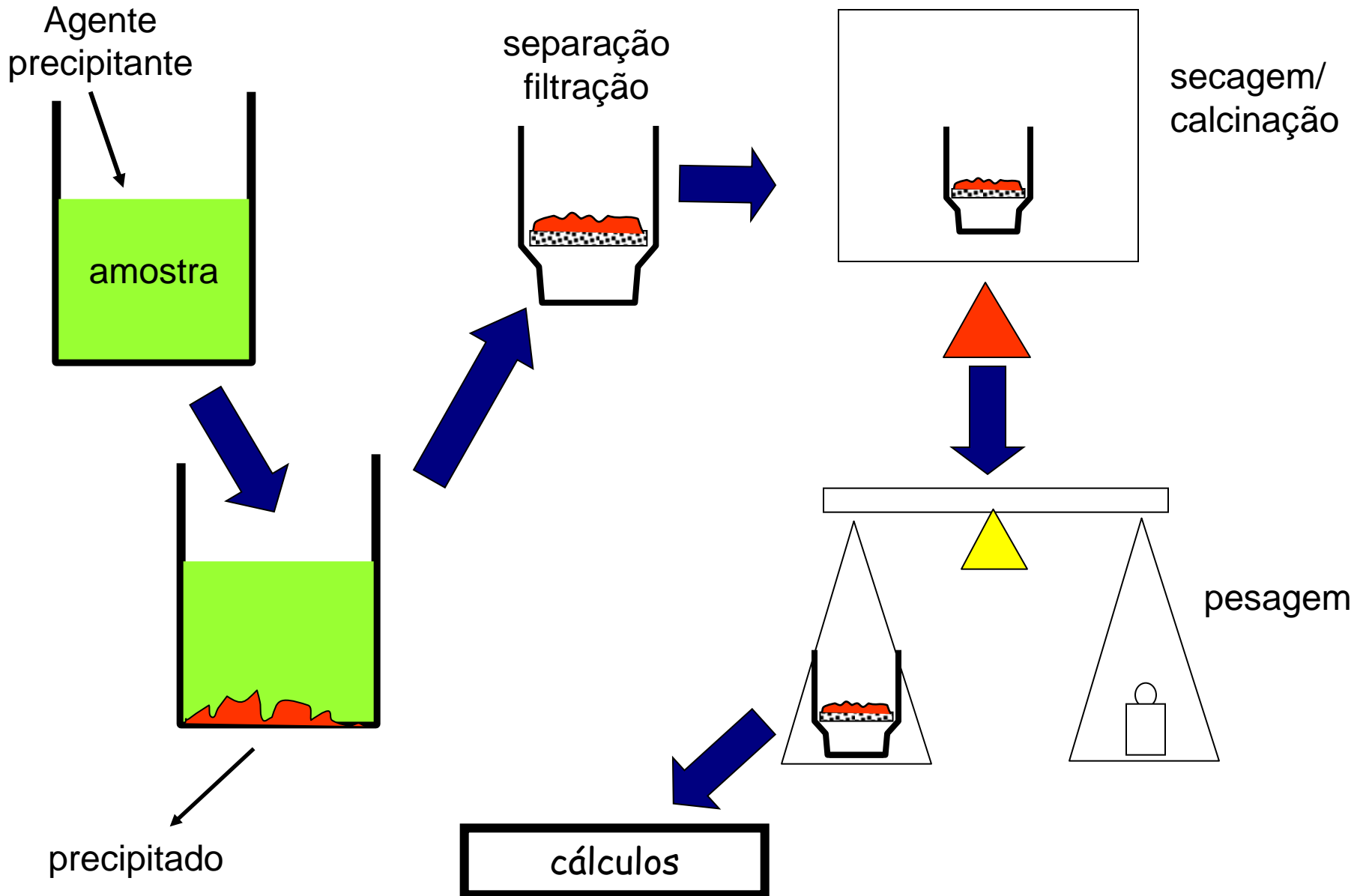


GRAVIMETRIA

Profa. Lilian Silva

Gravimetria



Gravimetria

- É o processo de isolar e de pesar um elemento, ou um composto definido de um elemento, na forma mais pura possível.



