivalência química é mostrada pelo gráfico do logaritmo negativo da concentração do analito ou do titulante (função p) contra o volume do reagente utilizado. Já nas curvas com segmentos lineares, as medidas perto do ponto de equivalência são evitadas. Neste tipo de curva, o eixo vertical representa uma leitura obtida de um instrumento e é diretamente proporcional à concentração do analito ou titulante (Figura 3.5 (b)).

Figura 3.5 | Curvas de titulação: (a) Curva sigmoide; (b) Curva de segmento linear



Fonte: adaptada de Skoog et al. (2015, p. 315).

A construção de curvas de titulação define as propriedades requeridas para um indicador ou instrumento e permite estimar o erro associado com os métodos volumétricos empregados.

Sem medo de errar

O conhecimento sobre a acidez de um solo tem sido essencial para o desenvolvimento da agricultura, já que conhecendo esse parâmetro é possível, por exemplo, adicionar calcário e neutralizar o solo de forma a corrigir seu pH para aumentar a fertilidade do solo.

Você é um profissional que atua em um laboratório de análises físico-químicas de solo e precisa realizar o treinamento de um novo colaborador no preparo e padronização de soluções padrão. Aproveitando que chegaram amostras de solo para a determinação de acidez trocável, você pediu para o novo analista te acompanhar na realização da análise.

O primeiro procedimento é o preparo da solução a ser padronizada, no caso, a solução de **NaOH 0,1 mol.L⁻¹**. Considerando que você precisava preparar 500 mL da solução a partir do NaOH (MM: **40,00 g.mol⁻¹**), qual a massa de NaOH que você deveria medir?

Primeiramente precisamos conhecer o número de mols (n) através da equação:

$$C = \frac{n}{V}$$

Em que C é a concentração molar, n é o número de mols e V o volume. Assim:

$$0,1 = \frac{n}{0,5}$$

$$n = 0,05 \text{ mols}$$

Agora podemos conhecer a massa a ser medida:

$$n = \frac{m}{MM}$$

$$0,05 = \frac{m}{40,00}$$

$$m = 2 \text{ gramas de NaOH}$$

O próximo passo é a padronização da solução de **NaOH 0,1 mol.L⁻¹** recém preparada. Para isso, você mediu a massa de 0,6732 g do padrão primário **KHC₈H₄O₄** (MM = **204,22 g.mol⁻¹**), realizou o procedimento experimental e observou que houve um gasto de 30,45 mL do titulante. Qual a concentração molar da solução de NaOH padronizada?

Para realizarmos esse cálculo precisamos saber a razão molar e para isso, escrever a reação química a ser analisada que é **C₈H₄O₄⁻ + OH⁻ ⇌ HC₈H₄O₄²⁻ + H₂O**.

Podemos ver que a estequiometria é de 1:1.

Temos a massa medida e a massa molar do **KHC₈H₄O₄** então:

$$n = \frac{m}{MM}$$

$$n = \frac{0,6732}{204,22}$$

$$n = 0,003296 \text{ mols}$$

Considerando a estequiometria 1:1, agora podemos calcular a concentração final da solução padronizada:

$$C = \frac{n}{V}$$

$$C = \frac{0,003296}{30,45 \times 10^{-3}}$$

$$C = 0,1083 \text{ mol.L}^{-1}$$

Assim, a solução preparada de NaOH tem a concentração exata de **0,1083 mol.L⁻¹**. Agora essa solução pode ser empregada para a determinação de acidez trocável.

Vamos aos questionamentos do novo analista contratado pelo laboratório:

- Por que é necessário padronizar a solução de NaOH preparada? Bem, como podemos ver neste exemplo, a concentração da solução preparada não era **0,1 mol.L⁻¹** e sim **0,1083 mol.L⁻¹**. Caso tivéssemos utilizado a solução da NaOH sem padronizá-la, certamente o resultado que obteríamos na análise da acidez trocável estaria mais distante do valor verdadeiro. Por isso, a padronização

é sempre importante quando estamos realizando uma análise volumétrica com uma solução que não é padrão primária, já que neste tipo de análise a reação estequiométrica entre titulante e titulado é considerada nos cálculos.

- Quais as características necessárias para uma substância ser considerada padrão primária?

Para que ela seja utilizada a principal característica é que ela seja altamente pura, já que é ela que vai ser empregada para calcular o volume exato da solução a ser padronizada. Além disso, ela deve ser de fácil obtenção pelo laboratório (de preferência de baixo custo) e de fácil manipulação pelo analista. Ela deve ter estabilidade térmica e não ser higroscópica para não ocorrer alteração na sua massa. Deve ser solúvel no meio da reação e possuir massa molar elevada, o que facilita no processo de medição de massa.

- Por que você adicionou fenolftaleína à solução? A fenolftaleína é um indicador visual sensível ao pH. Em outras palavras, ela muda de cor conforme o pH do meio. Assim, a medida que o NaOH é adicionado na solução do Erlenmeyer, a coloração muda de incolor para rosa claro.

Avançando na prática

Adulteração de água mineral

Descrição da situação-problema

Uma amostra de água mineral foi enviada para o laboratório que você trabalha para a realização da determinação do pH. Segundo os donos da fábrica, a água é extraída de uma fonte natural com grande quantidade de carbonato e bicarbonato de sódio e, por esse motivo, apresenta pH acima de 10,0. No entanto, alguns clientes reclamaram que a água estava diferente e os donos da fábrica desconfiavam de que um funcionário estava envazando as garrafas com água de torneira.

Considerando que o pH da água de torneira varia entre 6,5 e 7,4 e que os indicadores descritos abaixo estejam disponíveis no laboratório, qual você utilizaria e qual o comportamento esperado em relação a cor das soluções?

- Azul de bromotimol: amarelo em $\text{pH} \leq 6,0$ e azul em $\text{pH} \geq 7,6$.

- Alaranjado de metila: vermelho em $\text{pH} \leq 3,2$ e amarelo em $\text{pH} \geq 4,4$.
- Fenolftaleína: incolor em $\text{pH} \leq 8,2$ e rosa em $\text{pH} \geq 10,0$.
- Carmim de índigo: azul em $\text{pH} \leq 11,4$ e amarelo em $\text{pH} \geq 13,0$.
- Azul de bromofenol: amarelo em $\text{pH} \leq 3,0$ e violeta em $\text{pH} \geq 4,6$.

Resolução da situação-problema

Primeiramente precisamos considerar o pH das duas águas: pH em torno de 10,0 para a água mineral e pH em torno de 7,0 para a água de torneira. A partir disso, precisamos ver qual indicador apresenta um ponto de viragem nesta faixa de pH, ou seja, qual indicador tem uma coloração em pH próximo a 7,0 e outra coloração em pH próximo a 10,0.

Em pH acima de 4,4 o alaranjado de metila apresenta coloração amarela então não apresenta variação na faixa desejada. O mesmo ocorre para o azul de bromofenol, que apresenta tonalidade violeta acima de 4,6. Já o carmim de índigo apresenta coloração azul em pH abaixo de 11,4 e, por isso, também não é indicado.

Por outro lado, o azul de bromotimol apresenta coloração azul em pH acima de 7,6 e por isso pode ser empregado para diferenciar as duas águas, já que se for água de torneira a coloração azul não será observada. Da mesma forma, a fenolftaleína pode ser empregada, pois a solução apresentará coloração rosa se a água for mineral e incolor se for água de torneira.

Faça valer a pena

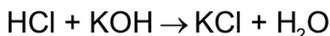
1. A análise volumétrica pode ser definida como a determinação da concentração de uma solução através de outra solução de concentração conhecida, chamada de _____. Para calcular o _____, é necessário conhecer a estequiometria da reação entre o titulante e titulado. Na prática, o _____ é determinado experimentalmente, através do uso de um(a) _____.

As lacunas do texto acima são preenchidas, respectivamente, por:

- Indicador - ponto final – ponto de equivalência – solução padrão.
- Solução padrão – ponto final – ponto de equivalência – analito.

- c) Indicador - ponto de equivalência – ponto final – solução padrão.
- d) Solução padrão – ponto de equivalência – ponto final – indicador.
- e) Analito - ponto de equivalência – ponto final – indicador.

2. Titulação é a operação na qual se adiciona a solução de concentração conhecida, gota a gota, à solução problema até o término da reação. Em uma análise típica, chamada de acidimetria, titulou-se 10,00 mL de uma solução aquosa de **HCl**, gastando-se um volume de 20,00 mL de **KOH** de concentração igual a 0,10000 **mol.L⁻¹**, conforme reação abaixo:



O indicador utilizado foi fenolftaleína.

Partindo dos dados do enunciado, a concentração molar de **HCl** é de:

- a) 0,1000 **mol.L⁻¹**.
- b) 0,2000 **mol.L⁻¹**.
- c) 0,4000 **mol.L⁻¹**.
- d) 1,000 **mol.L⁻¹**.
- e) 2,000 **mol.L⁻¹**.

3. A respeito do preparo e padronização de soluções padrão, avalie as afirmações a seguir:

- I. Um padrão primário deve apresentar elevada pureza, estabilidade, disponibilidade a baixo custo, solubilidade no meio e massa molar alta.
- II. Um padrão secundário é um composto que cuja concentração é determinada através da comparação (padronização) contra um padrão primário.
- III. **Na₂CO₃**, EDTA e **KMnO₄** são exemplos de padrões primários.
- IV. Em uma titulação de padronização clássica, a solução a ser padronizada é chamada de titulante e é adicionada em uma bureta.

Após avaliar as afirmações, é correto o que se afirma em:

- a) I e II, apenas.
- b) II e III, apenas.
- c) I e IV, apenas.
- d) I, II e III, apenas.
- e) II e IV, apenas.

Seção 3.3

Volumetria de neutralização

Diálogo aberto

Caro aluno, nesta seção conversaremos sobre a volumetria de neutralização. Em um primeiro momento você pode pensar: “Bem, qualquer reação entre quantidades equivalentes de uma base e um ácido resulta em uma solução neutra, certo?” Veremos nesta aula que a resposta para essa questão nem sempre é “sim”. Isso ocorre devido aos fenômenos de hidrólise que acompanham as reações entre bases fortes e ácidos fracos e ou entre bases fracas e ácidos fortes.

Para tanto, detalharemos as características de um sistema ácido-base. Conversaremos também sobre como determinar o ponto de equivalência em uma análise volumétrica, qual o tipo de indicador utilizado em cada caso e como prever a forma da curva de titulação.

Na última seção você foi desafiado a se colocar no lugar de um profissional que atua em um laboratório acreditado pelo INMETRO para a realização de análises físico-químicas de solo.

Uma das análises realizadas pelo laboratório é a determinação de nitrogênio em fertilizantes. Para isso, o método empregado é o de Kjeldahl, no qual a amostra é decomposta em meio ácido (à quente) para converter o N em íons amônio (NH_4^+). A solução resultante é então resfriada, diluída e tornada básica, em um processo que converte os NH_4^+ em NH_3 . A NH_3 é então destilada, recolhida em uma solução ácida e determinada por titulação de neutralização.

Para a realização deste procedimento, você mediu a massa de 0,5843 g do fertilizante. O NH_3 liberado foi coletado em 50 mL de HCl 0,1062 mol.L⁻¹. O excesso de ácido foi retrotitulado com 11,89 mL de NaOH 0,0925 mol.L⁻¹. Considerando que a massa molar do N é 14,007 g.mol⁻¹, você precisa agora realizar os cálculos para determinar a porcentagem de nitrogênio na amostra.

O novo analista o acompanhou durante toda a análise e cálculos. No final, ele perguntou para você se esse método poderia ser

empregado para determinar proteínas em alimentos, já que todas são constituídas de aminoácidos e, por isso, contêm nitrogênio. Qual seria a sua resposta?

Não pode faltar

A volumetria de neutralização, também chamada de volumetria ácido-base ou ainda de titulação de neutralização ou titulação ácido-base, está entre as técnicas mais difundidas em laboratórios de análises químicas e ciências correlatas. Seu grande emprego pode ser explicado, devido à grande compreensão que existe hoje sobre as propriedades dos ácidos e das bases. Outros fatores que facilitam sua utilização na rotina laboratorial é a facilidade do procedimento e o baixo custo analítico.



Exemplificando

Além do seu emprego para determinações quantitativas de ácidos e bases, a volumetria de neutralização pode ser utilizada para monitorar o progresso de reações químicas que produzem ou consomem hidrogênio. Na área da química clínica, por exemplo, a técnica é empregada para medir a atividade da lipase sérica e, assim, diagnosticar a pancreatite.

Resumidamente, lipases são enzimas responsáveis pela hidrólise das cadeias de triglicérides, conforme reação:



Após um determinado período, o ácido graxo liberado é titulado com NaOH, empregando-se fenolftaleína como indicador. A quantidade de ácido graxo produzido em determinado período de tempo é então relacionado com a atividade da enzima lipase.

Definição

A **volumetria de neutralização** fundamenta-se na medida de volumes de soluções cujos solutos promovem uma **reação ácido-base**. A técnica se aplica à determinação de substâncias com caráter ácido ou básico de acordo com a teoria de Brønsted-Lowry ou Arrhenius. Para titular uma base, utiliza-se uma solução padronizada

de um ácido, e essa análise é chamada de **alcalimetria**. Já para titular um ácido, utiliza-se uma solução padronizada de uma base, e essa análise é chamada de **acidimetria**.

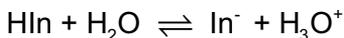
Existem vários tipos de titulações ácido-base, como veremos detalhadamente. Em todos os casos é necessário um método para determinar o ponto final, que pode ser realizado pelo uso de indicadores de ácido-base ou então de métodos instrumentais como o eletrodo de vidro e o pHmetro, que permitem medidas diretas do pH em função do volume do titulante.

Soluções padrão

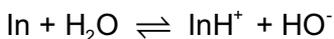
As soluções padrão utilizadas na volumetria de neutralização são ácidos ou bases fortes que reagem com o analito de forma mais completa que os ácidos ou bases fracas, resultando, assim, em pontos finais mais nítidos. Além disso, o emprego de ácidos ou bases fortes permite uma inflexão maior na região do ponto de equivalência, facilitando a escolha do indicador e conseqüentemente diminuindo o erro da titulação. As soluções padrão mais empregadas neste tipo de titulação são HCl, H_2SO_4 , HClO_4 , KOH e NaOH.

A escolha do indicadores ácido-base

O ponto final em uma reação de neutralização é detectado com o uso de **indicadores ácido-base**. Esses são substâncias orgânicas de caráter ácido ou básico que, em sua maioria, mudam de cor bruscamente com a variação do pH do meio, conforme podemos observar no Quadro 3.3. Essa variação ocorre porque sua forma não dissociada difere da cor de sua forma dissociada, ou seja, o par ácido-base conjugado apresenta colorações distintas, dependendo dos processos de protonação e desprotonação. Assim, no caso de um indicador do tipo ácido (HIn) temos o seguinte equilíbrio:



Já para um indicador básico (In), o equilíbrio é dado por



Quadro 3.3 | Alguns indicadores ácido-base e suas faixas de transição de pH

Indicadores	Intervalo de transição de pH (mudança de cor)
Violeta de metila	0,0 a 1,6
Azul de bromofenol	3,0 a 4,6
Alaranjado de metila	3,2 a 4,4
Verde de bromocresol	3,8 a 5,4
Azul de bromotimol	6,0 a 7,0
Azul de timol	8,0 a 9,2
Fenolftaleína	8,0 a 10,0
Timolftaleína	8,8 a 10,5

Fonte: elaborado pelo autor.

O intervalo de pH no qual ocorre a mudança da cor do indicador é conhecido como **faixa de transição**. Cada indicador possui uma faixa de transição própria, por isso é fundamental conhecer o pH do ponto de equivalência. A escolha errada do indicador ácido-base pode induzir a erros sistemáticos na análise, já que a cor pode mudar em um valor de pH longe do ponto de equivalência. Outra fonte de erro que pode ocorrer durante titulações com indicadores ácido-base é a originada da habilidade limitada do olho humano em distinguir a cor intermediária do indicador. Na média, o erro visual para um indicador ácido-base situa-se na faixa de $\pm 0,5$ a $\pm 1,0$ unidade de pH. Esse erro pode ser reduzido através da comparação da cor da solução titulada com um padrão de referência de cor.

Além desses erros, também devemos sempre considerar que algumas variáveis influenciam no comportamento dos indicadores, como a temperatura na qual se desenvolve a reação, a força iônica do meio e a presença de solventes orgânicos ou partículas coloidais. Essas variáveis podem deslocar a faixa de transição em uma ou mais unidades de pH.



