

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química



Disciplina

QUIO94 - Introdução à Análise Química
1º semestre 2016

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

Download aulas: <http://www.ufjf.br/nupis/>

GRAVIMETRIA OU ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

“Processo de isolar ou de pesar um composto definido de um elemento na forma mais pura possível. O analito é separado de uma amostra pesada sujeita a análise.”

“Método analítico em que o constituinte desejado é separado da amostra em uma **forma pura**, com **composição química bem definida**, que é então **pesado**. Também pode ser realizada através da perda de peso que ocorre pela evaporação ou volatilização do composto separado dos interferentes.”

Uma grande parte das determinações gravimétricas refere-se transformação do elemento a ser determinado em um **composto estável e puro que possa ser convertido numa forma apropriada para a pesagem**.

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

O analito é convertido numa substância pouco solúvel. O precipitado é filtrado e lavado para remoção de impurezas e convertido, quando necessário, geralmente por meio de um tratamento térmico adequado, em um produto de composição química conhecida. O produto é então pesado.

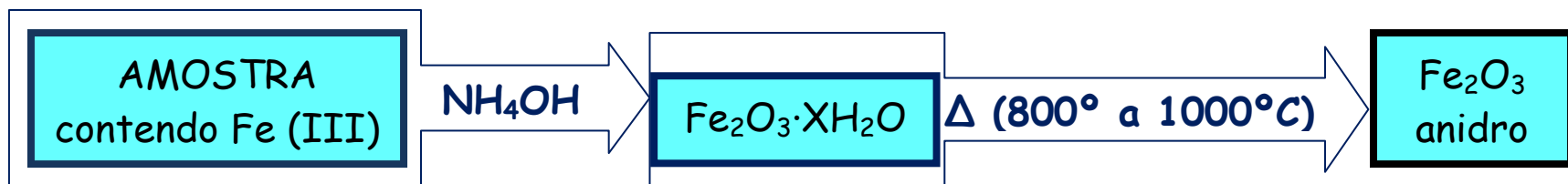
GRAVIMETRIA OU ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Nem sempre o precipitado obtido está em uma forma adequada para a pesagem:

- O precipitado não possuir uma composição definida.
- O precipitado não suportar o processo de dessecação ou secagem por aquecimento.

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

O analito é convertido numa substância pouco solúvel. O precipitado é filtrado e lavado para remoção de impurezas e convertido, quando necessário, geralmente por meio de um tratamento térmico adequado, em um produto de composição química conhecida. O produto é então pesado.



Nem sempre o precipitado obtido está em uma forma adequada para a pesagem:

- O precipitado não possuir uma composição definida.
- O precipitado não suportar o processo de dessecação ou secagem por aquecimento.

EXEMPLOS

Determinação de Fe (III) em minérios: Tratamento com NH_4OH

Determinação de Ca^{2+} em águas naturais: Tratamento com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Determinação de Ba^{2+} : Tratamento com SO_4^{2-}

Determinação de Cl^- em água do mar: Tratamento com AgNO_3

AGENTES PRECIPITANTES

Um agente precipitante gravimétrico deve reagir especificamente, ou pelo menos seletivamente com o analito.

Reagentes Específicos



São raros

Reagem apenas com uma única espécie química



DIMETILGLIOXIMA
reagente específico para
o Ni^{2+} em meio básico

Reagentes Seletivos



São mais comuns

Reagem com um número limitado de espécies



AgNO_3
precipita em meio ácido
cloreto, brometo, iodeto e tiocianato

CARACTERÍSTICAS DOS AGENTES PRECIPITANTES e PRECIPITADO FORMADO

Além da **especificidade** e da **seletividade**, o reagente precipitante ideal deve reagir com o analito para formar um **produto** que seja:

1. **Facilmente filtrado e lavado** para remoção de contaminantes (formar produto puro)
2. De **solubilidade suficientemente baixa** para que não haja perda significativa do analito durante a filtração e a lavagem (precipitado obtido deve ser altamente insolúvel)
3. **Não-reativo** com os constituintes da atmosfera
4. De **composição química conhecida** após sua secagem ou, se necessário, calcinação (estável, não higroscópico, não ser volátil)
5. **Reação completa** nas condições de análise

CÁLCULO NA ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A análise gravimétrica envolve duas medidas de massa, a **pesagem da amostra** tomada para análise e a **pesagem de uma substância** de composição química definida **derivada do constituinte desejado**, ou seja, do analito.

A porcentagem em peso de um constituinte ou analito na amostra é dada por:

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

Sendo:

m_a = massa do constituinte

M = massa da amostra.

FATOR GRAVIMÉTRICO

Quando o constituinte não é pesado na forma química em que o resultado será expresso, é necessário utilizar o **fator gravimétrico** ou o **fator de conversão** para a forma química desejada.

