

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DISCIPLINA LCE-108 QUÍMICA INORGÂNICA E ANALÍTICA
GUIA DE AULAS PRÁTICAS E EXERCÍCIOS

Prof. Dr. ARNALDO ANTONIO RODELLA
Prof. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI
Prof. Dr. MARCELO EDUARDO ALVES
Prof. Dr. MARCOS YASSUO KAMOGAWA

PIRACICABA - SP
FEVEREIRO - 2007

INTRODUÇÃO AO LABORATÓRIO

O trabalho de laboratório é uma atividade que visa a colocar o educando diante de uma situação prática de execução, segundo determinada técnica e rotina.

Visa conferir ao educando aquelas habilidades de que ele irá necessitar quando tiver de por em prática os conhecimentos de determinadas disciplinas, seja em atividades profissionais, de pesquisa, ou seja, atividades de vida prática.

Os objetivos dos trabalhos de laboratório são os seguintes:

- 1) discriminar aptidões para pesquisa em laboratório;
- 2) desenvolver aptidões específicas de observação e coordenação com o real;
- 3) desenvolver o sentido de ordem e disciplina;
- 4) desenvolver cuidados especiais com a própria pessoa e o material de uso;
- 5) desenvolver o senso de precisão;
- 6) desenvolver a capacidade de análise e síntese;
- 7) criar o conceito de pesquisa científica;
- 8) estimular, depois de certa familiaridade em laboratório, investigações pessoais ou de esclarecimento de dúvidas, que tenham surgido em leituras, em aula ou no próprio laboratório;
- 9) proporcionar oportunidades de boas realizações entre educandos e professores.

INFORMAÇÕES GERAIS PARA USO E PERMANÊNCIA EM LABORATÓRIO

1. Organização e funcionamento do laboratório

- Estrutura física (prédio, bancada, sistema hidráulico, etc.)
- Almoxarifado (armazenamento dos produtos, químicos, escritório, etc.)
- Aparelhos (balança analítica, espectrofotômetro, etc.)
- Técnico qualificado para administração da estrutura.

2. Prevenção de acidentes

- O laboratório é um lugar de trabalho sério e perigoso. Trabalhe com atenção, método e calma.
- Utilize sempre equipamentos de proteção individual (EPI) (jalecos, luvas, óculos de proteção, etc.)

- Procurar conhecer previamente a localização de chuveiros, lava olhos, extintores de incêndio.
- Saiba o que está sendo feito. Registre os procedimentos no caderno para que se possam identificar erros posteriores.
- Planejar e adequar as quantidades de reagentes utilizados para evitar desperdícios e maior geração de resíduos.
- Tomar cuidados com a manipulação dos reagentes, líquidos ou sólidos, evitando acidentes e a contaminação dos mesmos.
- Ter cuidado com procedimento que tem grande desprendimento de calor ou de gases.
- Todas as reações em que houver desprendimento de gases tóxicos deverão ser executadas na capela, assim como evaporação de soluções ácidas, básicas, amoniacais, reagentes voláteis, etc.
- É indispensável tomar o máximo cuidado ao se trabalhar com ácido sulfúrico, bases e amoníacos concentrados. Sempre adicionar o ácido sobre a água.
- Em caso de acidente com ácido ou base, lavar a parte atingida com água corrente em abundância e comunicar imediatamente ao responsável.
- Antes de conectar o equipamento à tomada, verifique sempre sua voltagem.
- Para sentir o odor de uma substância, não coloque seu rosto diretamente sobre o recipiente. Em vez disso, com sua mão, traga um pouco do vapor até o nariz.
- Objetos quentes não devem ser deixados em lugar que possam ser pegos inadvertidamente.
- Leia com atenção o rótulo de quaisquer frascos de reagentes antes de usá-lo.
- Nunca torne a colocar no frasco uma droga não usada, não coloque objetos nos frascos de reagentes que não estejam limpos e descontaminados.
- Não comer, ou fumar no laboratório.
- Utilize trajés que proporcionem segurança, evite a utilização de bermudas, shorts, saias, sandálias e chinelos.

3. Primeiros socorros com produtos químicos

- Quando o produto cai sobre:
 - Pele e olhos: lavar a região pelo menos durante 15 minutos com água abundante.
 - Roupas: retirar a roupa o mais rápido possível se o produto atingir a pele, lavar por 15 minutos com água abundante.

- Procurar assistência médica sempre que houver lesão.
- Nunca neutralizar um produto químico com outro sobre a pele
- Não usar nenhum tipo de pomada em queimaduras com produtos químicos, sem a orientação médica.

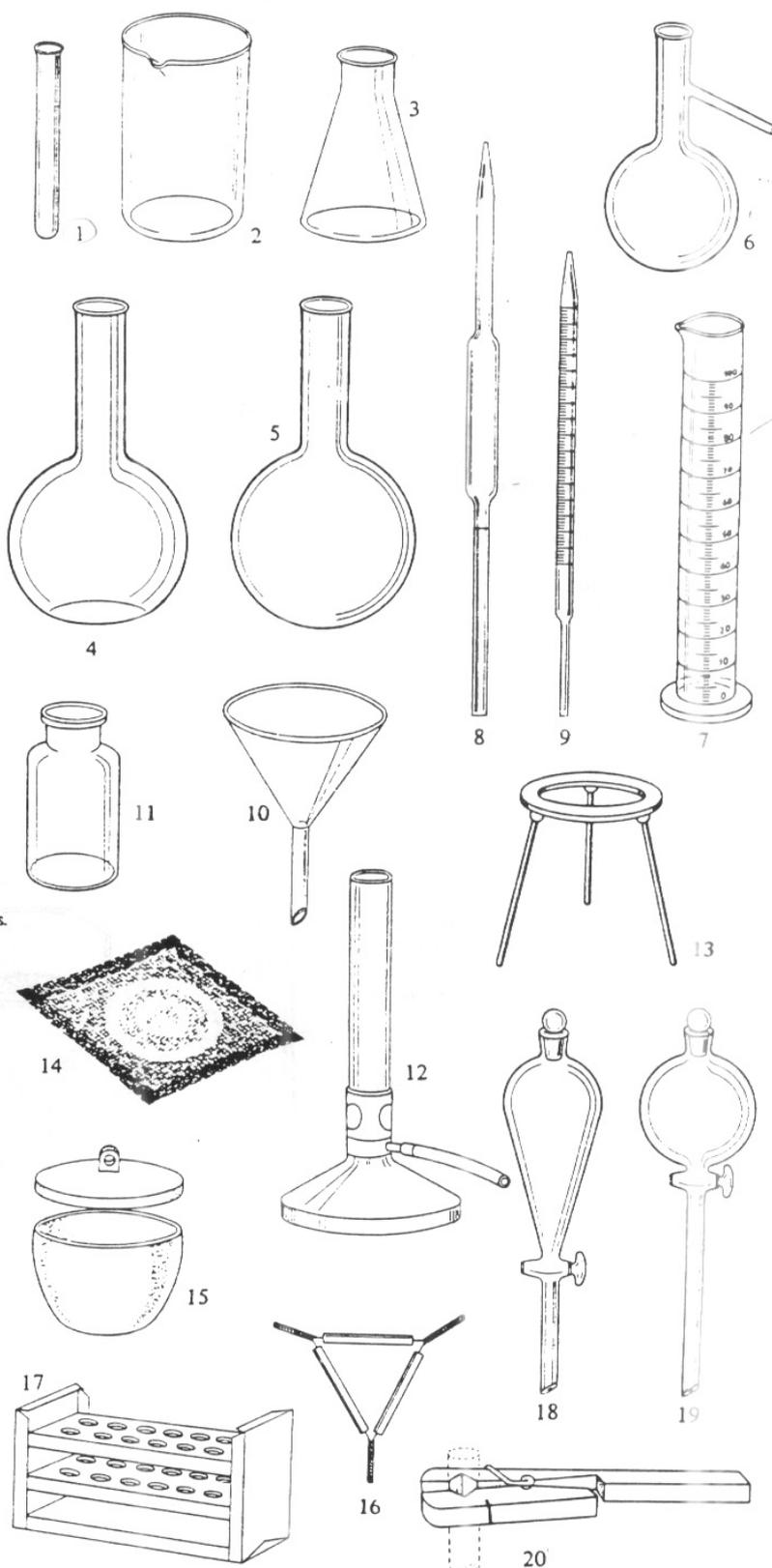
- Em caso de tontura, desmaio, devido à intoxicação:
 - Retirar (munido de EPI apropriado) a pessoa do local contaminado, para um local arejado.
 - Aliviar a pressão da roupa.
 - Iniciar procedimento de respiração artificial, se houver parada respiratória.
 - Procurar auxílio médico.

- Em caso de ingestão:
 - Substâncias cáusticas/corrosivas – nunca provocar vômito, ingerir bastante água ou óleo de oliva.
 - Solventes/substâncias não corrosivas – verificar conveniência de provocar vômitos (merck index, rótulo do reagente)
 - Procurar auxílio médico.

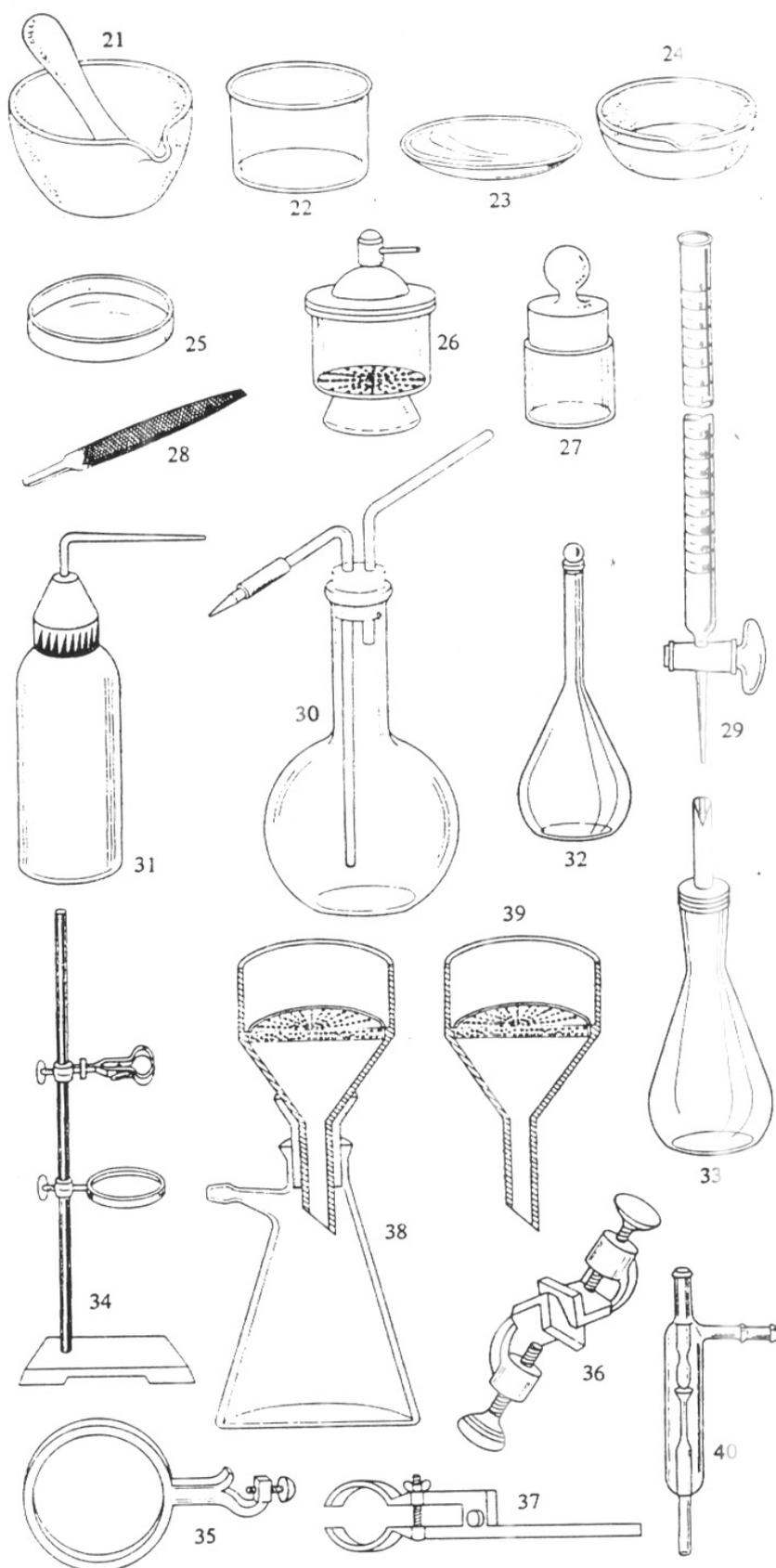
- Queimaduras térmicas
 - Emergir a área afetada em água.
 - Procurar auxílio médico.

4. Materiais utilizados em laboratórios químicos

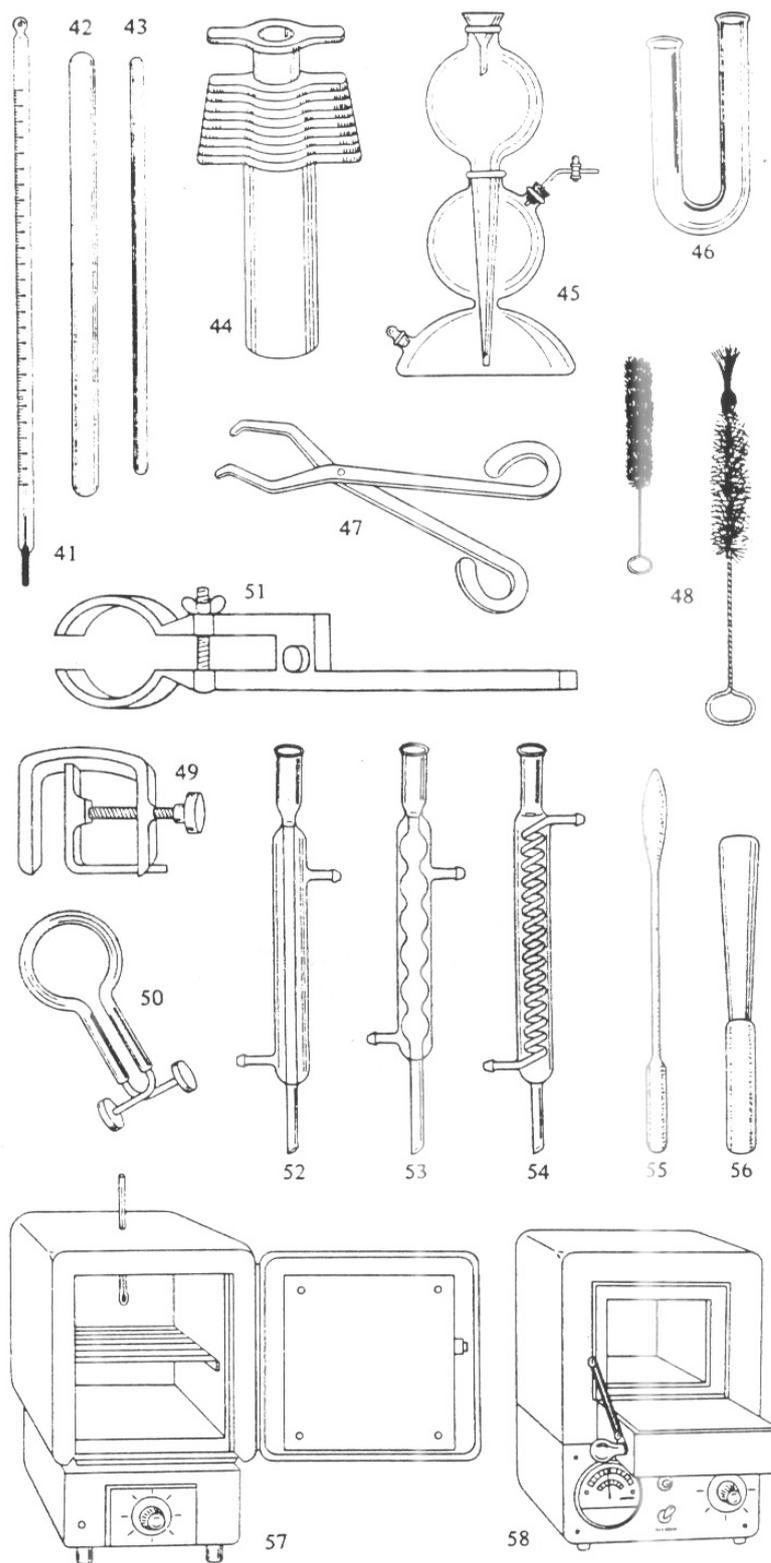
- 1) Tubo de ensaio
- 2) Copo de Becker
- 3) Erlenmeyer
- 4) Balão de fundo chato
- 5) Balão de fundo redondo
- 6) Balão de destilação
- 7) Proveta
- 8) Pipeta volumétrica
- 9) Pipeta graduada
- 10) Funil de vidro
- 11) Frasco de reagente
- 12) Bico de Bunsen
- 13) Tripé de ferro
- 14) Tela de amianto
- 15) Cadinho de porcelana
- 16) Triângulo de porcelana
- 17) Suporte de tubos
- 18–19) Funis de decantação
- 20) Pinça de madeira



- 21) Amofariz e Pistilo
- 22) Cuba de vidro
- 23) Vidro de relógio
- 24) Cápsula de Porcelana
- 25) Placa de Petri
- 26) Dessecador
- 27) Pesa-Filtro
- 28) Lima triangular
- 29) Bureta
- 30) Frasco lavador
- 31) Pisseta
- 32) Balão Volumétrico
- 33) Picnômetro
- 34) Suporte universal
- 35) Anel para Funil
- 36) Mufa
- 37) Garra metálica
- 38) Kitassato
- 39) Funil de Buchner
- 40) Trompa de vácuo



- 41) Termômetro
- 42) Vara de vidro
- 43) Bastão de vidro
- 44) Furador de rolhas
- 45) Kipp
- 46) Tubo em "U"
- 47) Pinça metálica Casteloy
- 48) Escovas de limpeza
- 49) Pinça de Mohr
- 50) Pinça de Hoffman
- 51) Garra para condensador
- 52-54) Condensadores
- 55-56) Espátulas
- 57) Estufa
- 58) Mufla



5. Limpeza do material de vidro

Toda a vidraria utilizada em uma análise química qualitativa ou quantitativa deve estar perfeitamente limpa antes do uso, pois a presença de substâncias contaminantes pode induzir erros no resultado final da análise.

Não existe um método ideal para limpeza da vidraria de laboratório. Um método que é próprio para uma determinada experiência pode deixar resíduos para uma outra.

Toda vidraria geralmente é lavada com o auxílio de escovas e solução de detergente neutro, enxaguados com água corrente (torneira) e posteriormente três vezes com água pura (destilada ou desionizada) secando em um local protegido da poeira ou em estufas de secagem (exceto vidrarias graduadas).

Para casos mais resistentes e para pipetas onde a escova não pode chegar é necessário uma solução de lavagem mais ativa. Algumas dessas soluções são mencionadas abaixo:

5.1. Solução Alcoólica de Hidróxido de Potássio

É um reagente desengordurante muito eficaz, de ação rápida.

Preparo: Dissolvem-se 100 g de hidróxido de potássio em 50 mL de água e após o resfriamento completa-se a 1 litro com álcool etílico a 95%, agita-se e filtra-se com um funil de vidro sinterizado após 24 horas de decantação. Não deixe em contato com material volumétrico mais do que 5 minutos pois ela ataca lentamente o vidro. Mantenha em frasco plástico (polietileno). Seu uso pode ser repetido mesmo após o escurecimento.

Uso: Após deixar submerso o material por alguns minutos lavar com água abundante algumas vezes, usar posteriormente uma solução diluída de HCl para neutralizar traços da substância alcalina e lavá-lo novamente com água.

5.2. Peróxido ácido

Utilizado para limpeza de resíduos de natureza diversa, principalmente manchas marrons de MnO_2 e compostos de ferro.

Preparo: Mistura na proporção de 1:1 de H_2O_2 3%(m/v) e HCl 6 mol L^{-1} .

Uso: Deixar o material submerso por 24 horas no mínimo e lavar com água destilada algumas vezes. Não guardar a solução em recipiente fechado.

5.3. Solução ácida

Utilizada para limpar vidrarias destinadas a análise de metais.

Preparo: solução de HCl 10% (v/v).

Uso: Deixar o material submerso por 24 horas no mínimo e lavar a vidraria com água destilada ou ultra-pura, dependendo da aplicação. Secar o material em local isento de poeira.

Práticas que devem ser evitadas durante a limpeza dos materiais volumétricos.

- Nunca aquecer um aparelho volumétrico, o qual pode se deformar.
- Não deixe o material imerso na solução de limpeza por muito tempo.
- Não utilize ar comprimido para secagem da vidraria, porque contém óleo do compressor e poeira do ambiente. Se existe a necessidade de secagem forçada, utilize nitrogênio gasoso para esse procedimento.

6. Água para uso laboratorial

O trabalho de análise química envolve o consumo de quantidades consideráveis de água na lavagem de utensílios, preparo de soluções, extrações, lavagem de precipitados, etc. Porém, a água da “torneira” possui quantidades apreciáveis de Na, K, Ca, Mg, Fe, Cl, SO_4^{-2} e CO_3^{-2} , que contaminam ou podem interferir na correta quantificação de diversos procedimentos químicos. O grau de purificação das águas depende da análise a ser realizada, se os elementos de interesse tiverem grande concentração, é provável que somente a purificação por destilação seja suficiente. Para amostras com baixos teores dos elementos de interesse, exige-se a utilização de águas de ultrapureza.

6.1. Água destilada

É um processo pelo qual se evapora a água, em seguida resfria-se o vapor, obtendo novamente água líquida e pura. Para realizar a destilação, usa-se um destilador. O aquecimento provoca a vaporização da água, enquanto as outras substâncias ou impurezas permanecem no recipiente. Ao passar por um tubo de vidro resfriado com água corrente, o vapor d'água se condensa, transformando-se novamente em líquido.

A destilação da água mediante a destilação remove as espécies contaminantes não-voláteis, inorgânicas ou orgânicas; os gases dissolvidos na água original são liberados durante a destilação junto com o vapor d'água e, em parte, eliminado por ventilação. O dióxido de carbono e a amônia são os principais gases dissolvidos na água, sendo oriundos da água original ou formados por pirólise da matéria orgânica na destilação.

6.2. Água desmineralizada

Consiste no processo de remoção de grande parte dos íons presentes em uma água, através do uso de resinas com características catiônicas e aniônicas. Como a desmineralização da água consiste na remoção dos íons nela presente, o processo é também chamado de desionização.

O processo de desmineralização consiste em percolar a água original em colunas de resinas catiônicas na forma H^+ e aniônicas na forma OH^- , separadamente, ou então em uma só coluna que contenha estes dois tipos de resinas (leito misto). No Primeiro caso deve-se passar a água primeiramente pelas resinas catiônicas, pois estas são mais resistentes que a aniônica tanto química quanto fisicamente. Deste modo às resinas catiônicas podem proteger as aniônicas, funcionando como um filtro aparando certos constituintes danosos às resinas aniônicas.

INTRODUÇÃO À QUÍMICA ANALÍTICA

1. CONCEITO, OBJETIVO, IMPORTÂNCIA

Por que é importante conhecermos a composição química das substâncias?

As propriedades mecânicas, elétricas, óticas, térmicas e outras de um material dependem de sua composição química. Em alguns casos não são apenas as proporções relativas dos vários átomos e moléculas que são importantes, porém também a maneira como os átomos estão ligados uns aos outros.

O que os químicos analíticos fazem, como você já deverá ter adivinhado, é aferir a composição química dos produtos.

A Química Analítica é um dos vários ramos da química e se preocupa em analisar as substâncias ou materiais, isto é, separar em partes seus componentes e determinar a natureza e quantidade dos mesmos como um todo.

A Química Analítica tem tido muita importância no desenvolvimento da Química como ciência, assim como no desenvolvimento de outras ciências. A formulação das leis básicas da Química foi fundamentada quase que unicamente nos resultados de análises quantitativas. O conhecimento da composição da litosfera, da hidrosfera, da atmosfera etc., é o resultado do uso da análise qualitativa e quantitativa. É indispensável para o estudo da biologia, bromatologia, mineralogia, petrologia, geoquímica, e de outras ciências.

A importância da Química Analítica hoje em dia pode ser observada nas grandes Companhias, onde os laboratórios analíticos fazem parte crítica das mesmas. Os resultados analíticos determinam as conseqüências das decisões no controle de qualidade dos produtos produzidos, o controle de processos de produção, o desenvolvimento de novos produtos, e também os fatores ambientais e de saúde. Grande variedade de indústrias e empresas requer hoje em dia o trabalho do analista químico. Na maior parte dos casos, seu trabalho redundará numa série de benefícios para o usuário ou para o consumidor dos produtos elaborados pela indústria ou empresa. Por suas mãos é que passam os artigos que se destinam à venda os quais são analisados quanto à qualidade para saber se preenchem os requisitos necessários e indispensáveis para o bom funcionamento. Os analistas que ocupam cargos nos diversos departamentos do governo dedicam-se a verificar se os diferentes produtos têm efetivamente a composição que proclamam os fabricantes e estão descritos nos rótulos.

2. QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA E QUANTITATIVA

Existem vários tipos de análise. Algumas vezes é necessário conhecer apenas os diversos componentes que formam determinado material ou mistura de substâncias, o que é feito por meio da análise qualitativa, que determina em síntese os diversos componentes daquele material sem se importar em que quantidade eles estão presentes no material.

A Química Analítica Qualitativa tem por objetivo determinar a natureza dos constituintes de um dado material, isto é, ela está preocupada em responder à pergunta: “O que está presente?”. Ela está relacionada com a identificação.

A Química Analítica Quantitativa por sua vez procura determinar as quantidades ou proporções de cada componente no material analisado, isto é, ela está tentando responder á pergunta: “Quanto está presente?”. Está relacionada com a determinação.

3. ETAPAS DE UM MÉTODO ANALÍTICO

Antes de se decidir por um método analítico em particular, é necessário saber que tipo de informação se deseja de um certo problema analítico. Como diretriz você deve se questionar sobre o componente de interesse bem como sobre os demais componentes presentes na amostra. Você deve saber qual o nível de concentração do componente de interesse e outras (potencialmente interferentes) espécies químicas presentes. Você deve saber o nível de incerteza a ser obtido e quanto é que pode ser tolerado. Você também vai querer saber a respeito dos procedimentos de obtenção, armazenamento e transporte das amostras antes que elas cheguem ao laboratório.

Um método analítico inclui todos os estágios desde o registro dos números de identificação assim que as amostras chegam no laboratório até a assinatura final nos resultados obtidos.

Um método analítico pode conter diferentes etapas até chegar ao resultado final. Porém, de um modo geral e simplificado podemos subdividir um método analítico em 4 etapas:

3.1. Amostragem

“Nenhuma análise é melhor do que a amostra na qual ela esta baseada”.

O principal fator sobre a confiabilidade de qualquer medida analítica está na qualidade da amostra. Muita pouca atenção é dada a este assunto. Amostra é uma porção

limitada de material tomada do conjunto (o universo ou população, na terminologia estatística) selecionada de maneira a possuir as características essenciais do conjunto.

Sendo assim, a amostra deve ser representativa do conjunto a ser amostrado, isto é, deve possuir a mesma composição que o lote inteiro do material que a amostra vai representar.

A representatividade é, portanto, uma característica muito importante da amostra. Se a população a ser amostrada for homogênea, maiores serão as chances de se obter uma amostra representativa, caso contrário à situação fica mais complicada.

A amostra pode ser dividida em vários tipos segundo alguns critérios pré-estabelecidos: a) amostra aleatória (ao acaso) – é obtida através da escolha totalmente ao acaso de tal modo que assegura que qualquer parte do conjunto tem chance igual de estar sendo escolhida. São aquelas amostras obtidas por um processo totalmente aleatório de amostragem e formam uma base na qual podem ser feitas generalizações baseadas em probabilidade estatística; b) amostra sistemática – implica em uma coleta de amostra periódica. Amostras são coletadas freqüentemente e analisadas para refletir ou testar hipóteses sistemáticas, tais como mudanças na sua composição com o tempo, temperatura ou localização; c) amostras simples – quando se efetua uma única coleta da amostra do conjunto e se promove a sua análise; d) amostras compostas – quando se coleta várias amostras simples e se reúne todas elas para formar uma amostra maior e mais representativa. Uma amostra composta pode ser considerada um modo especial de tentar produzir uma amostra representativa.

Amostragem é uma série sucessiva de etapas operacionais que são efetuadas para assegurar que a amostra seja obtida com a necessária condição de representatividade.

No delineamento do plano de amostragem algumas questões são levantadas para melhor definir o plano:

- a) Quantas amostras devem ser coletadas?
- b) Qual o tamanho de cada amostra?
- c) De que parte da população a amostra será coletada?
- d) Devem ser coletadas amostras individuais ou amostras compostas?

Para os fertilizantes comerciais a amostragem tem uma legislação específica (Ministério da Agricultura, 1975; ABNT, 1996a) e, como exemplo, pode-se citar o caso dos fertilizantes e corretivos sólidos ensacados e os fertilizantes á granel empilhados em vagões ou caminhões.