Refleta

No século XVII, Robert Boyle (1627-1691) preparou um licor de violeta e observou que o extrato se tornava vermelho em solução ácida e verde em solução básica. Em outro experimento, gotejou o licor de violeta em papel branco e, em seguida, gotejou vinagre, observando que o papel se

tornava vermelho. A partir desses experimentos ele concluiu que ácido é qualquer substância que torna vermelho os extratos de plantas.

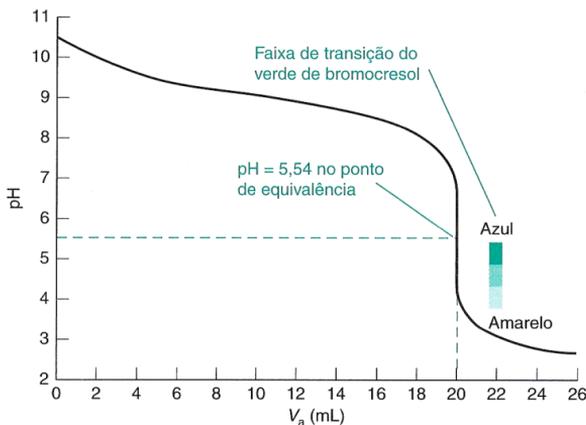
Considerando o conhecimento científico adquirido ao longo dos próximos séculos, essa afirmação de Boyle continua correta?

Curvas de titulação ácido-base

Na volumetria de neutralização a concentração variável refere-se ao ion H^+ . Por esse motivo, a curva de titulação é obtida colocando-se no eixo y do gráfico **o valor do pH da solução** e no eixo x, **o volume do titulante adicionado** (sempre um ácido ou uma base forte de concentração conhecida). A forma da curva varia com a concentração dos reagentes e conforme a reação se completa. Uma curva de titulação de uma solução básica com um ácido é representada na Figura 3.6. Nesta curva, o ponto de equivalência tem pH de 5,54, o qual é obtido com um consumo de 20 mL de titulante.

Para a escolha do indicador é necessário optar por um cuja faixa de viragem se sobreponha ao intervalo em que se verifica a região de maior inflexão da curva que, neste caso, ocorre entre pH 7 e 4. Obviamente, quanto mais próximo de 5,54 ocorrer a mudança de cor, mais próximo estará o ponto final do ponto de equivalência. Desta forma, um bom indicador pode ser o verde de bromocresol, já que em pH 5,4 ocorre uma mudança de cor do azul para uma tonalidade amarela, indicando o ponto final da titulação.

Figura 3.6 | Curva de titulação de uma base com uma solução padronizada de um ácido



Fonte: adaptado de Harris (2012, p. 232).

Titulação de um ácido forte com uma base forte (ou de uma base forte com um ácido forte)

Para cada tipo de titulação que veremos até o final desta seção, o objetivo é construir um gráfico que mostre como o pH varia em função da adição do titulante. Em todos os casos, a primeira etapa consiste em escrever a reação química entre o titulante e o analito. A partir disso, é possível calcular a composição e o pH do meio em diferentes fases do processo de titulação.

Nas titulações de qualquer ácido forte com uma base forte, ou vice-versa, sempre haverá quatro regiões na curva de titulação e, para cada uma delas, um cálculo diferente deve ser realizado. Para facilitar o entendimento, exemplificaremos considerando a titulação de um ácido forte com uma base, mas o mesmo procedimento é válido para a titulação de uma base forte com um ácido forte.

1. Antes da adição do titulante: existe somente o ácido forte ionizado. Assim, o pH é definido simplesmente pela equação logarítmica.

2. Antes do ponto de equivalência: há uma mistura de ácido forte que ainda não reagiu e sal neutro formado pela reação. O pH é determinado pela concentração molar do ácido que ainda não reagiu.

3. No ponto de equivalência: a quantidade de base adicionada é suficiente para reagir com todo o ácido presente, produzindo água e sal. Assim a solução é neutra e tanto o pH como o pOH é 7,00 a 25 °C.

4. Após o ponto de equivalência: há excesso de base na solução. O pH é determinado pela concentração molar da base em excesso na solução.

Como exemplo, vamos considerar a titulação de 100 mL de HCl 0,100 mol.L⁻¹ com uma solução padrão de NaOH 0,100 mol.L⁻¹. Primeiramente, escrevemos a equação química entre o analito e o titulante: $\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

A reação estequiométrica envolvida é de 1:1, e assim calcular o volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência. Para isso, temos que no ponto de equivalência que $V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}}$. Então,

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{100,0 \times 0,100}{0,100} = 100 \text{ mL}$$

Sabendo o volume necessário do titulante para atingir o ponto de equivalência, podemos então calcular o pH nos pontos listados acima. **Antes do início da titulação** temos apenas HCl completamente ionizado na solução e por isso o pH inicial é dado simplesmente pela equação logarítmica $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, resultando em $\text{pH} = 1,00$.

Para o cálculo do pH **antes do ponto de equivalência**, vamos considerar a adição de 99,0 mL de titulante. Neste caso temos uma solução contendo excesso de ácido e o sal formado. Assim, para conhecer o pH neste ponto, devemos calcular a concentração de HCl restante na solução. Para isso, desmembramos a equação

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl restante}}}{V_{\text{total}}} \text{ em:}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl original}} - n_{\text{NaOH adicionado}}}{V_{\text{total}}}$$

Assim, temos que:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{(0,100 \times 100,0) - (0,100 \times 99,0)}{199,0}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{10,0 - 9,9}{199,0} = 5,03 \times 10^{-4}$$

Logo, o pH antes do ponto de equivalência é $\text{pH} = -\log(5,03 \times 10^{-4}) = 3,30$.

Para calcular o pH **no ponto de equivalência** temos que lembrar que foi adicionado uma quantidade de NaOH suficiente para reagir com todo o HCl, resultando em sal e água. Assim, o pH é estabelecido pela constante de dissociação da água (K_w), onde

$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. Considerando que $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ e que $[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-7}$, para o cálculo do pH temos que $\text{pH} = -\log(1,00 \times 10^{-7})$. Logo, no ponto de equivalência, $\text{pH} = 7,00$.

Por fim, vamos considerar a adição de 110,0 mL de titulante e calcular o pH após o ponto de equivalência. Assim, para calcular o

excesso de NaOH na solução temos que:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOHadicionado}} - n_{\text{HCloriginal}}}{V_{\text{total}}}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{(0,100 \times 110,0) - (0,100 \times 100,0)}{210,0}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{11,0 - 10,0}{210,0} = 4,76 \times 10^{-3}$$

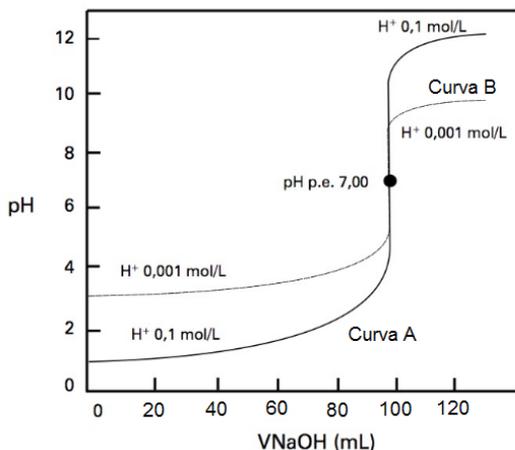
Assim, podemos encontrar o pOH da solução:

$$\text{pOH} = -\log(4,76 \times 10^{-3}) = 2,32$$

Logo, o pH calculado após o ponto de equivalência é de 11,68.

A curva de titulação deste exemplo pode ser representada pela Figura 3.7 (curva A). A curva de titulação de uma base por um ácido é calculada de maneira similar e a seu formato é parecido, porém começa em pH básico e termina em pH ácido, como a da Figura 3.6. Na Figura 3.7 é possível ainda observar o efeito da concentração do ácido (amostra) e da base (titulante) no perfil da curva de titulação. Enquanto na curva A ácido e base têm concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na Curva B a concentração é de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 3.7 | Curvas de titulação de um ácido forte com uma base forte



Fonte: adaptada de Dias et al. (2016, p. 107).

Titulação de um ácido fraco com uma base forte (ou de uma base fraca com um ácido forte)

Neste tipo de titulação temos ácidos fracos (ou bases fracas) que não se ionizam completamente, como já vimos na Seção 2.3. Por isso, para o cálculo do pH, é necessário considerar a constante de dissociação do ácido (K_a) ou da base (K_b). Dessa forma, teremos os seguintes cálculos:

1. No início da titulação: a solução contém somente um ácido (ou base) fraco e o pH é calculado pela concentração do soluto e sua constante de dissociação.

2. Antes do ponto de equivalência: a solução consiste em uma série de tampões. O pH pode ser calculado a partir da concentração da base (ou do ácido) conjugada e da concentração do ácido (ou base) que ainda não reagiu. Para isso, a equação de Henderson-Hasselbalch pode ser empregada.

3. No ponto de equivalência: a solução possui apenas o conjugado do ácido fraco (ou da base fraca) que está sendo titulado. Neste caso, o pH é calculado a partir da concentração desse produto, ou seja, a partir da dissolução do sal em água.

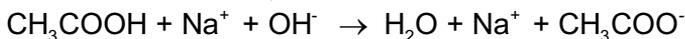
4. Após o ponto de equivalência: o excesso de titulante forte reprime o caráter ácido (ou básico) do produto da reação, sendo que o pH é controlado em grande parte pela concentração do excesso do titulante.



Assimile

As curvas de titulação para ácidos fracos e ácidos fortes são idênticas logo após o ponto de equivalência. O mesmo fato ocorre para bases fracas e bases fortes.

Para exemplificar, vamos considerar a titulação de 100,0 mL de ácido acético (CH_3COOH) $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com solução padrão de hidróxido de sódio NaOH $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A equação química entre analito e titulante é dada por:



A reação estequiométrica envolvida também é de 1:1, e podemos calcular o volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência. Para isso temos que no ponto de equivalência:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{100,0 \times 0,100}{0,100} = 100 \text{ mL}$$

Para calcular o pH **antes da adição do titulante** devemos considerar o valor de K_a do CH_3COOH que é de $1,80 \times 10^{-5}$.

Como $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ e a constante de dissociação é dada pela equação 2.18, temos que:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1,80 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[0,100]}$$

$$[\text{H}^+] = 1,34 \times 10^{-3}$$

Logo, pH = 2,87.

Antes do ponto de equivalência, com a adição de 99,0 mL do titulante, precisamos calcular o pH da solução tampão. Neste caso, como $[\text{H}^+] \neq [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, temos que:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Isolando a $[\text{H}^+]$ e empregando o mesmo raciocínio do último exemplo, temos que:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,80 \times 10^{-5} (0,100 / 199,0)}{(0,900 / 199,0)} = 0,00452261$$

$$[\text{H}^+] = 2,00 \times 10^{-6}$$

Logo, pH = 5,70.

No ponto de equivalência, a quantidade de NaOH é suficiente para consumir todo o CH_3COOH . A solução resultante contém apenas CH_3COO^- e o cálculo resume-se em determinar o pH da base forte em meio aquoso. Nesse ponto, ela se hidrolisa e, assim,

utilizamos a constante de hidrólise (K_h) que é $K_h = \frac{K_w}{K_a}$, logo $5,56 \times 10^{-10}$. Considerando que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$, e que:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Isolando a $[\text{OH}^-]$ temos que:

$$[\text{OH}^-]^2 = 5,56 \times 10^{-10} \left(\frac{10,0}{200,0} \right)$$

$$[\text{OH}^-] = 5,27 \times 10^{-6}$$

Como o pOH é de 5,28 e $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, logo o pH é de 8,72.

Depois do ponto de equivalência, ou seja, com a adição de 101,0 mL estamos adicionando NaOH à solução de CH_3COO^- . Sendo o NaOH uma base forte, o pH é estabelecido pela concentração de OH^- em excesso na solução.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{(0,100 \times 1,0)}{201,0}$$

$$c_{\text{NaOH}} = 4,97 \times 10^{-4}$$

Assim, podemos encontrar o pOH da solução que é 3,30 e o pH que é de 10,70.



Reflita

Quando a titulação envolve uma base forte e um ácido forte, o ponto de equivalência coincide com o ponto de neutralidade e o pH é igual a 7.

Quando ocorre a titulação de um ácido fraco com uma base forte, o ponto de equivalência encontra-se deslocado para a região alcalina.

Quando ocorre a titulação de uma base fraca com um ácido forte, o ponto de equivalência encontra-se deslocado para a região ácida.

Você sabe explicar o motivo dessa variação?

Os cálculos para gerar curvas de titulação de bases fracas são análogos aos que realizamos para ácidos fracos.



Pesquise mais

No link disponibilizado temos uma revisão sobre os tipos de curvas de titulação possíveis em uma análise volumétrica de neutralização.

Khan Academy. Disponível em: <<https://youtu.be/wDSYDCu8s58>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

Sem medo de errar

O nitrogênio é encontrado em uma variedade de substância de interesse como aminoácidos, proteínas, fertilizantes, solos, corantes dentre outros. O método mais empregado para determinar o nitrogênio orgânico é o método de Kjeldahl, que é baseado em uma volumetria de neutralização. O procedimento é direto, não requer equipamentos especiais e é facilmente adaptado para a rotina em laboratórios que analisam um grande número de amostras.

Você é um profissional que atua em um laboratório acreditado pelo INMETRO para a realização de análises físico-químicas de solo. Uma das análises realizadas pelo laboratório é exatamente a determinação de nitrogênio em fertilizantes empregando é o método de Kjeldahl.

Para uma análise de fertilizante, você mediu a massa de 0,5843 g de amostra. O NH_3 liberado foi coletado em 50,00 mL de HCl 0,1062 mol.L^{-1} e o excesso de ácido foi retrotitulado (titulação de retorno) com 11,89 mL de uma solução padrão de NaOH 0,0925 mol.L^{-1} .

Considerando essas informações, você pode calcular a porcentagem de nitrogênio na amostra? Como temos a concentração e o volume do HCl, podemos conhecer o número de mols presentes aplicando:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$n_{\text{HCl}} = 0,1062 \times 0,0500$$

$$n_{\text{HCl}} = 5,31 \text{ mmol de HCl}$$

Também dispomos da concentração e o volume do NaOH, então:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,0925 \times 0,01189$$

$$n_{\text{NaOH}} = 1,10 \text{ mmol de NaOH}$$

Sabendo que a diferença entre o número de mols do ácido forte (n_{HCl}) inicialmente colocado para reter o NH_3 , e o número de mols da base forte (n_{NaOH}) consumido na titulação do excesso de ácido nos dá o número de mols da amônia ou de nitrogênio (n_{N}) originário da amostra, podemos calcular o n_{N} através de:

$$n_{\text{N}} = n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{N}} = 4,21 \text{ mmol de N}$$

Sabendo que 1 mol de N tem a massa de 14,007 g, **4,21 mmol** de N (0,00421 mol) terá a massa de 0,05896 g de N. Por fim, para saber a porcentagem de N na massa em 0,5843 g de amostra, temos:

$$\%N = \left(\frac{0,05896}{0,5843} \right) \times 100$$

$$\%N = 10,09 \%$$

O novo analista contratado perguntou se esse mesmo método pode ser utilizado para determinar proteínas e como deveria ser o cálculo neste caso.

A resposta é sim, uma vez que a maioria das proteínas contém aproximadamente a mesma porcentagem de nitrogênio, pode-se multiplicar essa porcentagem por um valor adequado e, assim, é possível conhecer a quantidade de proteína de uma amostra alimentícia.

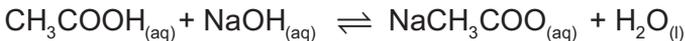
Os fatores de conversão mais empregados são 6,25 para carnes, 6,38 para laticínios e 5,70 para cereais.

Avançando na prática

Determinação de ácido acético no vinagre

Descrição da situação-problema

O vinagre, solução aquosa de ácido acético (CH_3COOH), pode conter no máximo 4% em massa de ácido acético, o que equivale a $0,67 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Suponha que você trabalhe em uma indústria de fermentação e precisa determinar se o vinagre produzido atende as especificações legais. Para isso, você mediu 25 mL de vinagre e diluiu em 250 mL de água destilada. Em seguida você pegou 25 mL da solução e transferiu para um Erlenmeyer; adicionou 3 gotas de fenolftaleína e titulou com uma solução de NaOH $0,1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A reação estequiométrica envolvida é a seguinte:



Sabendo que a massa molar do ácido acético é $60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e que você gastou 17,60 mL do titulante, calcule a concentração de ácido acético no vinagre e verifique se ela atende as especificações legais.