O fator gravimétrico é representado pela razão entre a massa atômica ou massa molecular da substância procurada (numerador) e a massa da substância pesada (denominador).

$$\text{Fator de conversão (F)} = \frac{MM_{\text{analito}}}{MM_{\text{Subst. pesada}}}$$

Sendo:

MM = massa molecular
ou massa atômica

FATOR GRAVIMÉTRICO

$$\text{Fator de conversão (F)} = \frac{MM_{\text{analito}}}{MM_{\text{Subst. pesada}}}$$

Sendo:

MM = massa molecular
ou massa atômica

Substancia investigada	Substancia pesada	Fator de conversão
BaO	BaSO ₄	$MM \text{ BaO} / MM \text{ BaSO}_4$
Fe	Fe ₂ O ₃	$2 \cdot MM \text{ Fe} / MM \text{ Fe}_2\text{O}_3$
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	$MM \text{ SO}_4^{2-} / MM \text{ BaSO}_4$
P	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2 \cdot MM \text{ P} / MM \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

FORMAS DO PRECIPITADO

A formação dos precipitados é um processo cinético, e o controle da velocidade de formação e de outras condições, em certa extensão, permite conduzir a precipitação de maneira a separar a fase sólida desejada com as melhores características físicas possíveis.

O tamanho da partícula do precipitado é influenciado por variáveis experimentais como:

- Solubilidade do precipitado,
- Temperatura,
- Concentrações dos reagentes
- Velocidade com que os reagentes são misturados (agitação).

Vários tipos de precipitados, que se distinguem, principalmente, quanto ao tamanho das partículas, podem se obtidos na análise gravimétrica. O **tamanho das partículas** é uma característica muito importante, pois dele depende em grande parte, a **qualidade do precipitado quanto a filtrabilidade**.

Os precipitados constituídos por **partículas grandes** são desejáveis nos procedimentos gravimétricos porque essas partículas são fáceis de **filtrar** e de **lavar** visando à **remoção de impurezas**, além de serem mais puros que aqueles formados por partículas pequenas.

TIPOS DE PRECIPITADOS

Precipitados cristalinos - são os mais favoráveis para fins da análise gravimétrica. As partículas do precipitado são cristais individuais bem desenvolvidos. Elas são densas e sedimentam rapidamente, são facilmente recolhidos por filtração e, em geral, não se deixam contaminar.

Finamente cristalinos (Precipitados pulverulentos) - constituem os agregados de finos cristais. São densos e sedimentam rapidamente. Às vezes, oferecem dificuldades à filtração, pois a presença de pequenos cristais obriga ao uso de filtros com poros pequenos e de filtração lenta.

Precipitados grumosos - resultam da floculação de colóides hidrófobos. São bastante densos, pois eles arrastam pouca água.

Precipitados gelatinosos - resultam da floculação de colóides hidrófilos. São volumosos, tem a consistência de flocos e arrastam quantidades consideráveis de água. Oferecem dificuldades à filtração e lavagem.

Colóides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases diferentes, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida (fase dispersa), misturada com a fase contínua (dispersão). Pelo menos um dos componentes da tem dimensão no intervalo de 1 a 1000 nm.

CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

O precipitado ao se formar pode arrastar da solução outros constituintes que são normalmente solúveis e que são removidos por simples lavagem do precipitado.

As impurezas que acompanham o precipitado constituem a maior fonte de erros na análise gravimétrica e podem ser incorporadas ao precipitado por **co-precipitação** ou pela **pós-precipitação**.

1. Co-precipitação: Processo em que substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação. Pode ocorrer de duas maneiras:

1.1 Co-precipitação por adsorção superficial

1.2 Co-precipitação por oclusão

Obs.: Contaminação de um precipitado por uma segunda substância cujo produto de solubilidade tenha sido excedido não se constitui em co-precipitação.

Ex.: BaSO_4 precipitado a partir da mistura de soluções de BaCl_2 e Na_2SO_4 , pode estar contaminado com Na_2SO_4 , ainda que este sal seja bastante solúvel em água.

1.1. Co-precipitação por adsorção superficial: qualquer precipitado tende a arrastar substâncias estranhas em consequência de adsorção superficial. Este tipo de co-precipitação tende a ser apreciável no caso de precipitados com grande área superficial, mas não é significativo em precipitados cristalinos. Os precipitados **grumosos** e **gelatinosos** são os que apresentam maior contaminação por co-precipitação.

As partículas adsorvem, primeiramente um dos íons do precipitado e depois uma pequena quantidade de íons estranhos de carga oposta.

Ex.: Na precipitação de íons Fe^{3+} com excesso de hidróxido de amônio em presença de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Ni^{2+} as partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorvem primeiro íons OH^- e depois íons Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Ni^{2+} . Para resolver este problema faz-se a precipitação em meio de excesso de sais de amônio.

1.2. Co-precipitação por oclusão: a oclusão pode ser de íons na rede cristalina, ou de água nas fendas de imperfeição do cristal formado. A contaminação por co-precipitação pode ser minimizada:

- Diminuindo a concentração dos interferentes, durante a precipitação.
- Utilizando técnica de precipitação em meio homogêneo - agente precipitante é gerado na solução da amostra.
- Precipitação a quente - produz precipitados mais puros e perfeitos.

2. Pós-precipitação: forma de contaminação na qual a impureza se deposita sobre as partículas do precipitado formado. Ocorre com substâncias pouco solúveis com tendência a formar soluções supersaturadas.

