



Universidade Federal do Paraná
Departamento de Química



QUÍMICA ANALÍTICA FUNDAMENTAL

Métodos gravimétricos de análise



Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora
Profa. Dra. Noemi Nagata
Prof. Dr. Gilberto Abate



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

GRAVIMETRIA:

Método analítico fundamentado em medidas de massa de um composto puro ao qual o analito está quimicamente relacionado.

A medida é realizada com uma balança analítica, instrumento que fornece dados altamente exatos e precisos.

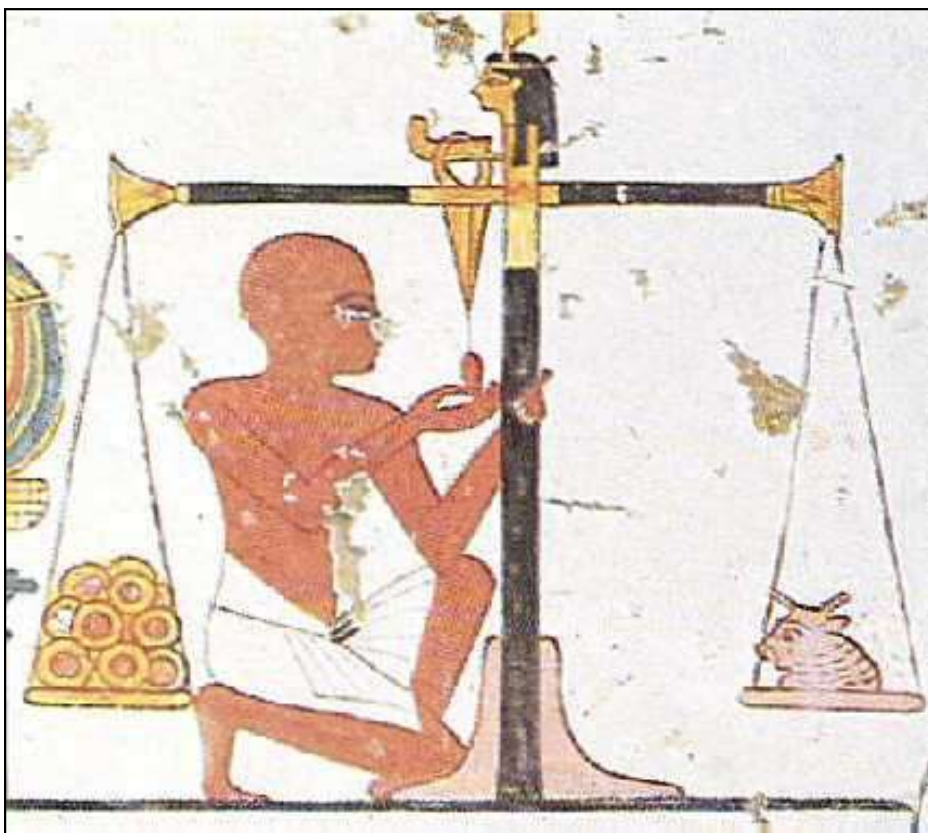
O método é absoluto, de baixo custo e fácil controle.

Porém, precisa de prática laboratorial.



ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Balança egípcia
(1550 a 1307 a.C)



Balança de Lavoisier
(1743-1794)





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA



Sensibilidade: 0,0001 g

Preço: R\$ 2.500-15.000


Pecados?



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

TIPOS DE GRAVIMETRIA

- Gravimetria por volatilização/combustão
- Gravimetria por extração
- Eletrogravimetria
- Gravimetria por precipitação 



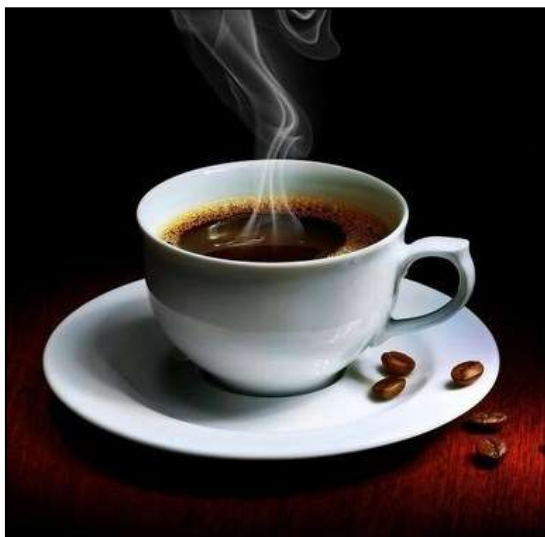
Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Gravimetria por volatilização/combustão:

Analito é isolado dos outros constituintes da amostra pela conversão a um gás de composição química conhecida.

O peso do gás (ou do resíduos) serve como medida da concentração do analito.





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

Gravimetria por volatilização

Determinação de água em sólidos (alimentos)

• Água não essencial

Adsorção (superficial)

Absorção (interstícios coloidais)

De oclusão (cavidades de sólidos cristalinos)

**Secagem
(105-110°C)**





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

Gravimetria por combustão

- **Determinação de resíduos de calcinação (perda ao rubro):** Amostra é calcinada em forno-mufla, a temperatura de 800-900°C.



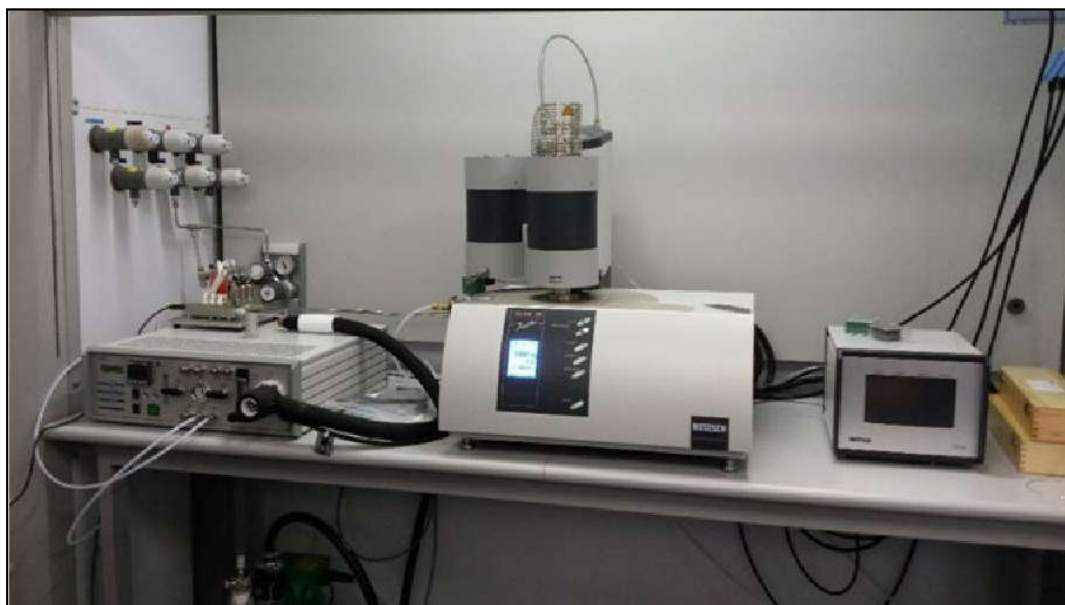
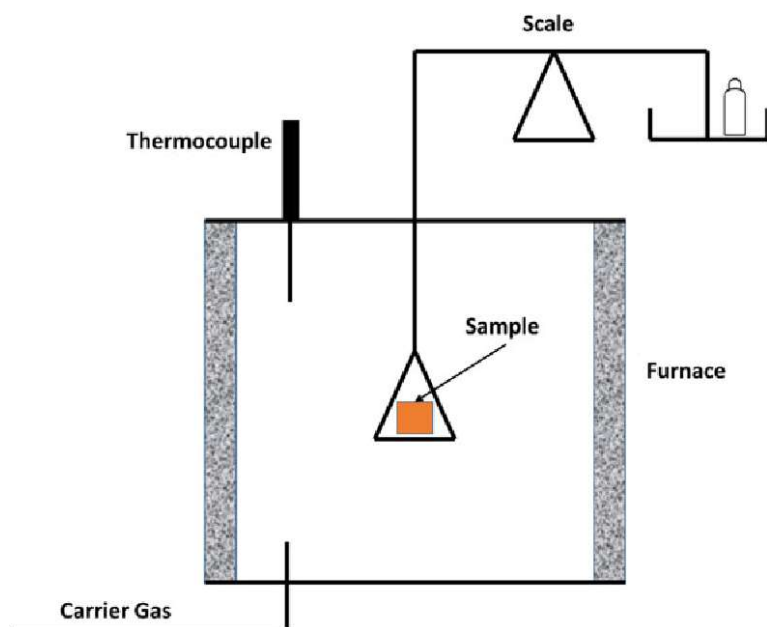


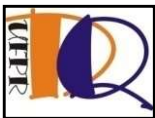
Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa da amostra em relação a temperatura, enquanto é submetida a uma programação controlada.