Resolução da situação-problema

Considerando que temos uma reação de estequiometria 1:1, o número de mols gasto do titulante é igual ao número de ácido acético do vinagre. Aplicando:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

temos que

$$0,100 = \frac{n_{\text{NaOH}}}{0,0176}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,00176 \text{ mol de NaOH}$$

Logo, 0,00176 mol de NaOH reagem com 0,00176 mol de ácido acético. Esse número de mols está em 25 mL da solução. Assim, para saber a concentração do ácido, aplicamos novamente

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,00176}{0,025}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,0704 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Agora precisamos voltar ao cálculo considerando que a amostra inicial foi diluída 10 vezes com água. Assim, a $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ na amostra inicial de vinagre é de $0,704 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Sabendo que 1 mol do ácido acético corresponde a 60 g, $0,704 \text{ mol}$ corresponderão a $42,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Como foram titulados 25 mL de vinagre, a massa de ácido acético neste volume corresponde então a 1,056 g. Como a solução é muito diluída, considera-se que a densidade da solução é de $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Assim, para saber a porcentagem de ácido acético no vinagre temos que:

$$25 \text{ g} - 100 \%$$

$$1,056 \text{ g} - x \%$$

$$x = 4,2 \%$$

Logo, a porcentagem de ácido acético no vinagre é de 4,2 %, ou seja, acima do permitido pela legislação.

Faça valer a pena

1. A volumetria de neutralização é assim chamada porque trata-se de uma técnica de medição de volume baseada na reação de neutralização entre os íons H^+ e OH^- .

Ainda a respeito da volumetria de neutralização, marque (V) para verdadeiras ou (F) para falsas:

- [] I. A curva de titulação consiste em um gráfico que mostra como o pH varia em função da adição do titulante.
- [] II. Na alcalimetria, soluções padrões alcalinas são empregadas para titular soluções de caráter ácido.
- [] III. Na titulação de um ácido forte, o pH no ponto de equivalência é sempre igual a 7,00 a 25°C .
- [] IV. O indicador fenolftaleína apresenta-se incolor em meio ácido e rosa em meio básico e o ponto de transição situa-se na faixa entre 8,0 e 10,0.

Agora, assinale a alternativa que apresenta a sequência correta:

- a) V – V – F – F.
- b) V – F – V – V.
- c) V – F – V – F.
- d) F – V – V – F.
- e) F – F – F – V.

2. Para construir uma curva de titulação de uma base fraca com um ácido forte, quatro valores de pH devem ser calculados. O pH nestas quatro regiões pode ser encontrado conforme demonstrado a seguir:

- 1. O pH é determinado pelo excesso de H^+ proveniente do ácido forte.
- 2. O pH é determinado pela solução tampão formada.
- 3. O pH é determinado pela dissociação da base fraca.
- 4. O pH é determinado pela dissociação do sal formado pela reação da base fraca com o ácido forte.

A opção que apresenta a ordem correta dos cálculos quando uma base fraca é titulada com um ácido forte é:

- a) 3 – 2 – 4 – 1.
- b) 2 – 1 – 4 – 3.
- c) 1 – 2 – 3 – 4.
- d) 3 – 2 – 1 – 4.
- e) 1 – 4 – 2 – 3.

3. Em uma titulação de um ácido fraco com uma base forte, 50 mL de uma solução de MES (ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico) $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ foi titulada com uma solução padrão de NaOH $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dado: $K_a = 5,4 \times 10^{-7}$.

Sabendo-se que a reação tem estequiometria 1:1 entre ácido e base, o valor de pH no ponto de equivalência é de:

- a) 5,40.
- b) 7,00.
- c) 1,76.
- d) 9,24.
- e) 10,40.

Referências

CAMARGO, Otávio A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: IAC, 2009. 77 p. (Boletim Técnico 106 - Edição Revista e Atualizada). Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/publicacoes/publicacoes_online/pdf/BT_106.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2017.

COLORADO, University Of (Org.). **Balanceamento de equações químicas**. Elaborada por PHET Interactive Simulation. Disponível em: <https://phet.colorado.edu/sims/html/balancing-chemical-equations/latest/balancing-chemical-equations_pt_BR.html>. Acesso em: 16 nov. 2017.

DAILY BROCCOLI EM PORTUGUÊS. Você tem bons olhos? Disponível em: <<https://youtu.be/rGamdrLCWJg>>. Acesso em: 4 dez. 2017. (Vídeo do YouTube)

DIAS, Sílvio Luis Pereira et al. **Química analítica: teoria e prática essenciais**. Porto Alegre: Bookman, 2016. 382 p.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 898 p. Tradução: Julio Carlos Afonso e Oswaldo Esteves Barcia.

_____. **Explorando a Química Analítica**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 543 p. Tradução: Julio Carlos Afonso et al.

JULIANO, Valmir F. **Introdução aos métodos cromatográficos**. Disponível em: <zeus.qui.ufmg.br/~valmir/Cromatografia.pps>. Acesso em: 2 dez. 2017.

KHAN ACADEMY EM PORTUGUÊS. **Exemplo de cálculo de titulação**. Disponível em: <<https://youtu.be/XFiCpkhYaLQ>>. Acesso em: 16 nov. 2017. (Vídeo do YouTube)

_____. **Introdução à titulação**. Disponível em: <<https://youtu.be/MfIwDQoWrmn>>. Acesso em: 16 nov. 2017. (Vídeo do YouTube)

_____. **Curvas de titulação**. Disponível em: <<https://youtu.be/wDSYDCu8s58>>. Acesso em: 3 dez. 2017. (Vídeo do YouTube)

MORAES, Márcia Alves Barreto de; AFONSO, Júlio Carlos; GOMES, Lôla Maria Braga. Análise química de carbonatos de cálcio fabricados entre 1902 e 2002. **RQI - Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, n. 746, p.27-38, 2015. Trimestral. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/rqi/2014/746/RQI-746-pagina27-Artigo-Tecnico.pdf>>. Acesso em: 2 dez. 2017.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 950 p. Tradução: Robson Mendes Matos.

TERRA, Juliana; ROSSI, Adriana V. Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais. **Química nova**, v. 28, n. 1, p.166-171, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23056.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2017.

Volumetria de precipitação e complexação. Introdução à eletroquímica

Convite ao estudo

Caro aluno, estamos chegando à última unidade desta fascinante disciplina que é a química analítica. Até agora, pudemos ter uma pequena ideia do quão ampla é a aplicação desta disciplina no dia a dia das mais variadas áreas de conhecimento.

Nesta unidade, estudaremos as análises quantitativas baseadas na volumetria de precipitação e de complexação, detalhando as principais características de cada uma dessas técnicas. Por fim, estudaremos também os princípios que regem as análises eletroquímicas.

Assim, seremos desafiados a compreender a importância de cada uma delas dentro da química analítica. Nosso principal objetivo é dar subsídios para que você possa decidir qual a melhor técnica a ser empregada para cada tipo de análise que lhe for proposta. Queremos também que você seja capaz de realizar cálculos estequiométricos que lhe permitam solucionar problemas analíticos dos mais variados.

Para nos ajudar a atingir esses objetivos, vamos considerar que você faz parte de uma grande empresa de consultoria da área de química analítica no país. A equipe de consultoria é composta por farmacêuticos, químicos, engenheiros, agrônomos, nutricionistas e médicos veterinários, todos preparados tecnicamente para buscar soluções analíticas para determinação de compostos em matrizes aquosas, alimentícias e ambientais.

Sua especialidade dentro da equipe é buscar soluções analíticas para a realização de análises físico-químicas nessas matrizes. Assim, você identifica e sugere métodos para determinar os mais diferentes tipos de compostos químicos em uma variedade de matrizes.

Seção 4.1

Volumetria de precipitação

Diálogo aberto

A volumetria de precipitação é uma das técnicas analíticas mais antigas, datando de meados de 1800. Esse tipo de análise se aplica a compostos com solubilidade limitada, desde que a reação de precipitação se processe com velocidade adequada, que seja quantitativa e que haja um modo de determinar adequadamente o ponto final da titulação.

Em uma situação hipotética, você, como consultor e especialista na busca por soluções analíticas para a realização de análises físico-químicas em água e alimentos, foi contatado pela prefeitura de uma pequena cidade praiana para ajudá-los a avaliar a qualidade da água do mar naquela região. O prefeito e sua equipe estavam preocupados, já que a cidade começou a receber um grande número de turistas recentemente e ele não tinha nenhum conhecimento sobre a qualidade da água.

Dentre as análises que você sugeriu que fossem realizadas estava a determinação de cloreto. Esse ânion pode ter origem geológica, através da lixiviação de rochas, ou então ter origem antropogênica, através de esgotos domésticos ou industriais, sendo essa última a principal fonte de cloreto em águas superficiais. A alta concentração de cloretos na água pode danificar tubos e estruturas metálicas e hidráulicas, trazendo prejuízos de ordem econômica para a manutenção dos serviços de saneamento.

Para essa análise, você sugeriu a determinação por titulação com nitrato de prata (AgNO_3). Você realizou o treinamento de dois analistas de um laboratório da cidade neste método. Na parte prática do treinamento, vocês foram até a praia e coletaram frascos de água do mar em diferentes pontos da praia. Em seguida, levaram as amostras ao laboratório para análise.

Em uma das titulações, realizada em triplicata, foram empregados 26,30 mL, 26,90 mL e 26,10 mL de uma solução padronizada de AgNO_3 0,206 mol.L⁻¹ para titular 10,00 mL de água do mar

adicionada de cromato de potássio (K_2CrO_4) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

Agora, é necessário realizar os cálculos e determinar a concentração de cloretos na água analisada (em $g.100 mL^{-1}$). Além disso, algumas dúvidas surgiram durante o procedimento e você precisará responder:

Qual o método mais utilizado para determinar cloretos em água?

Como a reação química se processa?

Qual a função do cromato de potássio na análise?

E, finalmente, qual a função do carbonato de cálcio?

Não pode faltar

A volumetria de precipitação se baseia em reações estequiométricas que produzem compostos de solubilidade limitada, chamados de precipitados. Trata-se de uma técnica quantitativa bastante antiga, mas mesmo assim de grande utilização nos laboratórios químicos atualmente. Sua principal limitação reside no fato de que a formação do precipitado deve ocorrer em tempo relativamente curto, para que seja possível detectar o ponto final (e para que a análise seja viável), condição que nem sempre é obtida, já que a velocidade de formação de muitos precipitados é lenta. Além disso, a co-precipitação do titulante ou do analito pode levar a reações não estequiométricas.

Por esses motivos, as condições ideais para localizar o ponto final são alcançadas em somente algumas reações. Nestes casos, o ponto final geralmente é detectado através do uso de indicadores.

Dentre os agentes precipitantes utilizados neste tipo de titulação está o nitrato de prata, o mais empregado. Métodos baseados na precipitação com esse composto são também conhecidos como métodos argentimétricos e são usados para determinar, por exemplo, halogênios, ânions inorgânicos divalentes, ácidos graxos e mercaptanas.



Na volumetria de precipitação, medem-se volumes de soluções cujos solutos promovem uma reação de formação de um precipitado.

Essa análise é viável desde que a reação:

- seja rápida.
- seja quantitativa.
- apresente estequiometria definida e invariável.
- tenha um sistema indicador confiável.

Solubilidade e K_{ps}

Antes de dar continuidade a esta seção, precisamos relembrar alguns conceitos já citados na Seção 2.3, quando tratamos do tema Equilíbrio Químico.

A solubilidade é uma medida da quantidade de soluto que se dissolve em um solvente, produzindo assim uma solução saturada. A formação de um precipitado pode ocorrer de forma cristalina ou coloidal, como já vimos anteriormente. Conhecer e controlar a solubilidade de um sal em determinado meio permite ao analista ter o controle sobre o processo de precipitação das espécies químicas de interesse.

No caso de sais com solubilidade limitada, quando a solubilidade é excedida, íons da porção dissolvida coexistem em equilíbrio com o precipitado, como vemos na reação $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$. Para cada mol de AgCl dissolvido forma-se um mol de Ag^+ e um mol de Cl^- . Assim, conhecendo-se a concentração do Ag^+ e do Cl^- , é possível determinar a solubilidade do AgCl . O produto da concentração dos dois íons nos dá a solubilidade do composto sólido e é conhecida como produto de solubilidade (K_{ps}). No nosso exemplo, o produto de solubilidade do AgCl é dado por $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.



A volumetria de precipitação é aplicável a reações que produzem compostos de solubilidade limitada. No link disponibilizado, você pode se aprofundar no tema.

CRUZ, Marcelo. **Constante do produto de solubilidade Kps**. Destruidores do ENEM, 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=v1vTTONYBfc>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

Curvas de titulação

Na volumetria de precipitação, as curvas de titulação são construídas de forma semelhante às que já vimos na volumetria de neutralização. A única diferença é que a constante do produto iônico da água é substituído pelo K_{ps} . Para a construção da curva, é necessário conhecer os dados da concentração dos reagentes e o K_{ps} do sal formado. Assim, gráficos de pAg ou pCl (eixo y) versus volume do titulante, geralmente $AgNO_3$ (eixo x), são utilizados.

As curvas de titulação são construídas através do cálculo da concentração do sal em torno do ponto de equivalência, assim como já fizemos na última seção. Tomando como exemplo a titulação de 50,00 mL de uma solução de NaCl 0,05000 mol.L⁻¹ com uma solução de $AgNO_3$ 0,1000 mol.L⁻¹, vamos calcular a concentração do cátion Ag^+ antes do ponto de equivalência (10,00 mL), no ponto de equivalência (25,00 mL) e após o ponto de equivalência (26,00 mL).

Antes do ponto de equivalência, a $[Ag^+]$ é pequena e não pode ser calculada a partir da estequiometria da reação. Já a concentração molar do cloreto (C_{NaCl}) pode ser obtida considerando que a $[Cl^-] \sim C_{NaCl}$. Assim,

$$C_{NaCl} = \frac{n_{Cl^-} - n_{AgNO_3 \text{ adicionado}}}{V_{total}}$$

$$C_{NaCl} = \frac{50,00 \times 0,05000 - 10,00 \times 0,1000}{50,00 + 10,00} = 0,02500 \text{ mol.L}^{-1}$$

Considerando que para o AgCl o $K_{ps} = 1,82 \times 10^{-10}$ temos que

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,02500} = 7,28 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Logo, o pAg antes do ponto de equivalência é $\text{pAg} = -\log(7,28 \times 10^{-9}) = 8,14$.

No ponto de equivalência, a $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ e como $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, temos que

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2$$

Assim, a $[\text{Ag}^+]$ pode ser calculada por

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{ps}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

Logo, o pAg no ponto de equivalência é $\text{pAg} = -\log(1,35 \times 10^{-5}) = 4,87$.

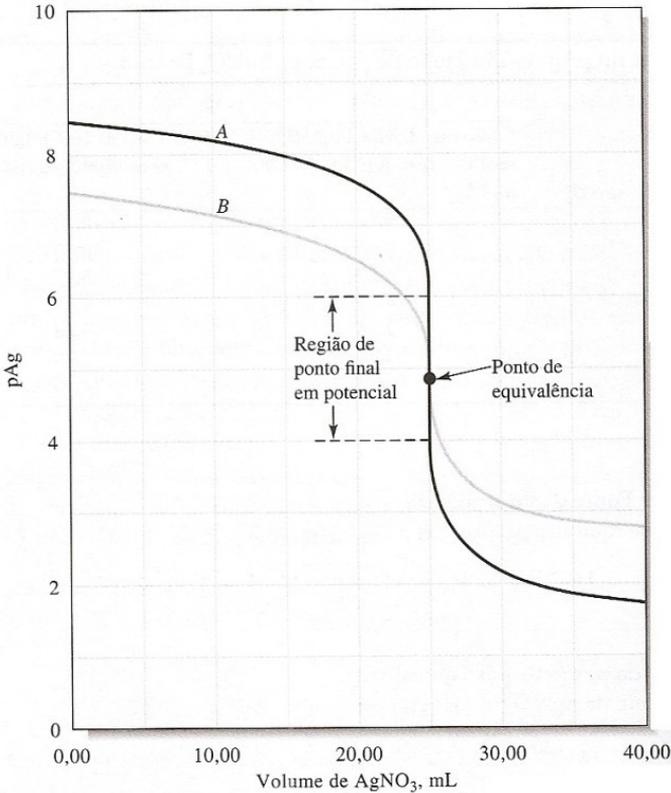
Para conhecer o pAg após o ponto de equivalência, devemos considerar que Ag^+ está em excesso, logo

$$[\text{Ag}^+] = c_{\text{AgNO}_3} = \frac{26,00 \times 0,1000 - 50,00 \times 0,05000}{50,00 + 26,00} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Assim, o pAg após o ponto de equivalência é $\text{pAg} = -\log(1,32 \times 10^{-3}) = 2,88$.