3.1.1. Amostragem de fertilizantes e corretivos sólidos ensacados

Usando um tubo duplo, perfurado, com ponta cônica maciça e com dimensões descritas na Figura 1, retirar as amostras simples da seguinte maneira:

- a) Retirar o saco da pilha, colocá-lo no chão, realizar diversas revoluções no sentido do comprimento e no sentido da largura e deitá-lo na horizontal.
- b) Inserir totalmente a sonda fechada, segundo a diagonal, e de cima para baixo (Figura 2).
- c) Abrir a sonda e dar algumas batidas no saco para que o material penetre nos furos da mesma, enchendo-a; fechar a sonda e retirá-la, colocando o seu conteúdo em um recipiente limpo e que evite a absorção de umidade.
- d) Repetir a operação de acordo com o número de sacos a serem amostrados, conforme as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Número de sacos de fertilizantes a serem amostrados, de acordo com o tamanho do lote (Ministério da Agricultura, Brasil, 1975)

Tamanho do lote (em sacos)	Número de sacos amostrados
Até 10	Totalidade
De 11 a 50	10
De 51 a 100	20
Superior a 100	20 + 25% da totalidade

Tabela 2. Número de sacos de corretivos a serem amostrados, de acordo com o tamanho do lote (Ministério da Agricultura, Brasil, 1975)

Tamanho do lote (toneladas)	Número de sacos amostrados
Até 20	10
Mais de 29	10 + 1 para cada 5 toneladas adicionais

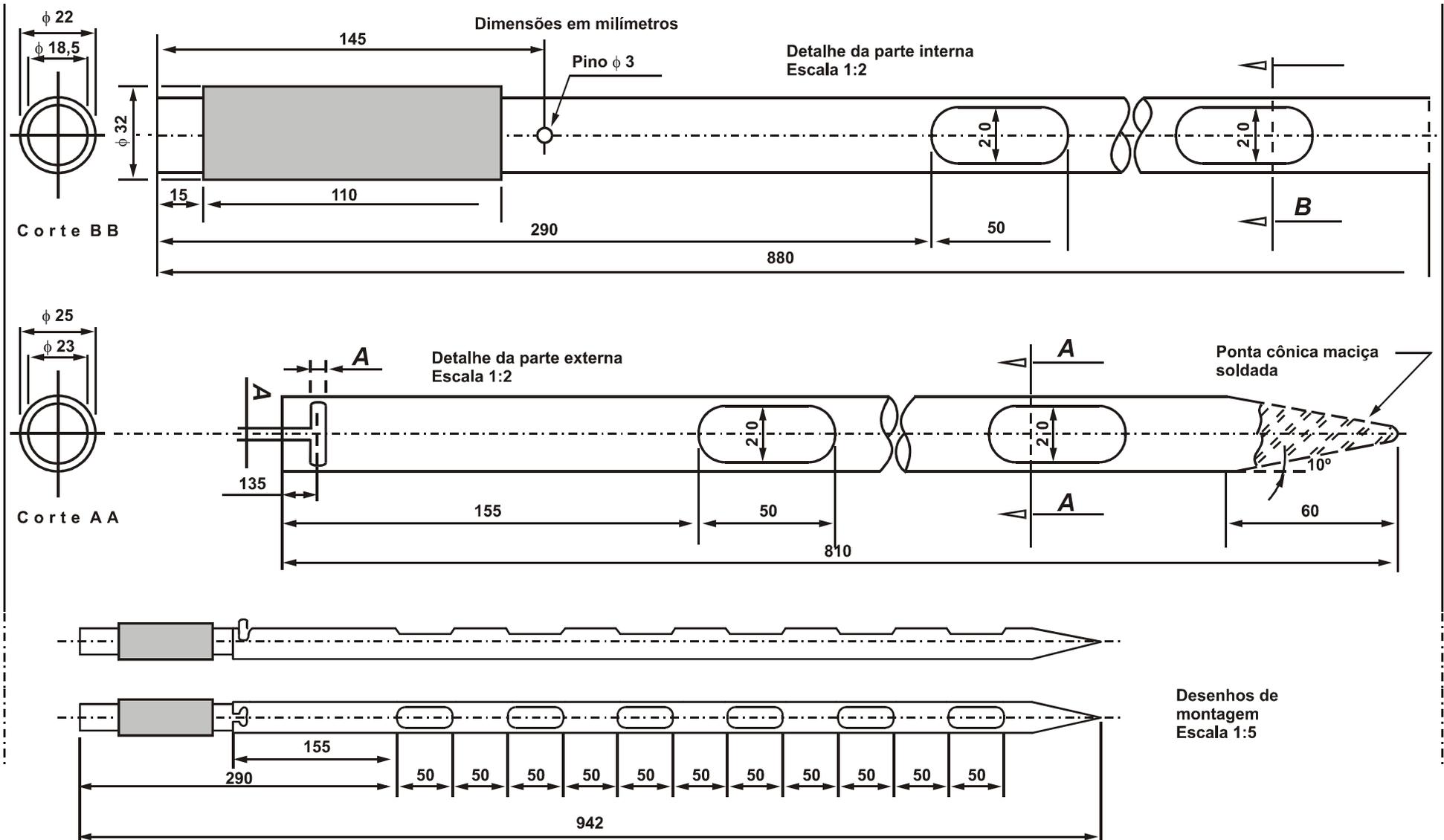
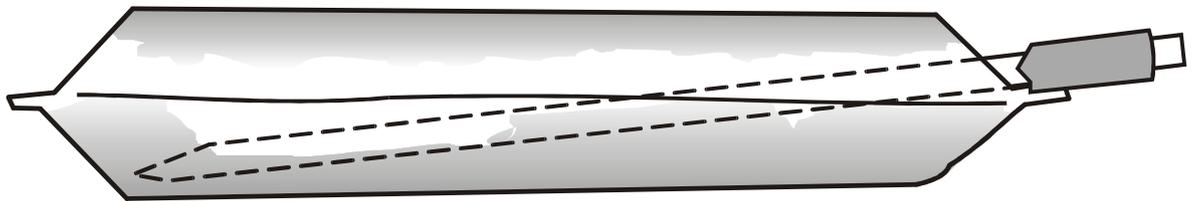


Figura 1. Sonda para amostragem de fertilizante e corretivo sólido ensacado.



Vista de lado

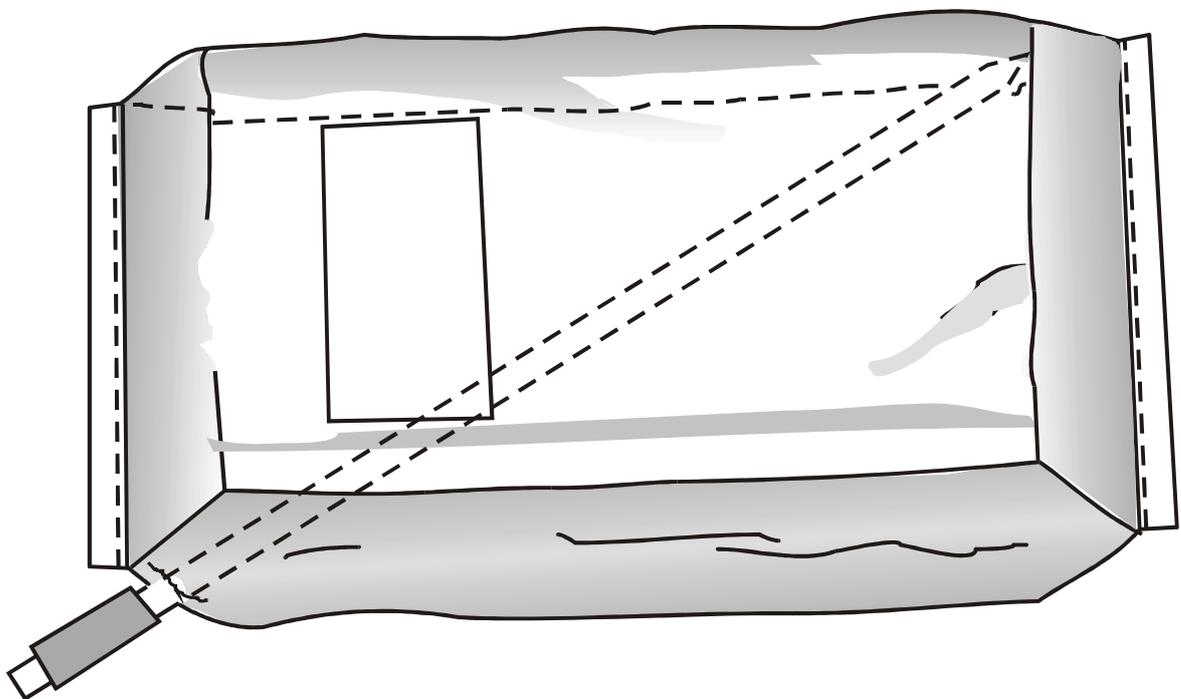


Figura 2. Processo de retirada de amostra em um saco de fertilizante ou corretivo.

3.1.2. Fertilizantes empilhados em vagões ou em caminhões a granel

Usando a sonda mostrada na Figura 3, retirar uma amostra simples de cada área numerada, exceto no caso da Figura B, onde se retira uma amostra simples nas áreas 1 e 6 e duas amostras simples de cada área restante (10 ao todo). A sonda deve ser enfiada vertical e completamente, desde que a camada de material permita, caso contrário, a máxima profundidade. Juntar as amostras simples em recipientes que evite a absorção de umidade.

O erro de amostragem é o mais importante fator que contribui para a variabilidade do valor final a ser obtido. Há somente uma maneira de reduzir este erro de amostragem; coletar e analisar o maior número possível de amostras da população, dentro de limites econômicos e práticos.

3.2. Preparo da amostra

Normalmente, a amostra recebida pelo laboratório de análise (amostra bruta) é maior que aquela exigida para uma análise e então é necessário fazer uma redução no tamanho da amostra.

A redução da amostra bruta à amostra de laboratório é um processo de múltiplos estágios e depende do tipo de amostra considerada.

No caso de amostras de solos, compreende os seguintes estágios:

- 1) Secagem ao ar ou em estufa (100-105°);
- 2) Destorroamento e peneiragem em peneira com abertura de malha de 2 mm;
- 3) Mistura ou homogeneização do material;
- 4) Armazenamento.

Para amostras de plantas, são necessários:

- 1) Lavagem com água destilada;
- 2) Secagem em estufa com circulação de ar forçado na temperatura de 65 – 70°C, com amostras acondicionadas em sacos de papel perfurados;

3) Moagem das amostras em moinho de aço inoxidável, tipo Wiley passando em peneira de 1 mm de malha ou 20 mesh;

4) Armazenamento em frascos de vidro com tampa plástica e devidamente identificada.

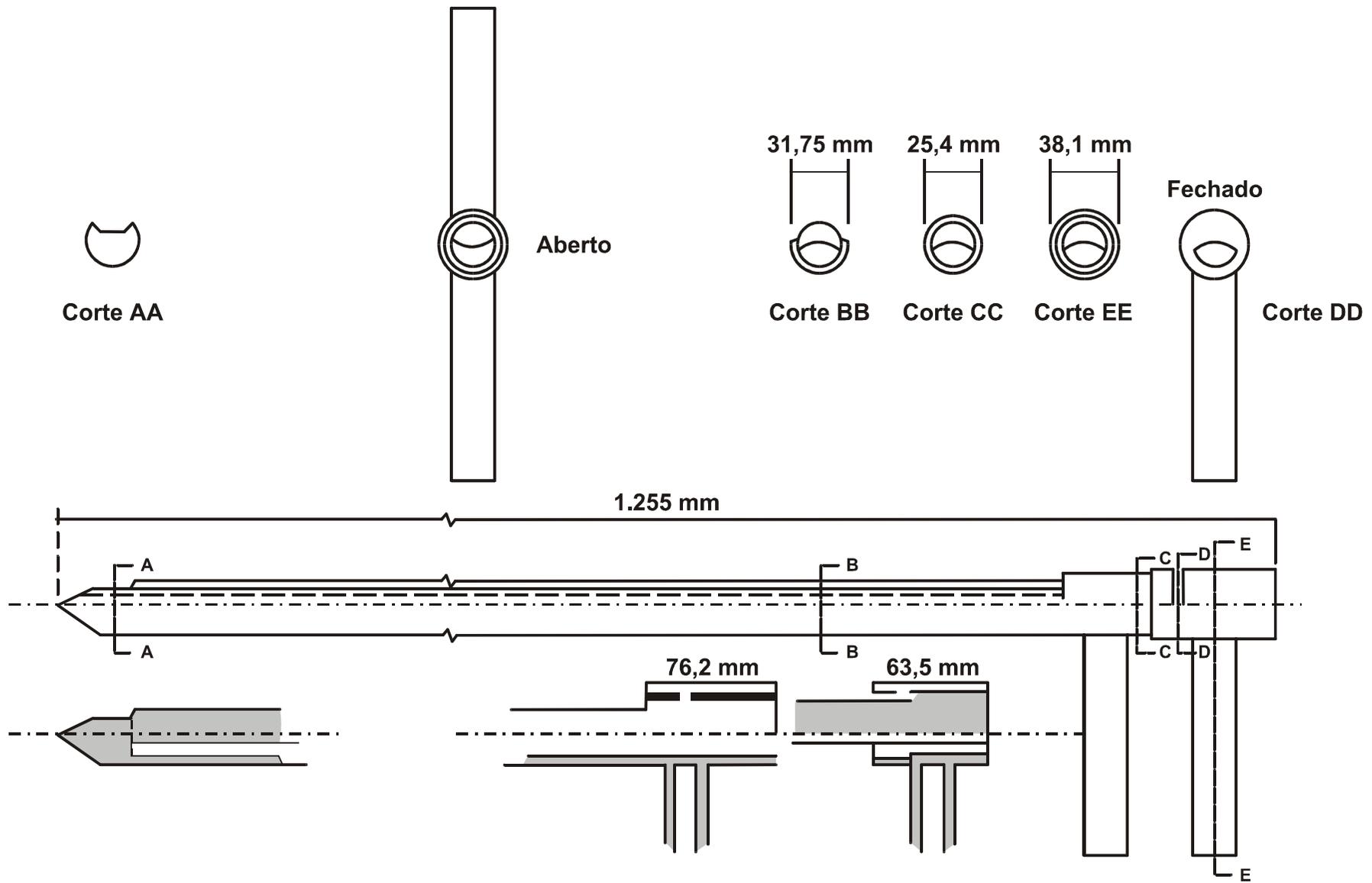


Figura 3. Sonda para amostragem de fertilizantes sólidos a granel.

Para fertilizante, a redução do tamanho da amostra bruta pode ser feita por quarteação manual ou por quarteador tipo Jones. As amostras de fertilizantes não devem ser secas e no caso de fertilizantes simples ou misturas unidas deve-se fazer a moagem até passá-la por peneira com abertura de malha de 0,85 mm. Fertilizantes secos ou com tendência a segregar devem ser moídos e passados por peneira com abertura de malha de 0,43 mm.

As amostras preparadas de corretivos e fertilizantes devem ser armazenadas em recipientes hermeticamente fechados para evitar absorção ou perda de umidade. Tais operações constituem um tratamento prévio da amostra antes que se processe a sua análise. Um dos objetivos deste tratamento é o de obter um material tão homogêneo que qualquer pequena porção que seja tomada para análise tenha a mesma condição de representatividade de qualquer outra porção. Este tratamento prévio também fornece ao material uma forma que facilita o posterior preparo do extrato, onde é obtida uma solução da amostra para análise.

3.3. Preparo do extrato

Os teores dos componentes inorgânicos presentes na amostra estão, na maioria das vezes, em quantidades mínimas e em grande parte é necessário remover a matéria orgânica, na totalidade ou em parte, antes da determinação final do elemento de interesse.

De um modo geral, os métodos analíticos envolvem a obtenção de uma solução apropriada da amostra (extrato), onde os componentes inorgânicos estão presentes em solução para serem quimicamente determinados.

O tipo de tratamento a ser usado depende principalmente da natureza da amostra e do método de determinação final do componente de interesse. Algumas vezes, a solução para análise é preparada por simples dissolução da amostra em água. Entretanto, a preparação do extrato da amostra envolve quase sempre a completa desintegração da amostra mediante ataque com ácidos fortes, misturas de ácidos com oxidantes ou mesmo fusão com agentes adequados.

Na escolha do método a ser usado para o preparo do extrato, é preciso dar atenção, particularmente, nos seguintes pontos:

- 1) O método deve ser eficiente e, na medida do possível, razoavelmente simples e rápido;
- 2) O método não deve atacar e comprometer o recipiente em que a amostra está contida e será tratada;

- 3) O método não deve causar qualquer perda do componente de interesse;
- 4) O método não deve envolver a introdução da espécie química a ser determinada, bem como de qualquer outra espécie química interferente, a menos, neste último caso, que ela possa ser eliminada facilmente;
- 5) O método não deve introduzir uma quantidade excessiva de sais ainda que relativamente inertes.

O método escolhido de obtenção de extrato deve assegurar a completa dissolução da amostra, onde as espécies químicas de interesse fiquem livres para serem determinadas posteriormente. A maior parte dos métodos de preparo de extratos é realizada através da via úmida, também conhecida por oxidação ou digestão por via úmida.

As principais vantagens dos métodos de oxidação por via úmida são que eles são aplicáveis para uma grande variedade de amostras, são razoavelmente rápidos e menos sujeitos a perdas por volatilização ou retenção. Eles possuem a desvantagem de não se poder manusear amostras muito grandes, necessitam de supervisões constantes por serem potencialmente perigosas, e usam volumes relativamente grandes de reagentes.

Os reagentes comumente empregados na oxidação por via úmida incluem o ácido nítrico, sulfúrico, perclórico, clorídrico e fluorídrico. Como cada reagente possui vantagens inerentes, os métodos recomendados usam freqüentemente um ou mais destes reagentes em mistura e até mesmo em combinação com peróxido de hidrogênio.

A principal vantagem da oxidação por via seca (através da “queima” ou incineração da amostra na mufla ou forno) é que grandes quantidades de amostra podem ser mineralizadas. O processo é demorado, porém não requer constantes atenções por parte do operador. A temperatura geralmente mais favorável varia de 500-550°C. Tempos excessivos de incineração aumenta a possibilidade de contaminação da mufla. Além da volatilização, certos elementos também podem ser perdidos através da reação com os recipientes, adsorção ao carbono não queimado ou pela formação de compostos, exemplo, óxidos, os quais não são solubilizados por subseqüentes procedimentos de extração.

3.4. Determinação do componente de interesse

A determinação ou avaliação do componente de interesse propriamente dita pode ser feita por três maneiras diferentes:

a) Pela separação do componente de interesse dos outros componentes e pesagem. É a base dos métodos gravimétricos;

b) Pela avaliação indireta do peso do componente de interesse, medindo-se o volume de um reagente, necessária para reagir com o mesmo. É o fundamento dos métodos volumétricos;

c) Pela avaliação de uma propriedade físico-química qualquer, cuja magnitude seja dependente da massa do componente de interesse. É a base dos métodos instrumentais ou físico-químicos.

O método analítico ideal é aquele que detecta apenas o componente de interesse no extrato apresentado para análise e revela a quantidade exata daquele componente presente na amostra original.

Vários são os critérios que podem ser usados para a classificação dos métodos analíticos, usados em química analítica. A classificação a seguir é uma das mais simples:

a) Métodos Gravimétricos. A quantidade do componente de interesse é determinada separando-a da solução como um composto insolúvel e pesando o precipitado. Uma vez conhecida a quantidade de sólido obtida, é possível calcular-se a proporção em que estava presente o componente de interesse na amostra original. Por exemplo, pode-se determinar cloretos por precipitação sob forma de cloreto de prata, pode-se determinar sulfatos, precipitando-o como sulfato de bário etc. A maioria dos íons metálicos pode ser precipitada sob a forma de hidróxidos ou carbonatos, que podem ser calcinados (queimados) para formar os óxidos, que são pesados. Os metais que formam carbonatos e hidróxidos solúveis, como os metais alcalinos, são precipitados na forma de compostos insolúveis.

O sucesso do método gravimétrico depende principalmente da técnica usada – ter certeza de que todo o componente de interesse é precipitado, de que todo o precipitado é recolhido, de que ele esteja completamente seco antes da pesagem.

b) Métodos Volumétricos. Neste tipo de método a concentração desconhecida de uma espécie química é determinada através de uma medida de volume.

Existe uma grande variedade de métodos de análise volumétrica que podem ser classificadas segundo a natureza das reações envolvidas:

b₁) Volumetria de neutralização (acidimetria ou alcalimetria): quando envolve reações ácido-base;

b₂) Volumetria de precipitação: quando envolve reações que formam precipitados;

b₃) Volumetria de complexação: quando envolve a formação de quelatos;

b₄) Volumetria de oxi-redução: quando envolve reações de oxi-redução.

c) Método Instrumental. Também conhecido como físico-químico, o qual se baseia na comparação de propriedades físico-químicas das amostras, que possui o componente de interesse a analisar, com as mesmas propriedades físico-químicas da amostra padrão.

Há uma grande variedade de métodos instrumentais disponíveis atualmente e a sua escolha vai depender das necessidades do laboratório em termos de recursos disponíveis, pessoal especializado e treinado com a metodologia a implantar, substâncias a serem analisadas e outros. Como exemplos podemos citar: espectroscopia ou técnicas espectroscópicas do Ultra Violeta – Visível (UV/Visível), onde ocorre a interação da radiação eletromagnética com a matéria na faixa de comprimento de onda correspondente ao UV/Visível; espectrometria de absorção atômica (EAA); espectrometria de absorção no infravermelho; espectrometria de ressonância magnética nuclear; espectrometria de raios-X; espectrometria de massas etc.

Ao se decidir por qual método instrumental a ser usado você deve saber a respeito do desempenho dos mesmos. Alguns fatores que devem ser levados em consideração: seletividade (isto é, livre de interferência), capacidade de determinação de vários componentes de interesse, sensibilidade, limite de detecção, velocidade, amostrador automático, facilidade de calibração, quantidade de amostras e necessidade de pré-tratamento.

Além destes fatores as propriedades correspondentes das amostras devem ser consideradas: por exemplo, quanto está disponível, se ela necessita de algum pré-tratamento químico, como o pré-tratamento irá contaminar a amostra se for necessária uma etapa de pré-concentração.

Tendo feito tudo isto, você estará apto a exercitar, com certa probabilidade de sucesso, uma análise química.

Qualquer método que estiver sendo avaliado terá que ser submetido ainda em sua precisão e exatidão.

4. ERROS EM QUÍMICA ANALÍTICA

“Toda teoria envolve alguma incerteza”

Se a incerteza (erro) é muito importante, precisamos saber como medir. Existe pelo menos três caminhos a seguir:

- a) Repetir a mesma medida diversas vezes para ver como os resultados oscilam. Isto está relacionado com a precisão;
- b) Achar um meio experimental diferente para chegar ao mesmo resultado;
- c) Obter um material de referência (padrão) e comparar com os resultados obtidos, para poder saber as diferenças em relação a este valor verdadeiro. Isto está relacionado com a exatidão.

Em qualquer medida, há um certo grau de incerteza. Portanto, quando se faz uma medida analítica, por exemplo, procura-se manter este erro em níveis baixos e toleráveis, de tal modo que o resultado possua uma confiabilidade aceitável, sem a qual, a informação obtida não terá valor.

O erro absoluto (E) de uma medida pode ser definido pela diferença existente entre o valor observado (X) e o valor real (X_v) da quantidade medida:

$$E = X - X_v$$

O erro de uma análise é geralmente expresso em termos de erros relativos (E_r), sendo calculado através da expressão:

$$E_r = E/X_v$$

O erro relativo é adimensional e comumente expresso em percentagens, $E/X_v \times 100$ (%), ou em partes por mil, $E/X_v \times 1000$ (‰).

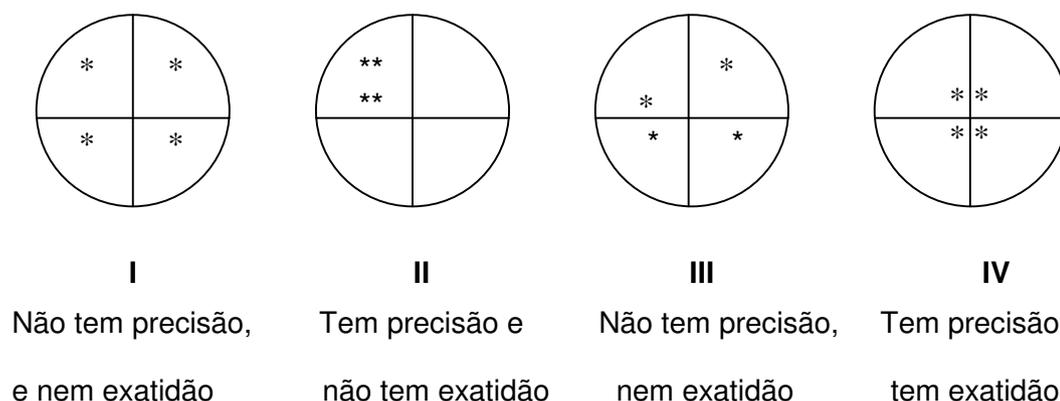
5. EXATIDÃO E PRECISÃO

A exatidão de uma medida está relacionada com o seu erro absoluto, isto é, com a proximidade do valor medido em relação ao valor verdadeiro da grandeza. Diz-se que a medida possui uma alta ou baixa exatidão conforme o valor observado se aproxime mais ou menos do valor verdadeiro.

A precisão, por outro lado, está relacionada com a concordância das medidas entre si, ou seja, quanto maior a dispersão dos valores menor a precisão.

Esta variável pode ser expressa de várias maneiras, mas diz-se que quanto maior a grandeza dos desvios menor a sua precisão.

O gráfico abaixo explica de uma maneira bem clara os conceitos de exatidão e precisão (O valor verdadeiro ou real é o ponto de confluência das duas retas no centro do círculo):



Quando não há precisão nas medidas é muito improvável ter exatidão, mesmo que a média das medidas seja igual ao valor verdadeiro. Portanto, sem precisão não há exatidão.

6. TIPOS DE ERROS

Os erros que acompanham uma medida podem ser classificados em duas categorias:

6.1. Erros determinados ou sistemáticos

Possuem um valor definido e, pelo menos em principio, podem ser medidos e computados no resultado final.

Os erros sistemáticos podem ser classificados em:

a) Erros de método. Quando se realiza uma análise costuma-se seguir ou adaptar um procedimento ou método retirado da literatura. Entretanto, a realização de análise segundo um determinado método pode induzir a erros inerentes ao próprio método, não importando quão cuidadosamente se trabalhe. Por exemplo, quando se faz uma análise volumétrica usando-se um indicador

inadequado comete-se um erro. Este erro será corrigido trocando-se o indicador usado.

Os erros inerentes a um método são provavelmente os mais sérios dos erros determinados, pois são os mais difíceis de serem detectados.

b) Erros operacionais. São erros relacionados com as manipulações feitas durante a realização das análises. Eles não dependem das propriedades químicas e físicas do sistema, nem dos instrumentos utilizados, mas somente da capacidade técnica do analista. Alguns exemplos de erros operacionais em análise gravimétrica e volumétrica são: deixar o béquer destampado permitindo a introdução de poeira na solução; deixar um líquido contido em um frasco sob forte aquecimento sem cobri-lo com um vidro de relógio; quando da filtração em uma análise gravimétrica não remover o precipitado completamente; usar pipetas e buretas sujas; erros de cálculo etc.

c) Erros instrumentais. São erros relacionados com as imperfeições dos instrumentos, aparelhos volumétricos e reagentes. A existência de pesos e aparelhos volumétricos, tais como buretas, pipetas e balões volumétricos, mal calibrados, são fontes de erro em uma análise quantitativa. As impurezas presentes nos reagentes podem também interferir numa análise.

d) Erros pessoais. Estes erros provêm da inaptidão de algumas pessoas em fazerem certas observações corretamente. Por exemplo, alguns indivíduos têm dificuldades em observar corretamente a mudança de cor de indicadores numa titulação. Outro erro, muito grave, classificado como pessoal, é o chamado erro de pré-julgamento ou de preconceito. Este erro ocorre quando o analista, após fazer uma determinação, força os resultados de determinações subsequentes da mesma amostra, de modo a obter resultados concordantes entre si.

6.2. Erros indeterminados

Não possuem valor definido, não são mensuráveis e flutuam de um modo aleatório. Mesmo na ausência de erros determinados, se uma mesma pessoa faz uma mesma análise, haverá pequenas variações nos resultados. Isto é consequência dos chamados erros indeterminados, os quais não podem ser localizados e corrigidos. Entretanto, estes erros podem ser submetidos a um tratamento estatístico que permite saber o valor mais provável e também a precisão de uma série de medidas. Admite-se que os erros indeterminados seguem a lei de distribuição normal (distribuição de Gauss).

7. ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

O número de algarismos significativos de uma medida expressa a sua precisão.

A ordem de grandeza da incerteza de um resultado pode ser expressa pelo número de algarismos significativos, que incluem todos os dígitos, cujos valores são conhecidos com certeza e mais o primeiro (apenas o primeiro) dígito, cujo valor é incerto.