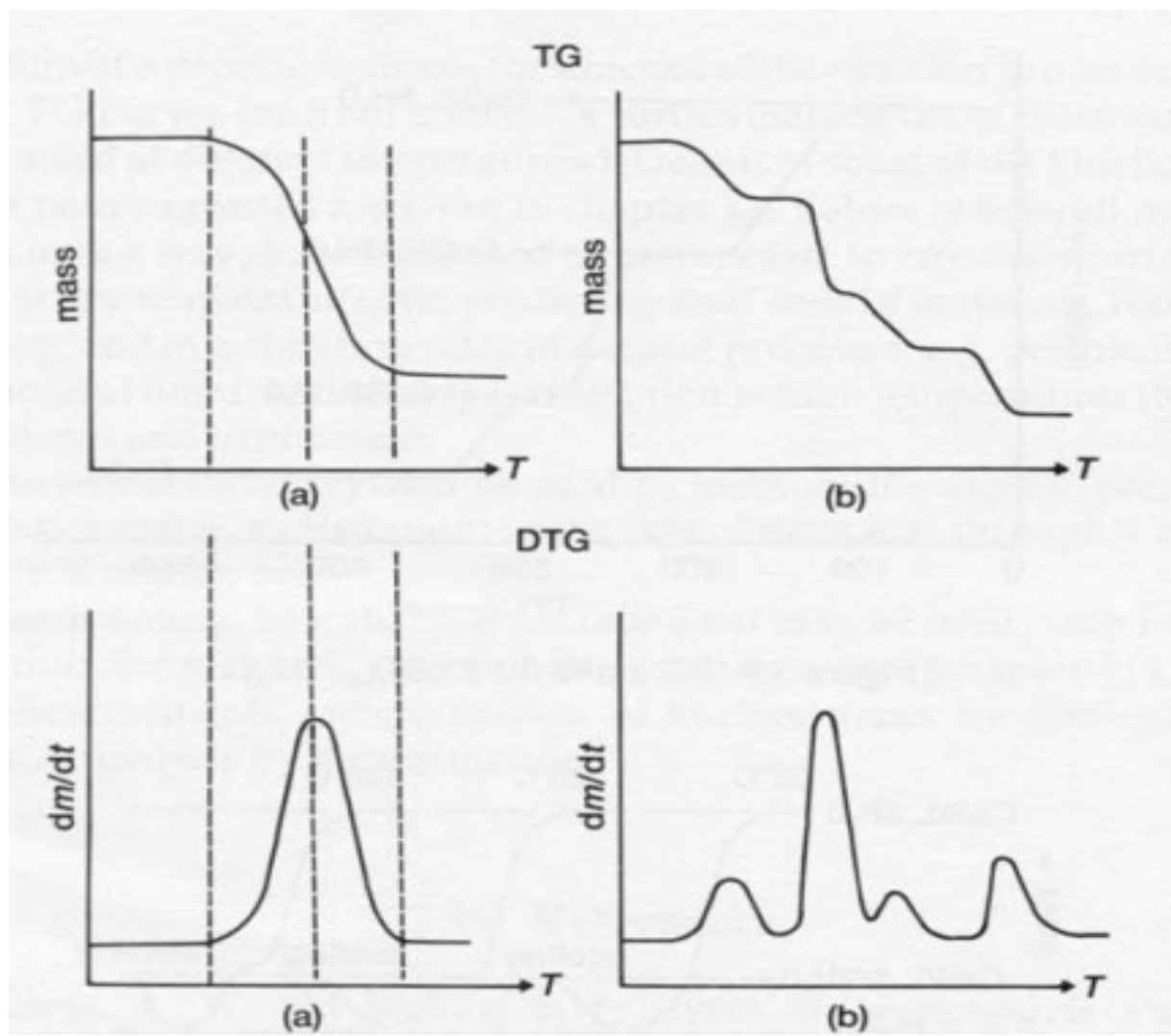




Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)



EVENTOS TÉRMICOS
Caracterização de materiais



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Gravimetria por extração (separação)

- O analito é extraído (separado) da amostra (solvente) e sua massa medida diretamente.

• DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS

• DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS



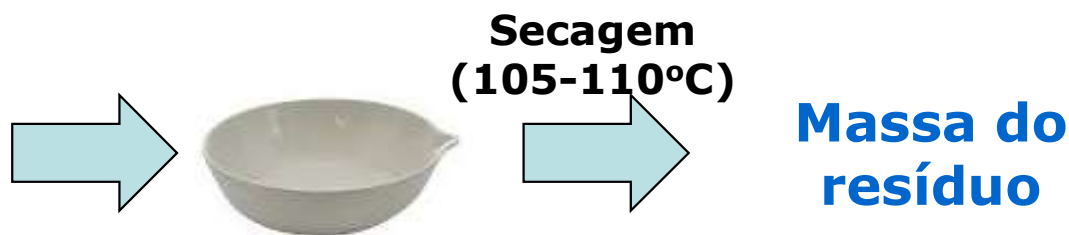


Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

GRAVIMETRIA POR SEPARAÇÃO

Determinação de sólidos (na água)

Sólidos Totais: Todas as substâncias que permaneçam na cápsula após a total secagem de um determinado volume de amostra



Sólidos Fixos: Todas as substâncias que permaneçam na cápsula após calcinação em forno-mufla na determinação dos sólidos totais

Sólidos Voláteis: Resultado da subtração entre os sólidos totais e os sólidos fixos. Todas substâncias que se volatilizaram após a calcinação no fornomufla



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

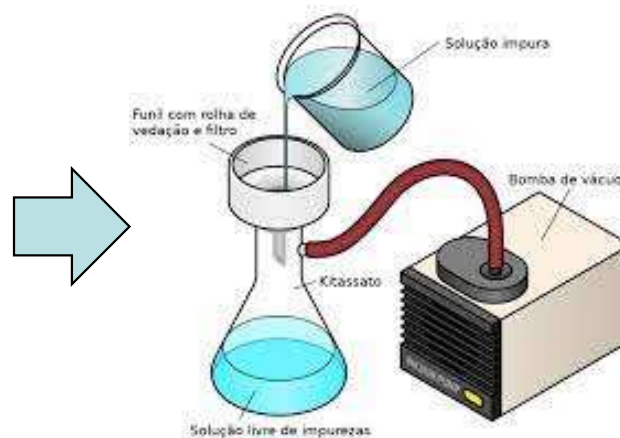
GRAVIMETRIA POR SEPARAÇÃO

Determinação de sólidos (na água)

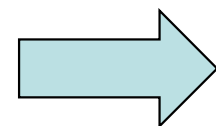
Sólidos em Suspensão: Todas as substâncias que após filtração e secagem, permaneçam retidas na membrana (fibra de vidro com porosidade $1,2\ \mu\text{m}$)