O elemento, ou o composto, é separado de uma amostra pesada da substância sujeita à análise

- Grande parte das determinações na análise gravimétrica refere-se à transformação do elemento a ser determinado



Composto estável e puro, que possa ser convertido, com facilidade, numa forma apropriada para pesagem

Gravimetria

• Por que continua-se utilizando análise gravimétrica?

DESVANTAGEM: Em geral, muito demorada.

VANTAGENS

1 - É exata e precisa quando se usam as balanças analíticas modernas;

2 - É possível controlar as possíveis fontes de erro



Os filtrados podem ser ensaiados para verificar se a precipitação foi completa



Os precipitados podem ser examinados em busca de presença de impurezas

Gravimetria

3 - Tem a grande vantagem de ser um método absoluto



É um método que envolve a medição direta sem a necessidade de nenhuma forma de calibração

4 - As determinações podem ser feitas com aparelhos relativamente baratos.

APLICAÇÃO GERAL

• Em análises que exigem elevada exatidão



Embora a natureza demorada da gravimetria limite esta aplicação a um pequeno número de determinações.

MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO

- São talvez os mais importantes de que trata a análise gravimétrica.



O constituinte a ser determinado é precipitado da solução numa forma que seja tão pouco solúvel que não haja perda apreciável quando o precipitado for separado por filtração e pesado.

- **Exemplo:** Determinação de prata

Solução de prata é tratada com excesso de NaCl ou KCl, o precipitado é filtrado, lavado, para remoção de sais solúveis, dessecado a 130-150°C e pesado como AgCl.

MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO

• Frequentemente o constituinte que se determina é pesado numa forma diferente daquela que foi precipitado.



O magnésio é precipitado como fosfato de amônio e magnésio, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mas é pesado, depois de calcinação, como pirofosfato $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

FATORES QUE DETERMINAM O ÊXITO DE UMA ANÁLISE POR PRECIPITAÇÃO

1 - O precipitado deve ser tão insolúvel que não haja perdas apreciáveis quando for recolhido por filtração.



Isso significa que a quantidade que permanece em solução não excede ao mínimo perceptível pela balança analítica comum, ou seja, 0,1mg.

2 - A natureza física do precipitado deve ser tal que possa ser separado da solução por filtração e possa ser lavado até estar isento de impurezas solúveis.



As partículas tenham um tal tamanho que não passem através do meio filtrante

FATORES QUE DETERMINAM O ÊXITO DE UMA ANÁLISE POR PRECIPITAÇÃO

As dimensões das partículas não sejam afetadas (pelo menos não sejam diminuídas) pelo processo de lavagem

3 - O precipitado deve ser conversível a uma substância pura de composição química definida



Calcinação ou por evaporação num solvente apropriado

PRECIPITAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

Procedimentos gravimétricos clássicos

- Aconselha-se adicionar lentamente uma solução diluída do reagente precipitante, acompanhado de agitação.



Manter um baixo grau de supersaturação durante a precipitação



Obtenção de partículas maiores, mais perfeitas e mais puras, de acordo com a teoria de von Weimarn

- No entanto, mesmo assim cria-se uma zona de contato entre duas soluções relativamente concentradas.



Surgimento de inúmeras partículas pequenas

PRECIPITAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

Técnica de precipitação de uma solução homogênea

O reagente precipitante não é adicionado à solução

↓
Gerado por meio de uma reação química cineticamente lenta e homogênea em todo o seio da solução

↓
Formação de cristais maiores e mais puros

•Esse tipo de precipitação pode ser aplicado para qualquer sistema no qual no qual o reagente de interesse possa ser gerado lenta e uniformemente.

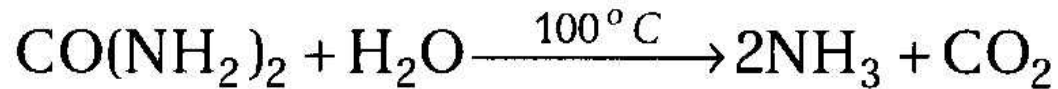
↓
As reações químicas úteis são aquelas que podem gerar o íon ou composto de interesse ou que produzam íons H^+ ou OH^-

↓
A fim de aumentar ou abaixar o pH da solução

PRECIPITAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

EXEMPLOS

1 - Uso da hidrólise da uréia em solução quente produzindo amônia e dióxido de carbono, aumentando o pH do meio:



Neste processo o CO_2 é eliminado por aquecimento da solução até a ebulição e a geração lenta de amônia vai resultar num aumento gradual do pH da solução.