Considere, por exemplo, uma substância de 7,1267 g, a qual é pesada em duas balanças de diferentes incertezas, a primeira de $\pm 0,1$ g e a outra de $\pm 0,0001$ g (balança analítica). No primeiro caso, a massa deve ser expressa com dois algarismos significativos, 7,1 g, onde o algarismo da primeira casa decimal é duvidoso. Não seria correto, portanto, expressar este peso com 7 g, porque isso daria a falsa idéia de que o algarismo que representa as unidades de grama é duvidoso. Por outro lado, também não seria correto escrever 7,12 g, uma vez que o algarismo da primeira casa decimal já é duvidoso. Nesse caso, diz-se que o algarismo da segunda casa decimal não é significativo, isto é não tem sentido físico.

A massa dessa substância determinada com a balança analítica deve ser representada como 7,1267 g, uma vez que a incerteza da medida é de $\pm 0,0001$ g, e possui, portanto, cinco algarismos significativos. Não é certo expressar essa massa como 7 g; 7,1 g; 7,12 g; ou 7,126 g, pelas mesmas razões já demonstradas.

O algarismo zero somente pode ser significativo quando faz parte do número e não é significativo quando usado somente para indicar ordem de grandeza. Um zero ligado à esquerda e à direita por outros dígitos que não sejam zero é sempre significativo, por exemplo, 30,06, contém quatro algarismos significativos. Os zeros situados à esquerda de outros dígitos não são significativos, pois eles servem apenas para indicar a posição decimal, por exemplo, 0,4521; 0,04521; 0,004521; e 0,0004521, têm todos quatro algarismos significativos, independente do número de zeros que existem à esquerda. Os zeros colocados à direita de outros dígitos podem ser ou não significativos. São significativos se forem resultado de uma medida (faz parte do número). Não são significativos se apenas indicam a ordem de grandeza de um número. Se a massa de uma substância (por exemplo, duas gramas) for medida em uma balança com uma precisão de $\pm 0,1$ g, deve-se representá-la por 2,0 g. Neste caso o zero é significativo, pois é resultado de uma medida. Se for necessário expressar esta massa em miligramas (mg) ou em microgramas (μg), escreve-se: 2.000 mg ou 2.000.000 μg , respectivamente. Nos dois casos, apenas o primeiro zero, após o dígito 2, é significativo.

MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA

1. GRAVIMETRIA

1.1. Princípio geral

Na análise gravimétrica típica, a espécie química cuja concentração se deseja determinar é separada do restante da amostra, na forma de um composto de composição perfeitamente conhecida. Esse composto, após tratamento adequado, é então pesado. A partir dessa massa, calcula-se a concentração da espécie química desejada presente no material analisado através de cálculos estequiométricos.

A técnica mais usual de separação da espécie química em estudo é a precipitação, entretanto também pode ser empregada nessa etapa do método, a volatilização por aquecimento da amostra.

Os métodos gravimétricos típicos em virtude da natureza das etapas envolvidas são de execução demorada e para representar esses métodos será feita a determinação do magnésio como pirofosfato de magnésio ($Mg_2P_2O_7$). Também como aplicação desse tipo de método será feita a determinação da água de cristalização presente em sais que embora não sendo uma determinação gravimétrica típica, também é adequada para representar esses métodos.

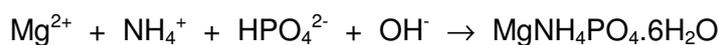
1.2. Aplicações da volumetria

1.2.1. Determinação do magnésio como $Mg_2P_2O_7$

Fundamento

O magnésio pode ser precipitado na forma de fosfato de amônio e magnésio, quando a uma solução ácida, contendo o cátion em apreço, se adiciona um excesso de ortofosfato monoácido de amônio, seguido da adição de um excesso de solução de amônia. Nessas condições e à temperatura ambiente, precipita-se o fosfato de amônio e magnésio. O precipitado é separado por filtração, lavado com solução diluída de amônia, transferido para cadinho previamente tarado e calcinado à temperatura de, aproximadamente, $1000^\circ C$. O fosfato de amônio e magnésio transforma-se em pirofosfato e sob tal forma é pesado.

As reações que se passam estão esquematizadas nas equações químicas abaixo:



Reativos

Ácido clorídrico concentrado

Solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1%

Pesar 0,1g do indicador, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com álcool etílico a 90%. Agitar até a completa dissolução do indicador.

Solução de ortofosfato monoácido de amônio a 25%

Pesar 25g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, transferir para balão volumétrico de 100 mL, dissolver e completar o volume com água destilada. Esta solução não deve ser preparada com muita antecedência. Preferivelmente prepará-la pouco antes de usar.

Solução de amônia (1+1)

Transferir 500 mL de amônia concentrada ($d = 0,91$), para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.

Método

Determinação do magnésio no sulfato de magnésio

a) Pesar uma quantidade do sal contendo, aproximadamente, 100 mg de magnésio (500 mg do sal ou tomando-se uma alíquota de 20 mL de uma solução contendo 50 g do sal por litro).

b) Transferir a amostra (ou a alíquota) para copo de 250 mL e dissolver (ou diluir) com mais ou menos 100 mL de água destilada.

c) Adicionar 5 mL de ácido clorídrico concentrado, seis gotas de solução vermelho de metila a 0,1% e 10 mL da solução de ortofosfato monoácido de amônio a 25%.

d) Juntar aos poucos e agitando o líquido com bastão de vidro (sem tocar as paredes do copo), solução de amônia (1+1), até que o indicador mude de cor (cor amarela). Acrescentar um excesso de 5 mL.

e) Deixar em repouso por meia hora.

f) Filtrar através de papel de filtro S&S 589 faixa branca ou Whatman número 1 de 9 cm de diâmetro. Lavar o copo em que foi feita a precipitação com solução de amônia (5+95) até que todo o precipitado seja transportado para o papel de filtro.

g) Lavar o precipitado com 5 porções de 10 mL de solução de hidróxido de amônia (5+95).

h) Transferir o papel de filtro contendo o precipitado, para um cadinho de porcelana previamente tarado e colocar em estufa ou sobre uma chama até secar.

i) Levar o cadinho ao forno e aquecê-lo aos poucos (manter a porta do forno entreaberta), até que todo o papel seja queimado.

j) Fechar o forno e aquecer a 900°C, mantendo essa temperatura durante pelo menos uma hora.

k) Retirar o cadinho do forno, transferir para dessecador, deixar esfriar durante meia hora e pesar.

Cálculos

a) Cálculo da concentração de MgO no material em % e em g.kg^{-1} .

b) Cálculo da “pureza” do sal.

Mg = 24; O = 16; P = 31

1.2.2. Água nos materiais sólidos

A água é um constituinte de ocorrência praticamente obrigatória em qualquer material que permanece exposto à atmosfera.

A água pode nos interessar como um constituinte a ser determinado ou uma substância a ser eliminada. Tanto num caso como no outro, a amostra em geral é submetida a ação do calor para a eliminação da água. Se o objetivo for quantificar o teor da mesma, basta comparar o peso da amostra antes e depois da secagem, obtendo-se a massa de água originalmente presente por diferença.

Quando o objetivo é obter uma porção de material livre de água, uma quantidade do mesmo é aquecida até que sua massa não seja mais diminuída pela perda de água.

Na operação de secagem desejamos a eliminação apenas da água e de nenhum outro componente. Para tanto, são exigidos cuidados, com relação à temperatura e tempo de aquecimento. Em geral a determinação de umidade é feita a 105-110°C; entretanto, materiais como fertilizantes orgânicos são aquecidos

somente a 65°C, enquanto que para se obter um sal livre de água pode-se exigir temperaturas da ordem de 500°C.

Para se evitar decomposição térmica do material e conseqüente perda de componentes de interesse, pode se optar por aquecimento em estufas à vácuo. Nesse caso, pode se efetuar a eliminação da água a temperaturas relativamente baixas, como 50°C.

A presença de água nas amostras a serem submetidas à análise química é um fato comum. Muitas vezes, o material é dessecado, determinando-se o teor de umidade, e as determinações são efetuadas no material seco. Entretanto, os resultados deverão se relacionar com o material tal qual foi recebido, ou seja, o resultado analítico, expresso com base na matéria seca, deverá ser convertido para base matéria úmida. Suponha-se, por exemplo, que um material apresente 3,6% N, na matéria seca. Sendo o teor de umidade igual a 41%, qual será o teor de nitrogênio no material original?

$$\begin{aligned} 100 \text{ g de material úmido contém } 41 \text{ g de água} \\ 100 \text{ g de material úmido contém } 59 \text{ g de material seco} \\ 100 \text{ g de material seco contém } 3,6 \text{ g de nitrogênio} \\ 59 \text{ g de material seco conterão } & \quad x \\ x = 2,12 \text{ g} \end{aligned}$$

Assim, 100 g de material úmido conterão 2,12 g de N, isto é, o material úmido apresenta 2,12% N.

De modo geral, um resultado expresso com base na matéria seca, R_s , poderá ser convertido para matéria úmida, R_u , através da expressão:

$$R_u = R_s \frac{100 - \% U}{100}$$

Formas de ocorrência de água nos sólidos

A água pode ocorrer associada aos materiais sólidos de diferentes modos, que podem ser interpretados em termos da energia envolvida na associação água-material. Conseqüentemente, a eliminação das diferentes formas de água por dessecação ocorre a temperaturas variáveis, ou seja, tanto mais elevadas quanto maior for a energia envolvida.

Tradicionalmente, é feita uma classificação geral da água nos sólidos em “água essencial” e “água não essencial”. A água não essencial se caracteriza

basicamente, por não envolver nenhuma relação definida entre massa de material e massa de água, e pode ser dividida nos seguintes tipos:

- **Água higroscópica ou de adsorção:** é a que ocorre na superfície dos materiais, em equilíbrio com a água presente na atmosfera. Assim, quanto mais subdividido for o material, maior será a quantidade de água adsorvida, pois maior será a sua área superficial. Também, quanto maior for a umidade do ar atmosférico, maior será a quantidade de água que poderá se adsorver a superfície dos materiais.

- **Água ocluída:** é aquela que ocorre no interior dos cristais, aprisionada durante o processo de formação dos mesmos. Devido a essa característica, sua eliminação exige temperaturas suficientemente elevadas para provocar a ruptura dos cristais.

- **Água de embebição:** é a água retida no interior dos canais capilares existentes nas partículas dos materiais sólidos.

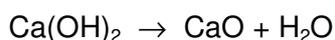
Basicamente, na dessecação para a determinação de umidade, ou para a obtenção de material “livre de água”, procura-se eliminar a água não essencial, principalmente a água higroscópica.

Sabe-se que o aquecimento a 105-110°C não promove a eliminação de toda água não essencial. Para se designar o tipo de água que é removida nessa faixa de temperatura, caracterizada por uma baixa energia de associação com o material sólido, pode ser empregado o termo “água livre”.

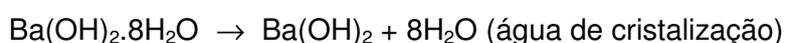
A água essencial se caracteriza por uma relação definida entre massa de água e massa da substância que a contém. Quando se remove a água essencial, algumas características fundamentais da substância como cor e sistema de cristalização podem se alterar. A água essencial se classifica em dois tipos principais:

- **Água de cristalização:** este tipo de água participa da estrutura dos cristais, ou seja, é parte integrante do retículo cristalino em proporção fixa em relação aos íons presentes. É representada na fórmula química e é computada no cálculo do peso molecular. Exemplos: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

- **Água de constituição:** é aquela que não ocorre na forma molecular, H_2O , mas é eliminada como tal durante a decomposição térmica da substância, a partir de grupos OH^- presentes, como no caso do $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Um mesmo composto pode apresentar os dois tipos de água essencial:

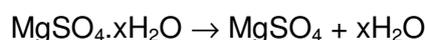


Determinação da água de cristalização

Fundamento

A determinação desse tipo de água essencial é feita por via indireta, isto é, a determinação consiste em se pesar determinada quantidade do sal hidratado, transferi-lo para cadinho de peso conhecido (tarado) e aquecido a uma temperatura de 250-300°C até peso constante. Convém salientar esse tipo de determinação indireta só pode ser empregada para sais em que a água é o único componente que pode ser perdido pelo aquecimento.

A representação para a reação que ocorre pode ser esquematizada usando-se como exemplo o $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:



Material

$\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
 $\text{MgSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
 $\text{CaSO}_4 \cdot w\text{H}_2\text{O}$

Método

- Colocar o cadinho de porcelana numerado em mufla elétrica e aquecer a 500°C por 30 minutos.
- Retirar o cadinho da mufla, colocar em dessecador e esperar esfriar.
- Pesar o cadinho. Anotar número e peso (tara) do cadinho.
- Pesar 0,5000 g de um dos sais hidratados e transferir para o cadinho.
- Colocar o cadinho contendo o sal novamente na mufla e aquecer durante 30 minutos a 500° C.
- Retirar da mufla o cadinho contendo o resíduo, colocar no dessecador e esperar esfriar.
- Pesar o cadinho com o resíduo. Anotar o valor obtido.

Cálculos

- Quantidade de água de cristalização no sal em porcentagem e em $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Número de mols de água de cristalização por mol do sal.

EXERCÍCIOS

ASSUNTO: GRAVIMETRIA

1. 0,7380 g de uma amostra de sulfato de magnésio hidratado foi aquecida a 300°C até peso constante. O resíduo pesou 0,3600 g. Calcular a porcentagem de água no sal e o número de mols de água de cristalização.

Resposta: 51,22% e 7 mols.

2. 0,5000 g de uma amostra de $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi aquecido a 300°C até peso constante. O peso do resíduo foi de 0,3196 g. Calcular a % de água no sal e o número de mols de água de cristalização.

Resposta: 36,08% e 5 mols.

3. Foram aquecidos 120 g de solo a 105°C, durante 2 horas, para eliminação da umidade. Sendo o peso seco igual a 108,9 g, calcular o teor de umidade do solo.

Resposta: 9,25%

4. Uma amostra de fertilizante orgânico foi dessecada a 65°C, em cápsula de porcelana, para determinação de umidade. Os seguintes dados foram anotados:

massa da cápsula de porcelana (tara) = 27,9582

tara + fertilizante = 45,8541

tara + fertilizante seco = 38,3378

Calcular a porcentagem de umidade

Resposta: 42%

5. Uma amostra de torta de filtro apresentou os seguintes valores: 14,1 g kg^{-1} de N; 22,1 g kg^{-1} de P_2O_5 ; 2,8 g kg^{-1} de K_2O , considerando essas porcentagem, com relação a matéria seca. Sendo a umidade do produto igual a 77%, calcular os teores de nutrientes com base no material úmido.

Resposta: 3,24 g kg^{-1} de N; 5,08 g kg^{-1} de P_2O_5 e 0,64 g kg^{-1} de K_2O

6. Uma amostra de esterco de bovinos apresenta 1,5 g kg^{-1} P_2O_5 e 6 g kg^{-1} de N no material seco. Pergunta-se o teor de nitrogênio e o teor de P_2O_5 no material natural, sabendo-se que sua umidade é de 85%.

Resposta: 0,90 g kg^{-1} de N e 0,22 g kg^{-1} de P_2O_5

2. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE ANÁLISE QUÍMICA - VOLUMETRIA

2.1. Teoria geral

Um método volumétrico de análise considera a estequiometria das reações envolvidas e através desse tipo de cálculo é possível calcular a massa de um reagente necessária para reagir completamente com massa conhecida de outro reagente, assim como relacionar massa de reagentes e produtos formados nas reações químicas.

Grande parte das reações que nos interessam se processam através de mistura de soluções e, neste caso, a quantidade do reagente pode ser também expressa através dos parâmetros: volume e concentração.

Na análise volumétrica determinamos qual o volume de uma solução de concentração conhecida (A) que é necessária e suficiente para reagir completamente com um volume de solução cuja concentração se pretende determinar (B) dando origem a um produto (C).

Supondo a reação: $A + B \rightarrow C$

Pode-se estabelecer através do cálculo estequiométrico que ao término da reação:

Um determinado número de mols do reagente A reagiu com

Um determinado número de mols do reagente B produzindo

Um determinado número de mols do produto C.

Sabendo-se que:

Número de mols = $V(L) \cdot M$ ou

Número de mmols = $V(mL) \cdot M$

Pode-se determinar a concentração de qualquer um dos participantes da reação e também do produto formado sabendo-se a concentração exata de um dos reagentes, o volume do outro reagente (ou do produto) e a estequiometria da reação.

Em geral a solução de concentração conhecida, chamada de solução padrão, é denominada titulante. Tendo-se uma solução padrão A e desejando-se determinar a concentração de uma solução problema B, a concentração desta última será determinada do seguinte modo: volumes sucessivos do titulante A são liberados de uma bureta para que reajam com a solução B, contida num Erlenmeyer, até que a reação esteja completa. Nesse ponto foi adicionada uma quantidade do reagente A necessária e suficiente para reagir completamente com a quantidade do reagente B colocado no Erlenmeyer. Esse procedimento é denominado titulação e

deve terminar quando a reação entre A e B se completa. Esse ponto da titulação é chamado ponto de equivalência.

No ponto de equivalência a reação se completa e conhecendo-se a estequiometria da reação, o volume de solução problema V_b , a molaridade da solução padrão M_a e o volume do titulante medido na bureta V_a , determina-se a concentração em mol L^{-1} da solução problema, M_b .

Observou-se que a solução padrão deve ser adicionada até que a reação entre ela e a solução problema esteja completa, ou então até que se atinja o ponto de equivalência. Para se detectar os pontos de equivalência são empregados, em geral, reativos auxiliares, denominados indicadores que sofrem uma mudança de cor no ponto de equivalência ou próximo a ele. O ponto da titulação onde o indicador muda de cor é chamado ponto final de titulação. É preciso salientar que além do uso de indicadores, é possível empregar outros processos para se determinar o ponto final de titulação.

Seria ideal que o ponto de equivalência e o ponto final de titulação coincidissem exatamente. Na prática, entretanto, a determinação do ponto final de titulação está dependente do indicador utilizado e do julgamento do operador, estando, portanto sujeita a erro. Define-se erro de titulação a diferença entre o volume da solução padrão (titulante) no ponto de equivalência e no ponto final de titulação. O erro de titulação pode ser avaliado experimentalmente.

Para poder ser utilizada como base de um método volumétrico, a reação entre a solução padrão e a solução problema deve atender aos seguintes requisitos:

A reação deve poder ser expressa por uma equação química.

A solução padrão deve reagir com a solução problema em proporção estequiométrica.

A reação deve ser instantânea ou realizar-se com grande velocidade,

Deve haver uma mudança marcante de energia livre no ponto de equivalência que possibilite a alteração de alguma propriedade física ou química da solução problema que está sendo titulada.

2.2. Classificação dos métodos volumétricos de análise

Os métodos volumétricos são classificados em função das reações em que se baseiam:

a) Reações baseadas na combinação de íons, em que não ocorre mudança no número de oxidação:

Volumetria de neutralização ou alcalimetria e acidimetria. São os métodos de análises utilizados para a determinação do nitrogênio em solos, plantas,

fertilizantes, alimentos, etc., para a determinação do poder de neutralização de corretivos entre outros.

Volumetria de formação de complexos ou quelatometria. São métodos muito utilizados no laboratório de análise de materiais de interesse agrônomico. Dentre as determinações feitas por quelatometria pode-se citar a determinação de Ca e Mg em amostras de terra, fertilizantes e corretivos.

Volumetria de precipitação que ainda hoje é utilizada exclusivamente para a determinação de cloretos em amostras de águas e resíduos.

b) Reações que envolvem a transferência de elétrons ou volumetria de oxirredução: A volumetria de oxirredução de acordo com o reagente oxidante ou redutor que é empregado pode ser dividida em:

permanganometria,
dicromatometria,
tiosulfatometria, etc.

2.3. Acidimetria e alcalimetria - (volumetria de neutralização)

Princípio geral

A acidimetria e a alcalimetria compreendem uma série de métodos baseados essencialmente na combinação dos íons H_3O^+ e OH^- . A reação que se passa pode ser representada pelas equações químicas:



ou



A concentração de base presente numa solução pode ser determinada através da titulação da mesma com uma solução padronizada de um ácido.

A solução do ácido, que deve estar na bureta, é adicionada à solução de base, e o ponto final da titulação será indicado por reagente auxiliar denominado “indicador de acidimetria e alcalimetria”.

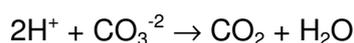
Como é evidente, a operação inversa também pode ser conduzida. Assim, pode-se determinar a concentração de uma solução ácida pela titulação da mesma com uma solução padronizada de uma base.

Solução padronizada é aquela cuja concentração é perfeitamente conhecida. O conhecimento dessa concentração é possível pela titulação contra um **padrão primário** adequado.

2.3.1. Preparo e padronização de solução de ácidos fortes

Uma solução de ácido pode ser preparada, diluindo-se um determinado volume de ácido concentrado, a um volume previamente calculado. O volume do ácido concentrado a ser tomado pode ser calculado a partir da densidade e da porcentagem em peso desse ácido. A seguir a solução diluída do ácido recém-preparada é titulada com um padrão primário adequado, a fim de padronizá-la de se conhecer sua concentração exata (padronização).

O padrão primário mais usado para aferir soluções de ácidos é o carbonato de sódio anidro p.a. Quando esse sal é colocado em presença de um ácido a reação que tem lugar pode ser representada:



O ponto final da reação pode ser percebido, utilizando-se como indicador uma solução de bromocresol verde a 0,4%.

Preparo e padronização da solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹

Reativos

Ácido clorídrico concentrado d = 1,19 e 360 g/kg

Solução do bromocresol verde 0,04%

Pesar 0,40 g de indicador, transferir para um graal de porcelana e acrescentar aos poucos 2,85 a 2,90 ml de solução de NaOH 0,1 M. Transferir para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água destilada.

Solução de carbonato de sódio contendo 10,000 g de sal em 1000 ml

Aquecer \pm 50g de Na₂CO₃ p.a. (padrão primário) a 270-300°C durante 1 hora e em seguida deixar esfriar em dessecador. Pesar 10,000 g do sal, transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com água destilada.

Método

a) Transferir um volume calculado da solução concentrada de HCl p.a. ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$; concentração = 360 g/kg) para balão volumétrico de 250 ml. Completar o volume com água destilada e agitar a solução obtida.

b) Transferir 10,0 ml da solução de Na_2CO_3 (10,000 g/l) para Erlenmeyer de 250 ml acrescentar ± 100 ml de H_2O destilada e 5 a 7 gotas de solução de bromocresol verde à 0,4%.

c) Transferir a solução preparada de ácido clorídrico para uma bureta, titular a solução contida no frasco de Erlenmeyer (a adição do ácido deve ser feita aos poucos, agitando-se o Erlenmeyer e até que o indicador mude da cor azul para verde).

d) Prosseguir a titulação, gota a gota, até que a solução passe de cor azul a amarela. Anotar o volume gasto.

Cálculos

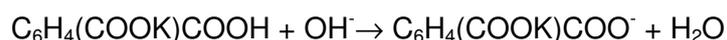
a) Cálculo da concentração exata da solução diluída de ácido (mols L^{-1})

b) Cálculo da concentração exata da solução concentrada de ácido (mols L^{-1})

2.3.2. Preparo e padronização de solução de bases

A solução de hidróxido a ser padronizada pode ser preparada pela diluição de uma solução mais concentrada, cuja concentração aproximada seja conhecida. Uma vez preparada a solução diluída de hidróxido, esta pode ser aferida por meio de um padrão primário.

Existem vários padrões primários para aferir soluções de hidróxido, porém, o mais utilizado é o ftalato ácido de potássio. Quando esse sal é colocado em presença de um hidróxido a reação que se passa pode ser indicada pela equação química:



O ponto final da reação pode ser percebido, empregando-se como indicador uma solução alcoólica de fenolftaleína a 0,5%. Uma leve coloração rósea na solução que está sendo titulada indica o ponto final da titulação.

Preparo e padronização de solução de hidróxido de sódio 0,1000 mol L⁻¹

O hidróxido de sódio é a base mais empregada em laboratório, porém essa substância no estado sólido pode conter impurezas e quantidades apreciáveis de carbonato e água. Assim, a preparação de uma solução de concentração exata não pode ser feita pela simples dissolução de uma quantidade exatamente pesada da substância sólida.

Considerando-se que o carbonato de sódio é insolúvel na solução concentrada de NaOH, pode-se preparar uma solução isenta de carbonato, procedendo-se conforme será descrito em Método.

Reativos

NaOH p.a.

Solução alcoólica de fenolftaleína a 0,5%

Pesar 0,5 g de indicador, dissolver em álcool etílico, transferir para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com álcool etílico.

Solução de Ftalato ácido de potássio contendo 25,000 g de sal em 1000 ml

Transferir uma quantidade razoável do sal para pesa-filtro e secá-lo a 120°C, durante pelo menos 2 horas. Deixar esfriar e conservá-lo em dessecador. A partir do sal seco preparar uma solução de concentração exata pela pesagem de 25,000 g do sal e diluição a 1000 ml com água destilada.

Método

a) Pesar 50 g de NaOH p.a. e dissolver em 50 a 70 ml de água destilada recém fervida.

b) Transferir para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água destilada (recém fervida).

c) Esperar assentar o Na₂CO₃ (que é insolúvel em tais condições) e separá-lo por filtração ou centrifugação.

d) Calcular o volume necessário dessa solução concentrada a fim de se preparar 250 ml de uma solução aproximadamente 0,1 M de NaOH.

e) Transferir uma alíquota da solução concentrada de NaOH (previamente calculada) para balão volumétrico de 250 ml e completar o volume com água destilada (recém fervida) e agitar muito bem.

f) Retirar uma alíquota de 10,0 ml de uma solução de ftalato ácido de potássio de concentração 25.000 g/L e transferir para Erlenmeyer de 250 ml. Adicionar \pm 100 ml de água destilada.

g) Adicionar três gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 0,5%.

h) Transferir a solução diluída de NaOH para uma bureta. Observar os cuidados e a técnica necessária para a operação.

i) Titular a solução contida no frasco de Erlenmeyer com o hidróxido da bureta. A adição da solução de NaOH deve ser feita aos poucos, agitando-se o Erlenmeyer e até o aparecimento de uma leve coloração rósea na solução que está sendo titulada. Tal coloração indica o ponto final de reação. Anotar o volume gasto.

Cálculos

a) Cálculo da concentração exata da solução diluída de NaOH em mol L⁻¹.

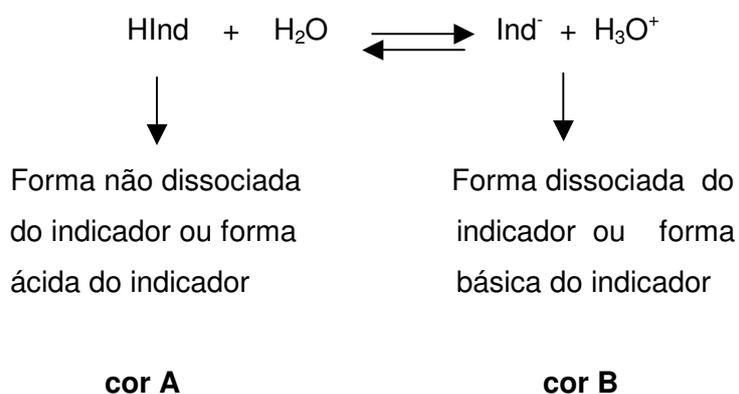
b) Cálculo da concentração exata da solução concentrada de NaOH em mol L⁻¹

2.3.3. Teoria dos indicadores usados em volumetria de neutralização ou teoria dos indicadores de pH

Os indicadores usados em volumetria de neutralização são substâncias orgânicas que se comportam como ácidos ou bases fracos e que tem uma característica toda especial, isto é, a forma dissociada e a forma não dissociada têm colorações diferentes.

Seja um indicador tipo ácido de fórmula geral HInd.

Em solução aquosa o referido indicador apresenta o equilíbrio apresenta o equilíbrio:



A constante de equilíbrio K_i é expressa por:

$$K_i = \frac{[\text{Ind}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \quad (1)$$

Em função da concentração hidrogeniônica do meio $[\text{H}_3\text{O}^+]$, nota-se que o equilíbrio pode se deslocar no sentido da produção da forma não dissociada (cor A) ou da forma dissociada (cor B).

Da expressão (1) tem-se que:

$$\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Admite-se que para se distinguir numa solução a predominância da coloração B a partir da transição da cor A, a concentração da forma Ind^- deverá ser no mínimo dez vezes maior que a concentração da forma HInd . O mesmo é válido para se detectar a cor A. Tem-se desta forma:

Predominância da cor B $\rightarrow [\text{Ind}^-] = 10[\text{HInd}] \therefore$

$$\text{pH} = \text{p}K_i + 1$$

Predominância da cor A $\rightarrow [\text{HInd}] = 10[\text{Ind}^-] \therefore$

$$\text{pH} = \text{p}K_i - 1$$

Assim, a zona de transição do indicador ou zona de mudança de cor do indicador ou zona de viragem se situa dentro do intervalo $\text{pH} = \text{p}K_i \pm 1$.

Como exemplo pode-se citar a fenolftaleína que é incolor quando o pH é menor do que 8 e apresenta cor vermelha a pH superior a 10 ($\text{p}K_i$ da fenolftaleína = 9,0).

A zona de transição característica de um indicador sofre influência da concentração do indicador, da temperatura, da natureza do meio, entre outros.