Sólidos em Suspensão Fixos

Sólidos em Suspensão Voláteis



**Secagem
(105-110°C)**



**Massa do
resíduo**

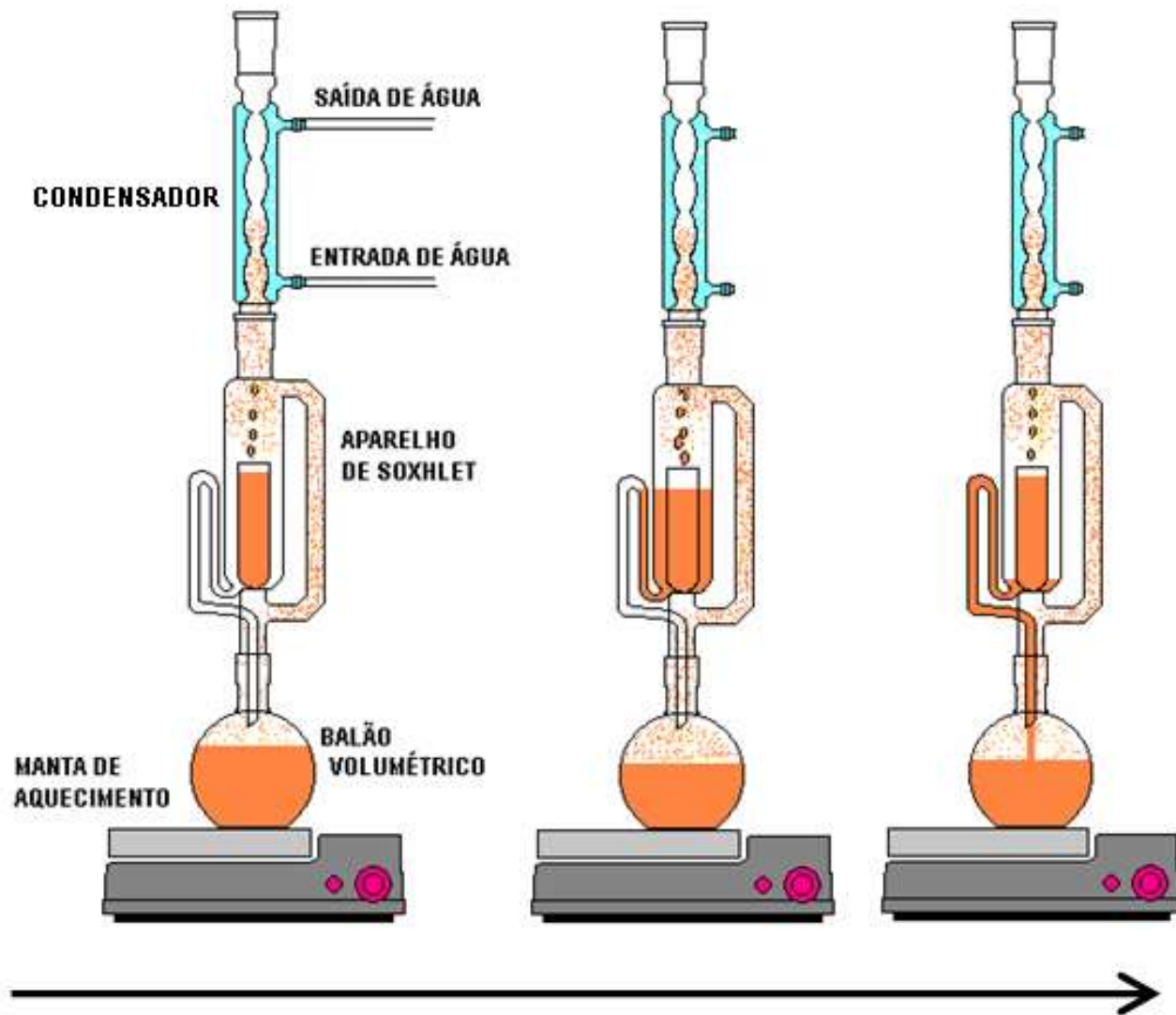




Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

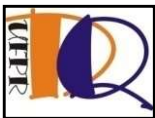
GRAVIMETRIA POR EXTRAÇÃO

EXTRATOR SOXHLET



Franz von Soxhlet
(Alemanha, 1848-1926)





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

GRAVIMETRIA POR EXTRAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS



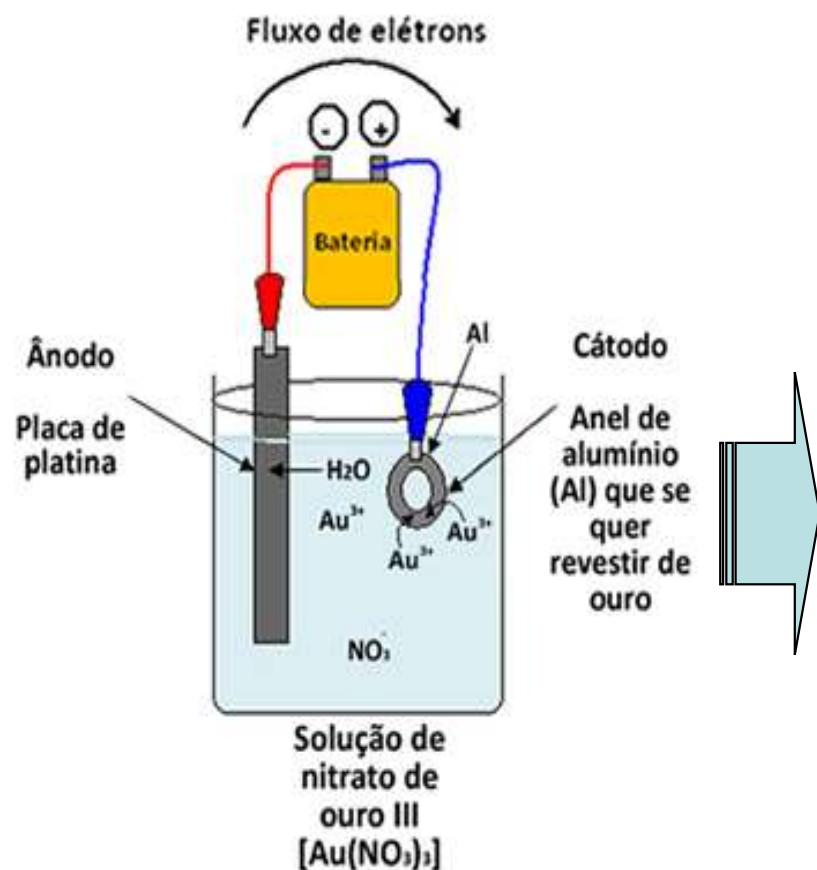


Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

ELETROGRAVIMETRIA

Separação do analito pela sua deposição em um eletrodo por meio do uso de uma corrente elétrica. A massa depositada fornece a medida de concentração do analito.



Moritz von Jacobi
(Alemanha, 1801-1874)

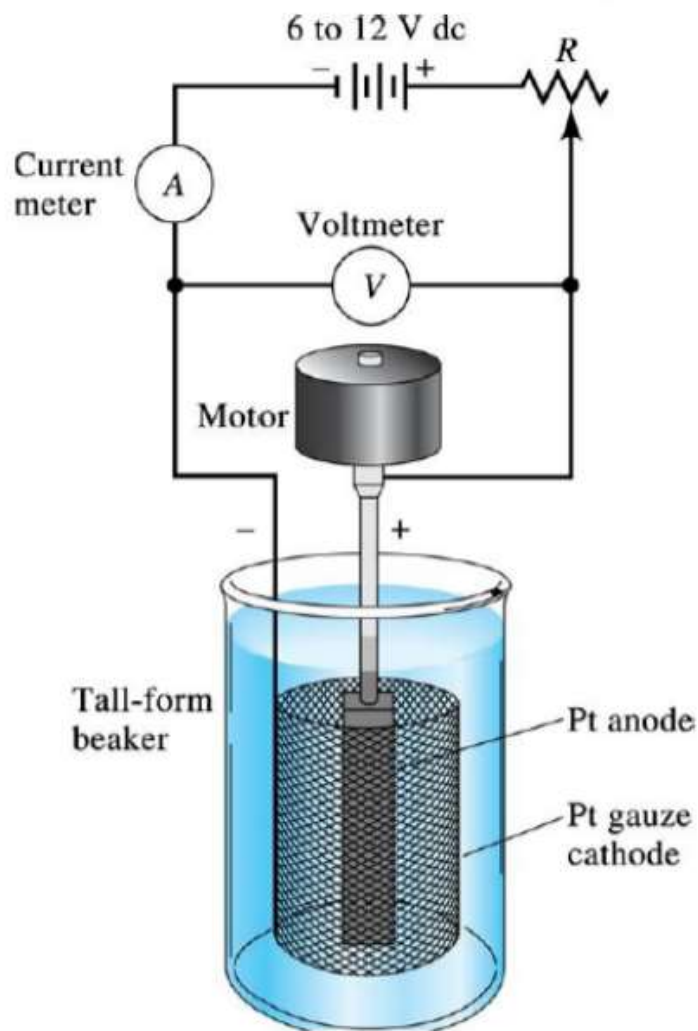




ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

ELETROGRAVIMETRIA

Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



Início da eletrólise de Cobre



Fim da eletrólise de cobre



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Analito é isolado dos outros constituintes da amostra pela formação de um composto de solubilidade limitada ($K_{ps} < 1 \times 10^{-10}$), que precipita no meio reacional

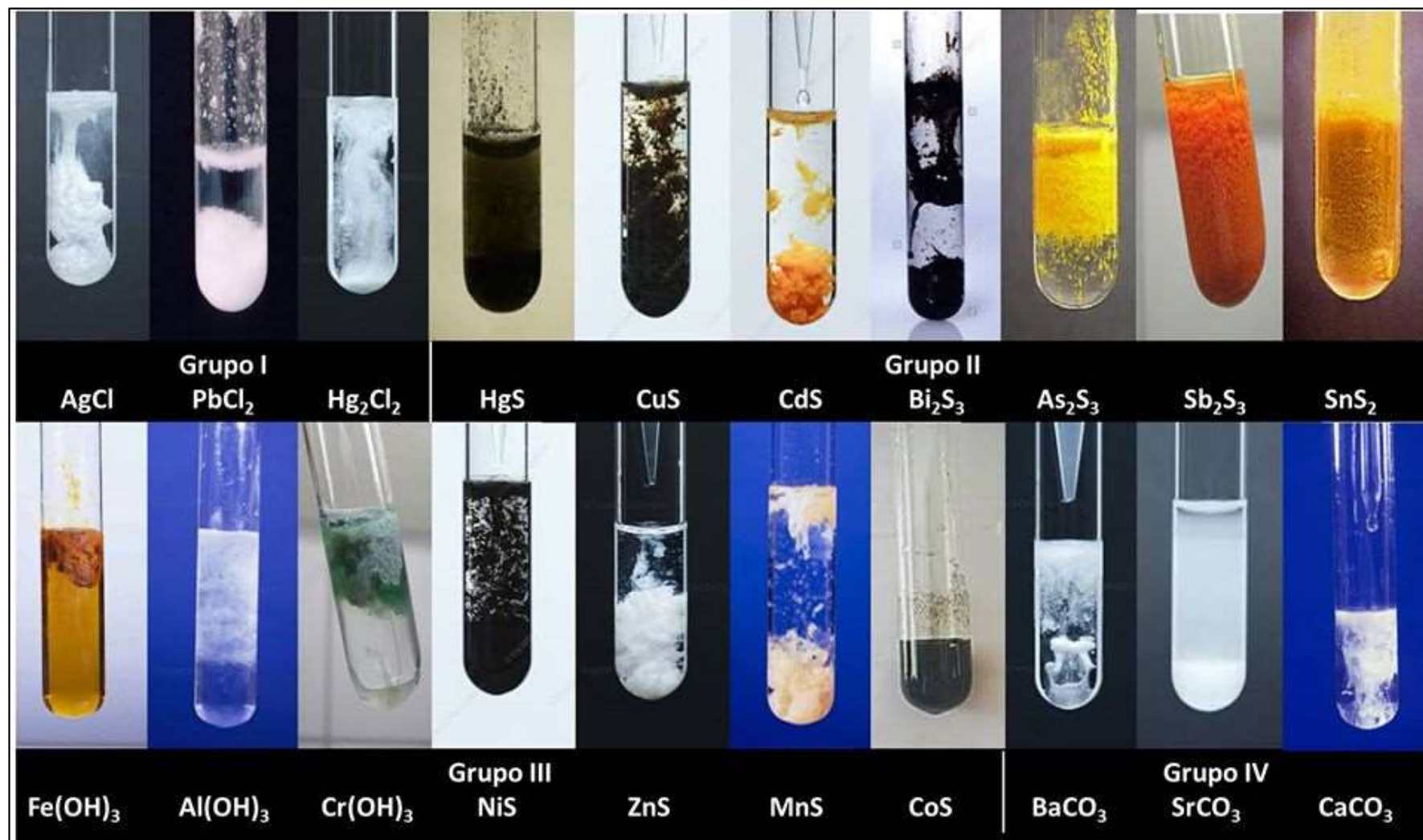




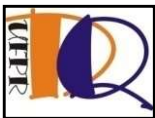
Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Quem precipita? Porque??