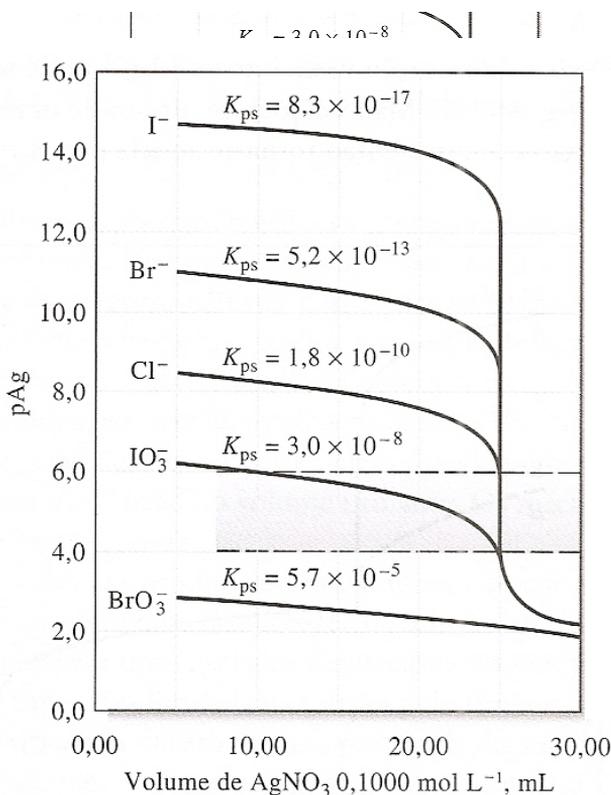
Na Figura 4.1, Curva A temos a curva de titulação para o exemplo acima. Da mesma forma que na volumetria de neutralização, a concentração de reagente e analito afeta o formato da curva de titulação. Esse efeito pode ser observado na Figura 4.1, Curva B, na qual tanto a solução de cloreto como a solução do titulante estão mais diluídas.

Figura 4.1 | Curva de titulação do **NaCl** com **AgNO₃**
 Curva A: NaCl 0,05000 mol.L⁻¹ titulado com AgNO₃ 0,1000 mol.L⁻¹
 Curva B: NaCl 0,005000 mol.L⁻¹ titulado com AgNO₃ 0,01000 mol.L⁻¹



Fonte: Skoog et al. (2015, p. 408).

Sempre que tivermos a formação de compostos cujo **K_{ps}** é baixo, a variação no pAg no ponto de equivalência é maior, indicando que a reação entre o analito e o **AgNO₃** é mais completa, conforme podemos observar na Figura 4.2. À medida que o **K_{ps}** aumenta (**K_{ps}** acima de **10⁻¹⁰**), os pontos finais se tornam de difícil visualização. Como uma regra geral na titulação de precipitação, sempre se opta por indicadores que mudam de cor na região de pAg entre 4 e 6, pois nesta região o erro da titulação é mínimo.



Fonte: Skoog et al. (2015, p. 409).

Quando uma mistura de dois ou mais íons é titulada, o precipitado menos solúvel é formado primeiro. Se os dois K_{ps} forem suficientemente diferentes, a primeira precipitação estará quase completa quando a segunda precipitação iniciar.

Considere a titulação com AgNO_3 de uma solução contendo KI e KCl. Como $K_{ps}(\text{AgI}) \ll K_{ps}(\text{AgCl})$, o AgI precipita primeiro e o Cl^- permanece em solução. Quando a precipitação do I^- está quase completa, a concentração de Ag^+ aumenta abruptamente e o AgCl começa a precipitar. Por fim, quando o Cl^- é consumido, ocorre nova mudança abrupta na $[\text{Ag}^+]$. Qualitativamente, esperamos ver duas inflexões na curva de titulação. A primeira corresponde ao

ponto de equivalência do AgI, e a segunda, ao ponto de equivalência do AgCl.

(HARRIS, 2012, p. 737)

Métodos de detecção do ponto final

A forma mais comum de detectar o ponto final é através do uso de indicadores. Entretanto, não existem indicadores gerais na titulação de precipitação e por isso são empregados indicadores específicos de cada titulação, conforme a reação estequiométrica envolvida. A seguir, detalharemos três métodos que utilizam formas diferentes de detectar o ponto final de uma titulação.

Método de Mohr

Trata-se de um método argentimétrico que se aplica à titulação de cloretos, brometos e cianetos utilizando cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. O ponto final da titulação é visualizado pela formação de um precipitado de coloração vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag_2CrO_4) na região do ponto de equivalência. O K_2CrO_4 deve estar presente na solução em uma concentração tal que permita a precipitação de todo o haleto como sal de prata antes que o precipitado de Ag_2CrO_4 seja perceptível.

A detecção só é possível, pois a solubilidade molar do Ag_2CrO_4 é bem maior do que a do AgCl. Assim, o AgCl precipita primeiro e, logo após o ponto de equivalência, a concentração de $[Ag^+]$ torna-se novamente alta a ponto de iniciar a precipitação do Ag_2CrO_4 , indicando o fim da titulação.

A maior limitação deste método é que ele só pode ser aplicado na faixa de pH entre 6,5 e 10,0. Quando o pH é inferior a 6,5, o excesso de íons H^+ no meio provoca a formação do dicromato de prata ($K_2Cr_2O_7$), muito mais solúvel que o K_2CrO_4 . Já em pH superior a 10,5, o íon Ag^+ pode reagir com o OH^- (e não com o Cl^-), precipitando AgOH ou óxidos de prata insolúveis.



A determinação do ponto final da titulação de NaCl com AgNO_3 pelo método de Mohr é realizada na presença de K_2CrO_4 . Após a precipitação do Cl^- como AgCl, ocorre a precipitação do Ag_2CrO_4 , um precipitado vermelho-tijolo, que indica o ponto final. As reações envolvidas são:

Reação de titulação: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$ (precipitado branco)

Reação do indicador: $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ (precipitado vermelho)

Método de Volhard

Neste método, os íons Ag^+ são titulados com uma solução padrão de íon SCN^- formando um precipitado branco. O indicador empregado nesta titulação é o íon Fe^{3+} e a mudança de cor se dá com mínimo excesso de íon tiocianato, devido à formação do composto solúvel de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

A reação da titulação é $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}_{(s)}$ e produz um precipitado branco. Já a reação do indicador é $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$ e produz um complexo solúvel vermelho. A principal aplicação do método é na determinação indireta de íons cloreto, iodeto e brometo. O método consiste basicamente em precipitar o haleto com um excesso de AgNO_3 e, em seguida, titular a prata residual em meio ácido com uma solução padrão auxiliar de tiocianato. O Fe^{3+} é utilizado como indicador do ponto final, que é indicado pela formação de um complexo vermelho com um leve excesso de íons tiocianato.

Uma das vantagens desta titulação em relação às outras que vimos para titulação de haletos é o ambiente fortemente ácido que favorece a solubilização de íons que poderiam interferir na análise.



Na determinação de íons cloreto usando o método de Volhard, o precipitado de AgCl deve ser filtrado antes da retrotitulação do excesso de Ag^+ .

Considerando que o K_{ps} do AgCl é $1,8 \times 10^{-10}$ e que o K_{ps} do AgSCN é $1,1 \times 10^{-12}$, como você justificaria esse procedimento? Esse procedimento é necessário para outros haletos?



Pesquise mais

Nos métodos de Mohr e Volhard, o ponto final de uma titulação de precipitação é visualizado pela formação de um precipitado e de complexo colorido, respectivamente. Para conhecer mais, acesse os links disponibilizados.

FLORENCIO, Antonio. **Indicadores de Precipitação e Método de Mohr e Volhard**. 2017. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Klnqmw-uWao>>. Acesso em: 9 dez. 2017. (0:00:00-0:06:11)

Método de Fajans

É um método argentimétrico que utiliza os indicadores de adsorção para determinação do ponto final. Esses são compostos orgânicos que tendem a ser adsorvidos sobre a superfície do sólido. Isso ocorre próximo do ponto de equivalência e resulta não somente na mudança de cor, mas também na transferência de cor da solução para o sólido e vice-versa. Assim, o fenômeno que ocorre é adsorção, e não a precipitação do indicador, pois o K_{ps} não é excedido. A adsorção é reversível e o corante pode ser desorvido em uma retrotitulação com íon Cl^- .



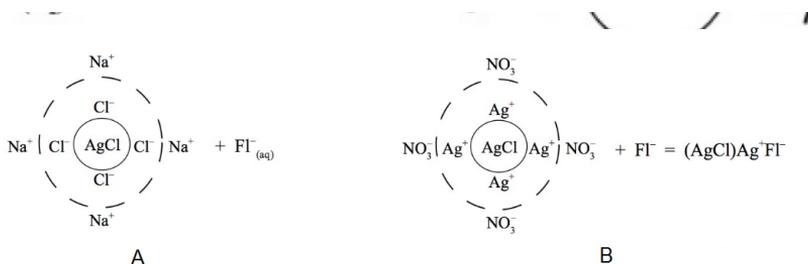
Os indicadores de adsorção foram descritos primeiramente por K. Fajans, um químico polonês em 1926. As titulações envolvendo indicadores de adsorção são rápidas, exatas e confiáveis, mas a aplicação delas é limitada a algumas titulações de precipitação que formam precipitados coloidais rapidamente. (SKOOG et al., 2015, p. 411).

As substâncias empregadas como indicadores são corantes ácidos (por exemplo, fluoresceína), utilizados sob a forma de sais de sódio, ou ainda corantes básicos (por exemplo, rodamina),

empregados sob a forma de sais halogenados. Deve-se evitar a luz forte, principalmente a solar, pois os indicadores de adsorção são especialmente sensíveis à luz.

Tomando como exemplo a fluoresceína (representada por FI), ela é empregada na titulação do íon Cl^- com AgNO_3 .

Antes do ponto de equivalência, partículas coloidais de AgCl estão carregadas com carga negativa devido à adsorção dos íons Cl^- existentes na solução (Figura 4.3, A). Após o ponto de equivalência, o excesso de íons Ag^+ desloca os íons Cl^- da primeira camada e as partículas se tornam carregadas positivamente. Quando há excesso de íons Ag^+ , os íons FI^- são atraídos para a superfície dessas partículas, formando um sal de prata de cor vermelha intensa (Figura 4.3, B).



Fonte: adaptado de Dias et al. (2016 p. 148).

Algumas condições devem ser consideradas na escolha do indicador de absorção adequado. Dentre elas, o precipitado deve se separar na condição de coloide, a solução não pode estar muito diluída, já que a mudança de cor não será nítida, e o íon indicador não deve ser adsorvido antes que o composto esteja completamente precipitado.



Assimile

Método de Mohr: formação de precipitados coloridos.

Método de Volhard: formação de complexos coloridos.

Método de Fajans: transferência de cor para o precipitado por adsorção.

Soluções padrão utilizadas

As soluções padrão empregadas nas titulações argentimétricas diretas (método de Mohr e Fajans) são as preparadas a partir do $\text{AgNO}_3(\text{s})$ padronizado. Tanto o $\text{AgNO}_3(\text{s})$ como as soluções aquosas preparadas a partir dele devem ser protegidas da ação solar e de matérias orgânicas, para evitar a fotodecomposição e a formação de prata metálica, respectivamente.

Nas titulações argentimétricas indiretas (método de Volhard), além da solução padrão de AgNO_3 é necessário o preparo da solução padrão de tiocianato de potássio ou amônio. A solução de tiocianato preparada é padronizada com solução de AgNO_3 em meio ácido, empregando Fe^{3+} como indicador. As soluções de tiocianato preparadas são indefinidamente estáveis.

Sem medo de errar

Nesta seção, estamos considerando que você é um consultor de uma grande empresa de consultoria na área de química analítica. O grande business da empresa é fornecer soluções de análises das mais diversas para resolver problemas de determinação de compostos em amostras aquosas, alimentícias e ambientais, e a sua especialidade é na área de análises físico-químicas.

Seu desafio mais recente foi sugerir métodos e treinar uma equipe de profissionais para a realização de análises físico-químicas em amostras da água do mar de uma pequena cidade praiana.

Dentre as análises que você sugeriu estava a determinação do ânion cloreto, já que esse íon em águas superficiais é indicativo de descargas de esgotos sanitários e efluentes industriais e em alta concentração, e pode danificar tubos e estruturas metálicas e hidráulicas, trazendo prejuízos de ordem econômica para a manutenção dos serviços de saneamento.

Para essa análise, você sugeriu a determinação por titulação com nitrato de prata (AgNO_3). Em uma das análises foi empregada 26,30 mL de uma solução padronizada de AgNO_3 0,206 mol.L⁻¹ para titular 10,00 mL de uma amostra de água do mar adicionada de cromato de potássio (K_2CrO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3).

Após o experimento, era necessário calcular a quantidade de cloreto na amostra.

Primeiramente, vamos descobrir o número de moles de AgNO_3 presentes neste volume de 26,30 mL. Considerando

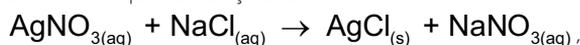
$$C = \frac{n}{V},$$

temos que

$$n = 0,206 \times 26,3$$

$$n = 5,42 \text{ mmols.}$$

Sabendo que a reação envolvida é



temos uma estequiometria 1:1. Logo, 5,42 mmols de AgNO_3 reagiram com 5,42 mmols de NaCl.

Agora, para conhecer a massa do Cl^- , considerando que a massa molar do Cl^- é 35,45 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, temos que

$$n = \frac{m}{MM}$$

$$m = (5,42 \times 10^{-3}) \times 35,45$$

$$m = 0,192 \text{ g}$$

Assim, se em 10,00 mL de água do mar existe 0,192 g de Cl^- , o valor percentual é de 1,92 $\text{g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$.

Agora que você já finalizou os cálculos, vamos aos questionamentos:

O método empregado nesta análise é um método de titulação direta chamado de método de Mohr. Trata-se de um método muito empregado para determinação de haletos, incluindo assim os cloretos analisados neste experimento.

O cromato de potássio é o indicador do ponto final da titulação. Ele promove a alteração da cor do sistema de uma tonalidade branca para uma tonalidade vermelho-tijolo, indicando a formação de cromato de prata (Ag_2CrO_4).

Já a carbonato de cálcio é aqui empregado para garantir que o pH do meio esteja dentro da faixa ideal para a reação entre o K_2CrO_4 e o AgNO_3 , que é de 6,5 a 10,0. Abaixo desta faixa, devido ao excesso de H^+ no meio, o Ag_2CrO_4 passa a dicromato de prata, muito mais solúvel em meio ácido, comprometendo a análise.

Acima desta faixa, o íon Ag^+ reage com o íon OH^- do meio ao invés do íon Cl^- , precipitando AgOH ou óxidos de prata insolúveis.

A reação se processa, inicialmente, pela reação entre o Ag^+ e o Cl^- formando AgCl . No ponto final da titulação, após praticamente todo o Cl^- ser consumido, o Ag^+ reage com o K_2CrO_4 formando Ag_2CrO_4 . A reação só é possível devido à diferença entre os K_{ps} do Ag_2CrO_4 ($K_{\text{ps}} = 1,1 \times 10^{-12}$) e o AgCl ($K_{\text{ps}} = 1,75 \times 10^{-10}$), o que permite que o AgCl precipite primeiro e, logo após o ponto de equivalência, a concentração de íons prata torna-se grande o suficiente para iniciar a precipitação do Ag_2CrO_4 , que sinaliza o fim da titulação.

Avançando na prática

Determinação de cloreto na urina

Descrição da situação-problema

Você é um profissional que trabalha em um laboratório de análises clínicas. Neste laboratório, o método empregado para determinação de ânions Cl^- na urina de um paciente é o método de Volhard. Segundo o gerente do laboratório esse método foi escolhido em detrimento do método de Mohr que é mais rápido, porque ele evita a interferência de outros ânions que poderiam afetar no resultado final. Você poderia explicar o porquê desta decisão?

Resolução da situação-problema

O método de Mohr é um método direto que consiste em titular o cloreto com solução padrão de nitrato de prata, usando solução de cromato de potássio como indicador. Já o método de Volhard é indireto e consiste em precipitar o haleto com um excesso de solução padrão de AgNO_3 e, em seguida, titular a prata residual em meio ácido com uma solução padrão auxiliar de tiocianato, usando Fe^{3+} como indicador do ponto final.