Dependendo do indicador, a mudança de coloração pode ser difícil de ser detectada e requer treinamento do analista. O emprego de mistura de indicadores, em certos casos, pode tornar a observação do ponto de viragem mais fácil.

O erro de titulação depende em alto grau da acuidade visual do analista, pois este deve estar apto para detectar o primeiro indício de mudança de cor. O bromocresol verde, por exemplo, em solução abaixo de pH 3,8 apresenta cor amarela e acima de pH 5,4 sua cor é azul. No intervalo entre pH 3,8 e 5,4, as duas

formas do indicador coexistem e a cor observada é verde. Exige-se, portanto, perícia para se distinguir a primeira tonalidade de azul puro.

Os indicadores* mais comuns da volumetria de neutralização estão apresentados no Tabela 3.

Tabela 3. Alguns indicadores de pH

Indicador	Coloração		Intervalo de pH
	Forma ácida	Forma alcalina	
Alaranjado de metila	Vermelha	Alaranjada	3,1 – 4,4
Bromocresol verde	Amarela	Azul	3,8 – 5,4
Vermelho de metila	Vermelha	Amarela	4,2 – 6,2
Bromotimol azul	Amarela	Azul	6,0 – 7,6
Fenolftaleína	Incolor	Vermelha	8,3 – 10

*Todas as considerações feitas para um indicador tipo ácido fraco são válidas para indicadores tipo base fraca.

Erros e escolha do(s) indicador(es) mais adequado(s) em volumetria de neutralização

A escolha do(s) indicador(es) é feita em função da variação do pH nas imediações do ponto de equivalência da titulação e da zona de transição do indicador. Como regra geral deve ser selecionado um indicador cujo intervalo de viragem esteja o mais próximo possível do pH do ponto de equivalência.

A seguir será visto como é feito o cálculo teórico do ponto de equivalência nas titulações mais comuns em volumetria de neutralização, assim como a construção de uma curva de titulação, a fim de se conhecer como é a variação no pH no decorrer de uma titulação.

2.3.4. Curvas de titulação

Conforme citada anteriormente a extensão com que ocorre uma reação ácido-base pode ser caracterizada em função do pH do meio. A variação do pH em função dos incrementos de volume de titulante adicionados pode ser apresentada na forma de um gráfico. Esse gráfico representa a curva de titulação.

A variação do pH é relativamente lenta nos estágios iniciais e finais da titulação. Contudo, Nas imediações do ponto de equivalência se observa uma

variação brusca no pH, conferindo às curvas de titulação um aspecto sigmoide típico.

A forma da curva de titulação varia em função da natureza das soluções reagentes e de suas concentrações, sobretudo com relação à inclinação e à extensão da curva no intervalo de variação brusca de pH. O ponto de equivalência corresponde ao ponto de inflexão na curva de titulação.

O cálculo do pH no decorrer da titulação leva em consideração as espécies presentes em soluções em cada etapa: antes do ponto de equivalência, no ponto de equivalência e depois dele.

As curvas de titulação podem ser obtidas experimentalmente. Uma alternativa é medir o pH após a adição de cada incremento de volume de titulante e com esses valores traçar a curva de titulação. Por outro lado, a curva de titulação pode ser obtida diretamente em sistemas automatizados de titulação. Nessas curvas de titulação experimentais o ponto de equivalência pode ser calculado graficamente ou então pode ser calculado matematicamente: a primeira derivada da curva de titulação apresenta valor máximo no ponto de equivalência, enquanto que a Segunda derivada apresenta valor zero.

2.3.4.1. Titulação de ácidos fortes com bases fortes

Para o estudo da variação do pH nesse tipo de titulação será considerado como ácido forte o HCl e como base forte o NaOH.

Seja então um Erlenmeyer com 100,0 mL de HCl 0,100 M. Uma solução 0,100 M de NaOH será colocada numa bureta. O pH inicial da solução de HCl contida no Erlenmeyer é 1. Começa-se então a adição da solução de NaOH à solução de HCl. Após a adição de 20,0 mL de solução de base qual será o pH da solução contida no Erlenmeyer?

$$n^{\circ} \text{ mmol ácido} = V_A \cdot M_A = 100,0 \times 0,100 = 10 \text{ mmol HCl}$$

$$n^{\circ} \text{ mmol base} = V_B \cdot M_B = 20,0 \times 0,100 = 2 \text{ mmol NaOH}$$

A reação que ocorre é:



ou



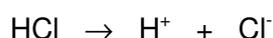
Uma vez que essa reação ocorre em igualdade de número de mmol, tem-se que no Erlenmeyer sobram 8 mmol HCl.

Então fica:

$$\begin{array}{ccc} 8 \text{ mmol HCl} & \rightarrow & 120 \text{ mL solução} \\ x & \leftarrow & 1 \text{ mL} \end{array}$$

$$x = \frac{8}{120} = 0,07 \text{ mmol/mL} = 0,07 \text{ M}$$

A solução final é 0,07 M em HCl, portanto, o seu pH é calculado da seguinte forma:



$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \log \frac{1}{0,07} = 1,18$$

Assim, o pH após a adição de 20,0 mL de NaOH 0,100 N é 1,18.

Prosseguindo a titulação, chega-se ao ponto em que se adicionou 50,0 mL de NaOH 0,100 M à solução de HCl existente no Erlenmeyer. O pH nesse ponto é 1,48.

Após a adição de 99,9 mL de NaOH 0,100 M ao Erlenmeyer, o pH será igual a:

$$n^{\circ} \text{ mmol do ácido} = V_A \cdot M_A = 100,0 \times 0,100 \text{ M} = 10 \text{ mmol HCl}$$

$$n^{\circ} \text{ mmol de base} = V_B \cdot M_B = 99,9 \times 0,100 \text{ M} = 9,99 \text{ mmol NaOH}$$

Portanto sobram 0,01 mmol HCl

A concentração desse HCl que sobra é:

$$0,01 \text{ mmol} \rightarrow 199,9 \text{ mL solução}$$

$$x \leftarrow 1 \text{ mL}$$

$$x = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mmol HCl/mL} = 5 \cdot 10^{-5}$$

o pH correspondente é = 4,3.

Quando se atinge 100 mL de solução 0,1 M de NaOH adicionados, totaliza-se exatamente os 10 mmol de NaOH, necessários e suficientes para reagir com os 10 mmol de HCl contidos no Erlenmeyer. Deste modo, o pH será 7, pois neste ponto

não existe nem ácido nem base no meio, mas apenas íons OH^- e H^+ provenientes da própria água. Diz-se então que se atingiu o ponto de equivalência.

A partir do ponto de equivalência, a progressiva adição de titulante promove apenas um contínuo excesso de NaOH. Assim, quando são adicionados 100,1 mL de NaOH 0,1 M, temos no Erlenmeyer uma quantidade de:

$$0,1 \text{ mL} \times 0,1 \text{ M} = 0,01 \text{ mmol de OH}^-$$

Assim:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,01}{200,1} = 4,99 \cdot 10^{-5} \text{ mmol OH}^-/\text{L}$$

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = \log \frac{1}{4,99 \cdot 10^{-5}} = 4,30$$

$$\text{pH} = 14 - 4,30 = 9,70$$

Portanto, em resumo:

Volume de NaOH 0,1 M	pH
99,9	4,30
100,0	7,00
100,1	9,70

Houve, portanto, uma mudança brusca de pH de 4,3 para 9,7 com o excesso de somente 0,1 mL de NaOH 0,1 M. Como o volume de titulante gasto para atingir o ponto de equivalência é 100,0 mL, uma variação de $\pm 0,1$ mL corresponde a um erro de $\pm 0,1\%$ que pode ser considerado aceitável. Assim, qualquer indicador que sofra alteração de cor observável entre pH 4,3 e 9,7 serviria, com um erro máximo de 0,1%.

Em função da concentração do ácido e da base forte utilizados na titulação o intervalo de variação brusca de pH em torno do ponto de equivalência é maior ou menor, conforme pode ser visualizado pelo exame da Figura 4.

Para o estudo da variação do pH nesse tipo de titulação será considerado um Erlenmeyer contendo 100,0 mL de solução 0,100 M de ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e a base forte será representada por uma solução de NaOH 0,1 M colocada numa bureta. O pH inicial da solução contida no Erlenmeyer é:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pC}_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,74 + 1) = 2,87$$

Iniciada a titulação, tem-se a formação de uma solução tampão constituída do ácido acético e da base acetato que se forma na reação:

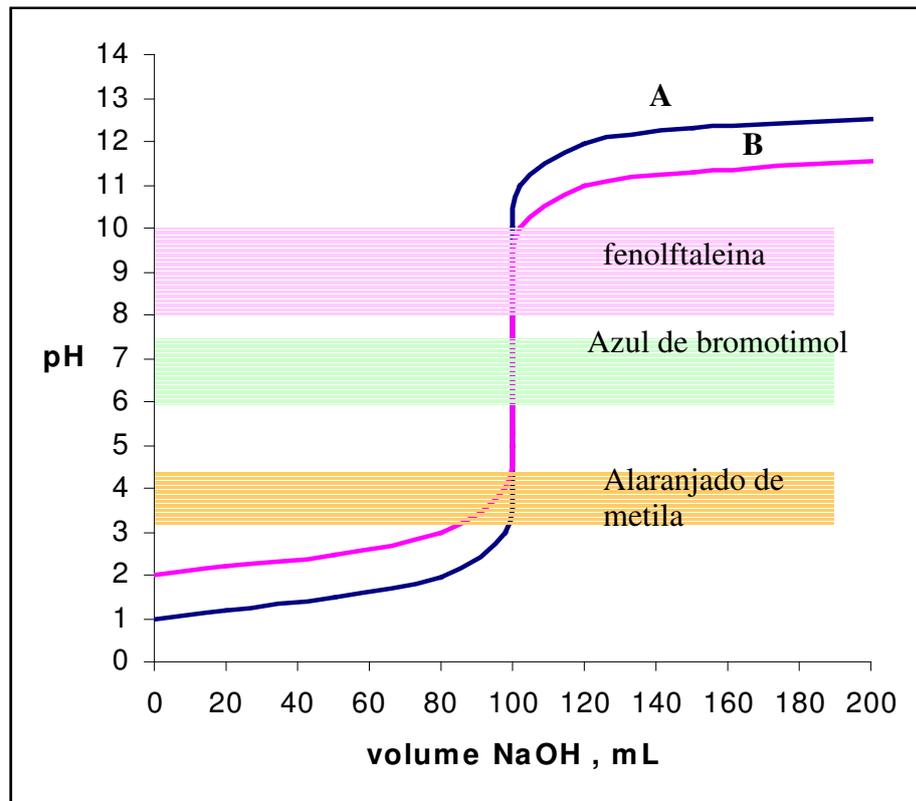
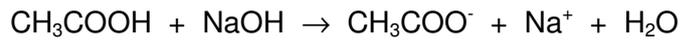


Figura 4. Curvas de titulação de HCl com NaOH (as curvas A e B referem-se as soluções 0,100 mol/L e 0,01 mol/L)

Antes do ponto de equivalência ser atingido, isto é, quando 99,9 mL de NaOH tiverem sido adicionados, tem-se:

$$n^{\circ} \text{ mmol do ácido} = V_A \cdot M_A = 100,0 \times 0,100 \text{ M} = 10 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$$

$$n^{\circ} \text{ mmol de base} = V_B \cdot M_B = 99,9 \times 0,100 \text{ M} = 9,99 \text{ mmol NaOH}$$

∴ sobram 0,01 mmol CH₃COOH

A solução contém

$$\left\{ \begin{array}{l} 9,99 \text{ mmol CH}_3\text{COO}^- \text{ que se formou} \\ \text{e} \\ 0,01 \text{ mmol CH}_3\text{COOH que sobrou} \end{array} \right.$$

↓
solução que contém um par conjugado
↓
solução tampão

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \therefore \text{pK}_a = 4,74$$

Cálculo de C_b: A concentração de base presente no meio é devida à presença do íon CH₃⁻COO⁻ que se formou na reação entre ácido acético e NaOH.

A concentração na solução CH₃⁻COO⁻, que se formou é:

$$9,99 \text{ mmol CH}_3\text{COO}^- \rightarrow 199,9 \text{ mL}$$

$$x \quad \leftarrow \quad 1 \text{ mL}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,05 \text{ M}$$

$$\therefore C_b = 0,05 \text{ M} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Cálculo de C_a: A concentração de ácido presente no meio é devida à presença do CH₃COOH que sobrou da reação entre ácido acético e NaOH.

A concentração na solução de CH₃COOH, que sobrou é:

$$0,01 \text{ mmol CH}_3\text{COOH} \rightarrow 199,9 \text{ mL}$$

$$x \quad \leftarrow \quad 1 \text{ mL}$$

$$x = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/mL} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

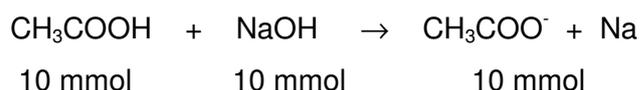
$$C_a = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\therefore \text{pH} = 4,74 + \log \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-5}}$$

$$\text{pH} = 4,74 + 3 = 7,74$$

Para se atingir o ponto de equivalência tem que ser adicionado 100,0 mL de NaOH 0,1 M.

Então se tem na solução:



A solução final contém 10 mmol de CH_3COO^- que é uma base fraca. Portanto, calcula-se o pOH pela expressão:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} = (\text{pKb} + \text{pCb})$$

$$x = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mmol NaOH/mL} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4,3$$

$$\text{pH} = 9,7$$

Resumindo: pH no ponto de equivalência = 8,72

pH com um erro de $-0,1\%$ = 7,74

pH com um erro de $+0,1\%$ = 9,7

Deve-se escolher um indicador que mude de cor na faixa de pH de 7,7 a 9,7 onde a neutralização é de 99,9% ou mais.

A curva de titulação deve ser feita na página onde consta Figura 5. Nela poderá ser verificado como é que se comportam alguns indicadores tendo em vista a variação do pH durante a titulação.

2.3.4.2. Titulação de base fraca por ácido

A titulação de base fraca por ácido forte é semelhante ao caso já descrito e para a construção de uma curva de titulação modelo para o caso podem ser usados

os valores que aparecem no Tabela 4 que correspondem à titulação de 100,0 mL de solução a 0,100 M de amônia (NH₃) com solução 0,100 M de HCl.

2.3.4.3. Titulação de ácidos polipróticos

Quando se titulam ácidos polipróticos aparentemente seria de se esperar um ponto de inflexão para cada etapa de ionização que leva à formação de íon H₃O⁺. No entanto, a viabilidade em detectá-los depende das magnitudes absoluta e relativa das constantes de ionização das diversas etapas.

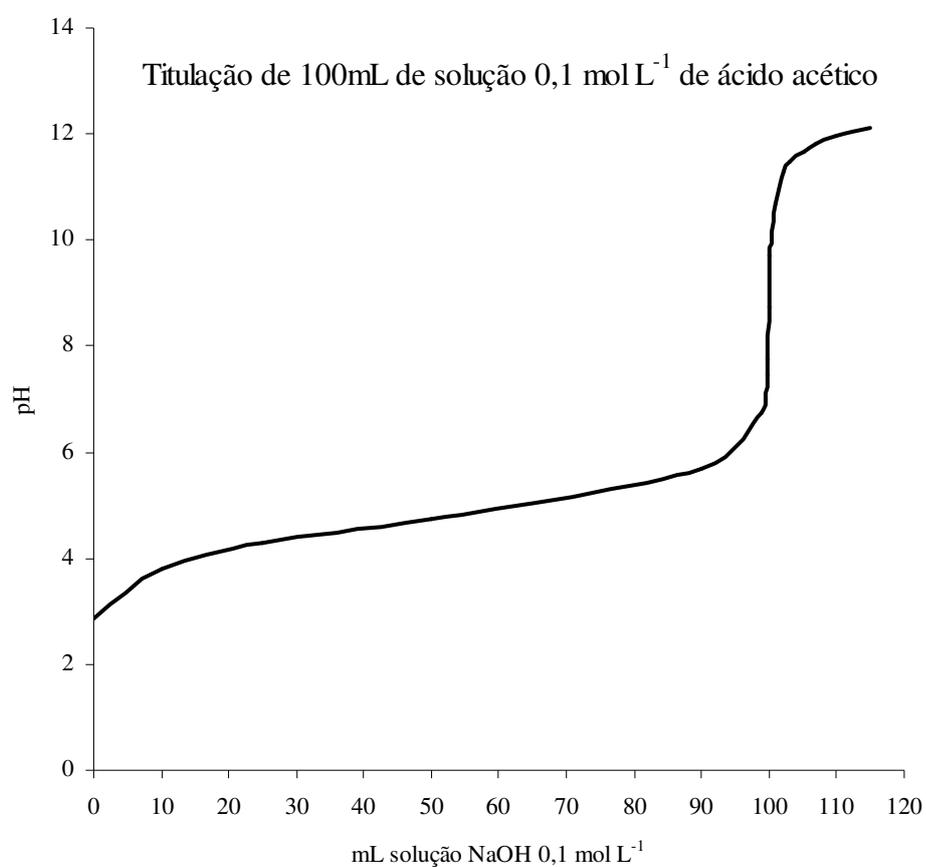


Figura 5. Curva de titulação de ácido acético com hidróxido de sódio.

Tabela 4. Titulação de 100,0 mL de solução de amônia 0,100 M com HCl 0,100 M

Volume de HCl adicionado (mL)	pH
0,0	11,12
10,0	10,20
50,0	9,24
99,9	6,25
100,0	5,28
100,1	4,30

Quanto maior for a razão entre as constantes de ionização de duas etapas sucessivas mais fácil será a distinção entre as duas regiões que envolvem os respectivos pontos de inflexão. Por outro lado, quanto maior o valor absoluto de cada constante de ionização mais evidente será a inclinação da curva em seu respectivo ponto de equilíbrio. Como regra, exige-se que:

$$\frac{K_n}{K_{n+1}} \rightarrow 10^4 \text{ ou } pK_{n+1} - pK_n > 4$$

O ácido fosfórico, por exemplo, apresenta relações K_{a3}/K_{a2} e K_{a2}/K_{a1} favoráveis, fazendo supor que é possível distinguir o primeiro ponto de inflexão do segundo, e o segundo do terceiro.

Entretanto, como a terceira constante de ionização é de magnitude muito pequena, o H_3PO_4 poderá ser titulado apenas como ácido mono e diprótico.

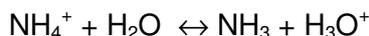
2.3.5. Determinação das várias formas de nitrogênio - Métodos de análise e seus fundamentos

Introdução

O nitrogênio pode aparecer na natureza sob várias formas e, entre elas, podem ser citadas: nitrogênio amoniacal (NH_3 ou NH_4^+), nitrogênio nítrico (NO_3^-) e o nitrogênio orgânico que compreende o nitrogênio protéico, o amínico, amídico e outros, incluindo-se compostos heterocíclicos.

A determinação de qualquer das formas de nitrogênio envolve sempre como primeira etapa a transformação da forma nitrogenada presente no material em nitrogênio amoniacal. Essa transformação é feita em função da forma de N presente.

Numa segunda etapa se faz a transformação do NH_4^+ em NH_3 gasoso e destilação deste. Isso é possível porque o íon NH_4^+ em solução aquosa encontra-se no equilíbrio indicado a seguir:



$$K_{\text{aNH}_4^+} = 5,56 \times 10^{-10}; \quad \text{pKa} = 9,24$$

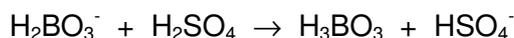
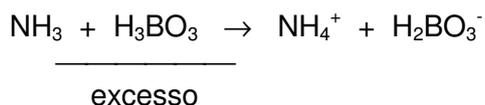
$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Com base nesse equilíbrio, observa-se que em meio ácido a $[\text{NH}_4^+]$ é muito maior que a $[\text{NH}_3]$ e, em meio fortemente ácido, tem-se exclusivamente NH_4^+ ; por outro lado, em meio alcalino, o equilíbrio é deslocado para a direita sendo a $[\text{NH}_3] > [\text{NH}_4^+]$. Sendo o NH_3 gasoso, ele se desprende da solução.

Portanto, a transformação do NH_4^+ em NH_3 é feita por simples alcalinização do meio: o NH_3 é separado quantitativamente da solução por destilação.

A alcalinização necessária para essa transformação exige uma quantidade relativamente grande de alcalinizante, visto que o meio em que se encontra o NH_4^+ é fortemente ácido; portanto, a quantidade de alcalinizante deve ser bem calculada e suficiente para neutralizar o ácido e alcalinizar o meio.

A determinação do NH_3 destilado pode ser feita recebendo o NH_3 destilado em excesso de H_3BO_3 e titulando-se o H_2BO_3^- formado com solução padrão de ácido forte (H_2SO_4 ou HCl), conforme equações abaixo:



$$K_{\text{bH}_2\text{BO}_3^-} = 1,67 \times 10^{-5}; \quad \text{pKb} = 4,78$$

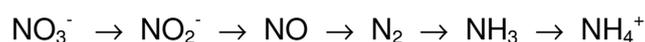
Obs: O H_2SO_4 pode ser substituído por HCl

Na operação de determinação do NH_3 destilado, o ponto crítico está, realmente, fora dela, isto é, está na exatidão dos volumes e das concentrações das soluções de ácido e de base.

2.3.5.1. Determinação do nitrogênio nítrico

Para se determinar o N-NO_3^- presente numa amostra existe a necessidade de reduzi-lo à forma amoniacal o que pode ser feito em meio ácido ou alcalino utilizando substâncias capazes de efetuar essa redução.

A redução do N-NO_3^- a amoniacal em meio ácido: é extensa e teoricamente apresenta as seguintes fases:



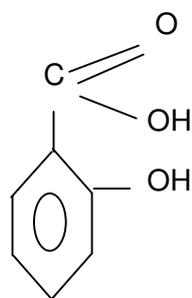
Em quase todas as fases dessa redução há a possibilidade de perda de nitrogênio. Devido ao meio ser fortemente ácido e quente pode haver volatização de HNO_3 e HNO_2 que são gasosos, assim como de NO e N_2 que também são gasosos: apesar do NH_3 ser gasoso, sendo o meio ácido, imediatamente transforma-se em NH_4^+ .

Portanto, o redutor para essa redução deve ter a capacidade de efetuar-la completamente.

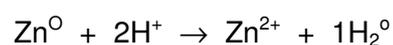
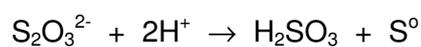
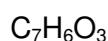
A redução do íon NO_3^- a NH_4^+ em meio ácido, pode ser feita por diversos processos diferentes: os oficialmente recomendados são:

a) Com ácido salicílico e tiosulfato ou zinco

O ácido salicílico é o ácido benzóico-2-hidroxi, o qual tem a propriedade de formar nitro-compostos em meio ácido relativamente anidro e é decomposto pelo H_2SO_4 quando aquecido: o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), em meio fortemente ácido, se decompõe produzindo H_2SO_3 que é um forte redutor, assim como também é o zinco metálico em meio ácido. As reações químicas correspondentes aparecem nas equações abaixo:

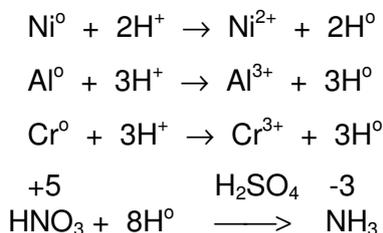


ácido salicílico



b) Com liga de Raney (50% Ni, 50% Al) ou com o crômio metálico (Cr)

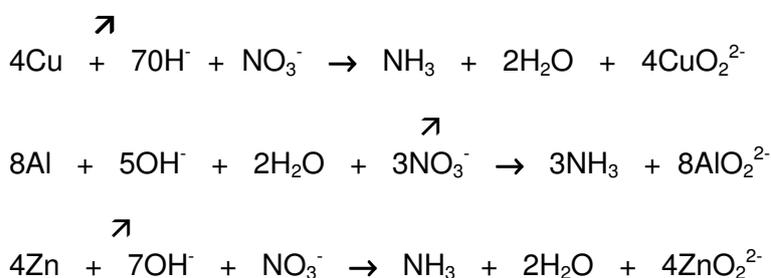
Esses redutores agem na redução do nitrato, em meio ácido e à quente, pela liberação do hidrogênio nascente, o qual é um poderoso redutor, de acordo com as equações a seguir:



Esses dois métodos de redução apresentam a vantagem de serem efetuados em meio menos concentrado em ácido do que o método do ácido salicílico e tiosulfato (ou zinco), permitindo, assim, a determinação de nitrogênio em soluções aquosas.

Em meio alcalino (NaOH) o redutor é a conhecida liga de Devarda (50% Cu, 45% Al e 5% Zn). Sendo o meio alcalino, o nitrogênio amoniacal permanece na forma de NH_3 gasoso podendo ser imediatamente destilado, portanto neste caso a redução do nitrato e a destilação ocorrem simultaneamente numa única operação.

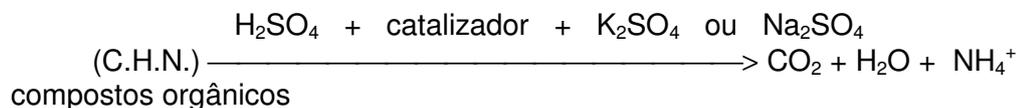
As reações que ocorrem são apresentadas pelas equações abaixo:



2.3.5.2. Determinação do nitrogênio orgânico

Para se determinar o nitrogênio orgânico de um material deve-se primeiramente reduzi-lo à forma amoniacal o que é feito por digestão com ácido sulfúrico concentrado em presença de catalisadores.

A reação que ocorre pode ser esquematizada conforme a seguinte:



Os catalisadores usados nessa digestão são: HgO ou Hg metálico, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A presença do K_2SO_4 tem a função de elevar o ponto de ebulição da mistura.

Algumas formas orgânicas são simples sob vários aspectos (composição, solubilidade, estrutura, etc.), como é o caso da uréia, cujo nitrogênio é amoniado pelo simples aquecimento com ácido sulfúrico (até clarear a solução ou aparecer fumos brancos de H_2SO_4) não necessitando da presença de catalisadores.

Outras formas orgânicas, porém, são mais complexas, como as tortas de mamona, algodão, amendoim, que apresentam resíduo de óleo; nestes casos a digestão sulfúrica deve ser catalisada. Dentre os catalisadores usados ainda não se estabeleceu a eficiência relativa dos mesmos; a recomendação oficial recai sobre o óxido de mercúrio metálico. Na prática há tendência em classificar em ordem decrescente de eficiência: HgO, $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Uma vez obtida a solução contendo N-NH_4^+ procede-se a destilação do NH_3 . Essa determinação é comumente denominada N-Kjeldahl.

2.3.5.2.1. Determinação de nitrogênio em material vegetal

Para avaliação do estado nutricional das plantas é usual se fazer a determinação do teor de nitrogênio que se constitui predominantemente de N orgânico.

Para essa determinação inicialmente há necessidade de se fazer a mineralização desse N transformando-o para a forma NH_4^+ . Posteriormente se faz a destilação do N presente na amostra digerida.

Reativos

Mistura digestora

a) Medir em proveta 500 mL de H_2SO_4 concentrado e transferir para bquer de 1000 mL.

b) Adicionar 50 g de Na_2SO_4 e 10 g de Na_2SeO_3 e dissolver os sais com auxílio de bastão.

c) Transferir essa solução para um bquer de 1000 mL contendo 250 mL de água destilada, com o máximo de cuidado e homogeneizar a solução.

d) Esperar esfriar e transferir para balão volumétrico de 1000 mL, lavando sempre o bquer com água destilada até que tenha transferido tudo do bquer para o balão.

e) Esperar esfriar novamente e completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução.

Solução de hidróxido de sódio 50%

- a) Pesar 500 g de hidróxido de sódio, transferir para béquer de 1000 mL.
- b) Adicionar 800 mL de água destilada, homogeneizar a solução.
- c) Esperar esfriar, transferir para balão volumétrico de 1000 mL.
- d) Completar o volume e homogeneizar a solução.

Solução de vermelho de metila a 0,1%

Pesar 0,1 g de vermelho de metila, transferir para balão volumétrico de 100 mL juntar 60-70 mL de álcool etílico e agitar até completa dissolução dos sólidos. Completar o volume com álcool etílico e agitar novamente.

Solução de bromocresol verde a 0,1 %

Pesar 0,1 g de bromocresol verde, transferir para gral de porcelana, triturar e dissolver aos poucos em solução de NaOH 0,1 M. A operação deve ser feita adicionando-se a solução de NaOH gota a gota, até o volume de 2,8-2,9 mL. Transferir o material assim obtido para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

Mistura de indicadores

Juntar um volume de vermelho de metila 0,1% a 10 volumes de bromocresol verde a 0,1%.

Solução de ácido bórico a 4% + mistura de indicadores

Pesar 40 g de ácido bórico (H_3BO_3), transferir para copo de 1000 mL, dissolver com 800 mL de água destilada, juntar 40 mL de mistura de indicadores, transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água destilada e agitar.

Solução de ácido sulfúrico 0,01 M

Transferir para balão de 2000 mL, uma alíquota de 1,2 mL de H_2SO_4 concentrado, completar o volume e agitar. Padronizar a solução preparada.