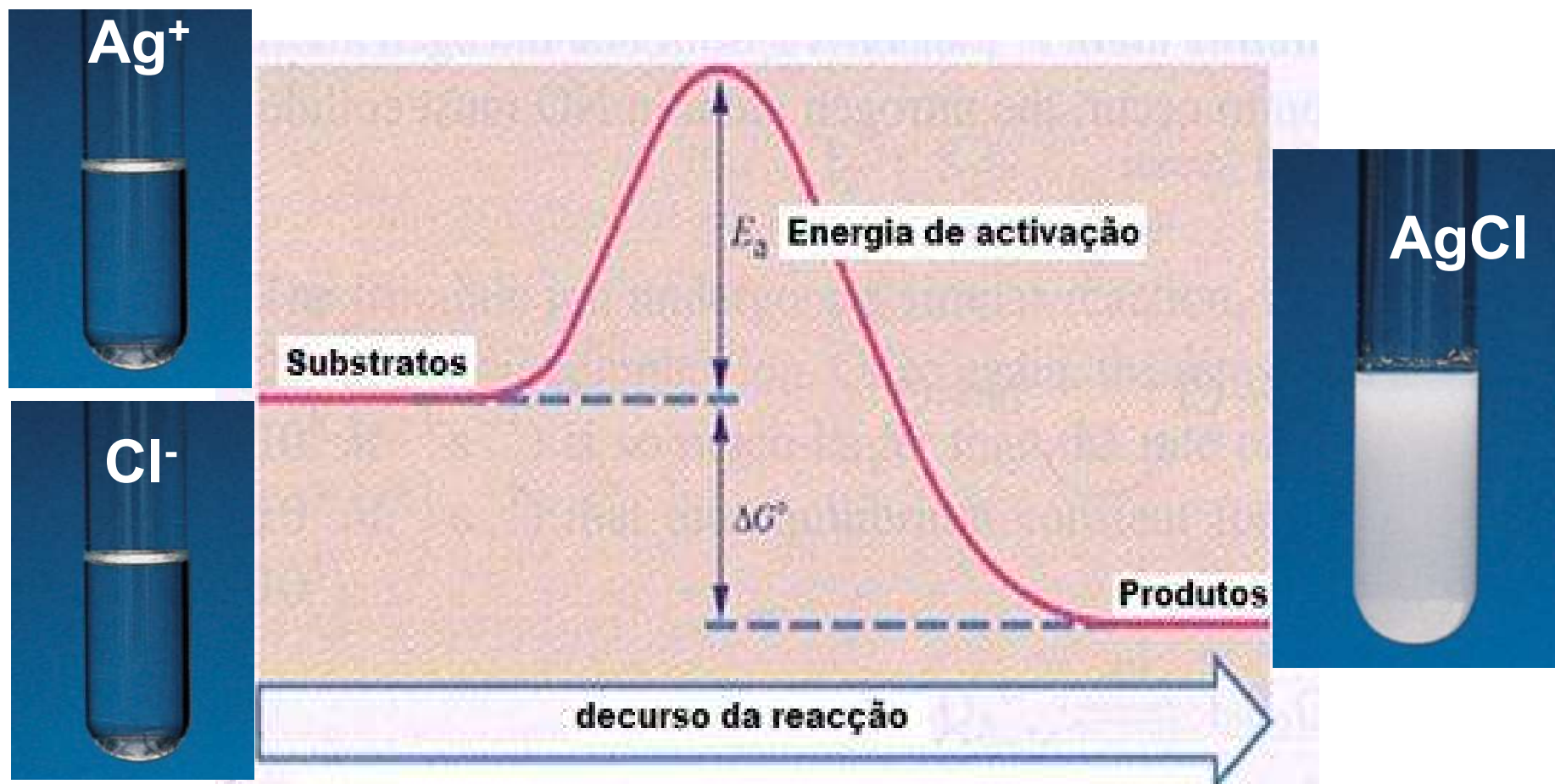


<https://pesquisasdequimica.com/2020/02/27/marcha-de-cations-precipitados-da-marcha-analitica-dos-cations-grupos-i-a-iv/>



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Regras de solubilidade

Compostos solúveis

Quase todos os sais de Na^+ , K^+ , NH_4^+

Haletos: sais de Cl^- , Br^- e I^-

Fluoretos

Sais de NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{2-}$

Sulfatos

Ácidos inorgânicos

Exceções

Haletos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}

Fluoretos de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}

Sulfatos de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} e Ca^{2+}



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Regras de solubilidade

Compostos insolúveis

Sais de CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e CrO_4^{2-}

Sulfetos

Hidróxidos e óxidos metálicos

Exceções

Sais de NH_4^+ e de cátions de metais alcalinos

Sais de NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} e de cátions de metais alcalinos

Hidróxidos e óxidos de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e os cátions de metais alcalinos



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

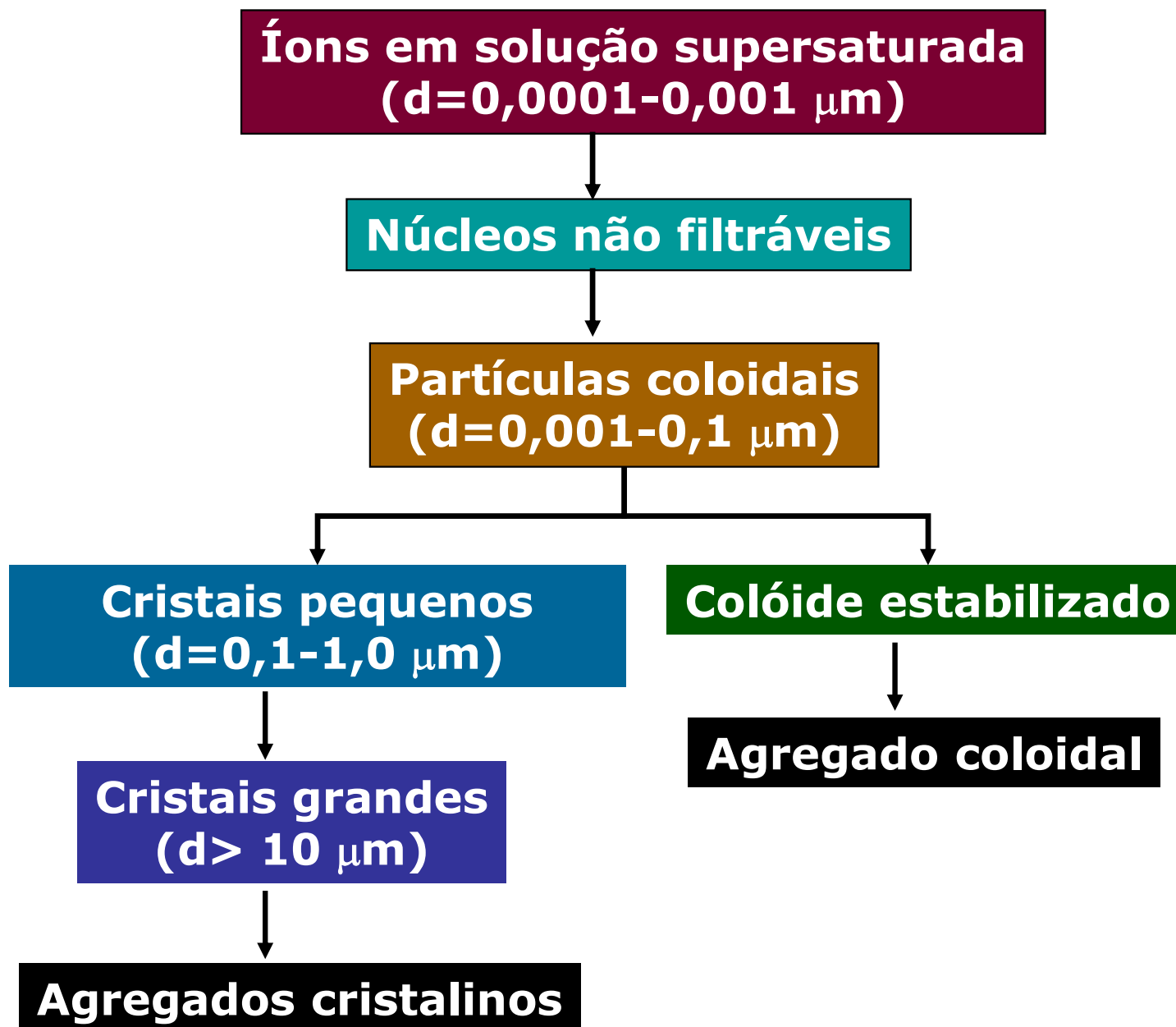
PROPRIEDADES DO PRECIPITADO E DOS REAGENTES PRECIPITANTES

- Reagente precipitante de elevada seletividade (**Problema**)
- Formação de precipitado com características físicas adequadas: filtração e lavagem (**Natureza da espécie em análise**)
- Produto com solubilidade suficientemente baixa para evitar perda significativa do analito durante o processo de separação e lavagem
- Produto não reativo com os constituintes da atmosfera
- Produto de composição conhecida após a secagem ou calcinação.