Se ambos os métodos pudessem ser empregados para determinar os mesmos haletos apresentando a mesma sensibilidade, certamente o método de Mohr sempre seria o escolhido, afinal ele é bem mais simples de ser executado.

Entretanto, a titulação pelo método de Volhard é realizada em meio ácido (normalmente HNO_3 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). O meio ácido solubiliza vários ânions, como CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e AsO_4^{3-} . Como esses e outros ânions se solubilizam eles não precipitam, logo, não interferem na análise de cloretos.

Faça valer a pena

1. As titulações de precipitação têm utilização limitada, pois muitas das reações de precipitação ocorrem de forma muito lenta, o que as tornam inviáveis. Dentre os fatores que influenciam no perfil da curva de titulação temos _____.

A resposta que preenche corretamente a lacuna é

- a) O método de detecção do ponto final.
- b) O produto de solubilidade do sal formado.
- c) A ocorrência de co-precipitação.
- d) A solução padrão utilizada.
- e) A agitação do sistema.

2. A volumetria de precipitação está baseada nas reações de formação de compostos pouco solúveis.

Ainda a respeito da volumetria de precipitação, avalie as afirmações a seguir:

- I. A determinação do ponto final pelo método de Mohr é realizada através de indicadores de adsorção.
- II. A aplicação mais importante do método de Volhard é na determinação direta de íons haletos.
- III. A titulação pelo método de Volhard é realizada em meio ácido, o que impede a hidrólise dos íons Fe^{3+} , além de eliminar a interferência de outros íons.
- IV. Um indicador de adsorção é um composto orgânico, adsorvido sobre a superfície de um sólido em uma titulação de precipitação.

Após avaliar as afirmações, é correto o que se afirma em

- a) I e II, apenas.
- b) II e III, apenas.
- c) II e IV, apenas.
- d) I e IV, apenas.
- e) III e IV, apenas.

3. As curvas de titulação são construídas através do cálculo da concentração das espécies presentes em solução antes do ponto de equivalência, no ponto de equivalência e após o ponto de equivalência.

Considerando o contexto apresentado, avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas.

I. Nos métodos argentimétricos, a concentração crítica variável no decorrer da titulação é a espécie Ag^+ . Assim, a curva de titulação representa a variação logarítmica da concentração de Ag^+ , em função do volume do titulante.

PORQUE

II. A inflexão da curva de titulação é afetada pela concentração dos reagentes e pelo K_{ps} do precipitado. Quanto maior a concentração dos reagentes, maior a inflexão da curva, logo, mais nítido é o ponto final. Da mesma forma, quanto maior o K_{ps} , maior a inflexão da curva e mais nítido o ponto final.

A respeito dessas asserções, assinale a opção correta.

- a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.
- b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.
- c) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.
- d) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.
- e) As asserções I e II são proposições falsas.

Seção 4.2

Volumetria de complexação

Diálogo aberto

A volumetria de complexação é amplamente empregada na química analítica, já que praticamente todos os cátions da tabela periódica podem ser determinados através dessa técnica. Essas determinações envolvem a reação entre cátions metálicos e ligantes, formando um complexo estável para ser determinado através de uma titulação.

Vamos voltar à situação hipotética em que você é um consultor especialista na busca por soluções analíticas para a realização de análises físico-químicas em água e alimentos. O secretário da saúde e o do meio ambiente da mesma cidade praiana para a qual você já havia trabalhado o contataram novamente para ouvir sua opinião sobre um novo problema. O proprietário de uma pequena fábrica da cidade havia relatado que as tubulações da fábrica por onde passavam água quente proveniente do sistema de captação da cidade estavam constantemente entupidas. Ele já havia realizado várias trocas, e o problema sempre voltava. A suposição dele era de que a água da cidade continha algum composto que produzia esse efeito.

Você sugeriu que fosse realizado o ensaio de dureza da água através de uma titulação complexométrica com EDTA. Assim, uma amostra da água da fábrica foi encaminhada ao laboratório que você recomendou para verificação da dureza da água. Segundo o procedimento analítico definido por você e pela equipe do laboratório, 100,00 mL da amostra foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL e, em seguida, foram adicionados 2,00 mL de tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ para tamponamento em pH 10. Como indicador, foi utilizado o Negro de Eriocromo T. Esta solução foi então titulada com EDTA $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em triplicata, e para tal foram gastos 21,50 mL, 20,90 mL e 21,60 mL.

Agora é necessário calcular a dureza da água e expressar o resultado em mg de CaCO_3 ($\text{MM} = 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) por litro de amostra.

O resultado obtido deve então ser comparado com os padrões de dureza vigentes, conforme quadro a seguir.

Quadro 4.1 | Padrões de dureza da água

Dureza	Concentração de CaCO_3 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branda	Até 50
Pouco dura	Entre 50 e 100
Dura	Entre 100 e 200
Muito dura	Acima de 200

Fonte: Abdalla et al (2010). Disponível em <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/22915/15056>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Considerando os padrões de dureza, como essa amostra pode ser classificada? Além disso, qual a mudança a ser observada na cor do indicador?

Não pode faltar

As reações de complexação são amplamente empregadas em laboratórios químicos. Uma de suas primeiras e principais aplicações é a quantificação de cátions. Neste tipo de titulação, mede-se o volume de solução cujo soluto está envolvido em uma reação de formação de complexo.

A formação de complexos

A maioria dos íons metálicos reage com doadores de pares de elétrons, formando complexos. Isso ocorre porque, segundo a Teoria de Lewis, íons metálicos são ácidos capazes de receber pares de elétrons provenientes de bases doadoras de elétrons. Para isso, as espécies doadoras, chamadas de ligantes, devem ter um ou mais pares de elétrons desemparelhados disponíveis para a ligação.

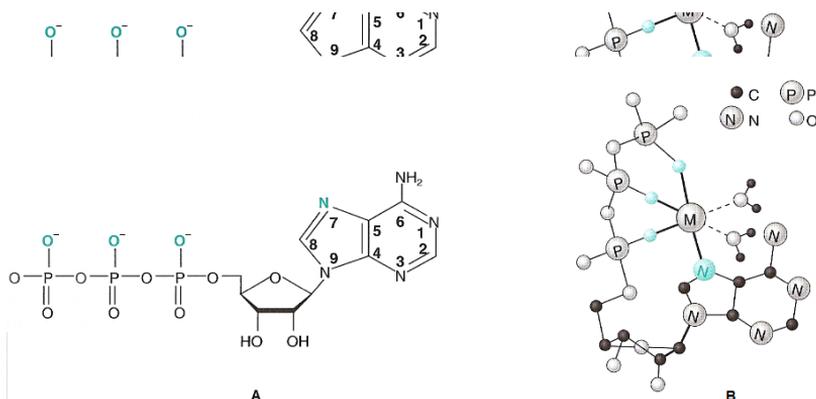
Os ligantes são, por definição, íons ou moléculas que formam uma ligação covalente com cátions ou átomos metálicos neutros, por meios da doação de pares de elétrons, que passam a ser então compartilhados por ambos. O número de ligações covalentes que o cátion forma com o doador de elétrons é chamado de número de coordenação e geralmente varia entre 2 e 6.



Na volumetria de complexação estudamos as titulações que envolvem reações de formação de complexos. Nessas reações, um íon metálico reage com um ligante formando um complexo estável.

A partir de 1940, um tipo especial de titulações de complexação, baseado na formação de complexos chamados de quelatos, passou a ser empregado. Segundo Skoog et al. (2015), quelatos são complexos produzidos quando um íon metálico se coordena com dois ou mais grupos doadores de um único ligante. Nestes casos, o ligante é chamado de multidentado (com muitos dentes) e seu efeito quelante, ou seja, sua capacidade de formar complexos metálicos estáveis é maior do que o de ligantes monodentados (que se ligam ao íon metálico através de apenas um átomo).

Um importante ligante tetradentado é o trifosfato de adenosina (ATP) (Figura 4.4, A), que se liga a íons metálicos divalentes, como Mg^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} , através de quatro dos seus seis pontos de coordenação (Figura 4.4, B). A quinta e a sexta posições são ocupadas por moléculas de água. A forma biologicamente ativa do ATP é, normalmente, o complexo de Mg^{2+} .



Fonte: adaptado de Harris (2012, p. 253).

Vários são os agentes de complexação empregados nas titulações de complexação. Dentre os inorgânicos, a maioria é monodentada, e um dos mais empregados é o cianeto (CN^-) que complexa íons

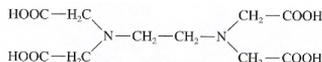
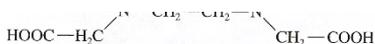
Ag^+ e Ni^{2+} . Dentre os orgânicos, vários compostos são empregados de acordo com sua sensibilidade e seletividade ao reagir com íons metálicos. Dentre esses, o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é, certamente, o composto mais empregado. Ele complexa praticamente todos os elementos da tabela periódica e, por isso, é amplamente empregado para determinações quantitativas, seja através de titulação direta ou indireta.

Propriedades do EDTA

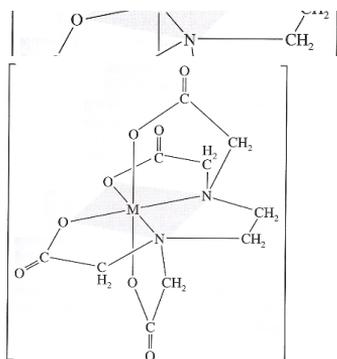
O EDTA é um ligante hexadentado, ou seja, que contém 6 átomos capazes de atuar como doadores de pares de elétrons. Destes, 4 são átomos de oxigênio provenientes dos grupos carboxílicos e 2 são átomos de nitrogênio provenientes dos grupos aminos. Sua fórmula estrutural está representada na Figura 4.5 (A).



A principal aplicação prática do EDTA é como agente complexante capaz de se ligar fortemente a íons metálicos, sendo usado em diferentes processos industriais e em vários produtos de uso diário, como detergentes, produtos de limpeza e aditivos que impedem a oxidação de alimentos catalisada por íons metálicos. O EDTA também está se tornando importante para a química ambiental. Por exemplo, a maior parte do níquel descartado na Baía de São Francisco, EUA, e uma fração significativa do ferro, do chumbo, do cobre e do zinco, são complexos com EDTA que passam livremente pelas estações de tratamento de águas residuárias. (HARRIS, 2012, p. 250-251).



A



B

Fonte: Skoog et al. (2015, p. 413 e 415).

Ele geralmente é representado por H_4Y , em que H_4 se refere aos quatro hidrogênios ionizáveis dos quatro grupos carboxílicos presentes.

○ H_4Y e seu sal de sódio, na forma di-hidratada ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), estão disponíveis comercialmente. O H_4Y pode ser seco a 140°C por duas horas e empregado como padrão primário após ser dissolvido com uma base. O $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tem sido empregado para o preparo de soluções padrão de EDTA, através da dissolução de uma massa medida e corrigida do sal, seguida de diluição em balão volumétrico. A correção de massa é necessária neste caso, pois o sal contém cerca de 0,3% de umidade em excesso.

Soluções de EDTA são amplamente empregadas como titulantes porque complexa com os íons metálicos na proporção estequiométrica de 1:1, independentemente da carga do cátion. Assim, ele forma quelatos com todos os cátions, sendo a grande maioria suficientemente estável para ser empregada em titulações. Essa alta estabilidade ocorre porque o íon é envolvido e isolado do solvente, como podemos ver na Figura 4.5 (B).

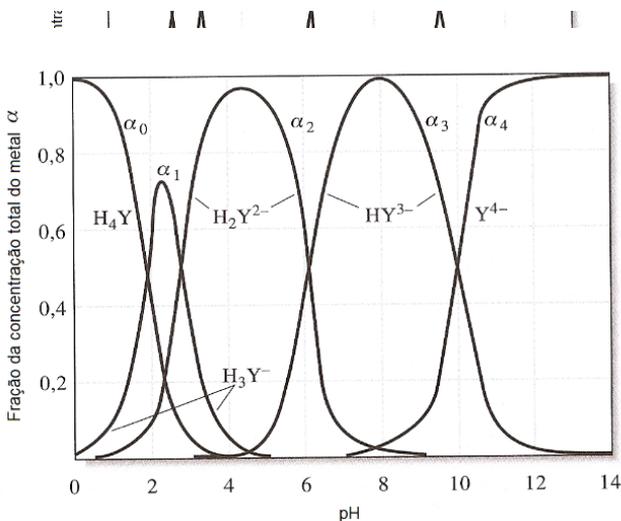


Exemplificando

Íons metálicos podem ser transferidos para os alimentos quando estes estão em contato com recipientes metálicos durante o processamento. Esses íons podem catalisar a oxidação de muitos compostos presentes nos alimentos, por isso são indesejados. Quando adicionado aos alimentos, o EDTA se liga a esses íons, impedindo as reações de oxidação. Dentre os exemplos de seu emprego como conservante, temos o óleo de cozinha, os molhos e a maionese.

Formação de complexos com EDTA

Na Figura 4.6, podemos observar que as diferentes espécies de EDTA variam de acordo com o pH do meio. A forma totalmente protonada H_4Y predomina em pH ácido ($\text{pH} < 3$), enquanto que na faixa de 3 a 10 as espécies H_3Y^- e H_2Y^{2-} predominam. Em pH acima de 10, a forma totalmente desprotonada Y^{4-} predomina.



Fonte: Skoog et al. (2015, p. 415).

Observe que no eixo y da figura temos a fração de EDTA, que se encontra em cada forma correspondente e é representada por α . Assim, a concentração de EDTA na forma Y^{4-} , por exemplo, é dada por

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

em que C_T é a concentração molar total do EDTA não complexado e é dada pelo somatório das espécies

$$c_T = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y_4^-]$$

Como vimos acima, o EDTA pode existir nas formas H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y_4^- . Todas elas podem reagir com determinado metal para levar ao complexo M-EDTA e, para cada reação, haverá uma constante de formação K_f diferente. No entanto, para descrever a formação de um complexo M-EDTA, convencionou-se usar sempre o valor da constante K_f da reação do metal com o ânion Y_4^- . Assim, a constante de formação K_f da reação $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$ é dada por

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

No Quadro 4.2 temos os valores de K_f para alguns complexos M-EDTA.

Quadro 4.2 | Constantes de formação para alguns complexos M-EDTA

Cátion	Log K_f
Mg^{2+}	8,79
Ca^{2+}	10,65
Ba^{2+}	7,88
Fe^{2+}	14,30
Cu^{2+}	18,78
Fe^{3+}	25,1
Ag^+	7,20
Zn^{2+}	16,5
Al^{3+}	16,4

Fonte: adaptado de Harris (2016, p. 261).

Apesar de a convenção acima ser empregada para expressar o valor de K_f de determinada reação, observando a Figura 4.6 é possível verificar que, em pH menor que 10, a maior parte do EDTA não está

sob a forma Y_4^- . Tendo que $\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T}$, a $[Y^{4-}]$ pode ser expressa como $[Y^{4-}] = \alpha_4 \times c_T$. Agora a constante de formação pode ser reescrita como:

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \alpha_4 c_T}$$

Se o pH for fixado em determinado val através do uso de um tampão, α_4 passa a ser uma constante que pode ser combinada com K_f . Assim, temos:

$$K'_f = \alpha_4 K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]c_T}$$

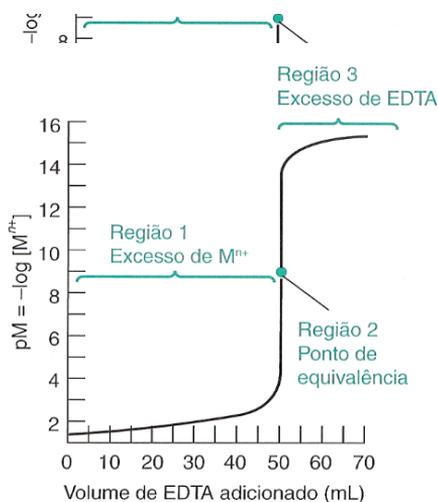
que é a constante de formação condicional (K'_f). A substituição da $[Y^{4-}]$ por c_T nesta expressão facilita muito os cálculos, já que c_T é facilmente determinado pela estequiometria da reação, enquanto $[Y^{4-}]$ não é.

Curvas de titulação com EDTA

Os requisitos fundamentais na volumetria de complexação não diferem dos que já vimos em outros tipos de titulação: a reação deve ser rápida, quantitativa, apresentar estequiometria bem definida e invariável e ter um sistema indicador adequado e confiável.

Geralmente, as soluções tituladas com EDTA são tamponadas a um pH conhecido, de forma que o pH permaneça constante mesmo com a liberação do íon H^+ , no decorrer do processo de formação do complexo. Assim, é possível também evitar a interferência de outros cátions e garantir a eficácia do indicador.