Procedimento

- a) Pesar 0,5000 g de amostra seca e moída e transferir para Kjeldahl de 100 mL.
- b) Acrescentar ao balão 10 mL da mistura digestora.
- c) Levar os balões a um micro-digestor e deixar que a digestão se processe até a obtenção de fumos brancos e finalizar a digestão quando o material estiver totalmente digerido (incolor). Deixar esfriar.
- d) Transferir para balões volumétricos de 50 mL, com o auxílio de um funil, completar o volume com água destilada, homogeneizar a solução.
- e) Transferir 10 mL da solução de H_3BO_3 4% com mistura de indicadores para Erlenmeyer de 250 mL.
- f) Acrescentar ao Erlenmeyer mais ou menos 70 mL de água destilada.
- g) Levar o Erlenmeyer ao micro-destilador de forma que o tubo de saída do aparelho fique mergulhado na solução de H_3BO_3 .
- h) Pipetar 20 mL do extrato digerido e transferir para o funil do micro-destilador, acrescentar 20 mL de NaOH 50% e lavar o funil com duas porções de água destilada.
- i) Deixar destilar por cinco minutos cada amostra.
- j) Destilar também a prova em branco.
- k) Titular a solução do Erlenmeyer com H_2SO_4 0,01 M (padronizado).

Cálculos

Calcular o teor de N no material vegetal em g kg^{-1} .

2.3.6. Aplicações da volumetria de neutralização: determinação do poder de neutralização (PN) de calcários

Fundamento

O íon CO_3^{2-} é a base, através do qual, em geral, rochas carbonatadas neutralizam a acidez do solo. A capacidade máxima de neutralização de um material pode ser estimada em laboratório, fazendo-o reagir com uma quantidade conhecida e em excesso de ácido clorídrico. O ácido deverá estar em excesso em relação à

massa de carbonato analisado, pois o que se determina, na verdade, é o ácido clorídrico que sobra após a reação com a rocha.

Deste modo, conhecendo-se as quantidades inicial e final de HCl, calcula-se a quantidade de HCl que o material foi capaz de neutralizar. O HCl é determinado por titulação com solução padronizada de NaOH.

Conhecendo-se o número de moles de HCl neutralizado calcula-se através de “cálculo estequiométrico” a massa de CaCO_3 correspondente. Assim, o poder de neutralização de calcários é expresso como se todos os seus compostos capazes de neutralizar o HCl fosse apenas o CaCO_3 . Portanto o poder de neutralização (PN) é expresso em termos de “porcentagem” de CaCO_3 equivalente”.

Reativos

Solução de HCl 0,500 mol/L padronizada (consultar 2.3.1)

Solução de NaOH 0,1 mol/L padronizada (consultar 2.3.2)

Solução de fenolftaleína a 0,5% (consultar 2.3.2)

Procedimento

- a) Transferir 1,000 g de calcário dolomítico para copo de 250 mL.
- b) Adicionar exatamente 50 mL de solução de HCl 0, mol/L padronizada, cobrir com vidro de relógio e ferver por 5 minutos.
- c) Transferir a suspensão para balão de 250 mL, esfriar e completar o volume com água destilada. Deixar decantar.
- d) Transferir alíquota de 50 mL para Erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar aproximadamente 50 mL de água destilada e 3-5 gotas de solução de fenolftaleína a 0,5%.
- e) Titular com solução de NaOH 0, mol L⁻¹ padronizada até o aparecimento de leve cor rosada e anotar o volume gasto.

Cálculos

Calcular a porcentagem de CaCO_3 , que o material analisado teoricamente conteria, ou seja “% CaCO_3 equivalente” à massa de HCl efetivamente neutralizada no procedimento estudado.

EXERCÍCIOS

ASSUNTO: VOLUMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO

1. O que é ponto de equivalência e ponto final de titulação?
2. O que é erro de titulação?
3. Conceituar alcalimetria e acidimetria.
4. Equacionar a reação que caracteriza esses dois métodos.
5. Nas titulações ácido-base, o pH da solução no ponto de equivalência é sempre 7? Por que?
6. Qual a natureza química dos indicadores usados na acidi-alcalimetria?
7. Como se explica a presença de duas cores num mesmo indicador?
8. Qual a característica química que influi diretamente na cor do indicador?
9. Qual o critério que se usa para escolher o indicador adequado para uma determinada titulação?
10. Por que não se pode preparar solução diluída de ácidos de molaridade exatamente conhecida, pela simples diluição da solução de ácido clorídrico (HCl) comercial?
11. Obtida uma solução de ácido de concentração aproximadamente conhecida, o que você faria para determinar a sua concentração?
12. Que é padrão primário? Quais devem ser suas características?
13. Qual o padrão primário mais utilizado na padronização de ácidos?
14. Qual a reação que ocorre entre o ácido e o carbonato de sódio quando se emprega o bromocresol verde como indicador?

15. Por que não se pode preparar uma solução diluída de base de molaridade exatamente conhecida, pela simples dissolução de uma quantidade exata do produto comercial?

16. Qual o padrão primário mais utilizado para aferição de soluções de bases fortes? Apresente a reação que ocorre entre este padrão e a base forte (OH⁻).

17. Por que a solução de NaOH deve ser padronizada frequentemente?

18. Qual o inconveniente que apresenta a presença de Na₂CO₃ numa solução de NaOH, do ponto de vista alcalimétrico?

19. Como o NaOH se impurifica com Na₂CO₃?

20. Qual o processo usado para se preparar uma solução diluída de NaOH, isenta de Na₂CO₃?

Problemas

1. Na padronização de uma solução diluída H₂SO₄ foram gastos 35,7 ml da solução para neutralizar 200 mg de Na₂CO₃. Qual a molaridade da solução de H₂SO₄?

Resposta: 0,0528 mol L⁻¹

2. Cinco mililitros de uma solução de HCl foram transferidos para balão volumétrico de 200 ml e o volume completado com água destilada. Cinquenta mililitros dessa solução consumiram 0,200 g de carbonato de sódio em titulação usando bromocresol verde. Qual a concentração em g HCl por litro da solução original?

Resposta: 110,20 g L⁻¹ de HCl

3. Foram gastos 24,2 ml de uma solução de NaOH para neutralizar 20,0 ml de uma solução de ftalato ácido de potássio de concentração 25,000 g/litro. Calcule a molaridade da solução de NaOH. Como se deve proceder para preparar 250 ml de solução de NaOH 0,100 M a partir da solução de NaOH padronizada?

Resposta:

4. Faz-se reagir 1,000 g de calcário com 50 mL de solução 0,5089 mol/L HCl e completa-se o volume a 250 mL com água destilada. Uma alíquota de 50 mL do extrato é titulada com solução 0,1103 mol/L NaOH gastando-se 18,4 mL. Calcular o poder de neutralização do calcário em “% CaCO₃ equivalente”.

Resposta: 76,49%

5. Para se fazer a determinação do teor de N em um fertilizante procedeu-se conforme descrito a seguir:

1,000g da amostra foi tratada com 125 mL de água destilada. Vinte e cinco mililitros dessa solução (extrato) foram destilados em presença de excesso de NaOH e a amônia desprendida foi recebida em 50mL de solução de ácido bórico a 2%. A titulação da solução de ácido bórico com solução padronizada de H₂SO₄ de concentração 0,122 mol L⁻¹ forneceu o volume de 11,8 mL.

Pergunta-se:

Qual foi a forma de N determinada?

Indique as reações que ocorreram na determinação.

Qual o teor de N no adubo em % e em g kg⁻¹?

Dado: volume gasto para titulação da solução branco= 0,2mL

N=14

Resposta: 19,8% N e 198 g kg⁻¹ de N no adubo

6. 0,250 g de uma amostra de material vegetal foram digeridos com H₂SO₄ + catalisadores e após digestão transferiu-se o material para balão volumétrico de 50 mL. Uma alíquota de 20 mL do extrato foi destilado em presença de excesso de NaOH. A NH₃ destilada foi recebida em 25 mL de solução de H₃BO₃ 2%. A titulação da solução de H₃BO₃ foi feita com sol. 0,02 mol L⁻¹ de H₂SO₄ tendo sido gasto um volume de 12,5 mL da solução titulante. Calcular o teor de N no material vegetal em % e em g kg⁻¹.

Dados: volume gasto p/titular o sol. Branco = 0,5 mL;

N = 14.

Resposta: 6,72 % N e 67,2 g kg⁻¹ de N no material vegetal

7. 1,00g de uma amostra de composto de lixo foi digerida com H₂SO₄ e catalizadores (selenito de sódio e sulfato de cobre) e o material digerido foi transferido para tubo de micro-destilador onde foi feita a destilação da amônia em presença de 25mL de solução 40% de NaOH. A amônia destilada foi recebida em 10,0mL de solução de H₃BO₃ a 2%. O volume de H₂SO₄ 0,025mol L⁻¹ consumido na

titulação foi de 15,5mL. Calcule o teor de N no composto de lixo seco e no material úmido, sabendo-se que a umidade original do material era de 60%.

Resposta: 1,08% N no material seco e 0,43% de N no composto de lixo úmido

8. Para se fazer a determinação do teor de N em uma amostra de material vegetal procedeu-se conforme descrito a seguir:

0,5000g da amostra foi digerida com H_2SO_4 mais catalizadores ($(Na_2SO_4+Na_2SeO_3)$) e, após a mineralização foi transferida para balão volumétrico de 100mL. Uma alíquota de cinqüenta mililitros do extrato foram destilados em presença de excesso de NaOH e a amônia desprendida foi recebida em 50mL de solução de ácido bórico a 2%. A titulação da solução de ácido bórico com solução padronizada de HCl de concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ forneceu o volume de 15,8 mL.

Pergunta-se:

Qual foi a forma de N determinada?

Indique as reações que ocorreram na determinação.

Qual o teor de N no material vegetal em % e em $g \text{ kg}^{-1}$?

Sabendo-se que a umidade desse material vegetal é de 90% calcule o teor de N presente no material úmido.

Sabendo-se que o fator de transformação de N para proteína é de 6,25, calcule o teor de proteína desse material vegetal.

Dado: volume gasto para titulação da solução branco= 0,2mL

N=14

Resposta: 4,37 % N e $43,7 \text{ g kg}^{-1}$ de N no material seco; 0,44% N e $4,4 \text{ g kg}^{-1}$ de N no material úmido

9. 0,100 g de uma amostra de grãos de milho, seca e moída, foi digerida com H_2SO_4 + catalisadores e, após digestão, transferiu-se o material para balão volumétrico de 50 mL. Uma alíquota de 25 mL do extrato foi destilado em presença de excesso de NaOH. A NH_3 destilada foi recebida em 25 mL de solução de H_3BO_3 2%. A titulação da solução de H_3BO_3 foi feita com sol. $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 tendo sido gasto um volume de 5,5 mL da solução titulante. Calcular o teor de N no material vegetal em % e em $g \text{ kg}^{-1}$. Sabendo-se que a umidade dos grãos é de 13% calcule o teor de N no material úmido.

Dados: volume gasto p/titular o sol. Branco = 0,5 mL; N = 14.

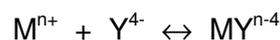
Resposta: se você conseguiu resolver corretamente os exercícios anteriores com certeza você obteve a resposta correta para esse também.

2.4. Volumetria de complexação ou quelatometria

A aplicação analítica de maior destaque do equilíbrio de formação de complexos é na determinação volumétrica de metais, denominada volumetria de complexação. Nesta modalidade de método volumétrico o reagente mais empregado na titulação de metais é o EDTA, empregado na forma de sal de sódio, solúvel em água. A forma protonada, o ácido EDTA, é insolúvel em água.

O EDTA é um ligante hexadentado no qual 4 átomos de oxigênio e 2 de nitrogênio atuam como doadores de pares de elétrons. Em meio fortemente alcalino, todos os grupos carboxílicos são desprotonados e o EDTA forma complexos estáveis na proporção 1:1 com praticamente todos os cátions metálicos.

Em geral se expressa a reação de complexação de um metal pela equação:



A constante desse equilíbrio é denominada constante de estabilidade ou de formação:

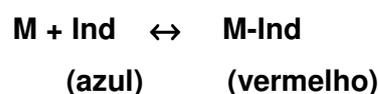
$$K_{\text{est}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

e é constante tabulada para os diferentes complexos metálicos de EDTA.

Uma das aplicações mais comuns em agronomia é a determinação de cálcio e de magnésio pelo EDTA em análise de solo, material vegetal, calcários e fertilizantes.

A detecção por viragem de indicadores é a opção mais comum. Os indicadores da volumetria de complexação atuam em geral como ligantes que formam complexos com o metal que está sendo determinado, complexo este de estabilidade menor que o complexo entre o metal e o EDTA. Os indicadores apresentam ainda para a forma livre uma coloração diferente da forma complexada.

Assim por exemplo, pela adição de solução de um indicador de cor azul o meio se torna vermelho, pois:



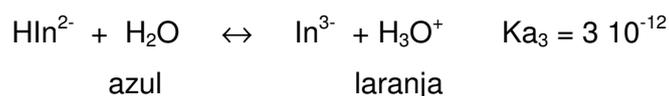
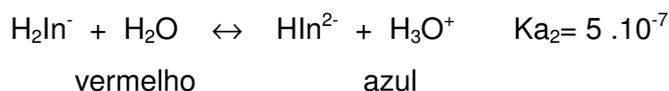
A adição do titulante faz com que o metal desloque o ligante do complexo inicialmente formado, pois forma um complexo MY mais estável que M-Ind:



A cor vermelha desaparece à medida que o titulante é adicionado e o ponto de equivalência será indicado pela cor azul pura da forma Ind do indicador não complexado.

Como o EDTA, a maioria dos indicadores de complexação apresenta diferentes formas protonadas dependendo do pH, as quais apresentam cores variadas, de modo que a viragem do indicador ocorre em uma determinada faixa de pH.

O indicador negro de eriocromo T é um ácido triprótico H_3In :



Na faixa de pH de 7 a 11 a forma HIn^{2-} azul predomina, podendo-se então se detectar a passagem da cor vermelha do complexo metal indicador para a cor azul do indicador livre.

Ao contrário do que ocorre com o EDTA, titulação de metais por meio de complexação com ligantes monodentados é de aplicação relativamente restrita, devido ao equilíbrio ser constituído por reações em múltiplas etapas. Ao contrário dos ligantes monodentados, os ligantes polidentados são de grande utilidade na titulação de metais, pois reagem em uma única etapa e são mais seletivos.

O problema com o EDTA é que ele complexa muitos metais e, portanto não é específico para a espécie química de interesse. Esse inconveniente é contornado lançando-se mão de certos “truques”. Os cátions interferentes podem ser separados previamente, por precipitação. Também se pode usar resinas de troca iônica para separar a espécies de interesse dos demais cátions presentes. Muitas vezes se convive com o interferente. Controlando-se o pH, um cátion interferente pode deixar de ser complexado ou ele pode ser complexado por um agente mascarante adicionado.

2.4.1. Determinação do cálcio e magnésio em rochas carbonatadas

Calcários são analisados para se determinar o teor de CaO e de MgO totais como forma de controle de qualidade desses insumos. São rochas que apresentam teores elevados de CaCO_3 ou CaCO_3 e MgCO_3 , mas não são compostos puros e contem impurezas como sílica, óxidos de Fe e Al, matéria orgânica e umidade.

Fundamento

Através do controle do pH do meio se pode determinar cálcio isoladamente numa determinação e o cálcio e magnésio conjuntamente em outra.

O cálcio é determinado pelo EDTA ajustando-se o pH do meio a 12 por meio de solução de NaOH, empregando calcon, murexida, entre outros, como indicador. Nesse pH o magnésio é precipitado e pequenas quantidades de Fe^{3+} e Mn^{2+} são complexadas por trietanolamina e metais como níquel, cobre e cádmio, são complexados por cianeto. O íon fosfato atrapalha a determinação do ponto final e deve ser removido previamente.

O cálcio e o magnésio são em geral determinados conjuntamente a pH 10, proporcionado por uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. O indicador empregado é o negro de eriocromo T. As interferências são removidas de modo similar ao descrito para o cálcio. O teor de magnésio será obtido por subtração

O cálcio e o magnésio em rochas carbonatadas apresentam-se sob a forma de carbonato pouco solúvel. A rocha calcária moída, submetida a um tratamento com HCl a quente é solubilizada resultando em uma solução contendo os íons cálcio e magnésio, que podem ser titulados em alíquotas separadas.

Em uma alíquota, adiciona-se solução de NaOH concentrada, a fim de precipitar os íons Mg^{2+} na forma de hidróxido, solução de KCN e trietanolamina, com a finalidade de complexar cátions interferentes, entre eles Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} . A seguir é feita a titulação com solução de EDTA 0,01 M, usando calcon como indicador. Em função do número de moles de EDTA gasto nessa titulação determina-se a concentração de Ca^{2+} na rocha carbonatada.

Em outra alíquota adiciona-se solução tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, a fim de controlar o pH da solução em região próxima ao valor 10, solução de trietanolamina e KCN. Nesse pH o EDTA tem plenas condições de complexar ambos os cátions. A titulação é feita com solução de EDTA 0,01 M, usando eriocromo negro T como indicador. Nessas condições titula-se conjuntamente os cátions Ca^{++} e Mg^{++} presentes na solução. Em função do número de moles de EDTA gasto para titular

apenas Ca^{2+} , obtém-se a concentração de magnésio na alíquota titulada e, conseqüentemente, na rocha carbonatada analisada.

Reativos

Solução de EDTA dissódico 0,01M

Secar o sal dissódico de EDTA a 70-80°C durante 2 horas e deixar esfriar em dessecador. Pesar 3,7225 g do sal seco, transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com água desmineralizada. A solução assim preparada é exatamente 0,01 M uma vez que o produto comercial é um padrão primário.

Solução de calcon a 0,5% e Solução de Eriocromo Negro T a 0,5%

Dissolver 125 mg do indicador em 12,5 ml de trietanolamina e 12,5 ml de etanol.

Solução tampão pH = 10,0

Dissolver 70 g de cloreto de amônio em 580 ml de amônia ($d = 0,91 \text{ g cm}^{-3}$) e completar o volume a 1 litro com água destilada.

Solução de KCN a 5% (CUIDADO VENENO!!!)

Pesar 5 g de KCN e dissolver em 100 ml de água destilada.

Solução de NaOH a 20%

Dissolver 20 g de NaOH p.a., lentamente, e sob água corrente, em 1000 ml de água destilada.

Método

Preparo de extrato

a) Pesar 0,5000 g de rocha carbonatada, finamente moída e transferir para copo de 250 ml.

b) Acrescentar 10 ml de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio. Aguardar até cessar a reação violenta.

c) Aquecer o material à ebulição, durante 5 minutos.

d) Juntar mais ou menos 30 ml de água destilada e filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1, para balão volumétrico de 250 ml, lavando o copo, funil e vidro de relógio com água destilada.

e) Esfriar o conteúdo do balão volumétrico a fim de completar o volume com água destilada. Agitar muito bem.

Determinação do cálcio

a) Transferir uma alíquota de 10 ml da solução preparada para frasco de Erlenmeyer de 250-300 ml.

b) Adicionar mais ou menos 100 ml de água destilada.

c) Acrescentar, pela ordem e seguida de agitação, os seguintes reativos: 3 ml de solução de NaOH a 20%, 10 gotas de trietanolamina, 2 ml de solução de KCN a 5% (**CAUIDADO, VENENO!!!**) e 3 a 5 gotas de solução de calcon a 0,5% (a solução adquire cor rósea-violeta).

d) Transferir a solução de EDTA 0,01 M para a bureta e titular a solução contida no Erlenmeyer, até obtenção da cor azul puro estável. Anotar o volume de solução de EDTA consumido (V_1).

Determinação conjunta do cálcio e do magnésio

a) Transferir outra alíquota de 10 ml de solução preparada para um frasco de Erlenmeyer de 250-300 ml.

b) Acrescentar mais ou menos 100 ml de água destilada.

c) Acrescentar, pela ordem e seguidos de agitação: 5 ml de solução tampão pH 10, 10 gotas de trietanolamina, 2 ml de solução de KCN a 5% (**CAUIDADO, VENENO!!!**), 3 a 5 gotas de solução de Eriocromo Negro T a 0,5% (a solução adquire cor rósea-violeta).

d) Titular com a solução de EDTA 0,01M, que está na bureta, até a obtenção da cor azul puro estável. Anotar o volume da solução de EDTA consumido (V_2).

Cálculos

a) Cálculo da porcentagem e concentração em g kg^{-1} de Ca^{2+} e de Mg^{2+}

b) Cálculo da porcentagem e da concentração em g.kg^{-1} de CaO e MgO

c) Cálculo da porcentagem e da concentração em g.kg^{-1} CaCO_3 e de MgCO_3

Observação

No cálculo dos teores de Ca e de Mg leva-se em conta que se determina a massa de cálcio em mols numa alíquota de extrato e a massa em mols de Ca em conjunto com a massa em mols de Mg em outra alíquota. Subtraindo-se a quantidade em mols de Ca da quantidade conjunta dos mols de Ca e de Mg se obtém a massa em mols de Mg. Obtém-se na titulação com EDTA a soma das

massas de Ca e Mg, mas não se pode supor nenhuma relação entre as quantidades dos dois cátions. Assim, não se tem 50% de Ca e 50 % de Mg. Eles podem ocorrer em quaisquer proporções.

EXERCÍCIOS

ASSUNTO: MÉTODOS QUELATOMÉTRICOS DE ANÁLISE VOLUMÉTRICA

1. O que é um quelato?
2. O que é um complexo?
3. Por que as reações quelatométricas são mais adequadas para a análise volumétrica, do que as reações complexométricas?
4. O que quer dizer EDTA?
5. Que tipo de substância é o EDTA?
6. Por que o EDTA é muito utilizado nas análises quelatométricas?
7. O que é a constante de estabilidade de um complexo?
8. O que quer dizer: quelato de relação 1:1?
9. Um íon metálico, na forma de quelato com EDTA, continua a apresentar suas reações químicas características?
10. Por que quanto mais baixo o pH, mais difícil a formação do quelato do EDTA?
11. Por que as titulações quelatométricas são efetuadas a pH elevado?
12. Há possibilidade de se efetuar titulação quelatométrica em pH inferior a 7,0? Esclarecer a resposta.
13. Qual o inconveniente de se trabalhar com pH elevado nas titulações quelatométricas?
14. Como se pode evitar a precipitação dos hidróxidos pouco solúveis, do íon metálico que vai ser titulado com EDTA?
15. Que é um agente complexante auxiliar?
16. Quais as funções do agente complexante auxiliar?
17. É possível que o agente complexante auxiliar reaja com o íon metálico que vai ser titulado pelo EDTA? Esclarecer a resposta.
18. Como você procederia para escolher um agente complexante auxiliar?
19. Existem outros agentes quelantes, além do EDTA, adequados à análise volumétrica?

20. Como é possível evidenciar o ponto final de uma titulação quelatométrica?
21. O que é um indicador metalocrômico?
22. Um indicador metalocrômico é também um indicador de pH?
23. Por que é necessário controlar o pH durante uma titulação quelatométrica?
24. Um indicador metalocrômico é um agente, é apenas um agente complexante ou é um agente quelante?
25. O indicador metalocrômico forma um complexo com o cátion metálico que está sendo titulado?
26. Em solução de pH 6,0, adicionando Erio T qual a coloração que a solução adquire?
27. Em solução de pH 8,0, contendo Erio T, se adicionaram cátions Mg^{2+} , que cor a solução adquire? O que acontecerá à cor dessa solução se retirarmos todo o magnésio que nela existe?
28. O que deve ser considerado na escolha de um indicador metalocrômico?
29. Quais as diferenças mais importantes entre o Calcon e o Erio T?
30. Por que o pH do meio deve ser de 12,0 a 12,5 para a titulação do cálcio em presença de magnésio?
31. Em solução pura de cálcio, é possível fazer-se a titulação com EDTA, a pH 10,0 e se utilizarmos KCN e trietanolamina? Esclarecer a resposta.
32. Por que a solução em que vai ser realizada a titulação do magnésio com EDTA, deve ser tamponizada a pH 10,0?
33. Vinte mililitros de uma solução contendo cálcio e magnésio, foram titulados com solução 0,01 M de EDTA, a pH 10, e foram consumidos 10,0 ml da citada solução do quelante. Qual o número de moles dos citados íons existentes em 1,0 litro da citada solução?
Resposta: $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
34. Quinhentos miligramas de uma rocha carbonatada foram tratados em HCl à quente, e após a solubilização dos constituintes o material foi filtrado, recebido em balão volumétrico de 500 ml e o volume completado com água destilada. Dez mililitros dessa solução foram

titulados com solução de EDTA 0,01 M em presença de solução tampão pH 10,0, KCN e trietanolamina e consumiram 10,0 mililitros da citada solução quelante. Outros 10,0 mililitros da citada solução foram titulados a pH 12,5, em presença de KCN e trietanolamina e consumiu 5,0 ml da solução de EDTA 0,01 M. Qual a porcentagem de CaO e MgO da rocha carbonatada?

Dados: Ca = 40; Mg = 24; O = 16.

Resposta: 28% de CaO e 20% de MgO

- 35.** Uma amostra de 0,800g de rocha foi atacada com HCl resultando em 200 mL de extrato. Titulando-se 10 mL desse extrato a pH 10 gastam-se 13,8 mL de EDTA 0,01 M. Na titulação de outra alíquota de 10 mL, agora a pH 12, gastam-se 7,3 mL de EDTA 0,01 M. Pede-se o teor de CaO e MgO no material analisado em % e em g.kg^{-1} .

Resposta: 10,22% de CaO ou $102,2 \text{ g kg}^{-1}$ de CaO;

6,50% de MgO ou $65,0 \text{ g kg}^{-1}$ de MgO

2.5. VOLUMETRIA DE OXIDAÇÃO REDUÇÃO

Reações de oxidação redução constituem a base de vários métodos volumétricos aplicados a determinação de muitas espécies de interesse, como ferro e cobre em fertilizantes. Ela se aplica evidentemente a espécies que apresentam diferentes estados de oxidação.

Mais comumente são empregadas como titulantes soluções padrão de agentes oxidante. O ponto final da reação de titulação é evidenciado por uma mudança brusca no potencial de oxidação do meio, do mesmo modo como variava o pH na volumetria de neutralização. Portanto, neste caso se tem na curva de titulação a variação de potencial em função do volume de titulante adicionado.

Muitos dos indicadores usados na volumetria de oxidação redução, mas não todos, indicam o ponto final de reação por sofrerem variação de cor em função da variação de potencial.

Dependendo da reação empregada se nomeiam as diferentes modalidades e assim se tem: iodometria, permanganimetria, tiosulfatometria, entre outros.

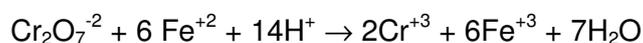
2.5.1. Dicromatometria

A dicromatometria tem por base o emprego da solução padrão de dicromato de potássio para a determinação de substâncias presentes na forma reduzida na amostra a ser analisada.

A equação química a seguir representa a ação oxidante do dicromato em meio ácido.



A principal espécie determinada na dicromatometria é o cátion ferroso, Fe^{+2} :



O método também serve para a determinação de ferro total em minérios. Ao se dissolver a amostra em ácido clorídrico se obtém uma solução que contém ferro na forma Fe^{+3} . Emprega-se então uma solução redutora que muda o estado de oxidação do ferro para Fe^{+2} , que será então titulado pela solução padrão de dicromato.

As titulações em dicromatometria requerem o uso de indicadores de oxidação-redução. Dentre os mais usados, pode-se citar a difenilamina em solução de ácido sulfúrico e a difenilamina-sulfonato de sódio em solução aquosa. Essas duas

substâncias quando em presença de um oxidante qualquer, inclusive dicromato, transformam-se em um composto de cor violeta.

2.5.1.1. Determinação do carbono oxidável do solo

O carbono pode ocorrer no solo sob diversas formas. Assim pode-se apresentar desde a forma elementar como carvão e como constituinte de moléculas orgânicas complexas como celulose, lignina, proteínas, em restos de tecidos vegetais e no húmus. Ainda, em solos calcários, minerais como calcita e dolomita contribuem com carbono na forma inorgânica, os íons carbonato, CO_3^{-2} e bicarbonato, HCO_3^- . A forma orgânica é que apresenta maior interesse nos solos das regiões tropicais, pois está relacionada diretamente à retenção de nutrientes e à vida microbiana.

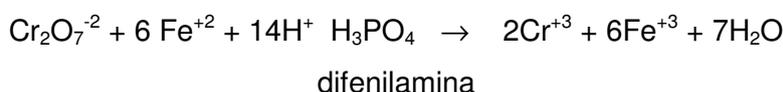
Fundamento

O dicromato de potássio, em presença de H_2SO_4 e a quente, transforma em CO_2 as formas oxidáveis de carbono do solo, conforme equações abaixo:



Para se aumentar a eficiência de oxidação do carbono orgânico presente pelo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, normalmente se usa excesso do agente oxidante.

O dicromato de potássio que sobra após oxidação do carbono é determinado por titulação com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal, usando difenilamina sulfonato de bário como indicador. Note-se que aqui ocorreu uma inversão na dicromatometria clássica, citada no exemplo inicial de determinação de ferro, pois a solução de Fe^{+2} vai ser a solução titulante. Mas a reação química é a mesma:



A presença de H_3PO_4 na solução a ser titulada é necessária para evitar o efeito do Fe^{3+} formado na titulação sobre o indicador.