A uréia é usada na precipitação de hidróxidos de certos metais



Os precipitados assim formados apresentam propriedades mais convenientes para uma análise gravimétrica que o precipitado obtido pela simples adição de amônia.

PRECIPITAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

• A precipitação de uma solução homogênea é usada para:

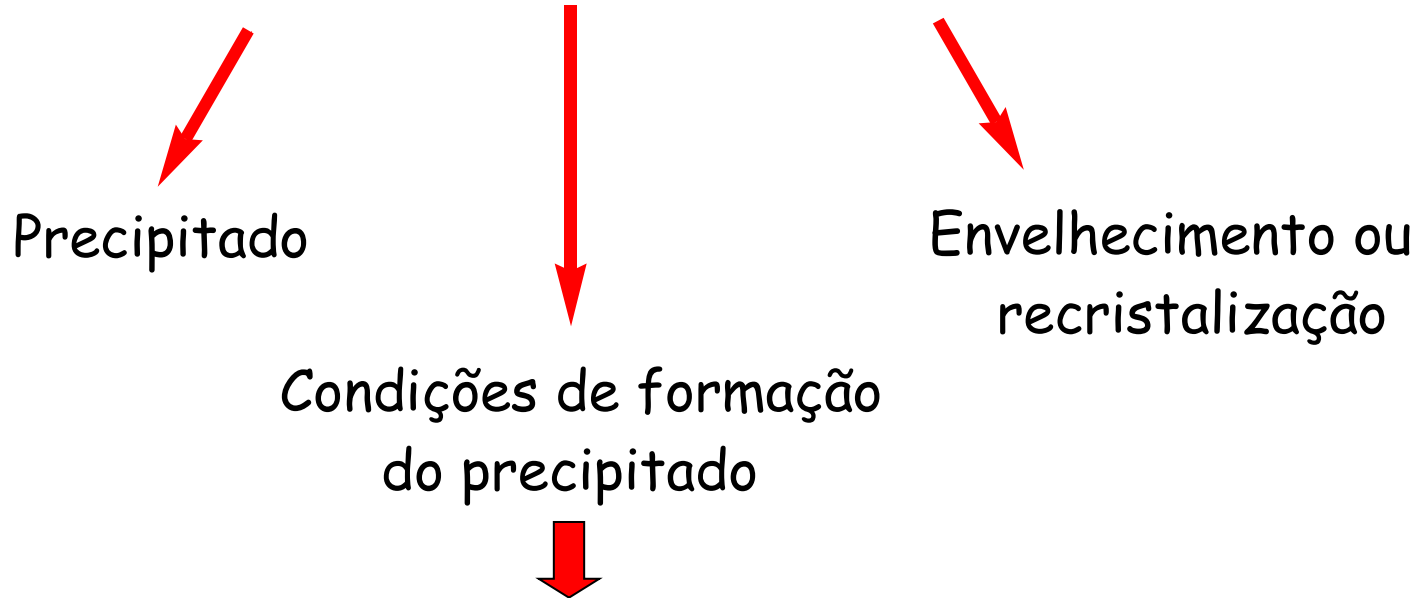
a) melhorar separações;

b) formar partículas cristalinas grandes;

c) produzir precipitados mais puros e fáceis de filtrar.

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

O tamanho e o hábito (forma) dos cristais



Precipitado

Envelhecimento ou
recristalização

Condições de formação
do precipitado

O efeito das condições de precipitação sobre o tamanho das
partículas

Von Weimarn

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

- Efeito das concentrações dos reagentes:

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

S = solubilidade do precipitado no estado de equilíbrio

Q = concentração dos íons em solução no instante anterior
ao da precipitação

$(Q - S)$ = grau de supersaturação

K = constante

$$\frac{(Q - S)}{S} = \text{Grau de supersaturação relativa}$$

- Quanto $>$ [reagentes] \rightarrow $>$ Grau de dispersão \rightarrow $<$ tamanho das partículas

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

• Para se obter partículas maiores é necessário misturar soluções diluídas dos reagentes