Ex.: Precipitação de cálcio com oxalato na presença de magnésio.

O oxalato de magnésio não precipita de imediato porque apresenta uma tendência de formar soluções supersaturadas. Assim, se o precipitado de cálcio for filtrado imediatamente, pouco ou nenhum magnésio será arrastado. Mas, se a solução for deixada em repouso por algum tempo (mais que uma hora) o oxalato de magnésio vai pós-precipitar e contaminar o precipitado de oxalato de cálcio.

TABLE 12-2

Some Inorganic Precipitating Agents

Precipitating Agent	Element Precipitated*
$\text{NH}_3(aq)$	Be (BeO), Al (Al ₂ O ₃), Sc (Sc ₂ O ₃), Cr (Cr ₂ O ₃)†, Fe (Fe ₂ O ₃), Ga (Ga ₂ O ₃), Zr (ZrO ₂), In (In ₂ O ₃), Sn (SnO ₂), U (U ₃ O ₈)
H ₂ S	Cu (CuO)†, Zn (ZnO, or ZnSO ₄), Ge (GeO ₂), As (<u>As₂O₃</u> , or As ₂ O ₅), Mo (MoO ₃), Sn (SnO ₂)†, Sb (<u>Sb₂O₃</u> , or Sb ₂ O ₅), Bi (Bi ₂ S ₃)
(NH ₄) ₂ S	Hg (<u>HgS</u>), Co (Co ₃ O ₄)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Mg (Mg ₂ P ₂ O ₇), Al (AlPO ₄), Mn (Mn ₂ P ₂ O ₇), Zn (Zn ₂ P ₂ O ₇), Zr (Zr ₂ P ₂ O ₇), Cd (Cd ₂ P ₂ O ₇), Bi (BiPO ₄)
H ₂ SO ₄	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba (all as sulfates)
H ₂ PtCl ₆	K (K ₂ PtCl ₆ , or Pt), Rb (<u>Rb₂PtCl₆</u>), Cs (<u>Cs₂PtCl₆</u>)
H ₂ C ₂ O ₄	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO ₂)
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Cd (CdMoO ₄)†, Pb (<u>PbMoO₄</u>)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg ₂ Cl ₂), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si (SiO ₂)
AgNO ₃	Cl (AgCl), Br (<u>AgBr</u>), I (<u>AgI</u>)
(NH ₄) ₂ CO ₃	Bi (Bi ₂ O ₃)
NH ₄ SCN	Cu [Cu ₂ (SCN) ₂]
NaHCO ₃	Ru, Os, Ir (precipitated as hydrous oxides; reduced with H ₂ to metallic state)
HNO ₃	Sn (SnO ₂)
H ₅ IO ₆	Hg [Hg ₅ (IO ₆) ₂]
NaCl, Pb(NO ₃) ₂	F (PbClF)
BaCl ₂	SO ₄ ²⁻ (BaSO ₄)
MgCl ₂ , NH ₄ Cl	PO ₄ ³⁻ (Mg ₂ P ₂ O ₇)

*Boldface type indicates that gravimetric analysis is the preferred method for the element or ion. The weighed form is indicated in parentheses.

†A dagger indicates that the gravimetric method is seldom used. An underscore indicates the most reliable gravimetric method.

From W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright, and J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*. New York: Wiley, 1953.

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

VANTAGENS

- O método permite exatidão elevada;
- Instrumentação simples e barata;
- O método é absoluto e não depende de padrões.

DESVANTAGENS

- Procedimentos laboratoriais demorados;
- Não é aplicável a análise de traços;
- Erros no processo de precipitação;
- Perdas de precipitados nas etapas de transferência, filtração, lavagem e secagem.

EXERCÍCIOS

- 1) Uma massa de 0,5 g de uma amostra de sal comum (NaCl) foram dissolvidos em água. À solução resultante adicionou-se um excesso de nitrato de prata. O precipitado obtido depois de lavado e seco pesou 1,10 g, calcular o teor de cloreto de sódio no sal analisado.
- 2) Uma amostra de 50 mL de uma solução contendo Fe (II) é oxidado a Fe (III) com água de bromo e em seguida precipitado com excesso de NH_4OH . O precipitado obtido depois de lavado, secado e calcinado pesou 0,640 g. Calcular a quantidade de ferro (g/L) na solução.
- 3) Qual o volume de solução de BaCl_2 0,20 mol/L é necessário para precipitar o sulfato presente em 0,5 g de Na_2SO_4 ? Qual a massa obtida de BaSO_4 ?
- 4) Uma amostra de pirita (FeS_2) foi oxidado com bromo e ácido nítrico. O sulfato obtido foi precipitado e pesado na forma de BaSO_4 . Se 0,331 g de pirita geraram 0,831 g de BaSO_4 , qual a percentagem de S e de FeS_2 na amostra?
- 5) Uma amostra de calcita (CaCO_3) impura que pesa 1,0168 g foi dissolvida e precipitada na forma de oxalato de cálcio obtendo-se 1,2504 g de precipitado. Calcular o teor de carbonato de cálcio na amostra de minério analisada.