De uma forma genérica, a reação de titulação é $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$, em que $K'_f = \alpha_4 K_f$. A curva de titulação é um gráfico $pM = -\log[M^{n+}]$ versus o volume de EDTA adicionado (Figura 4.7).



Fonte: adaptado de Harris (2012, p. 258).

Para exemplificar a construção de uma curva de titulação de complexação, vamos considerar a curva de titulação para uma reação de 50,0 mL de uma solução de Ca^{2+} $0,00500 \text{ mol.L}^{-1}$, tamponada em pH 10,00, com uma solução de EDTA $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$.

A reação envolvida é $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{CaY}^{2-}$. Considerando o valor de α_4 para pH = 10 igual a 0,35 e o valor de K_f igual a $5,0 \times 10^{10}$, o valor de K'_f é

$$K'_f = \alpha_4 K_f = 0,35 \times (5,0 \times 10^{10}) = 1,75 \times 10^{10}$$

Vamos então calcular a concentração do Ca^{2+} antes do ponto de equivalência (5,00 mL), no ponto de equivalência (25,00 mL) e após o ponto de equivalência (26,00 mL).

Na região antes do ponto de equivalência, há um excesso de Ca^{2+} que não reagiu com o EDTA adicionado. Assim,

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}} - n_{\text{EDTAadicionado}}}{V_{\text{total}}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{50,00 \times 0,00500 - 5,00 \times 0,0100}{50,00 + 5,00} = 3,63 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Logo, o pCa antes do ponto de equivalência é $\text{pCa} = -\log(3,63 \times 10^{-3}) = 2,44$.

No ponto de equivalência, praticamente todo o Ca^{2+} está na forma de CaY^{2-} . Admitindo que a dissociação é desprezível e que $[\text{Ca}^{2+}] = c_{\text{CaY}^{2-}}$, temos que

$$c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{50,00 \times 0,00500}{50,00 + 25,00} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

A única fonte de Ca^{2+} é a dissociação do complexo. Logo, a $[\text{Ca}^{2+}]$ deve ser igual à soma do EDTA não complexado (c_T). Assim,

$$K'_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]c_T} = \frac{c_{\text{CaY}^{2-}}}{[\text{Ca}^{2+}]^2}$$

$$1,75 \times 10^{10} = \frac{3,33 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}]^2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,36 \times 10^{-7}$$

Logo, o pCa no ponto de equivalência é $\text{pCa} = -\log(4,36 \times 10^{-7}) = 6,36$.

Após o ponto de equivalência, todo o metal está na forma do íon CaY^{2-} e há um excesso de EDTA que não reagiu. Assim, temos que

$$c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{50,00 \times 0,00500}{50,00 + 26,00} = 3,29 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

e

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{(26,00 \times 0,0100) - (50,00 \times 0,00500)}{50,00 + 26,00} = 1,32 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Para calcular $[\text{Ca}^{2+}]$, usamos a equação da K'_f , em que

$$K'_f = \frac{c_{\text{CaY}^{2-}}}{[\text{Ca}^{2+}]c_{\text{EDTA}}}$$

$$1,75 \times 10^{-10} = \frac{3,29 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}]1,32 \times 10^{-4}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,42 \times 10^{-9}$$

Assim, o pCa após o ponto de equivalência é de $\text{pCa} = -\log(1,42 \times 10^{-9}) = 8,85$.

Esses mesmos cálculos podem ser utilizados para qualquer volume após o ponto de equivalência.

Em muitas titulações com EDTA, os agentes de complexação auxiliares são empregados para evitar que hidróxidos metálicos precipitem no pH escolhido. Esses reagentes são também ligantes, como amônia, tartarato ou trietanolamina, e se ligam de forma suficientemente forte ao metal para evitar a precipitação do hidróxido, mas suficientemente fraca para liberar o metal quando o EDTA é adicionado ao meio.

Indicadores para titulações com EDTA

Os indicadores usados neste tipo de volumetria são agentes complexantes fracos que exibem diferentes colorações na forma complexada e na forma livre. Em geral, são corantes orgânicos que

formam quelatos coloridos com os cátions metálicos em uma faixa de pM característica de um cátion e do corante.

O Negro de Eriocromo T é um indicador empregado na titulação de vários cátions como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} . Outros íons como Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} formam complexos tão estáveis que impedem o ponto final da reação, por isso devem estar ausentes ou mascarados quando esse indicador é empregado. Ele é empregado na faixa de pH entre 7 e 11 na qual apresenta coloração azul na ausência de íons metálicos. Assim, até o ponto final da titulação, o indicador está complexado com o metal (analito), pois este apresenta-se em excesso na solução a ser titulada, e a cor da solução com o indicador complexado é vermelha. Com o primeiro excesso de EDTA, a solução torna-se azul, indicando que todo metal foi complexado pelo EDTA e o indicador passou a ficar livre (não complexado com o metal).

Outros indicadores empregados nas titulações de complexação incluem a calmatita, a murexida, o alaranjado de xilenol e o violeta de pirocatecol.

Técnicas de titulação com EDTA

Como a técnica é utilizada para a análise de muitos elementos químicos, vários procedimentos de titulação podem ser empregados.

Nas titulações diretas, o analito é titulado com uma solução padrão de EDTA. O analito é tamponado no pH apropriado, em que a constante de formação condicional é grande e a cor do indicador varia adequadamente. Agentes de complexação auxiliar podem ser empregados para evitar a precipitação do íon metálico na ausência do EDTA.



Pesquise mais

A titulação de complexação pode ser empregada para determinar uma grande quantidade de cátions em soluções. No link disponibilizado, podemos ver a determinação de cálcio e magnésio em rochas calcárias através de uma titulação direta com EDTA.

Determinação cálcio e magnésio em rochas calcárias. SEaD. São Carlos: UFSCAR Virtual, 2013. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=3XYPceUm9zs>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Você saberia responder a função de cada um dos agentes empregados nesta titulação?

As titulações de retorno, também chamadas de retrotitulação, são úteis para determinar cátions que formam complexos estáveis com o EDTA e para os quais não existem indicadores adequados, para cátions que precipitam na ausência de EDTA e ainda quando o cátion reage muito lentamente com o EDTA. Nessas titulações, um excesso previamente conhecido de uma solução de EDTA é adicionado ao analito, e esse excesso é então titulado com uma solução-padrão de outro íon metálico. Deve-se ter cuidado na escolha desse segundo íon, já que ele não deve deslocar o complexo formado pelo íon metálico de interesse (analito).



Refleta

Qual a mudança de cor observada na solução quando realizamos uma titulação de retorno?

As titulações por deslocamento são utilizadas quando não existe um indicador adequado para o cátion a ser determinado, como no caso do Hg^{2+} . Neste caso, um excesso de uma solução contendo o complexo Mg^{2+} -EDTA ou Zn^{2+} -EDTA é adicionado à solução de Hg^{2+} . Se o analito formar um complexo mais estável com o EDTA, ele desloca o Mg^{2+} ou Zn^{2+} do complexo. Os íons Mg^{2+} ou Zn^{2+} são então titulados com uma solução padrão de EDTA.

A interferência de determinado cátion em titulações de complexação pode ser eliminada através do uso de um agente mascarante. Esses compostos reagem seletivamente com um íon da solução para impedir que esse interfira na determinação do íon de interesse. Assim, o cianeto é usado como agente mascarante para permitir a titulação de íons Mg^{2+} e Ca^{2+} na presença de íons como Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pd^{2+} .

Sem medo de errar

A dureza da água pode ser definida em termos da capacidade dos cátions presentes em deslocar íons sódio ou potássio em sabões e formar produtos pouco solúveis. Quando a água é dura, após aquecimento ocorre precipitação de carbonato de cálcio, o qual provoca entupimento nas tubulações. Assim, a dureza da água é um parâmetro importante a ser medido quando se deseja conhecer a qualidade da água para uso doméstico e industrial.

A determinação da dureza da água geralmente é feita por titulação complexométrica com EDTA após a amostra ter sido tamponada em pH 10.

Nesta seção, estamos considerando que você é um consultor de uma grande empresa de consultoria na área de química analítica e está auxiliando a prefeitura de uma pequena cidade a resolver alguns problemas de ordem ambiental. O secretário da saúde e o secretário do meio ambiente da cidade contataram você porque as tubulações de uma fábrica da cidade por onde passavam água quente proveniente do sistema de captação da cidade estavam constantemente entupidas. Você sugeriu que fosse realizado o ensaio de dureza da água através de uma titulação complexométrica com EDTA.

Para isso, uma amostra de água da fábrica foi encaminhada ao laboratório. Segundo o procedimento analítico definido por você e pela equipe, 100,00 mL da amostra foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL seguido da adição de 2,00 mL de tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ para tamponamento em pH 10. Como indicador, foi utilizado o Negro de Eriocromo T. Esta solução foi então titulada com EDTA $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$, em triplicata, e para tal foram gastos 21,50 mL, 20,90 mL e 21,60 mL.

Precisamos agora descobrir qual a dureza desta água em mg de CaCO_3 ($\text{MM} = 100 \text{ g.mol}^{-1}$) por litro de amostra, para comparar o resultado obtido com os padrões de dureza vigentes.

Para conhecer o número de mols de EDTA gastos na titulação, empregamos

$$n_Y = C_Y \times V_Y$$

$$n_Y = C_Y \times V_Y$$

$$n_Y = 0,0100 \times 0,02150$$

$$n_Y = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Como a reação estequiométrica é de 1:1, $n_Y = n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{CaCO}_3}$

$$C_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{CaCO}_3}}$$

$$C_{\text{CaCO}_3} = \frac{2,15 \times 10^{-4}}{1,00 \times 10^{-1}}$$

$$C_{\text{CaCO}_3} = 2,15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Para conhecer a C_{CaCO_3} em g.L^{-1} , temos que

$$C_{\text{CaCO}_3} = (2,15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}) \times (100 \text{ g.mol}^{-1})$$

$$C_{\text{CaCO}_3} = 2,15 \times 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$$

Convertendo em mg.L^{-1} , temos finalmente a dureza desta água, que é de 215 mg de CaCO_3 por litro de amostra.

As outras duas replicatas resultaram em 209 mg e 216 mg de CaCO_3 por litro de amostra, obtendo como média 213 mg.L^{-1} .

Considerando os padrões de dureza, essa água é considerada muito dura, pois ultrapassa o valor limite de 200 mg.L^{-1} .

Assim, a grande quantidade de íons Ca^{2+} presente nessa água é, provavelmente, o motivo de desgaste excessivo das tubulações da empresa quando a água quente é empregada.

Em relação à mudança de cor do indicador, até o ponto final da titulação, o indicador Negro de Eriocromo T (ou simplesmente Erio-T) está complexado com o metal (analito), pois este apresenta-se em excesso, e a cor da solução é vermelha. Após esse ponto, com um pequeno excesso de EDTA no meio, a solução torna-se azul, conforme reação $\text{MIn}^- + \text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{HIn}^{2-} + \text{MY}^{2-}$, em que In: indicador, Y: EDTA, M: metal.

Para que essa titulação seja realizada com sucesso, é importante ajustar o pH para valores acima de 7 (no nosso exemplo 10) para garantir que a forma azul da espécie H_2In^- predomine na ausência de um íon metálico.

Determinação de cálcio no leite em pó

Descrição da situação-problema

Você trabalha no laboratório de controle de qualidade de uma indústria de laticínios. A determinação de Ca^{2+} é realizada através de uma titulação de complexação com EDTA. No método utilizado para a dosagem de Ca^{2+} em leite em pó, 1,0 g de amostra de leite em pó é medida e dissolvida em 25,0 mL de água destilada. Adiciona-se então 8,0 mL de solução tampão pH 10 de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ e, em seguida, cristais de KCN. Em sequência, adiciona-se 20 gotas de solução de Mg-EDTA. Por fim, adiciona-se o indicador Negro de Eriocromo T à solução, titulada com EDTA 0,0200 mol.L^{-1} .

Qual o objetivo de realizar a adição da solução de Mg-EDTA nesta análise? Qual o objetivo de se adicionar KCN nesta análise? Qual o objetivo da adição de solução tampão pH 10 nesta análise?

Resolução da situação-problema

Na titulação de íons Ca^{2+} não existe um bom indicador direto, o que dificulta muito a visualização do ponto final da reação. Uma forma de melhorar a nitidez é adicionando uma pequena quantidade de outro íon metálico para o qual se dispõe de um bom indicador. Por esse motivo, o Mg^{2+} na forma de um sal complexado ao EDTA (Mg-EDTA) foi adicionado ao meio. A partir desse momento, parte do Ca^{2+} presente deslocou os íons Mg^{2+} , já que este último apresenta uma menor tendência em formar o complexo com o EDTA. Assim, os íons Mg^{2+} ligaram-se ao indicador, formando um complexo de coloração avermelhada (MgHIn).

Com a adição do titulante EDTA 0,0200 mol.L^{-1} , observa-se a alteração da cor vermelha para a azul após um volume de titulante.

O que ocorreu nesta titulação foi que o EDTA adicionado complexou com todo o analito (Ca^{2+}). Em seguida, o excesso de EDTA presente deslocou o Mg^{2+} do indicador e o Mg^{2+} livre se complexou com o EDTA. Quando todo o Mg^{2+} se complexou, o indicador, na sua forma livre novamente, apresentou uma coloração azulada, indicando o ponto final da titulação.

Já a solução tampão pH 10 de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ foi adicionada à solução da amostra com a finalidade de manter alta a concentração de titulante na forma Y^{4-} .

O KCN, por sua vez, atua como agente mascarante, reagindo seletivamente com alguns presentes e que possam interferir na titulação.

Faça valer a pena

1. Uma solução de EDTA $0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada e tamponada em pH 10. Considerando que o valor de α_4 em pH 10,00 é de 0,35, calcule a concentração molar de Y^{4-} nesta solução.

O valor encontrado foi de:

- a) $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- b) $5,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- c) $1,7 \times 10^2 \text{ mol.L}^{-1}$.
- d) $3,5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- e) $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é, certamente, o agente complexante mais empregado na Química Analítica, já que ele complexa praticamente todos os elementos da tabela periódica.

Ainda a respeito do EDTA, marque (V) para verdadeiras ou (F) para falsas:

- I. Ele forma complexos estáveis com a maioria dos íons metálicos na proporção de 1:1.
- II. Ele tem quatro grupos amina e dois grupos carboxila, o que o faz um ligante hexadentado.
- III. A formação do complexo metal-EDTA independe do pH do meio.
- IV. Na titulação de cobre (Cu^{2+}) com EDTA, a constante de formação

condicional (K'_f) é dada por $K'_f = \alpha_4 K_f = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}^{n+}]c_T}$.

Agora, assinale a alternativa que apresenta a sequência correta.

- a) V – V – F – F.
- b) V – F – V – V.
- c) V – F – F – F.
- d) F – V – V – F.
- e) F – F – F – V.

3. 25,00 mL de uma solução contendo Ni^{2+} em HCl diluído é misturada com o mesmo volume de uma solução de EDTA $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução é então neutralizada com NaOH. Em seguida o pH é ajustado para 5,5 com tampão adequado. Essa solução torna-se amarelada quando são adicionadas algumas gotas de indicador alaranjado de xilenol. Durante a titulação são consumidos 17,50 mL do titulante Zn^{2+} $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ para atingir a coloração vermelha no ponto final.

O tipo de titulação realizada e a concentração molar do Ni^{2+} na solução desconhecida são, respectivamente:

- a) Titulação direta – $3,60 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- b) Titulação direta – $3,50 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- c) Titulação de retorno – $3,60 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- d) Titulação de retorno – $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- e) Titulação de deslocamento – $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Seção 4.3

Introdução à eletroquímica

Diálogo aberto

Prezado aluno, no nosso dia a dia estamos em contato direto com equipamentos eletroeletrônicos, como smartphones, câmaras fotográficas, brinquedos e relógios. Para que todos esses equipamentos funcionem, pilhas e baterias são necessárias. Mas, o que é uma pilha? Como funciona esse dispositivo? Que tipo de reação ocorre nele que permite a geração de energia elétrica? Essas e outras questões são estudadas na Eletroquímica, assunto desta aula.

Assim, definiremos o conceito de oxidação e redução, entenderemos o que é, como funciona e quais os tipos de célula eletroquímica, conversaremos sobre potenciais de eletrodo, aplicaremos a Equação de Nernst para calcular alguns potenciais de eletrodo e compreenderemos a volumetria de oxidação-redução.