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

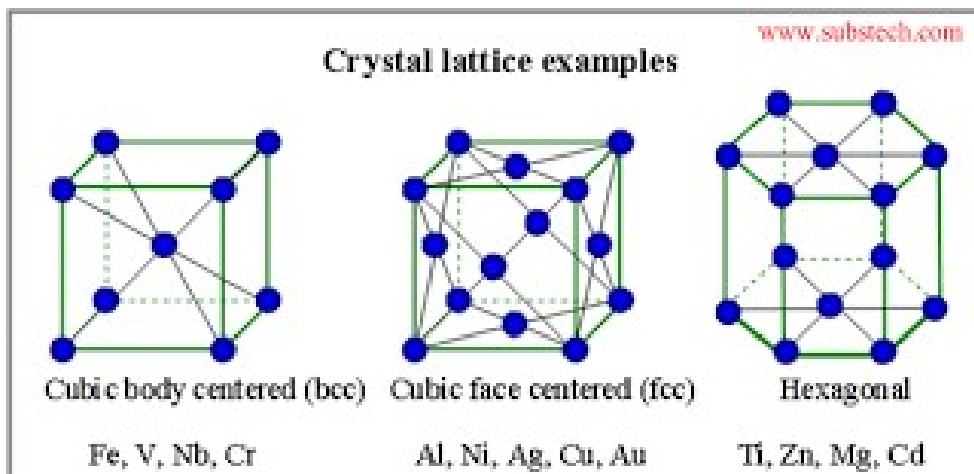
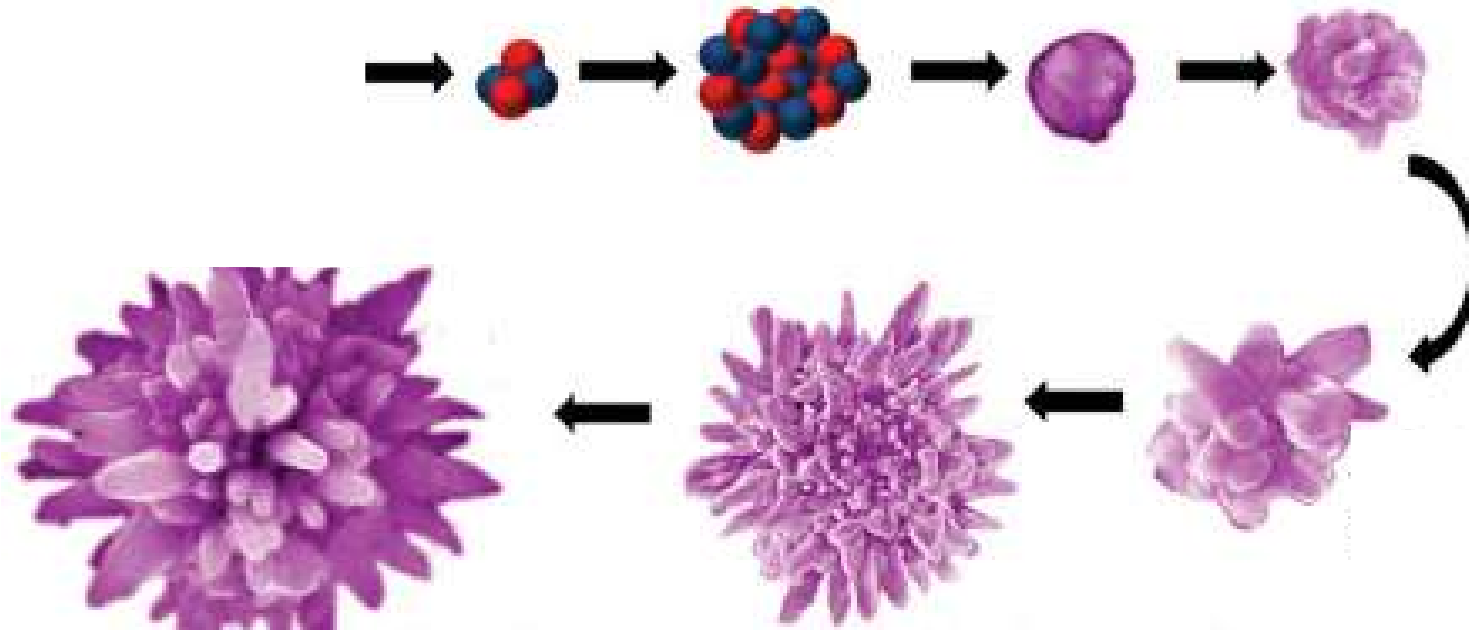
ANÁLISE GRAVIMÉTRICA





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

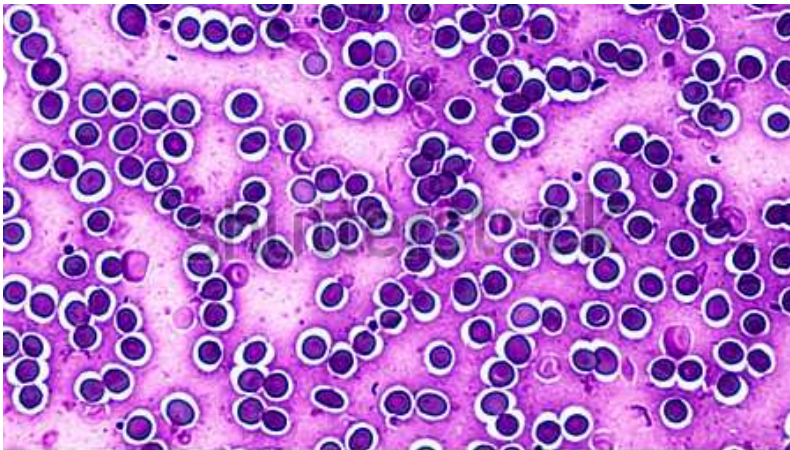
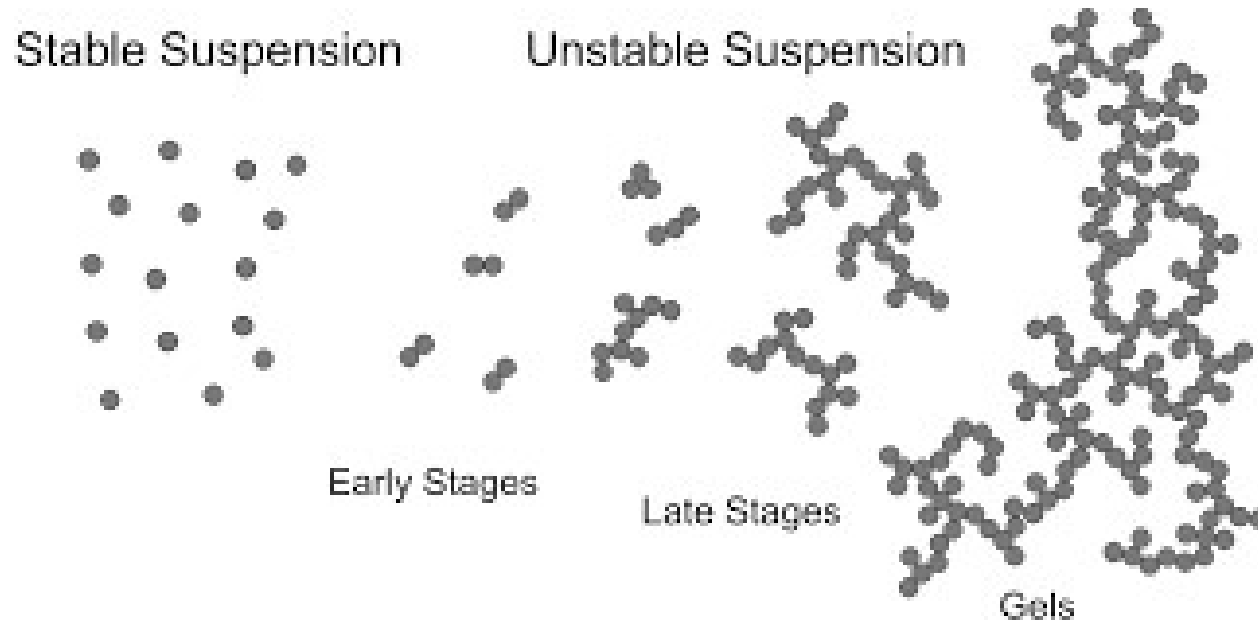
ANÁLISE GRAVIMÉTRICA