Sabendo-se a quantidade de dicromato posta para reagir inicialmente com o carbono e a quantidade de dicromato que sobrou, calcula-se a quantidade do oxidante que foi consumida e assim a massa de carbono presente na amostra.

A quantidade de dicromato posta para reagir é estimada por meio de uma “prova em branco”, ou seja, uma solução obtida pelo mesmo processo empregado no tratamento da amostra, mas que omite a mesma.

Material

Amostras de solos com teores variáveis de carbono.

Reativos

O $K_2Cr_2O_7$ é uma substância preparada com elevado grau de pureza e suas soluções aquosas são bastante estáveis. Tais propriedades permitem que as soluções padronizadas de dicromato sejam facilmente preparadas pela dissolução de uma quantidade exatamente pesada do sal, seguida da diluição a um volume determinado.

Solução aproximadamente, 0,17 M de dicromato de potássio

Dissolver 49 g de $K_2Cr_2O_7$ em água destilada e completar o volume a 1 litro com água destilada.

Solução padrão de dicromato de potássio a 0,0167 M

Dissolver 4,9000 g de $K_2Cr_2O_7$ seco em água destilada e completar o volume a 1 litro.

Solução de sulfato ferroso amoniacal $\pm 0,1$ M

Diluir 39,2 g do sal $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ a 1 litro com água destilada e padronizar a solução preparada com a solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,0167 M

Ácido sulfúrico concentrado (d = 1,84 e 96% em peso)

Ácido fósforico (1+1)

Diluir 500 ml de ácido fosfórico concentrado com mais 500 ml de água destilada.

Solução de indicador difenilamina sulfonato de bário a 0,32%

Método

a) Transferir 1,00 g da amostra preparada de terra fina, seca ao ar para balão volumétrico de 100 ml.

b) Adicionar 10 ml de solução de $K_2Cr_2O_7 \pm 0,17$ M e homogeneizar.

c) Adicionar 10 ml de H_2SO_4 e esperar 30 minutos. CUIDADO!!! A ADIÇÃO DE ÁCIDO DEVE SER FEITA LENTAMENTE.

d) Em outro balão de 100 ml, $\pm 0,17$ M colocar 10 ml $K_2Cr_2O_7$ 1 N e 10 ml de H_2SO_4 (prova em branco).

e) Esperar os balões esfriarem e completar o volume com água destilada. Deixar em repouso até decantação da parte sólida.

f) Transferir, por meio de pipeta, 10 ml do líquido sobrenadante do balão com terra, para um frasco de Erlenmeyer de 250-300 ml e 10 ml da solução do balão da prova em branco para outro frasco de Erlenmeyer.

g) Adicionar a todos os frascos de Erlenmeyer, 50 ml de água destilada e 5 ml de H_3PO_4 (1+1) e 3 gotas de difenilamina sulfonato de bário (indicador).

h) Titular o excesso de $K_2Cr_2O_7$ com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal, aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contida na bureta e anotar:

V_b = Volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto para titular a prova em branco;

V_a = Volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto para titular o extrato da amostra.

Cálculos

Cálculo do teor de carbono e do teor de matéria orgânica no solo em g kg^{-1} .

2.5.1.2. Determinação do carbono orgânico em fertilizantes orgânicos

Fundamento

O método descrito a seguir leva em conta apenas a determinação do teor das formas oxidáveis de carbono presente nos referidos materiais. O fundamento da determinação é igual ao descrito para a determinação do carbono em solos e os reativos idem.

Método

a) Pesar 250 mg da amostra de fertilizante orgânico seco (a $70-80^\circ\text{C}$ até peso constante) e moído (peneira 0,354 mm de malha) transferir para balão volumétrico de 100 ml.

b) Acrescentar 25 ml de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,33 M e 20 ml de solução de H_2SO_4 concentrado e deixar em repouso por 12 horas.

c) Fazer uma “prova em branco”.

- d) Completar o volume dos balões com água destilada.
- e) Transferir uma alíquota de 5,0 ml da solução dos balões para Erlenmeyer de 250 ml, adicionar ± 100 ml de água destilada, 5 ml de H_3PO_4 (1+1), e 3 gotas de solução de difenilamina sulfonato de bário.
- f) Titular o excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com solução padronizada, aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato ferroso amoniacal colocada na bureta.

Cálculos

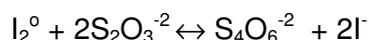
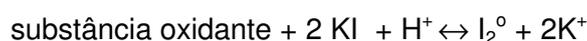
- a) Cálculo do teor de carbono no material orgânico em g kg^{-1}

2.5.2. Tiosulfatometria ou iodometria

Fundamento

A iodometria ou tiosulfatometria é um conjunto de métodos em volumetria de oxi-redução que se fundamentam na titulação do iodo, libertado numa reação química de oxi-redução, por solução padronizada de tiosulfato de sódio.

A reação entre uma substância qualquer, susceptível de ser reduzida pelo iodeto (proveniente do iodeto de potássio) fornece uma determinada quantidade de iodo, que por sua vez, pode ser determinada pelo tiosulfato. Conhecendo-se a normalidade da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e o volume consumido na reação com iodo, pode-se calcular a concentração da substância que reagiu com o iodeto. As reações que ocorrem são:



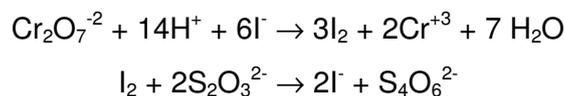
O indicador empregado consiste de uma solução de amido a 0,5%. O amido confere cor azul à solução, quando em presença de iodo e torna-se incolor quando todo o iodo é reduzido a iodeto pelo tiosulfato.

Preparo e padronização da solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

As soluções de tiosulfato de sódio precisam ser padronizadas devido a certas características do sal e à instabilidade da própria solução. Dentre as diversas

substâncias utilizadas como padrão primário, uma das mais empregadas é o dicromato de potássio.

Uma quantidade conhecida de $K_2Cr_2O_7$, em meio ácido, reage com excesso de iodeto de potássio, libertando o iodo. O iodo liberado nessa reação é titulado com a solução de $Na_2S_2O_3$ que se deseja padronizar. O indicador empregado é a solução de amido e as reações se processam de acordo com as equações abaixo:



Reativos

Solução de dicromato de potássio 0,0167 M

Preparada conforme já descrito anteriormente.

Solução de iodeto de potássio a 10%

Pesar 100 g de KI p.a., transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com água destilada. Conservar em frasco escuro.

Solução de tiosulfato de sódio, aproximadamente 0,1 M

Pesar 25 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com água destilada. Agitar muito bem. Padronizar essa solução contra a solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,0167 M.

Solução de amido a 0,5%

Triturar 1g de amido em um pouco de água destilada e transferir aos poucos a pasta formada para copo contendo 200 ml de água fervente. Deixar ferver por mais alguns minutos, até a solução se tornar clara.

Solução de HCl (1+1)

Diluir 500 ml de HCl concentrado com 500 ml de água destilada.

Método

a) Pipetar 10 ml de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,0167 M, transferir para frasco de Erlenmeyer de 250 ml e acrescentar 70-80 ml de água destilada.

b) Adicionar 5 ml da solução de KI a 10%, 10 ml de solução de HCl (1+1). Tampar o frasco e deixar reagir no escuro, durante 10 minutos, aproximadamente.

c) Transferir a solução de $Na_2S_2O_3$, aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para uma bureta.

d) Titular a solução do Erlenmeyer com a solução de tiosulfato, até a obtenção de uma cor amarelo-clara (palha). Nesse ponto, interromper a titulação,

adicionar 1 ml da solução a 0,5% de amido (a solução toma cor azul) e prosseguir a titulação até o desaparecimento da cor azul. Anotar o volume consumido.

Cálculos

a) Cálculo da concentração em mol L⁻¹ da solução de Na₂S₂O₃.

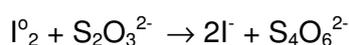
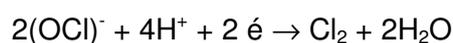
2.5.2.1. Determinação do cloro ativo em água sanitária

Fundamento

A substância ativa das soluções e dos pós, usados como germicidas ou alvejantes, é o hipoclorito de cálcio (ou de sódio) e a avaliação da qualidade da substância é feita em função da sua capacidade em fornecer cloro ativo o que ocorre sempre que o hipoclorito é colocado em meio ácido.

A determinação de cloro ativo é feita mediante a reação deste com excesso de iodeto e posterior titulação de iodo libertado com solução padronizada de tiosulfato de sódio. A reação deve ser realizada usando-se ácido sulfúrico para acidificar o meio.

As reações que se passam são as descritas nas equações abaixo:



Reativos

Solução padronizada de Na₂S₂O₃

Preparada conforme descrito anteriormente.

Solução de KI a 10%

Preparada conforme descrito anteriormente.

Solução de amido a 0,5%

Preparada conforme já descrito anteriormente.

Solução de H₂SO₄ (1+9)

Transferir 100 ml de H₂SO₄ (d = 1,84), para balão volumétrico de 1000 ml, contendo um pouco de água destilada. A transferência deve ser feita lentamente,

sob agitação contínua e resfriando-se o balão sob água corrente. Concluída a adição do ácido e desde que já esteja frio, completar o volume com água destilada.

Método

a) Transferir 20,0 ml do produto comercial para balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução.

b) Pipetar 10,0 ml da solução diluída de água sanitária e transferir para frasco de Erlenmeyer de 250 ml. Acrescentar 50-60 ml de água destilada.

c) Adicionar 10 ml de solução de KI a 10%, 10 ml de solução de H_2SO_4 (1+9) e deixar reagir durante alguns minutos.

d) Titular com solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, até obtenção de cor amarelo-clara. Adicionar 1 ml da solução de amido a 0,5% e prosseguir a titulação até desaparecimento da cor azul. Anotar o volume gasto.

Cálculos

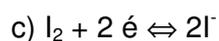
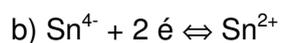
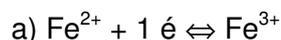
a) Cálculo da concentração em g de “cloro ativo” por litro do produto comercial.

b) Cálculo da concentração em g de hipoclorito de sódio presente em 1 litro do produto comercial.

EXERCÍCIOS

ASSUNTO: VOLUMETRIA DE OXI-REDUÇÃO

1. Nas reações esquematizadas pelas equações a, b e c esclarecer qual a substância que está sendo oxidada e/ou reduzida; a substância oxidante e a redutora.



2. Equacionar a ação oxidante do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio ácido, considerando o número de elétrons necessários.

3. Esclarecer:

a) O padrão primário usado na padronização de solução de tiosulfato de sódio.

b) As reações que ocorrem.

c) O indicador usado.

4. Equacionar as reações que ocorrem na determinação do cloro ativo ou disponível num hipoclorito por tiosulfatometria.

5. Pode-se preparar uma solução de molaridade exata de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a partir da pesagem direta? Por que?

EXERCÍCIOS

ASSUNTO: DICROMATOMETRIA

1. Quais as principais vantagens e a desvantagem do emprego do $K_2Cr_2O_7$ nas determinações volumétricas por oxi-redução, quando comparado com o $KMnO_4$?
2. Descreva o preparo de 500 ml de uma solução 0,0167 M de $K_2Cr_2O_7$, a fim de ser empregada como oxidante em meio ácido.
3. Por que motivo não se emprega um padrão primário para aferir soluções de $K_2Cr_2O_7$?
4. As titulações com $K_2Cr_2O_7$ podem ser executadas em presença de HCl, o que não ocorre com o $KMnO_4$. Por que?
5. Se o íon dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) apresenta cor alaranjada e durante a titulação o cromo é reduzido a íon (Cr^{3+}) de cor verde, por que se torna indispensável o emprego de indicador nesta titulação?
6. Quais os principais indicadores empregados em dicromatometria?
7. Explique o mecanismo da difenilamina, atuando como indicador na volumetria de oxi-redução.
8. Quais as diferenças entre os indicadores dos processos ácido-base e os indicadores de oxi-redução?
9. Em que forma o ferro é titulado pelo $K_2Cr_2O_7$?
10. Qual é a função do H_3PO_4 durante a titulação do ferro pelo dicromato? Equacione.
11. Na determinação de C orgânico de uma amostra de terra, foi realizado o seguinte procedimento:
Pesaram-se 1,50 g de TFSE e transferiu-se para balão volumétrico de 100 mL. Adicionaram-se 10 mL de $K_2Cr_2O_7 \pm 0,17$ M e 10 mL de H_2SO_4 concentrado, esperou-se esfriar e o volume foi completado com água destilada. Após decantar,

retirou-se uma alíquota de 10 mL do extrato e transferiu-se para Erlenmeyer de 250 mL, onde foram acrescentados \pm 100 mL de água destilada, 1 mL de H_3PO_4 e 6 gotas de difenilaminassulfonato de bário 0,32% (indicador). Titulou-se com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,100 M, gastando-se 10 mL. Repetiu-se o procedimento sem o solo (prova em branco) e gastaram-se 11 mL na titulação. Pergunta-se:

- a) Qual o teor de C orgânico deste solo em % e em g.kg^{-1} ?
- b) Qual o teor de matéria orgânica desse solo em % e em g.kg^{-1} ?

EXERCÍCIOS

ASSUNTO: IODOMETRIA OU TIOSSULFATOMETRIA

1. Que é tiosulfatometria?
 2. Equacionar as reações fundamentais da tiosulfatometria.
 3. A tiosulfatometria permite determinar substâncias oxidantes ou redutoras? Por que?
 4. Por que a titulação de iodo com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ deve ser conduzida em meio ácido?
 5. Na tiosulfatometria necessita-se de uma solução de tiosulfato de sódio de concentração exatamente conhecida. Tal solução pode ser preparada pela dissolução de uma quantidade exata do referido sal, cujo produto comercial é $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$? Por que?
 6. Calcular a massa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ necessária para preparar 500 ml de solução de concentração próxima, mas superior a 0,10 M.
 7. Qual o padrão primário usado na padronização de uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
 8. Equacionar as reações que se passam na padronização de uma solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 9. Qual a quantidade de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que se deve usar para padronizar uma solução aproximadamente 0,1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
 10. Qual o indicador usado na tiosulfatometria? Como ele acusa o fim da titulação?
 11. Foram gastos 25,4 ml de uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ quando esta foi padronizada usando 150 mg do padrão $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Qual a molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
- K = 39; Cr = 52; O = 16.

12. Na determinação de cloro ativo de uma água sanitária comercial, foi realizado o seguinte procedimento:

- 20 mL do produto comercial foram adicionados em balão volumétrico de 100 mL, e o volume completado com água destilada.

- Uma alíquota de 10 mL da solução diluída foi transferida para Erlenmeyer de 300 mL, acrescentando-se \pm 70 mL de água destilada.

- Foram acrescentados em seguida 10 mL de solução de KI (iodeto de potássio) a 10% e 10 mL de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) (1+9). Tampou-se com rolha de borracha em ambiente escuro por 10 minutos para reação.

- O conteúdo do Erlenmeyer foi então titulado com solução de Na₂S₂O₃ (tiosulfato de sódio) 0,100 M, até a obtenção da cor amarelo palha. Neste ponto, foi adicionado 1 mL de solução de amido 0,5%, e prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento da cor azul, gastando-se neste ponto 14 mL.

Qual o teor (%) de cloro ativo da água sanitária?

3. Métodos instrumentais de análise química ou métodos físico-químicos de análise

3.1. Introdução à espectrofotometria de absorção molecular

Energia radiante

A energia radiante, ou radiação eletromagnética se origina da desaceleração de partículas eletricamente carregadas constituintes de uma determinada fonte e, uma vez emitida, se propaga através de um meio, em todas as direções. Para compreender a natureza da energia radiante, temos de analisar suas propriedades e admitir uma dualidade: as radiações eletromagnéticas ora se manifestam como uma onda, ora como um conjunto de pacotes discretos de energia, os fótons.

A forma de energia radiante a que estamos habituados é a “luz visível”, produzida pelo sol, ou pelo aquecimento do filamento de tungstênio de uma lâmpada incandescente comum. Ela é designada luz visível, porque impressiona a retina do olho humano. Sabe-se, contudo, que outros animais como as abelhas, por exemplo, percebem outras radiações além daquela.

Outras modalidades de energia radiante, contudo, fazem parte do nosso cotidiano: os raios X empregados na medicina, as microondas dos fornos domésticos, as ondas de rádio, os raios infravermelhos, entre outros. Se existem diferentes modalidades de energia radiante, como podem ser distinguidas?

Para isso, temos que lembrar primeiramente dos parâmetros que caracterizam uma onda:

Comprimento de onda (λ): distância entre dois picos máximos adjacentes.

Freqüência (μ): é o número de ondas que passam por um determinado ponto do espaço por unidade de tempo. A unidade de freqüência é o hertz, o número de oscilações ou ciclos, por segundo.

A velocidade de propagação de toda radiação eletromagnética é a mesma, c , uma constante fundamental da física, que vale $2,988 \times 10^8$ m.s.⁻¹ no vácuo. A fórmula:

$$c = \lambda \cdot \mu$$

relaciona os parâmetros citados, evidenciando que quanto maior o comprimento de onda de uma radiação, menor será sua frequência.

A energia das radiações também serve para caracterizá-las, e pode ser calculada facilmente pela fórmula:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

onde h, a constante de Planck vale $6,6262 \times 10^{-34}$ J.s

Na Tabela 5 são apresentados os intervalos de comprimento de onda que caracterizam os diferentes tipos de radiações eletromagnéticas. Observa-se ainda que, mesmo o que se denomina “luz visível”, pode ser decomposta em uma série de radiações, correspondentes a intervalos de comprimento de onda, diferenciadas pela coloração que exibem. Essas cores podem ser percebidas ao se decompor a luz solar por meio de um prisma.

Tabela 5. Intervalo de comprimento de onda correspondente às várias radiações.

Radiação		Intervalo de comprimento de onda	Transições atômicas ou moleculares envolvidas
Raios X		10^{-3} - 10 nm	Elétrons das camadas K e L
Ultravioleta		10-400 nm	Elétrons de camadas intermediárias e de valência
Luz Visível	violeta	400-465 nm	Elétrons de valência
	azul	465-493 nm	
	verde	493-559 nm	
	amarelo	559-580 nm	
	laranja	580-617 nm	
	vermelho	617-750 nm	
Infravermelho		750 nm-1mm	vibrações moleculares
Microondas		1 mm - 1 m	rotações moleculares
Ondas de rádio		1m-1000 m	-----

Interação entre energia radiante e a matéria

A Tabela 5 também indica como as radiações eletromagnéticas interagem com a matéria: os raios X com comprimento de onda muito pequeno, o que lhes condiciona alta energia, tem possibilidade de afetar os elétrons das camadas mais internas do átomo, enquanto que as microondas apresentam energia tão pequena que conseguem afetar apenas a rotação das moléculas.

A espectrofotometria na região do ultravioleta/visível se ocupa, sobretudo da interação entre energia e moléculas ou íons. Na fotometria de chama de emissão e a espectroscopia de absorção atômica, são os átomos as entidades envolvidas nos processos de emissão/absorção de energia radiante.

Cores

A interação da matéria com radiações de comprimento de onda entre 450 e 750 nm, denominada luz visível, se manifesta através das cores das substâncias. Por que motivo então, uma solução de sulfato de cobre tem cor azul esverdeada, enquanto que uma solução de permanganato de potássio é vermelho púrpura?

Quando a luz solar, ou a de uma lâmpada, incide sobre a solução de sulfato de cobre, radiações de todas as cores penetram no seu interior, mas, praticamente, apenas as radiações de comprimento de onda acima de 600 nm são absorvidas. As radiações que não são absorvidas, correspondentes basicamente às cores: violeta, azul, verde e amarelo, constitui, somada, a coloração azul esverdeada da solução que é percebida pelos nossos olhos. A cor que uma substância exhibe corresponde, portanto, à fração da luz visível que ela não absorve. A absorção de radiações ultravioletas abaixo de 400 nm não é detectada pelo olho humano, e percebemos as radiações infravermelhas como calor.

Estados de energia

A absorção de energia radiante pela matéria é um processo que envolve moléculas e átomos. Para entender como isso ocorre é necessário considerar a situação inicial dessas entidades. Imagine-se para isso uma molécula diatômica: ela gira em torno de um eixo e vibra, alterando a distância entre seus átomos e, além disso, os elétrons de seus átomos estão localizados em orbitais bem definidos. Pode-se dizer que a energia total de uma molécula é o resultado da soma dessas contribuições:

$$E = R_{\text{elet}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}}$$

Quando essa molécula entra em contacto com um feixe de radiação eletromagnética ela pode adquirir energia e girar ou vibrar mais intensamente, ou ainda ter os elétrons de seus átomos transferidos para orbitais de maior energia. Em outros termos, diz-se que pela absorção de energia se pode alterar o nível de energia da molécula, em seus componentes rotacional, vibracional ou eletrônico. Obviamente tudo depende da molécula considerada e da quantidade de energia envolvida (comprimento de onda da radiação), conforme indicado na Tabela 1. Moléculas de HCl absorvem radiações de 346,5 nm e apenas alteram seu nível de energia vibracional. Para que se manifestem as cores, as moléculas devem absorver energia suficiente para alterar seu nível de energia eletrônico.

Espectros

Submetendo uma molécula, ou átomo, a radiações eletromagnéticas, cujos comprimentos de onda variam continuamente, e registrando a fração de energia absorvida, obtém-se um espectro de absorção. Podem ser obtidos também espectros de emissão, quando se registra a emissão de energia radiante em função do comprimento de onda. Na Figura 6, são mostrados dois espectros de absorção na região visível; um para uma solução azul de sulfato de cobre e outro para a solução vermelha do indicador vermelho de metila.

Pode-se observar que a solução azul absorve comprimentos de onda correspondentes à cor vermelha, de modo que as cores não absorvidas combinadas, azul, violeta, verde, amarelo e alaranjado resultam na cor azul da solução.

Os espectros moleculares se apresentam tipicamente como os exibidos na Figura 6, ou seja, como bandas contínuas. Espectros atômicos são muito mais simples que espectros moleculares, exibindo em geral algumas linhas, pois os átomos não apresentam níveis de energia rotacional ou vibracional e só podem absorver energia para alterar seu nível de energia eletrônica.

3.2. Uso analítico da absorção ou emissão de energia radiante

Os itens discutidos anteriormente servem de base para compreender os fundamentos de métodos analíticos muito importantes: a espectrofotometria, fotometria de chama de emissão e espectrometria de absorção atômica. Para isso,

temos que relacionar a absorção de energia radiante com concentração da espécie responsável por esse processo.

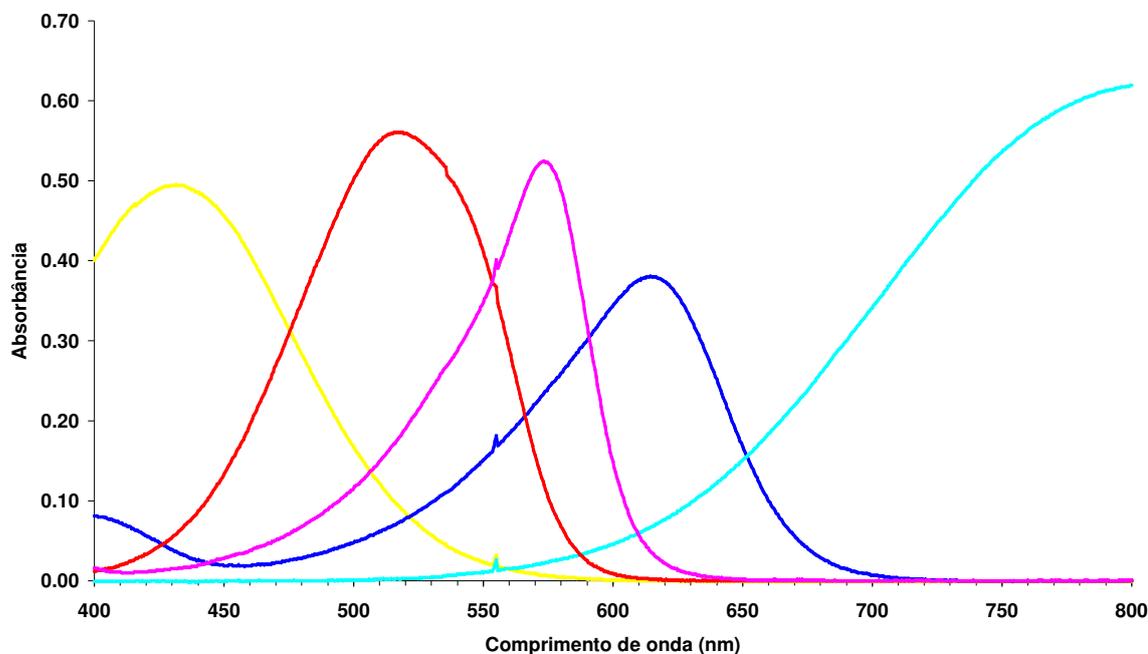


Figura 6. Espectros de absorção de soluções cuja cor corresponde a cor da linha.

Espectrofotometria na região do visível

Voltando ao nosso exemplo da solução de sulfato de cobre, é intuitivo que, quanto mais azul ela for, maior será sua concentração nesse sal. Imagine-se agora, que uma espécie química cuja concentração queremos determinar é colorida, ou pode produzir um composto colorido por uma reação química. Se tivermos um meio de expressar numericamente a intensidade da coloração, estamos a um passo de determinar sua concentração. Isso poderá ser obtido medindo-se a absorção de energia por essa espécie, pois já sabemos que se ela é colorida ela está absorvendo alguma fração da luz visível.

Medida da absorção de energia

Se quisermos quantificar a absorção de energia radiante, temos primeiramente que dispor de uma *fonte de radiação (A)*. Trabalhando na região visível do espectro, com espécies que produzem soluções coloridas, uma lâmpada incandescente de filamento de tungstênio serve perfeitamente aos nossos propósitos, pois emite radiações de comprimento de onda entre 400 e 750 nm.

De todas essas radiações (comprimentos de onda) temos de selecionar aquele que é absorvido preferencialmente pela espécie química de interesse, o que se consegue por meio de um *sistema monocromador (B)*. Direcionado, por exemplo, um feixe luminoso sobre a face de um prisma, promovendo a decomposição da luz, podemos coletar radiações de comprimento de onda definidas, através de mecanismos de lentes e espelhos. Essa seleção de comprimento de onda pode ser feita com redes de difração ou com um filtro que nada mais é do que um pedaço de vidro colorido. É claro que os filtros são sistemas selecionadores de comprimento de onda bem menos eficiente que grades de difração, pois será selecionado um intervalo relativamente largo de comprimentos de onda.

A radiação selecionada é então direcionada de modo a atravessar a solução contida em um tubo de vidro transparente, a *cubeta (C)*. A potência do feixe de radiação incidente é diminuída ao atravessar a solução contida na cubeta, devido ao processo de absorção. Um *sistema detector (D)*, como uma válvula fotomultiplicadora, é capaz de medir a potência da radiação, indicando o resultado através de um *sistema de leitura (E)*.

Esses são essencialmente os componentes de um espectrofotômetro empregado para medidas de absorção na região visível do espectro, esquematizado na Figura 7. Costuma-se designar como colorímetros os equipamentos onde a seleção de comprimento de onda é feita por meio de filtros.

Lei de Beer

Suponha-se que uma radiação monocromática de potência P_0 incide sobre as faces planas e paralelas de uma cubeta de espessura b , a qual contém uma solução de uma espécie química que absorve energia radiante. Designando por P , a potência da radiação que emerge da cubeta, sabe-se que $P < P_0$, devido à absorção da radiação pela espécie química contida na solução que preenche a cubeta.