Para nos ajudar a atingir os objetivos desta seção, vamos considerar que você faz parte de uma grande empresa de consultoria da área de química analítica no país. Sua especialidade dentro da equipe é buscar soluções analíticas para a realização de análises físico-químicas em diversos tipos de amostras.

O laboratório de controle de qualidade de uma indústria farmacêutica contactou você para ajudá-los. Devido a uma forte chuva seguida de muita descarga elétrica que atingiu a região onde está localizado o laboratório, vários equipamentos ficaram danificados. Dentre eles, os cromatógrafos e os espectrofotômetros empregados na análise de ácido ascórbico em comprimidos efervescentes, o “carro chefe” da indústria. Um lote que acabou de ser produzido precisa ser analisado, por isso eles pediram sua ajuda para sugerir um novo método a ser empregado pelo laboratório durante esse período, de preferência um método simples, barato, oficialmente reconhecido e que não empregue equipamentos elétricos, já que novas chuvas estão previstas para aquela região.

Considerando o conhecimento adquirido por você nesta seção e o conhecimento prévio de que o ácido ascórbico é um poderoso

antioxidante, você acredita que titulações redox como a iodimetria, iodometria ou permanganimetria podem ser empregadas nessa determinação?

Caso sim, quais são as reações envolvidas? Qual espécie está sofrendo redução e qual está sendo oxidada? Qual titulante e qual indicador você sugere para essa titulação?

Com essa aula, chegamos à última seção da última unidade desta disciplina. Já conversamos sobre tantos assuntos importantes: segurança no laboratório, medidas de massa e volume, amostragem, erros, testes estatísticos, validação, ácidos e bases, soluções tampão, equilíbrio químico, gravimetria, volumetria de neutralização, de precipitação, de complexação e de oxidação-redução, eletroquímica e tantos outros temas.

Esperamos que tudo que você aprendeu possa ser útil no decorrer da sua vida profissional.

Sucesso e até breve.

Não pode faltar

Desde o início da ciência experimental, pesquisadores como Luigi Galvani e Alessandro Volta perceberam que a eletricidade interage com os sistemas vivos, provocando contração muscular, por exemplo.

A ciência que estuda essa interação entre sistemas elétricos e sistemas químicos, com objetivos analíticos, é conhecida como **eletroquímica** ou **eletroanalítica**. Assim, a eletroquímica permite o emprego de eletricidade para realizar uma reação química bem como permite o emprego de uma reação química para gerar eletricidade.

Reações de oxidação-redução

Uma **reação de oxidação-redução**, também chamada de **reação redox**, envolve a transferência de elétrons de uma espécie para outra. Dessa forma, diz-se que uma espécie é **oxidada** quando ela perde elétrons e que uma espécie é reduzida quando ela ganha elétrons. Um **agente oxidante promove a oxidação de outra espécie**, ou seja, recebe elétrons dela e é reduzido. Já um **agente**

reductor promove a redução de outra espécie, ou seja, doa elétrons para outra substância, sendo oxidado. Em relação ao número de oxidação (Nox) de uma espécie, o Nox aumenta quando a espécie se oxida (em decorrência da perda de elétrons) e o Nox diminui quando a espécie se reduz (em decorrência do ganho de elétrons).



Assimile

Reação de oxidação-redução (ou reação redox): transferência de elétrons entre espécies.

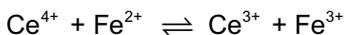
Oxidação: perda de elétrons.

Redução: ganho de elétrons.

Agente oxidante: promove a oxidação de outra espécie.

Agente reductor: promove a redução de outra espécie.

Um exemplo desse tipo de reações é a oxidação de íons Fe^{2+} por íons Ce^{4+} , conforme a reação:

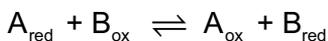


Nessa reação, um elétron é transferido do Fe^{2+} (agente reductor) para o Ce^{4+} (agente oxidante), formando Ce^{3+} e Fe^{3+} . Em outras palavras, podemos dizer que o Fe^{2+} é oxidado pelo Ce^{4+} ou ainda que o Ce^{4+} é reduzido pelo Fe^{2+} .

Qualquer reação redox pode ser dividida em duas semirreações que nos auxiliam a visualizar, de forma teórica, qual das espécies ganha elétrons e qual perde elétrons. Assim, a reação apresentada pode ser dividida nas duas meias reações a seguir:



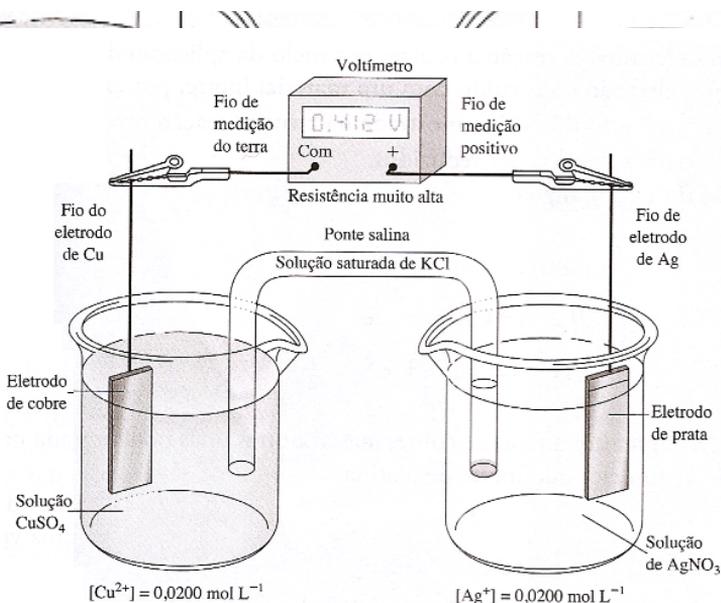
As reações redox podem ser vistas de maneira similar às reações ácido-base, já que, em ambas, uma ou mais partículas carregadas são transmitidas de um doador para um receptor. A diferença é que nas reações redox essas partículas são elétrons, enquanto nas reações ácido-base, são prótons. Assim, podemos escrever a equação geral de uma reação redox como:



Uma reação redox pode ser conduzida de forma que a tendência de reação possa ser quantificada. Isso pode ser realizado em uma **célula eletroquímica** em que cada semirreação ocorre de forma separada, permitindo assim calcular a diferença de potencial em cada semicélula.

Células eletroquímicas

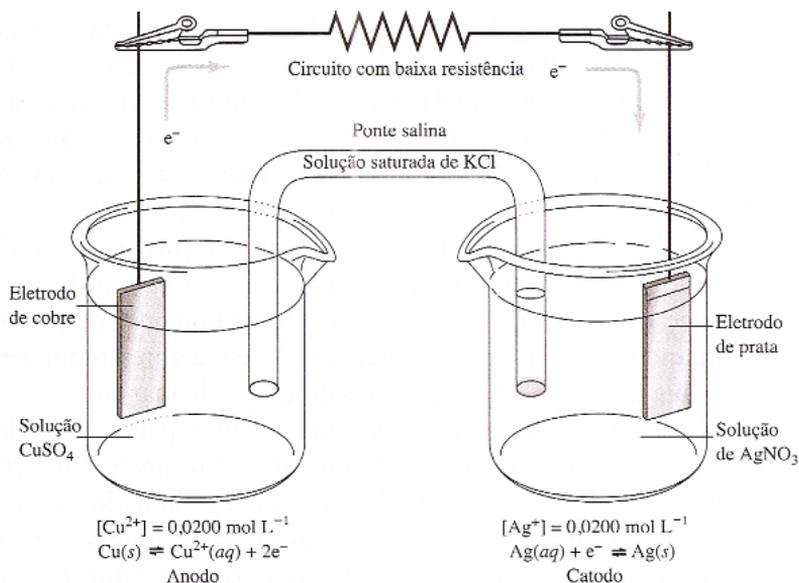
Uma célula eletroquímica compreende dois condutores elétricos, chamados de **eletrodos**, conectados externamente por um condutor metálico, cada qual imerso em uma **solução de eletrólitos** (Figura 4.8).



Fonte: adaptado de Skoog et al. (2015, p. 445).

Quando um voltímetro de alta resistência é substituído por um circuito de baixa resistência (Figura 4.9), os elétrons fluem do eletrodo de cobre para o eletrodo de prata, de forma que se ligarmos os eletrodos aos terminais de um motor elétrico, ocorre produção de trabalho. A inserção de um voltímetro no circuito

nos dá a medida da diferença de potencial entre os eletrodos. Obviamente, esse fluxo de elétrons de um eletrodo para outro causaria o excesso de cargas negativas em um eletrodo e sua falta no outro eletrodo. A presença de uma **ponte salina**, geralmente preenchida com uma solução aquosa saturada de KCl ou KNO_3 , garante a movimentação dos íons entre as semicélulas e neutraliza essa diferença de cargas elétricas.



Fonte: adaptado de Skoog et al. (2015, p. 445).

Além disso, como vemos na Figura 4.9, as soluções nas quais os eletrólitos estão imersos são diferentes e precisam ser mantidas separadas de forma a evitar a reação direta entre os reagentes. O uso de uma ponte salina garante que os reagentes se mantenham separados e ao mesmo tempo permite a condução da eletricidade entre as soluções.

Nos eletrodos de uma célula eletroquímica ocorrem as reações de oxidação e redução. O eletrodo no qual ocorre a redução é chamado de **catodo** e o eletrodo em que ocorre a oxidação é chamado de **anodo**.



Refleta

Considerando as duas semirreações que estudamos: $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ e $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, qual representa uma reação catódica?

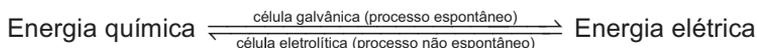
Tipos de células eletroquímicas

As células eletroquímicas podem ser do tipo galvânicas ou eletrolíticas. Nas **células galvânicas**, também chamadas de voltaicas ou simplesmente de pilhas, ocorre **armazenamento de energia elétrica**. As baterias, por exemplo, são geralmente feitas dessas células conectadas em série. Durante a descarga dessas baterias, energia elétrica é gerada de forma **espontânea**. Já nas **células eletrolíticas**, fontes externas de energia são necessárias para sua operação. Em outras palavras, as células eletrolíticas **consomem energia elétrica** e, por isso, o processo **não é espontâneo**.

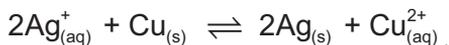


Assimile

A conversão de energia química em energia elétrica é um processo espontâneo, chamado célula galvânica. A conversão de energia elétrica em energia química é um processo não espontâneo, chamado de eletrólise.



Assim, em uma célula galvânica, quando um voltímetro de alta resistência (Figura 4.8) é substituído por um circuito de baixa resistência (Figura 4.9), tem início o fluxo de elétrons pela parte externa e o fluxo de íons pela ponte salina. Nessa figura, a reação líquida espontânea que ocorre é

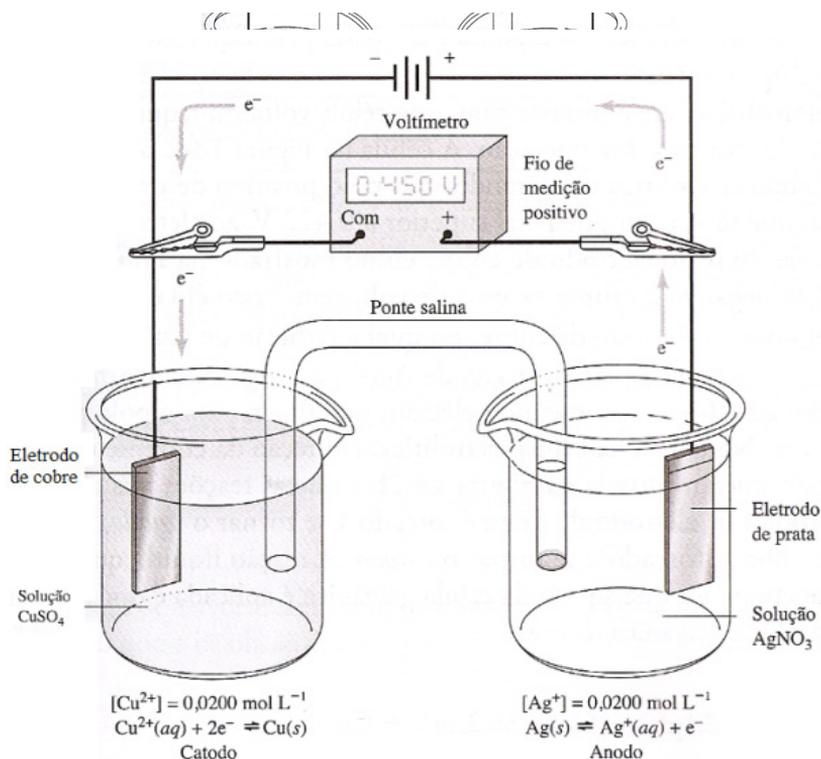
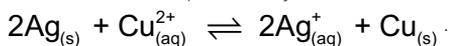


Pesquise mais

A denominação célula galvânica foi dada em homenagem a Luigi Galvani, um médico que em 1786 presenciou um fenômeno intrigante enquanto dissecava uma rã em seu laboratório. Saiba mais através do link:

RAFAEL, Pablo. Luigi Galvani. **Física e cidadania**, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/fisicaecidadania/ciencia-uma-construcao-humana/mentes-brilantes/luigi-galvani/>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

Essas mesmas células galvânicas representadas na Figura 4.9 podem funcionar como células eletrolíticas conectando-se uma fonte externa de energia aos eletrodos (Figura 4.10). Nesse caso, ocorre inversão do fluxo de elétrons e as reações nos eletrodos também são invertidas. O eletrodo de prata é forçado a se tornar o anodo, enquanto o eletrodo de cobre se torna o catodo. Essas células são usadas industrialmente na eletrólise da salmoura e na purificação de metais. A reação líquida observada é



Fonte: adaptado de Skoog et al. (2015, p. 445).



Em 1836, John Frederic Daniell criou uma pilha utilizando zinco e cobre metálicos e soluções de sulfato de cobre e de zinco. Essa pilha foi rapidamente incorporada em várias fábricas ao redor do mundo para fornecer energia para sistemas de comunicação telegráficos.

Para saber mais sobre a Pilha de Daniell e outras pilhas e baterias que surgiram a partir dela, acesse o link a seguir.

BOCCHI, Nerilso; FERRACIN, Luiz Carlos; BIAGGIO, Sonia Regina. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, [s. L.], n. 11, p.3-7, maio 2000. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

Potenciais de eletrodos

O **potencial de uma célula** (E_{cel}) pode ser medido pela diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de redução, localizado à direita (E_{dir}), e o eletrodo de oxidação, localizado à esquerda (E_{esq}). Assim, podemos escrever o potencial de uma célula como $E_{\text{cel}} = E_{\text{dir}} - E_{\text{esq}}$.

Podemos prever a diferença de potencial elétrico de duas meias células diferentes conectadas se conhecermos o potencial padrão de cada uma delas, chamado também de **potencial padrão de eletrodo** (E°). O E° pode ser definido como o potencial do eletrodo quando todos os reagentes e produtos de uma semirreação têm atividades unitárias. O valor do E° , também conhecido como potencial padrão de redução, devido à convenção de escrever meias reações como processo de redução, não é um valor absoluto, mas sim uma medida de comparação entre potenciais de duas meias células: o potencial da meia célula de estudo (que por convenção é a célula da direita) e o potencial de uma meia célula de referência (que por convenção é a célula da esquerda).

Para que os dados de potencial relativo de eletrodo sejam amplamente aplicáveis e úteis, precisamos ter uma semicélula 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 eletrodo de referência universal. (SKOOG et al., 2015, p. 453, grifo nosso)

O EPH, por convenção, tem $E^\circ = 0,000$. Assim, o potencial padrão de um eletrodo é a diferença entre o potencial padrão da reação de interesse e o potencial do EPH.



Refleta

Por que não é possível medir os potenciais absolutos de eletrodos?

No quadro a seguir, temos os potenciais padrão de eletrodos de algumas meias reações de redução. É importante destacar que um valor de E° positivo indica que a forma oxidada é um agente oxidante mais forte do que o H^+ , logo, mais energeticamente favorável é a meia reação. Por outro lado, um valor de E° negativo indica que a forma oxidada é um agente oxidante mais fraco do que o H^+ .

Quadro 4.3 | Potenciais padrão de eletrodo

Semirreação	E° (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

Fonte: adaptado de Skoog et al. (2015, p. 456).



Assimile

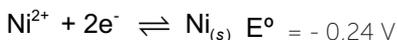
O potencial de um eletrodo E° é definido como o potencial de uma célula na qual o eletrodo de estudo é o eletrodo de redução (catodo), colocado do lado direito, e o eletrodo de referência é o eletrodo de

oxidação. Esse termo é reservado exclusivamente para semirreações escritas na direção da redução. Esse potencial pode ser positivo (reação espontânea) ou negativo (reação não espontânea) dependendo da energia do elétron na superfície do eletrodo de estudo.