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA



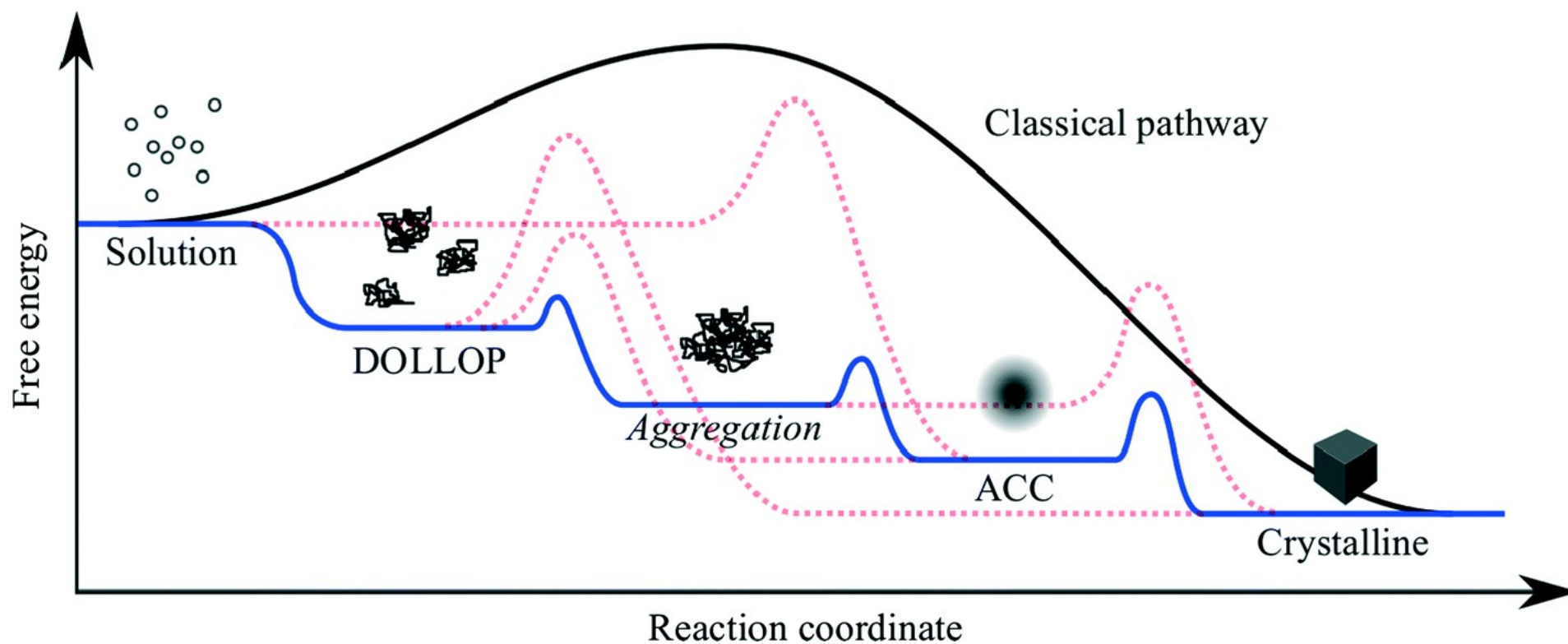
www.shutterstock.com · 510433444





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

Como forçar o crescimento?





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

EQUAÇÃO DE VON WEIMARN

$$\text{Grau de dispersão} = K(Q-S)/S$$

K=Constante

Q= Conc. De íons em solução antes da precipitação

S=Solubilidade do precipitado

(Q-S)=grau de supersaturação

Para diminuir o grau de dispersão
(Aumentar tamanho das partículas)

Diminuir Q:

Uso de soluções diluídas

Diminuir (Q-S):

Adição lenta dos reagentes, sob agitação
Precipitação homogênea

Aumentar S:

Precipitação à quente ou em meio ácido





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

Precipitação homogênea

Técnica na qual o reagente precipitante é gerado no meio reacional, através de uma reação lenta.





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

Precipitação homogênea

TABELA 12-1

Métodos para Geração Homogênea de Agentes Precipitantes

Agente			Elementos
Precipitante	Reagente	Reação de Geração	Precipitados
OH^-	Uréia	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Fosfato de trimetila	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato de etila	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Sulfato de dimetila	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Ácido tricloroacético	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	La, Ba, Ra
H_2S	Tioacetamida*	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG^\dagger	Biacetil + hidroxilamina	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{DMG} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ni
HOQ^\ddagger	8-Acetoxiquinolina§	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	Al, U, Mg, Zn



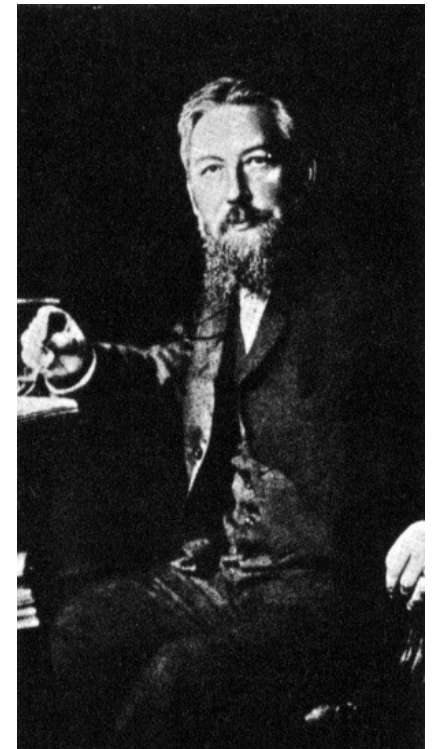
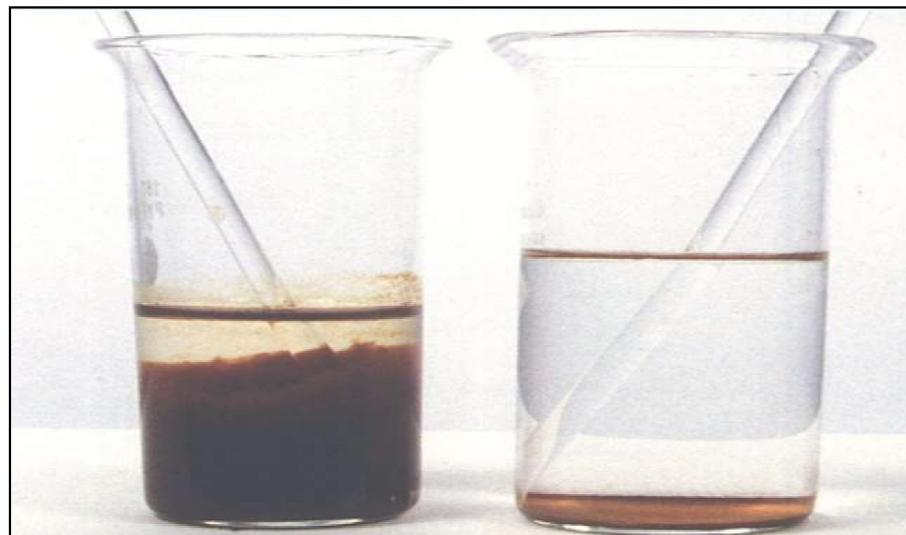
Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

OUTROS FATORES QUE INFLUEM NO CRESCIMENTO DOS PRECIPITADOS

- Envelhecimento do Precipitado (Digestão)

Tempo em que o precipitado fica em contato com a solução mãe e que permite o aperfeiçoamento dos cristais.