É fácil perceber que a diminuição da potência da radiação incidente é dependente do número de partículas absorventes encontradas pelo feixe ao atravessar a cubeta. Isso é o mesmo que dizer que a atenuação da potência da

radiação depende da concentração da solução (c) e do percurso da radiação (b) no interior da cubeta, conforme ilustrado na Figura 8. Matematicamente temos:

$$\frac{P}{P_0} = b \cdot c$$

Pode ser deduzido que essa dependência é expressa por uma relação logarítmica, introduzindo-se a constante k, relativa à natureza da espécie química, obtendo-se a igualdade:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k \cdot b \cdot c$$

na qual o sinal negativo expressa o decréscimo da potência da radiação monocromática incidente ao atravessar a solução. Passando para o sistema de logaritmos decimais, e incluindo na expressão o fator dessa conversão:

$$\log \frac{P_0}{P} = A = abc$$

$P/P_0 = T =$ Transmitância

$A =$ Absorbância

$a =$ Absortividade

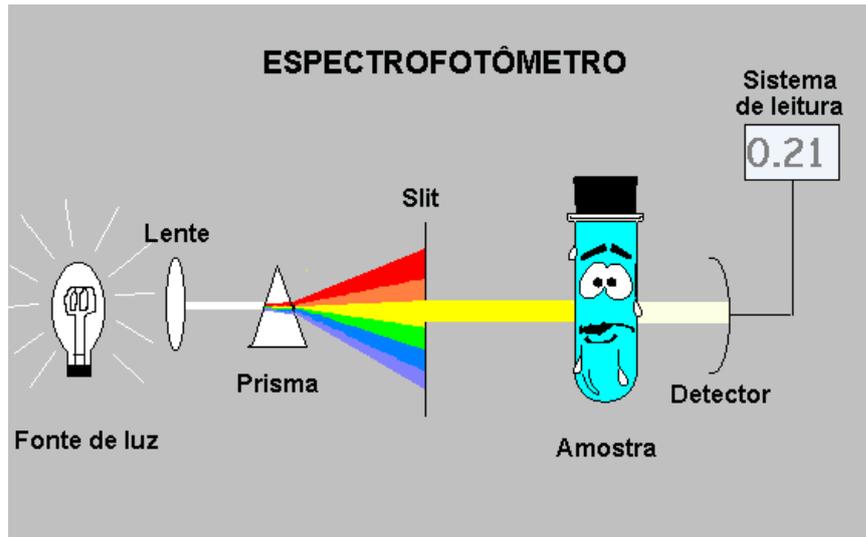


Figura 7. Esquema simplificado de um sistema medidor de absorção de energia radiante por uma solução (para identificação das partes ver texto)

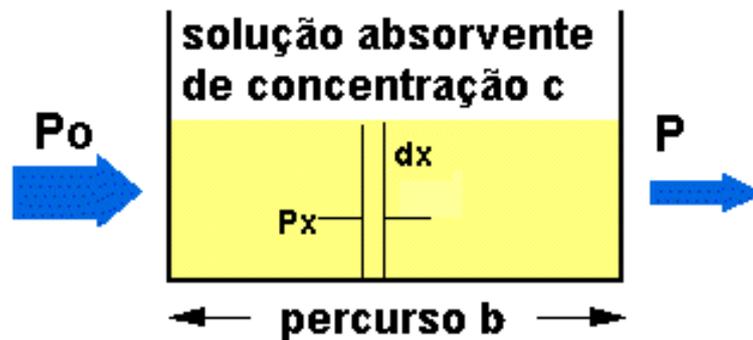


Figura 8. Representação esquemática da redução da potência da radiação incidente sobre uma solução, em função da concentração (1) e comprimento do percurso (2).

A equação anterior é a expressão matemática da Lei de Beer. A transmitância é em geral expressa como % transmitância (%T), isto é $100P/P_0$. Neste caso,

$$A = \log \frac{1}{T}$$

Determinação de concentrações

O sistema de leitura dos espectrofotômetros modernos pode indicar tanto a absorvância como a transmitância de uma solução. Como o valor de “a” se refere à espécie química com a qual estamos trabalhando e a espessura da cubeta, “b”, é mantida constante:

$$a \cdot b = \text{constante} = K$$

Então fica:

$$\log \frac{1}{T} = A = K c$$

Temos então uma forma de expressar numericamente a relação concentração de uma espécie colorida e absorção de luz. Na Tabela 6 são mostrados os valores de absorvância e de % transmitância para diferentes concentrações de cobre. As medidas foram efetuadas no comprimento de onda de 750 nm, pois é nessa região que ocorre a máxima absorção de radiação pela solução considerada.

Tabela 6. Valores de Transmitância (%T) e da Absorvância de solução de cobre de diferentes concentrações.

Solução	Concentração molar de Cu ²⁺	% Transmitância	Absorvância
1	0,000	--	0,000
2	0,020	61,1	0,214
3	0,030	47,9	0,319
4	0,040	39,5	0,430
5	?	54,2	0,266

Qual seria o valor da concentração da solução 5? Examinando-se os valores de absorvância, é fácil perceber que deve estar entre 0,020 e 0,030 M Cu²⁺, mas qual o valor exato? Através interpolação matemática, usando os dados de absorvância, pode-se deduzir que é 0,025 M.

Desse exemplo podemos inferir que, se dispusermos de alguns dados que relacionem concentrações conhecidas e suas respectivas medições de absorção de

luz, poderemos determinar concentrações desconhecidas, se medirmos a absorção de luz dessa solução problema. Em segundo lugar, a absorbância é o parâmetro mais indicado para essa finalidade, porque apresenta uma relação linear com a concentração, e não logarítmica como ocorre com a transmitância.

O conjunto de soluções de números 1 a 5 constitui o que se denomina *curva de calibração ou curva padrão*, e é o nosso referencial indispensável para determinar a concentração de qualquer solução, desde que se conheça sua absorbância. Ela pode ser representada em um gráfico de coordenadas cartesianas como uma reta, o que já era indicado pela Lei de Beer, que permite calcular concentrações graficamente, conforme indicado na Figura 9.

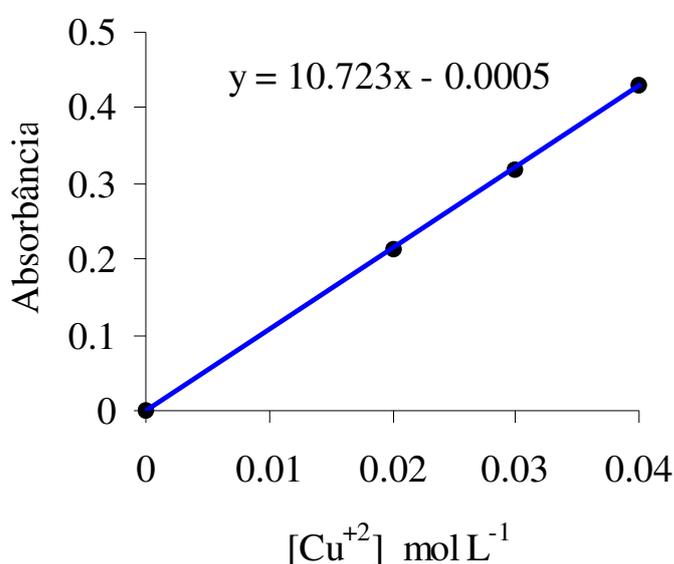


Figura 9. Gráfico que relaciona concentração molar de cobre e absorbância medida a 750 nm.

Mais freqüentemente deduz-se a equação matemática, através de cálculo de regressão linear, que traduz a relação entre absorbância e concentração e permite estimar a concentração mais facilmente. Neste exemplo a equação de regressão seria:

$$[Cu^{2+}] = 0,0931 A$$

e assim, para $A = 0,266$, tem-se:

$$[Cu^{2+}] = 0,0931 \times 0,266 = 0,0247 \text{ mol/l}$$

Em geral, nos métodos espectrofotométricos, não se mede a absorvância de uma solução pura da espécie de interesse. Faz-se reagir uma solução de íons fosfato, por exemplo, com íons molibdato para se produzir um composto de cor amarela, do qual é medida a absorvância. Na determinação de Fe^{3+} pela ortofenantrolina, é necessário reduzir aquele cátion a Fe^{2+} , para que este reaja com a ortofenantrolina para produzir um composto de cor vermelha.

Ao se estabelecer um método colorimétrico, são estudadas as condições experimentais que proporcionam a máxima sensibilidade, ou seja, maior valor de absorvância para uma determinada concentração da espécie de interesse. Para tanto, é registrado o espectro de absorção para escolha do comprimento de onda, e são estabelecidos os valores mais adequados de pH, temperatura, entre outros.

3.3. Aplicações da espectrofotometria

3.3.1. Determinação em solos do fósforo solúvel pelo método do “azul de molibdênio” em solução de H_2SO_4 0,025 M ou determinação de fósforo em materiais que possuem baixa concentração no elemento.

Fundamento

Uma vez que o fósforo pode ocorrer no solo sob várias formas a obtenção do extrato será feita mediante o uso de uma solução $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Dessa forma se obterá uma solução da amostra que contém apenas as formas de fósforo solúveis naquele extrator.

A seguir uma alíquota do extrato será tratada com um reativo ácido que contém os íons molibdato e bismuto. O complexo formado entre o fosfato presente no extrato com os íons presentes no reativo, sendo reduzido pelo ácido ascórbico dará origem a um complexo colorido azul. A intensidade dessa coloração azul é proporcional à quantidade de fósforo presente no extrato de solo e, por conseguinte na amostra analisada.

Reativos

Solução de H₂SO₄ 2,5 mol L⁻¹

Adicionar 142 ml de H₂SO₄ - (d = 1,84) a um balão volumétrico de 1 litro, contendo cerca de 800 ml de água destilada, resfriando-se o balão em água corrente. Depois da solução estar fria, completar o volume com água destilada. Esta solução é aproximadamente 2,5 M em H₂SO₄, podendo, entretanto, ser titulada a fim de se obter a normalidade correta.

Solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹

Preparada por diluição da solução 2,5 M de H₂SO₄.

Solução de H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹

Preparar por diluição da solução 2,5 M de H₂SO₄.

Solução de ácido ascórbico a 3% ou 30 g L⁻¹

Dissolver 3 g do ácido em 100 ml de água. Usar solução recém-preparada.

Solução ou reativo sulfo-bismuto-molíbico

1) Diluir 75 ml de H₂SO₄ em 200 ml de água destilada e esperar esfriar. Adicionar 1 g de subcarbonato de bismuto agitando a solução (filtrar se necessário).

2) Aquecer 200 ml de água destilada a 80-90°C e dissolver, aos poucos, 10 g de molibdato de amônio. Esperar esfriar.

3) Reunir as duas soluções num balão de 500 ml e completar o volume com água destilada.

Solução estoque de P de concentração 1 g L⁻¹

Transferir 2,1935 g de KH₂PO₄, p.a., seco, para balão de 500 ml contendo 300-400 ml de água destilada, adicionar 5 ml de H₂SO₄, esperar esfriar e completar o volume com água destilada.

Solução padrão de P de concentração 10 mg L⁻¹ ou 10 µg mL⁻¹

Transferir 5 ml da solução estoque para balão volumétrico de 500 ml, adicionar 300-400 ml de água destilada, 5 ml de H₂SO₄, esperar esfriar e completar o volume com água destilada.

Obtenção da curva padrão

Relação entre a concentração de P e as leituras de absorvância obtidos no colorímetro.

a) Transferir 0; 1; 2; 3; 4 e 5 mL da solução padrão de P, para balões volumétricos de 50 ml por meio de bureta semi-micro. Em cada balão a quantidade de P presente será de, respectivamente 0,00; 0,01; 0,02; 0,03 0,04 e 0,05 mg de P.

b) O balão que não recebe solução padrão de P é denominado “prova em branco”.

c) Adicionar a todos os balões 20 ml de solução de H_2SO_4 0,025 M, 5 ml do reativo sulfo-bismuto-molíbico e 1 ml de solução de ácido ascórbico a 30 g L^{-1} , agitando após a adição de cada reativo.

d) Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

e) Transferir as soluções para os tubos do fotocolorímetro e fazer a leitura contra a prova em branco, 15 minutos após a adição do último reativo e usando-se o comprimento de onda de 640-650 nanômetros.

f) Em papel milimetrado, colocar os valores da absorbância correspondentes às leituras, em ordenadas e os das concentrações, em miligramas de P (ou em microgramas de P), em abcissas. Em geral, a relação entre a concentração em fósforo e a absorbância das soluções é linear.

g) Calcular a equação de regressão correspondente aos resultados obtidos.

Método para o solo

Preparo do extrato

a) Transferir 5,0 g (ou 5 cm^3) da amostra preparada de solo (terra fina seca ao ar) para um frasco de Erlenmeyer de 300 mL.

b) Adicionar 100 mL de solução de H_2SO_4 0,025 M, agitar durante 15 minutos em agitador mecânico e filtrar através de papel de filtro seco Whatmann nº 1 ou S&S x 589, faixa branca, de 11 cm de diâmetro.

c) Transferir uma alíquota conveniente do extrato obtido para balão volumétrico de 50 ml, e daqui por diante, proceder como foi feito na obtenção da curva padrão, a partir do item c, isto é, adicionar 5 ml do reativo sulfo-bismuto-molíbico, etc.

Cálculos

a) Calcular a quantidade de fósforo presente no solo em mg kg^{-1} e mg dm^{-3} usando o processo gráfico e também o processo matemático.

3.3.2. Determinação em fertilizantes do fósforo solúvel em água, pelo método colorimétrico simplificado do ácido molibdovanadofosfórico ou determinação de fósforo em materiais que possuem alta concentração no elemento.

Fundamento

Dentre os nutrientes vegetais contidos nos fertilizantes o fósforo é o que se apresenta em maior número de formas químicas diferentes. Enquanto para outros nutrientes tal fato não seja motivo para maiores problemas, pelo menos até o momento, o mesmo não acontece em relação ao fósforo: isso porque as diferentes formas químicas desse nutriente apresentam diferentes comportamentos agronômicos.

Essa característica faz com que o conteúdo total de fósforo dos fertilizantes tenha um valor agronômico apenas relativo: indica a capacidade potencial do adubo em fornecer esse nutriente. Importante é o conteúdo de fósforo que proporcione o máximo aproveitamento pelos vegetais: é precisamente a determinação desse valor que tem tornado problemático avaliar, em condições de laboratório, o conteúdo de fósforo dos fertilizantes, uma vez que uma mesma fonte de fósforo tem comportamento agronômico variável em função do solo, clima, cultura, forma de aplicação e outros fatores.

Essa situação justifica o fato de já terem sido sugeridos e usados vários extratores químicos para avaliar e interpretar o conteúdo de fósforo dos fertilizantes; os principais são: água, solução neutra de citrato de amônio (pH = 7,0) e solução de ácido cítrico a 2%.

A presente determinação do fósforo em fertilizantes usa a água como extrator e a determinação colorimétrica do fósforo no extrato é feita pelo método colorimétrico ou espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico (amarelo de molibdênio).

Esse método colorimétrico fundamenta-se na reação entre os íons ortofosfato (H_2PO_4^-), molibdato e vanadato, em meio ácido com formação do ácido molibdovanadofosfórico, presumivelmente, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{VO}_3 \cdot 16\text{MoO}_3$.

Reativos

Solução vanadomolibdica

Dissolver 20,0 g de molibdato de amônio em 200-250 ml de água a 80-90°C e deixar esfriar. Dissolver 1 g de metavanadato de amônio em 120-140 ml de água destilada a 80-90°C, esperar esfriar e adicionar 180 ml de HNO₃, p.a., concentrado (\pm 70% em peso). Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e agitar. Transferir para um balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar.

Solução padrão estoque de KH₂PO₄

Transferir 4,7939 g de KH₂PO₄, seco por duas horas a 105°C, para um balão volumétrico de 250 ml. Dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar. Esta solução contém 10 mg de P₂O₅ por ml. Conservar em geladeira.

Soluções padrões de trabalho KH₂PO₄

Transferir por meio de bureta (semi-micro), 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0 ml da solução estoque (10 mg de P₂O₅ por ml) para cinco balões volumétricos de 100 ml, numerados de 1 a 5, respectivamente. Completar com água destilada e homogeneizar. As soluções padrões números 1, 2, 3, 4 e 5 contém respectivamente, 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40 mg de P₂O₅ por ml. Estas soluções devem ser preparadas semanalmente.

Estabelecimento da curva padrão

a) Transferir 5,0 ml de cada solução padrão de concentrações 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40 mg mL⁻¹ de P₂O₅ para 5 balões volumétricos de 50 mL, numerados de 1 a 5.

b) Adicionar, a todos os balões, 25 ml de água destilada, 10 ml de solução vanadomolibdica e agitar; completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução.

c) Esperar 10 minutos e determinar a absorvância das soluções, empregando como prova em branco a solução nº 1 que contém 1,0 mg de P₂O₅ em 50 ml (ou 0,02 mg P₂O₅/ml).

d) Relacionar graficamente os valores das absorvâncias com os das respectivas concentrações, expressas em mg de P₂O₅ por 50 ml, colocando as absorvâncias no eixo das abcissas; calcular a equação de regressão correspondente.

Procedimento para o preparo do extrato

a) Pesar 0,5000 g da amostra de fertilizantes e transferir para Erlenmeyer de 250 ml, adicionar 125 ml de água destilada, tampar e agitar por 15 minutos em agitador mecânico.

b) Filtrar através de papel de filtro Whatmann nº 1 recebendo o filtrado em copo seco.

c) Transferir para balão volumétrico de 50 ml uma alíquota do extrato que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P_2O_5 (diluir convenientemente o extrato, se necessário).

d) Adicionar, a todos os balões, 25 ml de água destilada, 10 ml de solução vanadomolibdica e agitar; completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução.

e) Esperar 10 minutos e determinar a absorvância das soluções, empregando como prova em branco a solução que contém 1,0 mg de P_2O_5 em 50 ml. Acertar o zero do aparelho com essa solução.

f) Calcular o número de miligramas de P_2O_5 presente no extrato de fertilizante através da curva padrão ou da equação de regressão; calcular a porcentagem de P_2O_5 solúvel em água na amostra.

3.4. Espectroscopia atômica: fotometria de emissão de chama e espectrometria de absorção atômica

Introdução

Métodos de espectroscopia atômica envolvem medidas de absorção ou emissão de energia radiante por átomos ou íons atômicos e dentre esses serão abordadas aqui as fotometrias de emissão de chama e espectrometria de absorção atômica. Atualmente espectrometria de absorção atômica está muito difundida e a fotometria de emissão ficou restrita à determinação rotineira de elementos facilmente excitáveis como Na, K e Li, em análises clínicas e agronômicas, entre outras.

A fotometria de emissão de chama e a espectrometria de absorção atômica estão relacionadas entre si, porque em ambas as técnicas se utilizam uma chama na

etapa de atomização, para se obter átomos no estado fundamental, pelo fornecimento de energia térmica.

Na fotometria de emissão os átomos produzidos absorvem energia, alteram sua configuração eletrônica transformando-se em átomos excitados. Como esse estado é instável, os átomos tendem a voltar ao estado fundamental devolvendo energia como radiação luminosa, a qual é medida, num sistema apropriado.

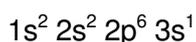
Na chama do espectrômetro de absorção atômica os átomos produzidos são excitados pela energia emitida por uma fonte de radiação luminosa. Quanto maior a quantidade de átomos na chama maior será o decréscimo da potência do feixe luminoso. A medida dessa atenuação do feixe luminoso constitui o sinal analítico da espectrometria de absorção atômica.

Conceitos básicos

WOOD, em 1902, mostrou como átomos de sódio podiam emitir e absorver radiações através de uma experiência ilustrativa, se bem que não inédita. Aquecia-se uma pastilha de sódio metálico no interior de um bulbo de vidro, para produzir vapor de sódio, sem que nenhum efeito fosse perceptível. Externamente ao bulbo, juntava-se íons sódio a uma chama e orientando-se sua luz para o bulbo, notava-se emissão de luz amarela. A luz emitida pela chama era capaz de excitar átomos de sódio, para um nível mais elevado de energia, ou seja, do estado fundamental para um estado excitado, instável. Ao retornarem ao estado inicial, dava-se a emissão da energia extra, absorvida pelos átomos.

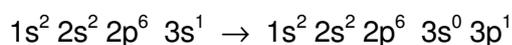
É fundamental que se entenda, que os átomos de sódio dentro do bulbo não seriam excitados por qualquer tipo de luz. Os íons sódio levados à chama se transformaram em átomos, se excitaram devido à energia térmica disponível, e emitiram luz ao retornarem ao estado fundamental. Essa *luz de sódio*, produzida na chama, é que pôde excitar os átomos de sódio, no interior do bulbo de vidro.

Os 11 elétrons do átomo de sódio estão distribuídos de acordo com a seguinte configuração eletrônica:



O menor grau de excitação do átomo de sódio corresponde à mudança do elétron localizado no orbital 3s, que é o mais externo, para orbitais de maior energia. Os demais elétrons podem ser ignorados, pois a quantidade de energia fornecida nos métodos em consideração é insuficiente para afetá-los.

Apesar da possibilidade de saltos para diversos orbitais de maior energia, a excitação do átomo de sódio, em chama ou por radiação luminosa, corresponde essencialmente à promoção do elétron para o próximo orbital em ordem crescente de energia:



Os orbitais dos átomos correspondem a valores de energia bem definidos, típicos de cada elemento químico, de modo que a mudança do elétron de um orbital para outro deve exigir o fornecimento de uma quantidade de energia também definida, característica do elemento e da transição eletrônica considerada. Assim, para o exemplo em questão essa quantidade equivale a $3,732 \cdot 10^{-19}$ joules. Em resumo, o que ocorreu na experiência de WOOD foi percorrer diversas vezes o mesmo caminho, indo e voltando, ganhando e devolvendo a mesma quantidade de energia.

Para ter seu elétron mais externo promovido do orbital 3s para 3p, o átomo de sódio tem de absorver 1 fóton de radiação luminosa de determinado comprimento de onda, de modo a obter $3,372 \cdot 10^{-19}$ joules. Essa quantidade de energia corresponde aos fótons de radiação luminosa, cujo comprimento de onda pode ser calculado pela equação:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

onde: E = energia em joules

h = constante de Planck = $6,6262 \cdot 10^{-34}$ J.s

c = velocidade da luz = $2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

l = comprimento de onda em metros

Então:

$$\lambda = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s. } 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}}{3,372 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 10^9} = 589,0 \text{ nm}$$

O comprimento de onda de 589,0 nanômetros corresponde à radiação luminosa de cor amarelada, tão típica do elemento sódio que é empregada para identificá-lo na análise qualitativa. É importante ressaltar que ocorre absorção de $3,372 \cdot 10^{-19}$ J, ou radiação de 589 nm, para promover o elétron de 3s para 3p e haverá emissão de radiação desse mesmo comprimento de onda, no retorno direto ao estado fundamental (3s \leftarrow 3p).

Quando uma população de átomos é introduzida em uma chama, praticamente a totalidade deles permanece no estado fundamental. Para átomos de sódio, presentes numa chama a 2000 K, a relação entre populações de átomos excitados, com configuração eletrônica $3s^0 3p^1$, e de átomos no estado fundamental será de apenas 1 átomo em cada 100.000.

Na fotometria de emissão de chama detecta-se o sinal referente à energia liberada no retorno ao estado fundamental de átomos excitados cuja população depende da temperatura. Já na espectrometria de absorção atômica, são os átomos no estado fundamental que interagem com um feixe de radiação, e o número deles não é afetado significativamente pela pequena fração que sofreu excitação.

Espectros

Átomos não possuem energia rotacional ou vibracional, sendo que as transições de energia ocorrem entre diferentes níveis eletrônicos, e dão origem a espectros na região do visível ou do ultravioleta. Isso ocorre porque transições eletrônicas envolvem diferenças relativamente mais elevadas de energia que correspondem a comprimentos de onda mais baixos de radiação eletromagnética.

Nas moléculas, a cada nível eletrônico está associado um conjunto de níveis de energia vibracional, e a cada um destes, por sua vez, um conjunto de níveis de energia rotacional. Portanto, transições entre dois níveis eletrônicos moleculares diferem entre si por pequenas quantidades de energia vibracional e rotacional, dando origem à estrutura de bandas dos espectros moleculares.

Ao se registrar a energia absorvida ou emitida para cada comprimento de onda da radiação eletromagnética são obtidos os espectros. Pode-se, portanto, registrar espectros de absorção ou espectros de emissão de átomos, íon ou moléculas.

Espectro contínuo

Quando um corpo sólido, como o filamento das lâmpadas de tungstênio, é levado à incandescência e se efetua a dispersão da energia radiante emitida, obtém-se um espectro contínuo, composto de todos os comprimentos de onda da faixa espectral

estudada. Também é contínuo o espectro da lâmpada de deutério, empregada na correção de *background* na espectrometria de absorção atômica.

Espectro atômico ou de linhas isoladas

Átomos de diferentes elementos, quando convenientemente excitados, liberam a energia extra adquirida emitindo radiações monocromáticas, de comprimentos de onda característicos produzindo o espectro atômico de emissão. Por outro lado, átomos em seu estado fundamental podem absorver energia radiante para promover transições entre estados de energia eletrônicos bem definidos constituindo um espectro atômico de absorção.

O espectro atômico típico é do tipo descontínuo e apresenta bandas muito estreitas, na verdade linhas, correspondentes a determinados comprimentos de onda.

Através de excitação dos átomos presentes numa chama por energia luminosa, são possíveis apenas transições do estado fundamental, em que a quase totalidade dos átomos se encontra, para estados excitados de energias mais baixas. Registrando-se um espectro de absorção nessas condições, obtém um espectro relativamente simples, com poucas linhas de absorção.

Espectro iônico

Se a energia aplicada para excitação atingir o potencial de ionização, isto é, for de intensidade suficiente para remover o elétron para longe da influência do núcleo, será obtido um íon. Essa ionização pode ocorrer em chamas de elevada temperatura e o espectro de emissão de um íon será completamente diferente do espectro do átomo que lhe deu origem, se assemelhando ao espectro do elemento de número atômico precedente.

Espectros de banda

Moléculas submetidas à excitação suficientemente forte podem se romper e resultarem em átomos. Caso isso não ocorra, ou seja, as moléculas permaneçam íntegras, será produzido um espectro de emissão molecular, no qual as ocorrências de um grande número de linhas, de comprimentos de onda bem próximas, formarão agrupamentos chamados bandas. Deste modo, a energia radiante emitida aparece espalhada em um trecho do espectro, em vez de se concentrar em linhas isoladas. Emissão de bandas ocorrem mais freqüentemente em chamas, pois formas de excitação mais eficientes podem dissociar moléculas em átomos.

Atomização em chama

Tanto na espectrometria de absorção atômica como na fotometria de emissão, a etapa decisiva para o êxito dessas técnicas analíticas é a produção controlada de átomos do elemento a ser determinado, ou seja, a atomização.

A Figura 10 é bastante ilustrativa no sentido de apresentar as etapas envolvidas na produção de átomos, bem como em indicar os processos que contribuem para dificultá-la. Ao final, os átomos produzidos estarão aptos para se excitarem com energia térmica, emitir energia radiante e fornecer um sinal analítico, na fotometria de emissão. Alternativamente, podem ser excitados por um feixe de radiação luminosa, absorvendo nesse processo parte da energia radiante.

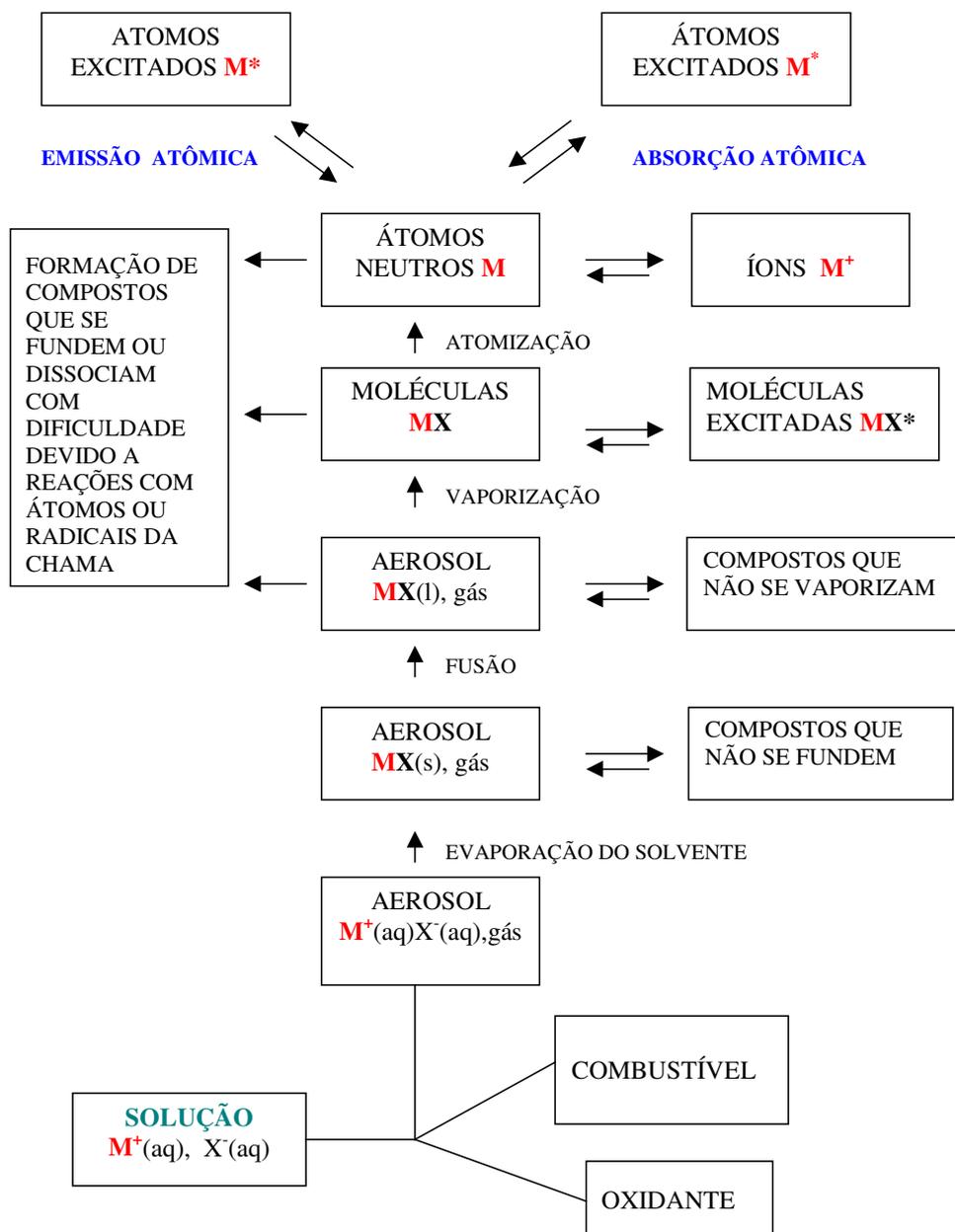


Figura 10. Esquema das principais etapas envolvidas no processo de atomização

Aspiração e nebulização da solução de amostra

Em geral tem-se uma solução de amostra, geralmente aquosa, que será aspirada até a chama, através de um conjunto que reúne sistema de aspiração, de nebulização e um queimador. Normalmente a aspiração se processa através de um sistema pneumático, onde um fluxo de gás, escapando a alta velocidade por um orifício, promove uma queda de pressão e, conseqüentemente, aspiração da solução de amostra por meio de um capilar.