Análise gravimétrica recomenda-se uso de solução reagente diluída, adicionada lentamente e sob agitação



Manter o baixo grau de supersaturação durante a precipitação

• Outra maneira de se manter baixo grau de supersaturação: condições de elevada solubilidade

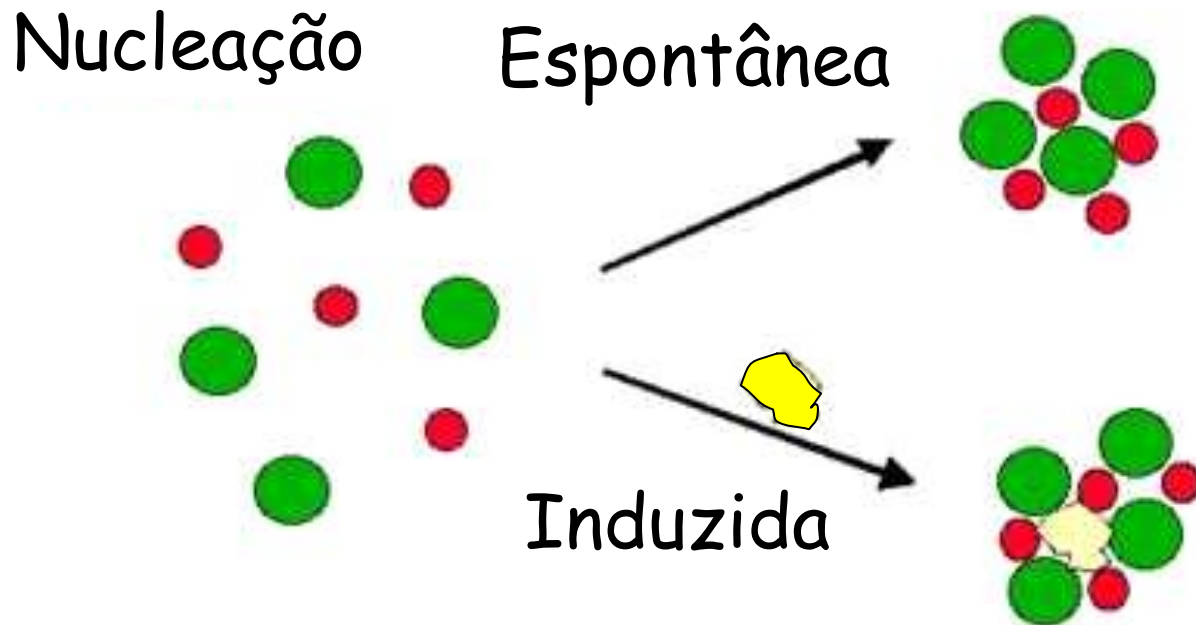


Precipitação em solução quente



Resfriamento da solução: $\downarrow S$ e precipitação quantitativa do precipitado