Maturação de Ostwald **Maturação Interna de Ostwald.**

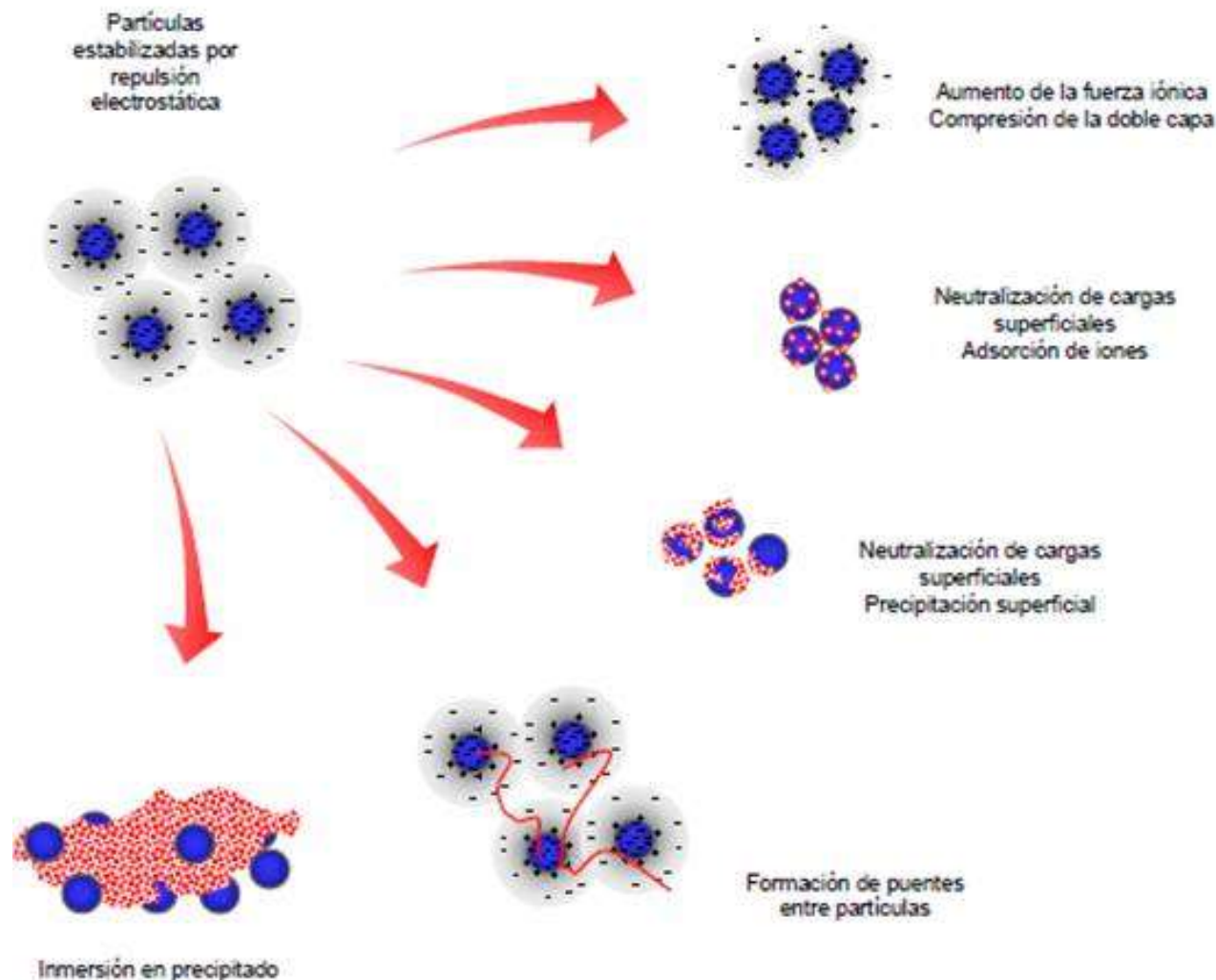




Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

OUTROS FATORES QUE INFLUEM NO CRESCIMENTO DOS PRECIPITADOS

Emprego de eletrólitos para neutralizar carga total de precipitados coloidais: **Peptização vs Agregação**





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

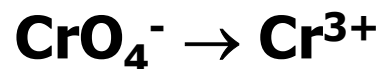
Os precipitados podem arrastar da solução outros constituintes que são normalmente solúveis, causando assim sua contaminação

Co-precipitação

Formação de soluções sólidas: substituição na rede cristalina

BaSO₄ contaminado com BaCrO₄

A purificação não é possível: Eliminar interferência antes da precipitação.





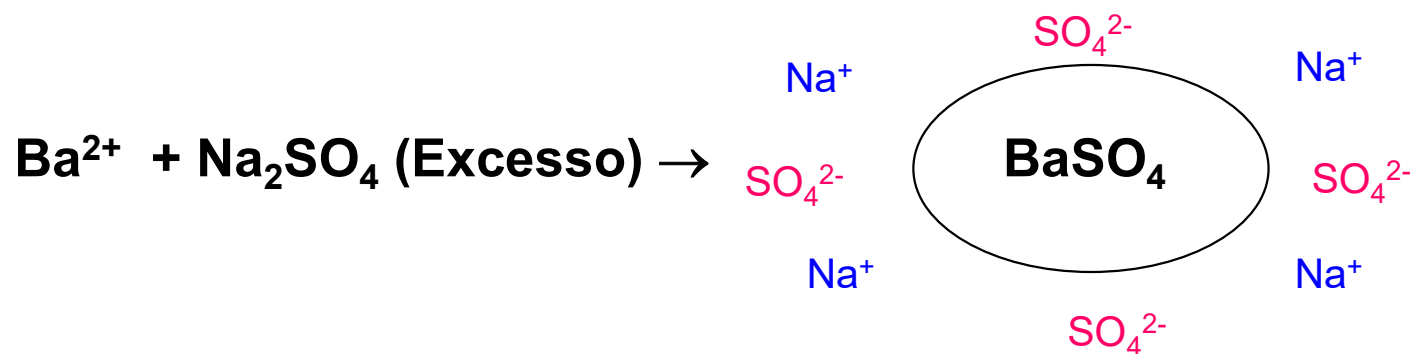
Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Co-precipitação

Adsorção superficial: significativa em ppts com áreas superficiais elevadas (p.ex.: coloidais). Em soluções iônicas este tipo de co-precipitação geralmente é de origem elétrica.



A purificação não é possível por lavagem, a menos que o precipitado seja coloidal (não cresce)



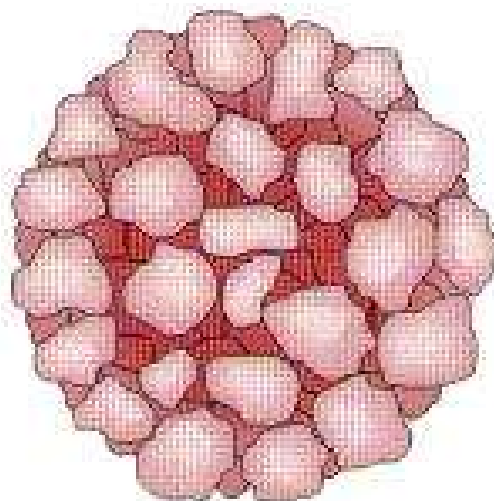
Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Oclusão ou **aprisionamento mecânico**: composto é aprisionado durante o crescimento rápido de um cristal.

Solução: Diminuir a velocidade de formação dos ppts, realização de digestão sob elevada temperatura.





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

PÓS-PRECIPITAÇÃO

Processo de contaminação menos usual, decorrente principalmente de pequenas diferenças de solubilidade e cinéticas de precipitação entre compostos.

P.ex.: CaC_2O_4 na presença de Mg^{2+}



Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Equipamentos: Filtração





ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

Equipamentos: Filtração





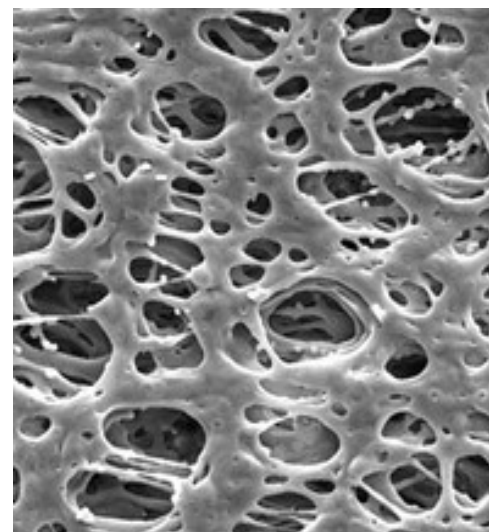
Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Materiais filtrantes (Papeis e membranas)



- Quantitativo e Qualitativo
- Filtração rápida e lenta
- Faixa preta e azul
- Baixo teor de cinzas