O sistema queimador típico dos espectrômetros de absorção atômica, e que atualmente também opera nos fotômetros de emissão, é o tipo "pré-mix", nele, antes da "queima", se efetua a nebulização em uma câmara, onde são admitidos o combustível e o oxidante, de modo que a chama é alimentada por uma mistura prévia de gases.

Após a solução ter sido aspirada no sistema "pré-mix", o filamento líquido é fragmentado em gotas de tamanhos variáveis, visando obter um aerosol com gotículas de diâmetro entre 5 a 7 μm . Para tanto, a solução pode ser projetada contra uma pérola de vidro, colocada a uma distância regulável, para fragmentação das gotas. Com essa mesma finalidade, são colocados anteparos no percurso até o queimador. Gotas de maior diâmetro são descartadas através do dreno da câmara de nebulização, de modo que apenas 10 a 20% do volume aspirado contribui para a formação do aerosol.

À saída da câmara de mistura se acopla o queimador. Nos espectrômetros de absorção atômica, ele apresenta uma plataforma retangular com uma fenda central de poucos milímetros com cerca de 10 cm de comprimento, onde se localiza a chama. Obtém-se assim, um máximo percurso através de uma chama laminar, tornando eficiente à absorção da energia radiante do feixe que a atravessa. Para os fotômetros de chama, o queimador mais adequado apresenta forma de torre cilíndrica, com orifícios arranjados em circunferência, pois aqui o propósito é concentrar a luz emitida pelos elementos excitados e focalizá-la eficientemente no detector.

A chama

Uma chama é o resultado da reação exotérmica, denominada combustão, entre um combustível e um agente oxidante, ou comburente, que no caso em questão, são gases. Os gases produzidos nessa reação tornam-se luminosos pela liberação de energia química.

Os gases mais comumente empregados como combustíveis são: acetileno, propano, butano, gás de cozinha, hidrogênio, enquanto que como oxidantes tem-se: ar, oxigênio, óxido nitroso.

As principais funções da chama são: vaporização do elemento de interesse, passando-o da fase sólida para a fase gasosa; atomização, ou seja, conversão de moléculas em átomos e, na fotometria de chama, excitação de átomos do estado fundamental para estados de maior energia.

Várias combinações de gases combustíveis e oxidantes foram estudadas e as mais comumente empregadas são as seguintes: Ar/acetileno e Óxido nitroso/acetileno em absorção atômica, e Ar/(propano+butano) na fotometria de chama de emissão. O ar normalmente é fornecido por um compressor e o combustível pode ser o gás de cozinha comum.

Fonte de radiação na espectrometria de absorção atômica

Na espectrometria de absorção atômica o sinal analítico decorre da absorção de energia de um feixe de radiação. Quanto maior for a concentração do elemento a ser analisado na solução de amostra, maior será a população de átomos desse elemento na chama e maior será a atenuação do feixe luminoso que a atravessa. É óbvio, portanto, que na espectrometria de absorção atômica se deva dispor de uma fonte de energia radiante para excitação dos átomos presentes na chama.

Sabe-se que para excitar átomos deve-se fornecer radiação de comprimento de onda bem determinado, que corresponda à energia necessária para levar o átomo do estado fundamental para outro de maior energia. Deste modo, para cada elemento a ser determinado pela espectrometria de absorção atômica será exigida uma fonte de radiação específica. Na fotometria de emissão isso não ocorre, pois os próprios átomos do elemento a ser determinado se constituem em fonte de radiação.

Uma opção adequada é empregar, por exemplo, a energia radiante emitida por átomos de cálcio contidos numa fonte de radiação, para excitar átomos de cálcio presentes na amostra que esta sendo analisada. A fonte de radiação mais empregada é a lâmpada de catodo oco. Consiste em um cilindro de vidro preenchido com gás nobre, contendo um catodo na forma de cilindro oco, feito do elemento para cuja determinação a lâmpada se destina, como Fe, Cu, Mn, Ni, ou então o contendo numa liga. Átomos do metal do catodo são deslocados, excitados e levados a emitir seu espectro característico ao retornarem ao estado fundamental, fornecendo a radiação necessária para excitar os átomos do mesmo elemento presentes na chama.

Sistema monocromador

Na fotometria de emissão de chama, a função do sistema monocromador é selecionar uma determinada linha do espectro de emissão do elemento que está sendo analisado. Nos fotômetros de chama normalmente se empregam filtros de interferência, que são eficientes na seleção de linhas de espectros relativamente simples, como os dos metais alcalinos.

Na espectrometria de absorção atômica o sistema monocromador tem por função selecionar uma linha, cuja absorção vai ser medida, das demais linhas emitidas pela lâmpada de cátodo oco e pelo gás inerte.

No sistema monocromador dos espectrômetros de absorção atômica o feixe de radiação proveniente da lâmpada de cátodo oco atravessa a chama, penetra no sistema monocromador através de uma fenda, conhecida por *slit de entrada*, e atinge um espelho esférico que o direciona sobre uma grade de difração. Dependendo do ângulo de rotação da grade será selecionada radiação de um determinado comprimento de onda, que será direcionada a uma outra fenda, o *slit de saída*, através de um segundo espelho esférico. O controle de abertura do *slit* permite selecionar, por exemplo, trechos de 0,2, 0,5, 1,0 ou 2,0 nanômetros do espectro, conforme seja necessário. Os *slit* de entrada e saída devem ter a mesma abertura.

Detecção do sinal e leitura

O detector empregado em geral é o tubo fotomultiplicador ou fotomultiplicadora, sensível a radiações entre 190 e 800 nm. No detector produz-se um sinal elétrico proporcional à intensidade de radiação que sobre ele incide, proveniente do sistema monocromador.

A radiação penetra no tubo fotomultiplicador através de uma janela de quartzo e dirige-se para uma placa de material fotosensível que emite elétrons sempre que uma feixe luminoso incide sobre ela. Quanto maior a intensidade da radiação incidente, maior será a quantidade de elétrons gerada.

Um conjunto de eletrodos multiplica a quantidade inicial de elétrons promovendo amplificação da corrente de 10^8 a 10^{10} vezes. O potencial aplicado ao tubo fotomultiplicador para que ocorra o processo é conhecido como *ganho*, e pode ser ajustado automaticamente pelo instrumento. A corrente produzida no tubo fotomultiplicador é convertida num sinal de voltagem em um amplificador.

O sistema de leitura mede a intensidade de radiação da lâmpada de cátodo oco, de comprimento de onda selecionado no sistema monocromador, quantificando a corrente elétrica gerada no tubo fotomultiplicador.

Na ausência de átomos do elemento analisado na chama tem-se o sinal de referência, de intensidade I_0 . A aspiração e nebulização da solução de amostra, seguida da atomização, resultarão em uma população de átomos, proporcional à concentração do elemento na amostra, posicionada no percurso do feixe de radiação emitida pela lâmpada de cátodo oco. Os átomos absorvem parte da radiação emitida pela lâmpada e nessa condição o sinal detectado no sistema de leitura terá intensidade reduzida de I_0 para I_a .

Tanto na fotometria de chama como na absorção atômica é necessário se trabalhar com soluções padrões para calibração do instrumento. As leituras obtidas nas amostras são relacionadas às leituras obtidas nas soluções padrões para cálculo de concentração.

O instrumento fornece diretamente a leitura de absorbância, que é o parâmetro que se relaciona linearmente com a concentração do elemento analisado, M , na solução de amostra:

$$A = [M] \cdot f$$

Na fotometria de emissão de chama, o sinal detectado E , correspondente a energia emitida pelos átomos excitados, é diretamente proporcional à concentração do elemento emissor, podendo ser ajustado à qualquer escala arbitrária de leitura:

$$E = [M] \cdot f'$$

O sistema de detecção poderia registrar outras radiações, além daquela proveniente da lâmpada de cátodo oco, o que resultaria em erro na determinação analítica. Esse problema é contornado codificando a emissão da lâmpada por modulação, que consiste basicamente na variação da intensidade de radiação, numa frequência constante, por meios mecânicos ou eletrônicos.

Na fotometria de emissão de chama, não existe possibilidade de discriminar sinais por modulação, pois tanto a emissão do elemento de interesse como a radiação de fundo provém da chama, o que é uma séria limitação para essa técnica analítica.

Nos equipamentos modernos, o sinal de absorção atômica corresponde a integração de sinais durante um período determinado de tempo, o que aumenta a precisão da medida.

Interferências

Nas etapas que se sucedem entre a aspiração da solução de amostra até a manifestação do sinal analítico, diferentes processos podem afetar a transformação dos íons do elemento de interesse em átomos, bem como a interação destes com a radiação luminosa ocasionando o que se denomina interferência.

Interferências espectrais

Ao se medir a radiação emitida pelo elemento que está sendo analisado, pode ocorrer que outra radiação de mesmo comprimento de onda coincida ou se sobreponha, constituindo uma interferência espectral. Esse tipo de interferência é bastante prejudicial às determinações por fotometria de emissão de chama.

A medida de absorção atômica pode ser afetada pela absorção de *background*. Neste caso, a medida de absorção por átomos da espécie de interesse, que ocorre em uma faixa muito estreita de comprimento de onda, é afetada por absorção contínua, ou de fundo. Essa absorção de *background*, ou não específica, se deve, sobretudo ao espalhamento de radiação e à absorção molecular.

Quando a solução de amostra apresenta concentração elevada de sólidos dissolvidos, partículas sólidas podem ocorrer na chama, sobretudo quando sua temperatura é insuficiente para completar a atomização. Neste caso, haverá espalhamento da radiação e, conseqüentemente, a atenuação da radiação da lâmpada de cátodo oco, que será interpretada como absorção atômica pelo sistema de leitura do instrumento.

Se a temperatura da chama for insuficiente para dissociação de moléculas em átomos, bandas de absorção molecular poderão se sobrepor as linhas de absorção atômica do elemento de interesse, causando erro em sua determinação. A formação de moléculas é favorecida quando um elemento presente em alta concentração na matriz reage com gases da chama formando óxidos ou hidróxidos. O problema de absorção molecular se torna mais sério abaixo de 250 nm.

A correção da "absorção de *background*" é feita comumente dispondo-se de uma lâmpada de deutério. Esta apresenta um espectro de radiação contínua, que sendo atenuada pela *absorção de background*, permite que ela seja quantificada e subtraída do sinal detectado de "*absorção de background + absorção atômica*".

Influência das propriedades físicas da solução de amostra

Soluções com diferentes viscosidades e tensões superficiais serão aspiradas e nebulizadas diferentemente, resultando em diferentes populações de átomos para uma mesma concentração do elemento de interesse. A forma mais simples de se eliminar essa interferência é preparar soluções padrões e de amostra com propriedades físicas comparáveis.

Interferências químicas

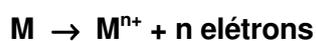
Componentes da amostra podem reagir com o elemento de interesse formando compostos que se fundem, vaporizam, ou que se dissociam com graus variados de dificuldade, denominados compostos refratários, que evidentemente prejudicam a atomização. Os processos descritos afetam tanto a fotometria de emissão como a espectrometria de absorção atômica.

Um exemplo relacionado com as análises agronômicas é determinação de cálcio e de magnésio em matrizes que contém íons fosfato, sulfato e alumínio, como solo, material vegetal e misturas de fertilizantes. A formação de CaAl_2O_4 , por exemplo, prejudica a transformação do cálcio presente na amostra em átomos.

Para contornar o problema, em geral adiciona-se ao meio um elemento que forma compostos refratários mais facilmente que o elemento de interesse, como o lantânio ou o estrôncio. Uma chama de temperatura conveniente pode dissociar compostos refratários eventualmente formados.

Interferência de ionização

A formação de íons diminuiu o número de átomos disponíveis para a produção do sinal analítico e, conseqüentemente, a sensibilidade analítica, porque o íon apresenta um espectro de absorção completamente diferente do átomo que lhe deu origem. A ionização do elemento M que está sendo determinado ocorre segundo o equilíbrio:



Se for adicionado ao meio um elemento, denominado supressor de ionização, que se ioniza mais facilmente que M, por apresentar um menor potencial de ionização, o maior número de elétrons presentes deslocará o equilíbrio de ionização do elemento M para a esquerda, dificultando a formação de íons M^{n+} .

A determinação de cálcio e de magnésio por espectrometria de absorção atômica, em chama de ar/acetileno, é afetada pela formação de compostos refratários com íons fosfato, sulfato e alumínio. Esse problema não ocorre na chama de óxido nitroso/acetileno, mas neste caso a temperatura mais elevada aumenta a ionização do cálcio de 3 para 43%. Deverá ser adicionado à solução de amostra um supressor de ionização, que pode ser o íon potássio, lítio, entre outros, para que a ionização do cálcio seja minimizada. Os supressores são adicionados à solução de amostra em concentrações elevadas, de 1000 a 4000 mg L⁻¹.

3.5. Aplicações da fotometria de emissão de chama

3.5.1. Determinação em fertilizantes do potássio solúvel em água

Fundamento

Quando uma solução que contém cátions dissolvidos é atomizada e as minúsculas partículas da solução são projetadas sobre uma chama, há uma excitação dos átomos de alguns elementos, isto é, há um deslocamento de certos elétrons para níveis energéticos mais elevados. Quando os elétrons voltam ao nível energético normal, há emissão da energia absorvida, na forma de radiações. Pode-se relacionar a intensidade das radiações emitidas, num certo comprimento de onda, com a concentração dos elementos.

Para o potássio, o comprimento de onda mais usado é de 766 e 767 nanômetros.

Prepara-se, previamente, uma curva que relacione a concentração de potássio de diversas soluções padrões com as respectivas leituras obtidas no fotômetro de chama.

A concentração de potássio de uma solução qualquer poderá ser calculada a partir da leitura obtida no fotômetro de chama, usando-se a curva descrita.

Reativos

Solução padrão estoque de K₂O

Dissolver 1,582 g de KCl (seco a 110°C por 2 horas) em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume. Transferir 25 ml dessa solução para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume. Esta solução contém 250 mg L⁻¹ de K₂O.

Soluções padrões de trabalho

Transferir, por meio de bureta semi-micro, 1, 2, 4, 6 e 8 ml da solução padrão que contém 250 mg L⁻¹ de K₂O para balões volumétricos de 100 ml e completar o volume. Estas soluções contêm, respectivamente, 2,5 - 5,0 - 10,0 - 15,0 e 20,0 mg L⁻¹ de K₂O.

Estabelecimento da curva padrão

a) Efetuar as leituras de todas as soluções padrões de trabalho, acertando o zero do aparelho com água destilada e o 100 com a solução padrão que contém 20 mg L⁻¹ de K₂O.

Procedimento

a) Pesar 0,5000 g da amostra de fertilizante, transferir para erlenmeyer de 250 ml, adicionar 125 ml de água destilada, tampar e agitar por 15 minutos em agitador mecânico.

b) Filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1 seco, recebendo o filtrado em copo seco.

c) Retirar uma alíquota adequada dos extratos, transferir para balão volumétrico de 250 ml e completar o volume com água destilada. Homogeneizar a solução.

d) Efetuar a leitura da solução acertando o zero do aparelho com água destilada e a leitura 100 com a solução padrão que contém 20 mg L⁻¹ de K₂O.

Cálculos

Calcular a concentração de K no fertilizante em % K; % K₂O e em g kg⁻¹ de K e K₂O.

EXERCÍCIOS

ASSUNTO: ESPECTROFOTOMETRIA

1. Qual o intervalo de frequência das radiações correspondentes à cor laranja?
(Usar dados da Tabela 1 do texto).
- 2) Calcule a energia de uma radiação de comprimento de onda de 213 nm. Que nome teria essa radiação?
- 3) Se uma solução colorida absorve 37% da radiação incidente em um espectrofotômetro quais serão os valores de T% e A?
- 4) Qual seria a cor do filtro empregado na determinação de fósforo em solos, na qual se produz uma solução de cor azul?
- 5) Uma solução X apresenta absorvância de 0,318 em cubeta de 1 cm. Qual seria a Absorvância se:
 - a) A solução X fosse colocada em cubeta de 20 nm de espessura
 - b) Se 25 mL da solução X fossem diluídos em água para volume de 50 mL.
- 6) Prepare um gráfico com os seguintes pares de dados:
Absorvância: 0,000 0,091 0,188 0,370 0,559
mol/L: 0,000 0,020 0,040 0,080 0,120
Após traçar a reta que melhor se ajusta aos dados, calcule a concentração de uma solução cuja absorvância é 0,195.
- 7) Porque não são empregados valores de transmitância (%T) para se preparar curvas padrões como aquele da questão 6?
- 8) Ao se elaborar um método espectrofotométrico, determina-se o comprimento de onda onde ocorre a máxima absorção de luz, e indica-se esse valor para se utilizar o método. Por que?
- 9) Qual a diferença entre selecionar comprimentos de onda com filtros e com grades de dispersão?

10) Agitam-se 10 g de solo com 100 mL de H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} . Transferem-se 20 mL do extrato obtido para balão de 50 mL e juntam-se reativos para desenvolvimento da cor azul. Obtém-se leitura de absorvância de 0,255 a 640 nm. Uma curva de calibração, obtida nas mesmas condições, forneceu os valores:

$\mu\text{g P}/50 \text{ mL}$	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0
Absorvância	0,000	0,073	0,146	0,219	0,292

- a) Qual o teor de fósforo no solo em mg.kg^{-1} de P?
 b) Por que as leituras de absorvância foram feitas a 640 nm?

11) Cinco gramas de uma amostra de terra fina seca em estufa (TFSE) foram agitados com 100 mL de H_2SO_4 0,025 M e depois filtrado através de papel de filtro Whatman N^o 1, 40 mL do extrato foram transferidos para balão volumétrico de 50 mL e tratados com reativo sulfo-bismuto-molíbico e ácido ascórbico. Completou-se o volume com água destilada. A absorvância dessa solução colorida foi de 0,052. Tendo em vista os resultados da curva padrão abaixo citados, calcule o teor de fósforo do solo em mg.kg^{-1} de P.

Curva padrão mL sol. 10 ppm P	Absorvância
0	0
0,25	0,016
0,5	0,034
1,0	0,068
2,0	0,132
3,0	0,196

12) Um grama (1,000 g) de fertilizante fosfatado foi tratado por sucessivas porções de água destilada até o volume atingir 250 mL. Cinco mililitros dessa solução foram transferidos para balão volumétrico de 100 mL e tratados com reativo vanado-molíbico e o volume completado com água destilada. A solução assim preparada foi levada ao colorímetro e a sua absorvância foi de 0,09. Uma curva padrão preparada de forma semelhante ao descrito (padrões de fosfato em balão de 100 mL com igual quantidade do reativo vanadomolíbico) tem a seguinte equação de regressão: $x = 5,1813 y + 1,948$, onde $x = \text{mg P}_2\text{O}_5/100 \text{ mL}$ e $y = \text{absorvância da solução}$. O resíduo do fertilizante após lavagem com água foi tratado com ácido

nítrico e perclórico à quente e a seguir o material resultante foi filtrado e o volume completado a 100 mL. Cinco mililitros dessa solução foram tratados conforme descrito para a curva padrão e a leitura da absorbância foi de 0,40. Calcular as porcentagens de P_2O_5 solúvel em água e o total do fertilizante analisado.

Resposta: P solúvel em água = 12,07% P_2O_5

P insolúvel em água = 8,12% P_2O_5

EXERCÍCIOS

ASSUNTO: FOTOMETRIA DE CHAMA DE EMISSÃO E ABSORÇÃO ATÔMICA

1. Porque os espectros atômicos são formados em geral por linhas e não por bandas?
2. Quais as diferenças e semelhanças entre os métodos de emissão e de absorção atômica?
3. Como o elemento presente como íon na amostra é transformado em átomo na chama?
4. Que se entende por sistema "pré-mix" ?
5. Quais as funções da chama?
6. Porque para cada a determinação de cada elemento por absorção atômica é necessário dispor de lâmpada de catodo oco específica?
7. Qual a função do sistema monocromador nas técnicas de emissão e de absorção atômica?
8. Basicamente como é detectado o sinal analítico nos métodos em questão?
9. O sinal analítico na absorção atômica provem de uma número maior de átomos que na fotometria de emissão. Porque?
10. Qual o erro em se empregar uma curva padrão obtida com soluções aquosas e para se analisar uma solução alcoólica?
11. Porque a ionização na chama do elemento analisado atrapalha os métodos considerados?
12. Como o fósforo presente na amostra dificulta a determinação de cálcio?
13. O cálcio de 10g de solo é extraído em 100 mL de solução extratora. São diluídos 2 mL desse extrato a 50 mL e esta solução fornece uma absorbância de 0,356 no

espectrômetro de absorção atômica. A curva padrão estabelecida previamente mostra os valores:

Concentração de cálcio mg/L	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0
Absorbância	0.000	0,201	0,404	0,599	0,803

Calcule o teor de cálcio no solo.

Resposta:

14. Uma amostra de fertilizante foi agitada em um volume de água. Neste extrato determinou-se o potássio por fotometria de chama de emissão e o cálcio por espectrometria de absorção atômica. Quais os fenômenos que ocorreram na chama, com o potássio e o cálcio do fertilizante em cada determinação?

15. Após digestão de 5,0 mL de uma amostra de vinhaça (resíduo da fabricação de álcool), com HNO_3 e HClO_4 transferiu-se o material para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. Dez mililitros do extrato obtido foram transferidos para balão volumétrico de 250 mL e feita a leitura do potássio em fotômetro de chama, tendo-se obtido a leitura 9. Calcule-se o teor de potássio na vinhaça em % em volume, em g/L e em kg/m^3 .

Dado: O aparelho foi calibrado para leitura 100 com solução 20 mg L^{-1} de K_2O e o zero com água destilada.

Resposta:

16. 5g de uma amostra de T.F.S.A foram agitadas com solução $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 por 15 minutos. A leitura do extrato obtido em fotômetro de chama forneceu o valor 15. Calcule o teor de K^+ no solo em $\text{mmol}_{(+)} / 100\text{cm}^3$ sabendo-se que:

- A leitura 100 do fotômetro de chama foi feita com padrão 16 mg L^{-1} de K^+ .
- A densidade do solo é de $1,2 \text{ g cm}^{-3}$.

Resposta: $0,15 \text{ mmol}_{(+)} / 100\text{cm}^3$

BIBLIOGRAFIA SUGERIDA

- ALCARDE, J.C. Metodologia de Análise de Fertilizantes e Corretivos. Programa Nacional de Melhoramento da Cana-de-Açúcar/IAA. 1979. 276p.
- BACCAN, N.; J.C. ANDRADE; O.E.S. GODINHO e J.S. BARONE. Química Analítica Quantitativa Elementar. Ed. Edgard Blücher Ltda., 1979. 245 p.
- FREISER, H. e Q. FERNANDO. Ionic Equilibric in Analytical Chemistry. John Wiley e Sons, 1963. 334p.
- GUENTHER, W.B. Química Quantitativa: medições e equilíbrio. Editora da Universidade de São Paulo, 1972. 423p.
- KOLTHOFF, I.M. e E.B. SANDELL. Textbook of Quantitative inorganic analysis. 3^a ed., the MacMillan Co., 1967. 758p.
- MANAHAN, S.E. Fundamentals of Environmental Chemistry. Lewis Publishers. 1993. 844p.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. Ed. Edgard Blücher Ltda., 1972.
- OHLWEILER, O.A. Química Analítica Quantitativa. 2^a ed. Livros Técnicos e Científicos, 1980. 1039 p.
- SKOOG, D.A. *Principles of instrumental analysis*. Philadelphia: Saunders College Publishing. 1985.

ANEXO

UNIDADES DO SISTEMA INTERNACIONAL EM PUBLICAÇÕES DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO (SBCS)⁽¹⁾

Com a exigência mais estrita de uso das unidades do Sistema Internacional (SI) nas publicações da SBCS, algumas dúvidas têm surgido quanto às opções de unidades e prefixos para representar algumas grandezas. Esse não é assunto totalmente resolvido em publicações da área de solos mesmo em revistas internacionais que fazem uso do SI há mais tempo.

No Quadro a seguir são apresentadas as unidades preferidas e aceitas, para uso na SBCS. Algumas opções foram definidas como parte de uma política editorial, visando uniformizar unidades. Certos itens sobre os quais pairam dúvidas ou controvérsias poderão ser revistos futuramente. Sugestões e comentários serão bem-vindos.

⁽¹⁾ Transcrito parcialmente de CANTARELLA, H. & MONIZ, A.C. Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 20(2):82-83, 1995.

Unidades SI preferidas e aceitas para uso nas publicações da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

Quantidade/ taxa	Exemplo de aplicação	Unidade/símbolo		
		Preferida	Aceita	
Área	Área de terreno	m ²	ha	
	Área de vaso	m ²	cm ²	
	Área foliar	m ²	cm ²	
	Área superficial específica de solo	m ² kg ⁻¹	m ² g ⁻¹	
	Razão de área foliar	m ² kg ⁻¹ de planta	-	
Volume	Vaso	m ³	dm ³ ; L	
	Tanques, campo	m ³	dm ³	
	Frascos	L; dm ³	mL	
	Soluções	L; dm ³	m ³ ; mL	
Comprimento	Profundidade do solo	m	cm	
	Espaçamento	m	cm	
	Espaço interatômico (estr. de cristais)	nm	-	
Temperatura Produtividade, produção	Solo, ar etc.	°C; K		
	Grãos, matéria seca	kg ha ⁻¹	t ha ⁻¹ ; Mg ha ⁻¹ ; g m ²	
	Parte da planta	kg por planta; kg por espiga	g por planta; g por espiga	
Concentração	Massa molar conhecida: - meio líquido	mol L ⁻¹ ; mol kg ⁻¹	mol m ⁻³ ; mol dm ⁻³ ; g L ⁻¹ ; g kg ⁻¹	
	Elementos no solo: - macroelementos, microelementos	mol kg ⁻¹ ; mol dm ⁻³ (ou mmol...)	mol m ⁻³ ; g kg ⁻¹ ; g dm ⁻³ ; cmol kg ⁻¹ ; cmol dm ⁻³	
		mmol kg ⁻¹ ; mmol dm ⁻³	mol m ⁻³ ; mmol m ⁻³	
		μmol kg ⁻¹ ; μmol dm ⁻³	g kg ⁻¹ ; g dm ⁻³	
	carga ou íon	mol _c kg ⁻¹ ; mol (íon) kg ⁻¹ ; mol _c dm ⁻³ ; mol (íon) dm ⁻³ ; (ou mmol...)	cmol _c kg ⁻¹ ; cmol _c dm ⁻³ ; cmol (íon) kg ⁻¹ ; cmol (íon) dm ⁻³	
	extrato de saturação	mol L ⁻¹ ; mol dm ⁻³ ; (ou mmol ...)		
	nutriente em plantas:			
	macroelementos	mol kg ⁻¹ (ou mmol...)	g kg ⁻¹ ; mg kg ⁻¹	
	microelementos	mmol kg ⁻¹ ; μmol kg ⁻¹	mg kg ⁻¹ ; mg kg ⁻¹	
	Massa molar desconhecida			
	meio líquido	g L ⁻¹ ; g dm ⁻³	kg m ⁻³ ; g kg ⁻¹	
	elementos no solo e planta			
	macroelementos	g kg ⁻¹ ; mg kg ⁻¹ ; g dm ⁻³	kg m ⁻³	
	microelementos	mg kg ⁻¹ ; mg dm ⁻³ ; μg kg ⁻¹ ; μg dm ⁻³	g m ⁻³	
	matéria orgânica, argila (textura)	g kg ⁻¹ ; g dm ⁻³	kg kg ⁻¹ ; Mg m ⁻³	
	Nutrientes em fertilizantes e calcário	g kg ⁻¹	kg kg ⁻¹	
	Planta: umidade ou matéria seca	g kg ⁻¹	kg kg ⁻¹	
	Gases	mol m ⁻³ ; kg m ⁻³ ; mol mol ⁻¹	ml L ⁻¹ ; g L ⁻¹	
	Taxa de aplicação	Fertilizantes e calcário:		
		campo	kg ha ⁻¹	t ha ⁻¹ ; g m ⁻²
vasos, canteiros		g kg ⁻¹ ; mg kg ⁻¹ ; g dm ⁻³ ; mg dm ⁻³ ; g m ⁻²		
Capacidade de troca	Solo	mol (íon) kg ⁻¹ ; g dm ⁻³ ; mg dm ⁻³ ; g m ⁻²		
	Solo	mol (íon) _c dm ⁻³ ; mol (íon) dm ⁻³ ; mol _c kg ⁻¹ ; mol _c dm ⁻³ ; (ou mmol...)	cmol (íon) kg ⁻¹ ; cmol _c dm ⁻³	