MECANISMO de PRECIPITAÇÃO



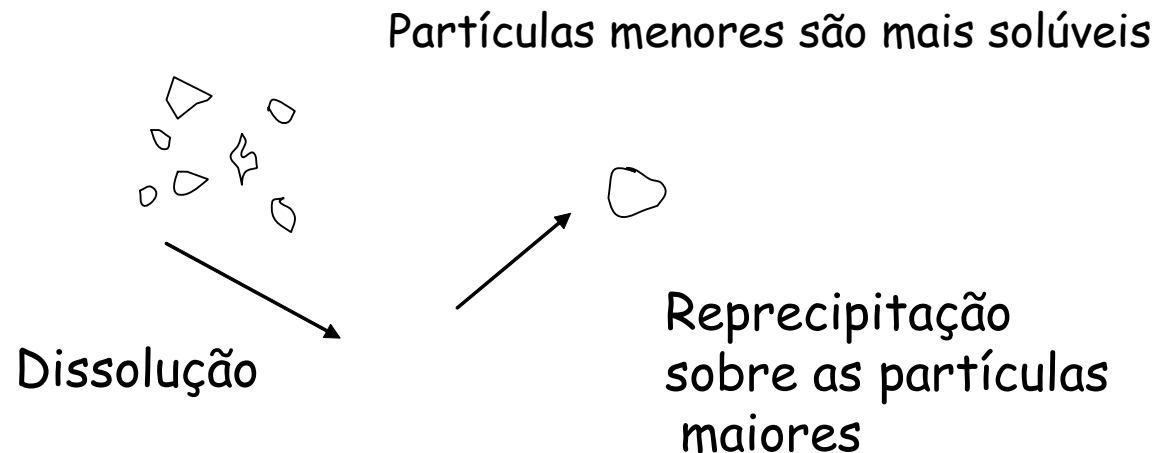
DIGESTÃO DE PRECIPITADOS

Digestão: operação na qual o precipitado permanece em contato com a solução-mãe, durante um certo tempo, no qual podem ocorrer transformações

Envelhecimento dos Precipitados

Conjunto de transformações irreversíveis que ocorrem em um precipitado quando em contato com a sua água-mãe

1. Amadurecimento de Ostwald:



CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

- Precipitados podem arrastar da solução outros constituintes que são normalmente solúveis



Nem sempre são removidos por simples lavagem

Impurezas são a maior fonte de erros na análise gravimétrica



Coprecipitação



Pós-precipitação

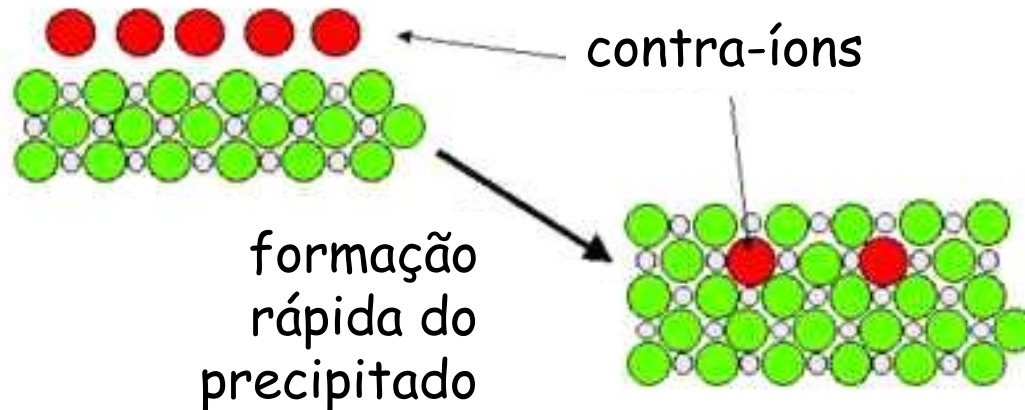
CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Coprecipitação: substâncias solúveis incorporam-se ao precipitado durante o seu crescimento.

Coprecipitação por Adsorção na Superfície (Oclusão)

Oclusão

Se um precipitado cresce muito rapidamente, alguns contra-íons não têm tempo de escapar da superfície

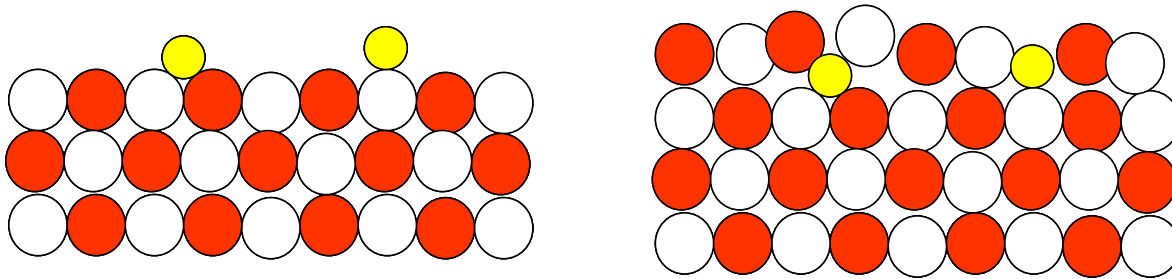


CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

A impureza é adsorvida na superfície do precipitado

À medida que as partículas crescem o íon contaminante fica ocluído

Estes íons não substituem cátions nem ânions no precipitado normal



→ **Cristal impuro e imperfeito**

CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Pós-precipitação

Ocorre durante a digestão, no processo de envelhecimento do precipitado