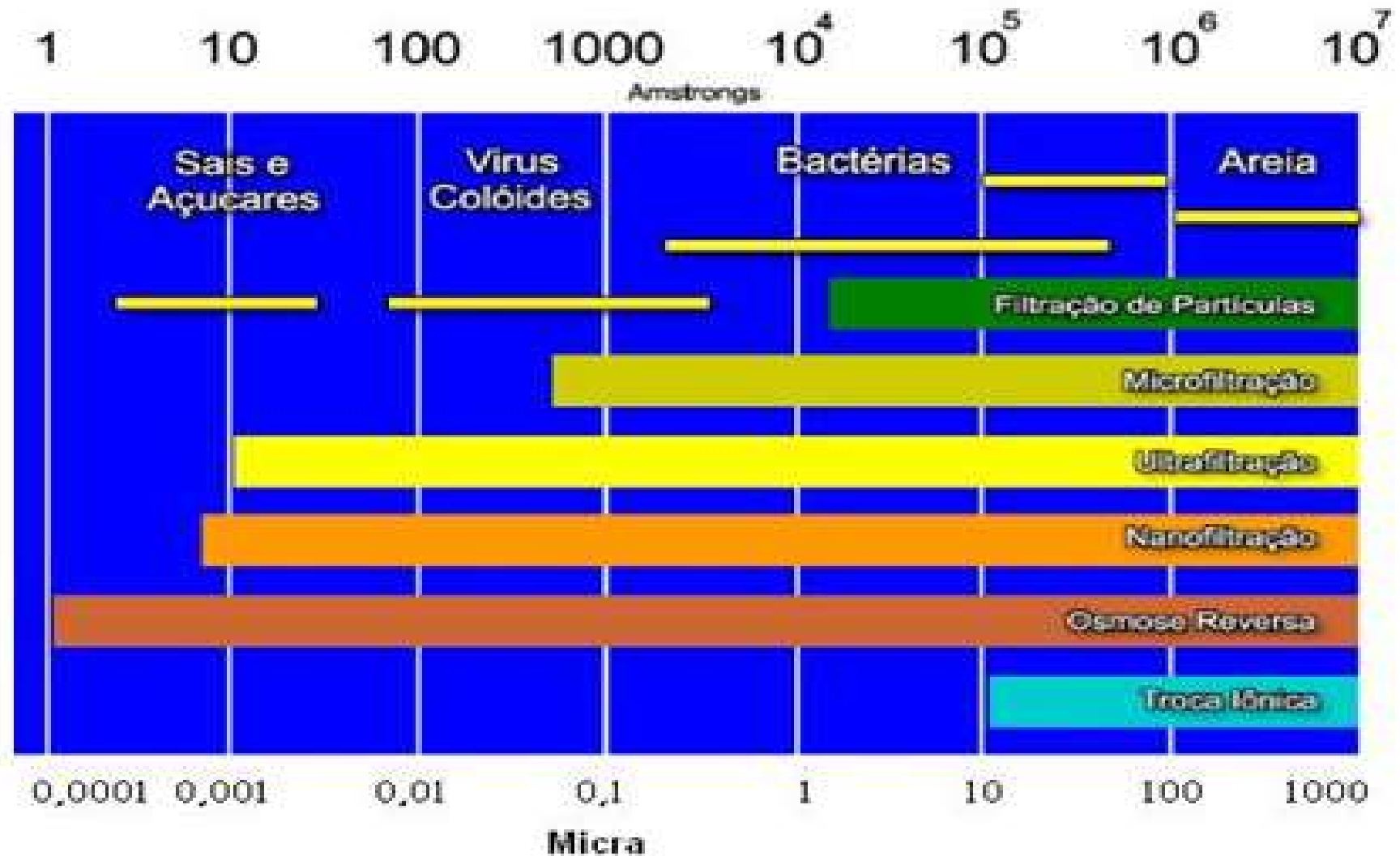




ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

Materiais filtrantes (membranas)





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

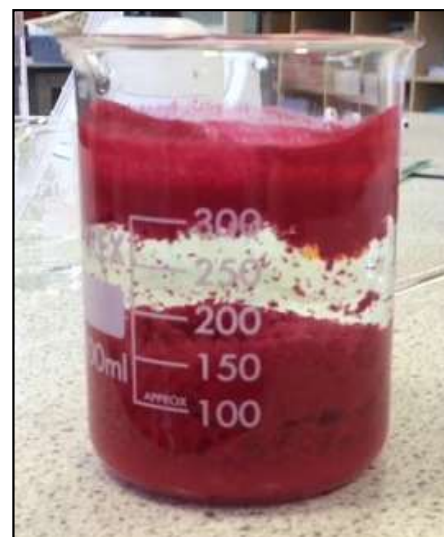
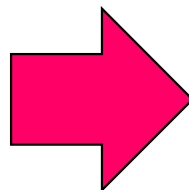
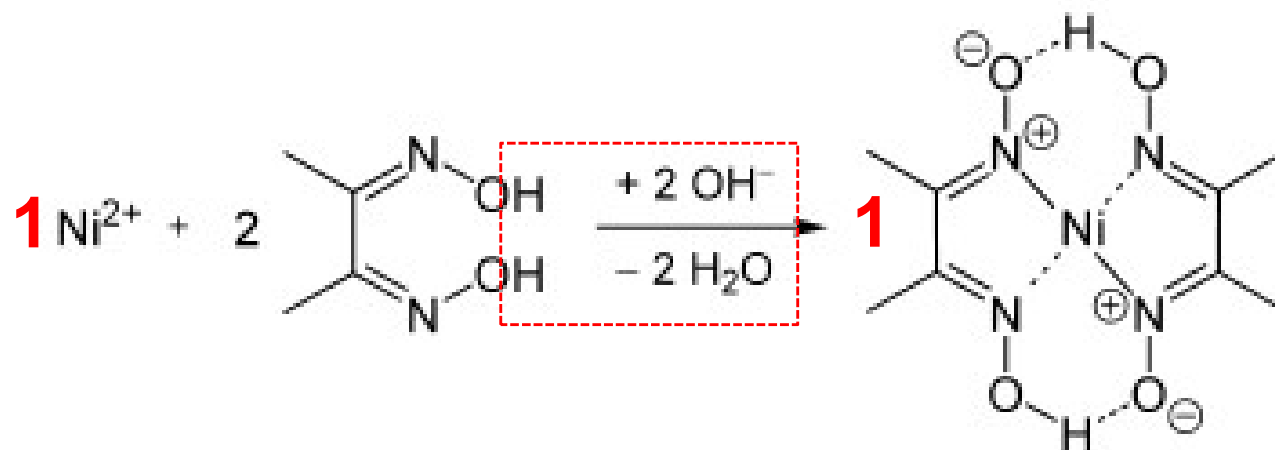




Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ATIVIDADE PRÁTICA

Determinação gravimétrica de Níquel





Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

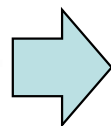
ATIVIDADE PRÁTICA

Determinação gravimétrica de Níquel

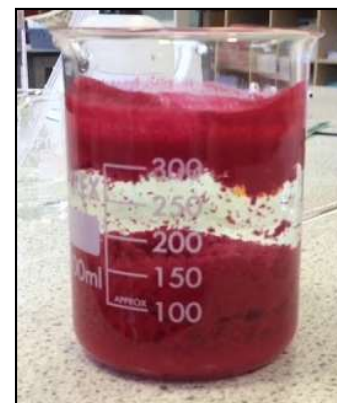
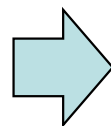
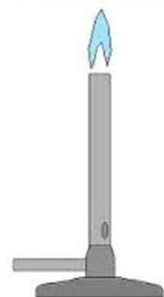
1: 10 mL de amostra

2: Água (≈ 50 mL)

3: HCl 1:1 (5 mL)



Dimetilglioixima
(10 mL)

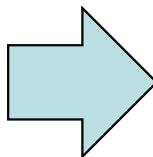
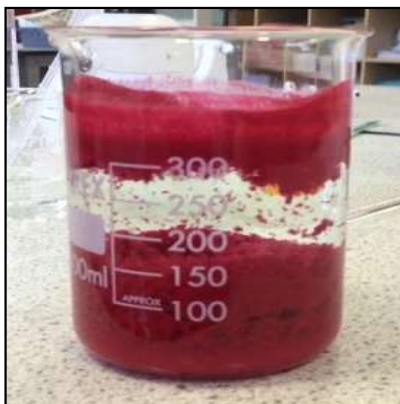




Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ATIVIDADE PRÁTICA

Determinação gravimétrica de Níquel



Deixar o precipitado em repouso (envelhecer) por um período de 30 minutos, sem retirar o bastão de vidro do béquer.

Filtração:

Filtrar o precipitado em um cadinho de Gooch de porosidade fina (previamente seco e pesado). Utilizar uma trompa de vácuo e um kitassato com conexão de borracha. Lavar o material com água destilada em pequenas porções. Colocar para secar em estufa a uma temperatura de 105 -110°C por um período de 1 hora.



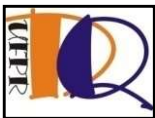


Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ATIVIDADE PRÁTICA

Determinação gravimétrica de Níquel





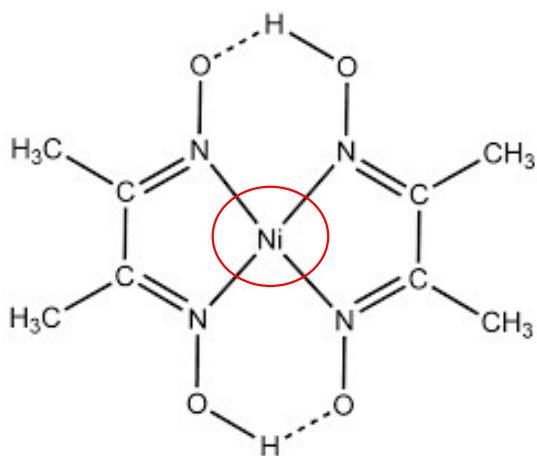
Patricio Peralta-Zamora
Noemi Nagata
Gilberto Abate

ATIVIDADE PRÁTICA

Determinação gravimétrica de Níquel

Massa de precipitado
(Ni(DMG)₂)

$$\frac{\text{Massa de precipitado}}{288,69 \text{ g/mol}} = \text{mol de Ni(DMG)}_2 \text{ (ou Ni)} \times 58,69 \text{ g/mol}$$



Massa de Ni

X100/10

g de Ni em 100 mL ou % m/v

EXERCÍCIOS

1. O cromato de prata (MM 331,73 g mol⁻¹) apresenta solubilidade de 0,0279 g L⁻¹.

Qual o valor da constante do produto de solubilidade (K_{ps})?

2. Calcule a solubilidade do AgCl em água e em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl ($K_{ps}=1 \times 10^{-10}$).

3. Uma solução contém 40,0 g L⁻¹ de cloreto (35,5 g/mol) e 133,0 g L⁻¹ de CrO₄²⁻ (168,0 g/mol)

Demonstre numericamente qual é a espécie que precipitará primeiro pela adição de AgNO₃.

a. Demonstre numericamente se a separação das duas espécies é possível.

$$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,9 \times 10^{-12}$$

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,2 \times 10^{-10}$$