Exemplificando

Para uma célula galvânica constituída por eletrodos de alumínio e de níquel mergulhados nas soluções de seus íons, ambas na concentração de 1 mol.L^{-1} (condição padrão), as semirreações envolvidas são:



Calcule o potencial dessa célula (E_{cel}).

Para a reação global acontecer, uma dessas semirreações precisa ser invertida e o valor da soma algébrica dos potenciais padrão de cada semi célula deve ser positivo. Assim, a reação a ser invertida é a do alumínio, resultando na reação global $\text{Ni}^{2+} + \text{Al}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})} + \text{Al}^{3+}$.

O E_{cel} dessa reação redox será de $+1,42 \text{ V}$.

Equação de Nernst

O potencial padrão de um eletrodo, como já vimos, é o potencial que se estabelece quando todos os constituintes da solução existem no seu estado padrão, ou seja, com atividade unitária para todas as espécies dissolvidas. No entanto, quando as espécies envolvidas na reação redox não estiverem no seu estado padrão, o potencial do eletrodo possivelmente será diferente de E° . Walther Nernst foi o primeiro a estudar a relação entre a atividade das espécies envolvidas e o potencial padrão do eletrodo E° . Assim, ele chegou à **Equação de Nernst**, que é usada para calcular o potencial de eletrodo para atividades diferentes (ou concentrações diferentes) das condições padrões. Assim, para a meia reação $aA + ne^- \rightleftharpoons bB$, o potencial da meia célula E, a 25° C , dado pela Equação de Nernst, é

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

em que:

E° = potencial padrão do eletrodo (valor tabelado).

0,0592 = valor obtido pela substituição das constantes R (constante universal dos gases), T (temperatura absoluta em Kelvin) e F (constante de Faraday).

n = número de elétrons envolvidos na estequiometria da reação.

Q = quociente entre produtos e reagentes, dado por

$$Q = \left(\frac{[B]^b}{[A]^a} \right)$$



Pesquise mais

Para compreender melhor cada termo da Equação de Nernst acesse o link:

CORREA, P.R.M. **Química - Aula 13 - Como calcular a voltagem de uma pilha fora das condições padrão?** Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=VC1GXOtJQ0w>>. Acesso em: 17 abr. 2017. (0:01:53 – 0:08:29)

Para ver um exemplo de como calcular o potencial de uma célula nas condições padrão e fora das condições padrão, acesse o material indicado a seguir:

KHAN ACADEMY. **Como usar a equação de Nernst | Eletroquímico e Reações Redox | Química | Khan Academy.** 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=EaTH-B2fYp4>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

Volumetria de oxidação-redução

A **titulação de oxidação-redução** ou titulação redox é baseada em uma reação de oxidação e redução entre analito e titulante. A reação deve ser quantitativa e, para isso, o padrão só deve reagir com o analito de interesse e vice-versa, deve ser rápida, já que o calor ou a presença de catalisador pode alterar a reação, e o analito deve estar em um único estado de oxidação. Para atender a esse último requisito, muitas vezes é necessário o uso de reagentes oxidantes ou reagentes redutores auxiliares na etapa de preparo da amostra.

O ponto final de uma titulação redox é identificado com auxílio de indicadores. Os indicadores mais empregados são: (1) os autoindicadores, em que o ponto final é detectado pela coloração produzida pelo excesso de reagente no meio, (2) os indicadores específicos, em que o indicador adicionado reage com alguma substância do meio e desenvolve coloração (por exemplo, o amido, que produz coloração azulada na presença de iodo), (3) os indicadores de oxidação e redução, quando são empregados agentes oxidantes e redutores fracos que apresentam na forma oxidada cor diferente da reduzida e ainda (4) os métodos instrumentais, quando são utilizados eletrodos que medem a diferença de potencial.

O indicador ideal é aquele que possui o valor de E° intermediário entre o valor de E° da amostra e o E° da solução padrão. Dessa forma, a primeira reação deve ocorrer entre a amostra e o reagente titulante e após o término da reação deve ocorrer a reação entre o titulante e o indicador.

As curvas de titulação redox têm a mesma forma geral das demais curvas de titulação já estudadas e representam a variação do potencial do sistema em função do volume do titulante.

As titulações redox mais comuns são as envolvendo iodo e permanganato de potássio. A iodimetria é usada para titular um agente redutor, já que o iodo é o agente oxidante (titulação direta). A iodometria emprega o iodeto como agente redutor fraco que reage com oxidantes fortes, como o dicromato de potássio (titulação indireta). Já a permanganometria é um método baseado no uso de permanganato de potássio como reagente titulante.

Sem medo de errar

Você é um consultor de uma empresa de consultoria na área de química analítica. Sua especialidade dentro da equipe é buscar soluções analíticas para a realização de análises físico-químicas em diversos tipos de amostras.

Um laboratório de controle de qualidade de uma indústria farmacêutica contatou você para ajudá-los a encontrar um método alternativo para a determinação de ácido ascórbico em comprimidos efervescentes, já que uma descarga elétrica danificou grande parte dos equipamentos empregados para essa determinação.

Eles pediram-lhe para dar preferência por um método simples, de fácil implementação, barato, oficialmente reconhecido e que não empregue equipamentos elétricos, já que novas chuvas estão previstas para aquela região.

Você acredita que uma titulação redox pode ser empregada nessa determinação?

Caso sim, quais são as reações envolvidas? Qual espécie está sofrendo redução e qual está sendo oxidada? Qual titulante e qual indicador você sugere para essa titulação?

Para responder a essas questões, vamos conhecer um pouco mais as propriedades do ácido ascórbico. Em solução aquosa, ele possui uma facilidade excepcional de ser oxidado, o que o torna um excelente antioxidante, prevenindo assim a oxidação de outras espécies.

Assim, em tese, métodos para a determinação de ácido ascórbico que se baseiam na sua propriedade de promover a redução de outras espécies podem ser empregados, desde que haja um agente oxidante que reaja estequiometricamente com ele.

O iodo é um agente oxidante de poder moderado que oxida o ácido ascórbico somente até ácido dehidroascórbico, de acordo com a reação:



Esse método é chamado de iodimetria e nele o poder redutor do ácido ascórbico é utilizado para reduzir o iodo a iodeto, através de uma titulação direta com uma solução padronizada de iodo. Para essa determinação, pode-se empregar como indicador o amido. Ele é um indicador específico que produz uma coloração azul na presença de iodo, conforme a reação:



Ao ser reduzido a iodeto, a partir da reação com o ácido ascórbico, tem-se uma solução incolor.

Porém, o excesso de iodo produz, com o amido presente na solução, um complexo de coloração azul, indicando o ponto final da titulação.

Assim, é possível determinar a quantidade de ácido ascórbico no comprimido efervescente a partir da alíquota da solução de iodo padronizada utilizada, considerando que a reação é estequiométrica.

Esse método é simples e barato, pois não necessita de equipamentos sofisticados e sim de um aparato de titulação como bureta, erlenmeyer, solução padrão, indicador, etc. Além disso, métodos baseados na determinação de ácido ascórbico por iodimetria e iodometria são descritos em vários documentos oficiais, como na Farmacopéia Brasileira. Por outro lado, como não é um método instrumental, o analista precisa estar bem treinado em todas as etapas para não trazer erros para a análise. Além disso, é um procedimento extenso que envolve, além da iodimetria, a padronização da solução de iodo.

Avançando na prática

Construindo uma célula eletroquímica

Descrição da situação-problema

Você é um profissional que atua como supervisor em um laboratório de química analítica. Em uma atividade de demonstração de funcionamento de uma célula eletroquímica para alguns estagiários, você montou uma célula composta de um eletrodo de $\text{Ni}_{(s)}$ e outro de $\text{Cu}_{(s)}$ de massa conhecida. O eletrodo de $\text{Ni}_{(s)}$ foi mergulhado em uma solução de $\text{Ni}^{2+} 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e o eletrodo de $\text{Cu}_{(s)}$ foi mergulhado em uma solução de $\text{Cu}^{2+} 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Quando você ligou o circuito, a 25°C e 1 atm , a célula completa funcionou como uma célula galvânica com diferença de potencial (ΔE) de $+ 0,59 \text{ V}$. A reação prosseguiu durante a noite e no dia seguinte, quando você mediu a massa dos eletrodos, percebeu que o eletrodo de $\text{Ni}_{(s)}$ estava mais leve e o eletrodo de $\text{Cu}_{(s)}$ mais pesado, em relação as suas massas iniciais.

Considerando que a semirreação de redução do cobre é $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$, cujo E° é de $+ 0,34 \text{ V}$, e que a semirreação de redução do níquel é $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(s)}$, cujo E° é de $- 0,25 \text{ V}$, qual equação espontânea ocorre nessa célula? Nessa reação, qual eletrodo é o catodo e qual é o anodo?

Resolução da situação-problema

Como o eletrodo de níquel ficou mais leve após um período de tempo em que a reação ocorreu, esse metal sofreu oxidação

conforme reação $\text{Ni}_{(s)}^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$. Assim, o eletrodo de níquel funciona como anodo nessa reação.

Já o eletrodo de cobre ficou mais pesado, ou seja, ocorreu deposição de átomos de cobre sobre o metal. Logo, ocorreu redução do Cu^{2+} conforme reação $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$. O eletrodo de cobre atua como catodo nessa reação.

Para saber qual a reação espontânea que ocorre nessa célula, precisamos considerar o sentido das semirreações, conforme concluímos anteriormente. Assim, a reação espontânea que ocorre nessa célula é $\text{Ni}_{(s)}^0 + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}^0$, cujo potencial, que já foi dado, é de + 0,59 V.

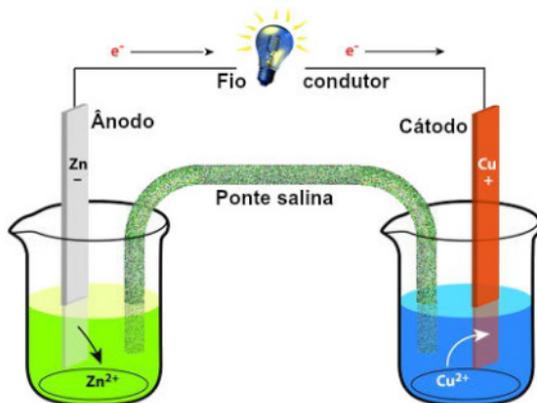
Faça valer a pena

1. Um(a) bom(a) _____ obedece a Equação de Nernst, tem potencial estável com o tempo e temperatura e retorna ao potencial original após ser submetido à corrente. O(a) primeiro(a) a ser utilizado(a) foi o(a) de hidrogênio e sua importância hoje está na definição da escala de potencial de eletrodo padrão.

A lacuna do texto apresentado é corretamente preenchida por:

- a) agente oxidante.
- b) célula eletroquímica.
- c) eletrodo de estudo.
- d) agente redutor.
- e) eletrodo de referência.

2. Em 1836, J. F. Daniell construiu um experimento com eletrodos de cobre e zinco. Cada eletrodo ficava em um recipiente e eles eram conectados externamente por um condutor metálico. Para completar o circuito, o experimento possuía um tubo, chamado de ponte salina, conforme figura a seguir:

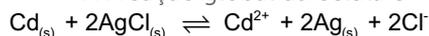


Fonte: <<http://manualdaquimica.uol.com.br/upload/conteudo/imagens/2017/02/pilha-de-daniell.jpg>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

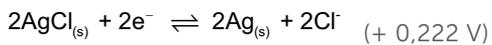
A respeito desse experimento, é correto afirmar que:

- o zinco doa elétrons, sofrendo redução, enquanto o cobre recebe elétrons, sofrendo oxidação.
- as duas soluções de eletrólitos precisam estar em contato para permitir o movimento dos íons de uma para a outra e esse contato é realizado pelo fio condutor.
- o anodo é o eletrodo no qual ocorre a oxidação e o catodo é o eletrodo no qual ocorre a redução.
- trata-se de um dispositivo que transforma energia elétrica em energia química. Uma reação redox é estabelecida, de modo que o redutor seja obrigado a ceder seus elétrons através de um fio ou circuito externo.
- no anodo, ocorre o processo de oxidação do zinco, liberando elétrons que são transferidos pela ponte salina para o catodo. Esses elétrons participam do processo de redução do cobre, depositando o cobre metálico no polo positivo.

3. Em uma célula eletroquímica, a meia célula da direita consiste em um eletrodo de prata mergulhado em uma solução contendo $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ e a meia célula da esquerda consiste em um eletrodo de cádmio mergulhado em uma solução contendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})}$ $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. A reação global da célula é



e as semirreações de redução, com seus respectivos potenciais de eletrodo padrão, são:



A diferença de potencial da célula (ΔE), calculado pela equação $E_{\text{cel}} = E_{\text{dir}} - E_{\text{esq}}$, é de:

- a) + 0,240 V
- b) + 0,701 V
- c) - 0,240 V
- d) - 0,701 V
- e) - 0,461 V

Referências

ABDALLA, Kênia Victória Pereira et al. Avaliação da dureza e das concentrações de cálcio e magnésio em águas subterrâneas da zona urbana e rural do município de Rosário-MA. CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 16. E ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 17., 2010, São Luis. **Anais...** São Luis: Aguas Subterrâneas, 2010, p. 1-11. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/22915/15056>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

BARBOSA, Gleisa Pitareli. **Química Analítica: uma abordagem qualitativa e quantitativa**. São Paulo: Érica, 2014. 144 p.

BOCCHI, Nerilso; FERRACIN, Luiz Carlos; BIAGGIO, Sonia Regina. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, [S.l.], n. 11, p. 3-7, maio 2000. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

BRAATHEN, Christian. Hálito culpado: o princípio químico do bafômetro. **Química Nova na Escola**, [S.l.], n. 5, p. 3-5, maio 1997. Disponível em: <<http://www.qnesc.sbq.org.br/online/qnesc05/quimsoc.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

CAPITANI, Eduardo M. de. Diagnóstico e tratamento da intoxicação por chumbo em crianças e adultos. **Medicina (Ribeirão Preto)**, Ribeirão Preto, v. 3, n. 42, p. 319-329, 2009. Disponível em: <http://revista.fmrp.usp.br/2009/vol42n3/Simp7_Diagnostico_e_tratamento_intoxicacao_por_chumbo.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2018.

CRUZ, Marcelo. **Constante do produto de solubilidade K_{ps}**. Destruidores do ENEM, 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=v1vTTONYBfc>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

DIAS, Sílvio Luis Pereira et al. **Química Analítica: teoria e Prática Essenciais**. Porto Alegre: Bookman, 2016. 382 p.

EDUCARBRASIL. **Linguagem química – balanceamento de equações**. 2013. Disponível em: <<http://www.conteudoseducar.com.br/conteudos/arquivos/3413.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

FLORENCIO, Antonio. **Tudo sobre Titulação #5 - Indicadores de Precipitação e Método de Mohr e Volhard**. 2017. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Klnqmw-uWa0>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução: Julio Carlos Afonso e Oswaldo Esteves Barcia. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 898 p.

_____. **Explorando a Química Analítica**. Tradução: Julio Carlos Afonso e Oswaldo Esteves Barcia. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 543 p.

KHAN ACADEMY. **Como usar a equação de Nernst | Eletroquímico e Reações Redox | Química | Khan Academy**. 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=EaTH-B2fYp4>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

MACHADO, Alessandro Conceição et al. A importância da validação de metodologia analítica aplicada ao monitoramento de cloreto em matrizes aquosa. CONGRESSO RESAG ENQUALAB, 14., 2014, São Paulo. **Anais...** São Paulo: RESAG, 2014, p. 1-6. Disponível em: <<http://www.resag.org.br/congressoresagenqualab2014/anais/trabalhos/alessandroconceicao.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

RAFAEL, Pablo. Luigi Galvani. **Física e cidadania**, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/fisicaecidadania/ciencia-uma-construcao-humana/mentes-brilantes/luigi-galvani/>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

SEaD. UFSCAR Virtual. **Determinação cálcio e magnésio em rochas calcárias**. 2013. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=3XYPceUm9zs>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

SILVA, Wesley Pereira da. O Bafômetro e o Número de Oxidação. **Portal do Professor MEC**, Brasília, 2008. Disponível em: <<http://portaldoprofessor.mec.gov.br/fichaTecnicaAula.html?aula=273>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução: Robson Mendes Matos. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 950 p.

ISBN 978-85-522-0693-4



9 788552 206934 >