

ANTONIO JOSÉ FERREIRA GADELHA

# PRINCÍPIOS DE QUÍMICA ANALÍTICA

Abordagem teórica qualitativa e quantitativa



**Blucher**

Antonio José Ferreira Gadelha

PRINCÍPIOS DE  
QUÍMICA ANALÍTICA

Abordagem Teórica  
Qualitativa e Quantitativa

2022

*Princípios de química analítica: abordagem teórica qualitativa e quantitativa.*

© 2022 Antonio José Ferreira Gadelha

Editora Edgard Blücher Ltda.

*Publisher* Edgard Blücher

*Editor* Eduardo Blücher

*Coordenação editorial* Jonatas Eliakim

*Produção editorial* Thaís Costa

*Preparação de texto* Vânia Cavalcanti

*Diagramação* Guilherme Henrique

*Revisão de texto* MPMB

*Capa* Leandro Cunha

## Blucher

---

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: 55 11 3078-5366

**contato@blucher.com.br**

**www.blucher.com.br**

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da editora.

---

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blucher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Angélica Ilacqua CRB-8/7057

---

Gadelha, Antonio José Ferreira

Princípios de química analítica : abordagem teórica qualitativa e quantitativa / Antonio José Ferreira Gadelha. - São Paulo : Blucher, 2022.

280 p. : il.

Bibliografia

ISBN 978-65-5506-562-6 (impresso)

ISBN 978-65-5506-558-9 (digital)

1. Química analítica I. Título

CDD 543

CDD 543

---

Índice para catálogo sistemático:  
1. Química analítica

# Conteúdo

|  |           |
|--|-----------|
| <b>PARTE I – INTRODUÇÃO À QUÍMICA ANALÍTICA</b>                | <b>11</b> |
| 1. Análise química qualitativa                                 | 13        |
| 1.1 <i>Origem e desenvolvimento da química analítica</i>       | 13        |
| 1.2 <i>Escala de trabalho em química analítica qualitativa</i> | 17        |
| 1.3 <i>Técnicas de laboratório para a escala semimicro</i>     | 17        |
| 1.4 <i>Reações químicas em análise qualitativa</i>             | 18        |
| 1.4.1 <i>Tipos de reação por via seca</i>                      | 18        |
| 1.5 <i>Análise sistemática de cátions</i>                      | 19        |
| 1.6 <i>Teste de identificação de ânions</i>                    | 21        |
| <i>Referências</i>   | 23        |
| <b>PARTE II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE QUALITATIVA</b>  | <b>25</b> |
| 2. Aspectos quantitativos das soluções                         | 27        |
| 2.1 <i>Processo de dissolução</i>                              | 28        |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2.2    | <i>Solubilidade</i>   | 29 |
| 2.3    | <i>Expressões de concentração das soluções</i>                                    | 33 |
| 2.3.1  | Concentração em massa ( $C$ ) ou concentração comum                               | 34 |
| 2.3.2  | Densidade de solução ( $d$ )  | 35 |
| 2.3.3  | Título e porcentagem em massa ( $\tau$ )  | 35 |
| 2.3.4  | Título em volume e porcentagem em volume  | 37 |
| 2.3.5  | Partes por milhão ( $ppm$ ) – em massa  | 37 |
| 2.3.6  | Parte por milhão em massa por volume  | 38 |
| 2.3.7  | Concentração em quantidade de matéria, concentração molar ou molaridade ( $M$ )   | 39 |
| 2.3.8  | Molalidade ( $W$ )  | 40 |
| 2.3.9  | Fração Molar  | 41 |
| 2.3.10 | Equivalente-grama   | 42 |
| 2.3.11 | Número de equivalentes ( $n_e$ )  | 44 |
| 2.3.12 | Normalidade ou concentração normal ( $N$ )  | 44 |
| 2.3.13 | Relações entre diferentes expressões de concentração de soluções                  | 46 |
| 2.4    | <i>Preparo de soluções</i>  | 47 |
| 2.5    | <i>Diluição das soluções</i>  | 50 |
| 2.6    | <i>Mistura de soluções com mesmo soluto</i>                                       | 51 |
| 2.7    | <i>Mistura de soluções com solutos diferentes que não reagem entre si</i>         | 53 |
| 2.8    | <i>Força iônica e atividade de íons</i>   | 54 |
| 3.     | <i>Equilíbrio químico</i>   | 65 |
| 3.1    | <i>Constante de equilíbrio (<math>K</math>)</i>                                   | 66 |
| 3.2    | <i>Constante de equilíbrio em termos das pressões parciais (<math>K_p</math>)</i> | 68 |
| 3.3    | <i>Relação entre <math>K_c</math> e <math>K_p</math></i>                          | 69 |
| 3.4    | <i>Expressão da constante em equilíbrios heterogêneos</i>                         | 70 |
| 3.5    | <i>Relações entre a constante de equilíbrio e a equação química</i>               | 76 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 3.6    | <i>Quociente de reação</i>   | 79  |
| 3.7    | <i>Princípio de Le Chatelier: mudanças em um sistema em equilíbrio</i>               | 80  |
| 4.     | <i>Equilíbrio ácido-base</i>   | 91  |
| 4.1    | <i>Teorias ácido-base</i>  | 91  |
| 4.2    | <i>Autoionização da água</i>   | 93  |
| 4.3    | <i>pH: uma medida da acidez</i>  | 96  |
| 4.4    | <i>Forças de ácidos e bases</i>  | 98  |
| 4.5    | <i>Constante de ionização ácida (<math>K_a</math>)</i>                               | 101 |
| 4.6    | <i>Constante de ionização básica (<math>K_b</math>)</i>                              | 103 |
| 4.7    | <i>Relação entre <math>K_a</math> e <math>K_b</math></i>                             | 105 |
| 4.8    | <i>Percentual de ionização de um ácido</i>   | 106 |
| 4.9    | <i>Lei de diluição de Ostwald</i>  | 106 |
| 4.10   | <i>Cálculo de <math>[H_3O^+]</math> e pH de soluções de ácidos fortes e fracos</i>   | 108 |
| 4.11   | <i>Calculando <math>[OH^-]</math>, pOH e pH de soluções de bases fortes e fracas</i> | 111 |
| 4.12   | <i>Hidrólise de sais</i>   | 117 |
| 4.13   | <i>Soluções-tampão</i>   | 127 |
| 4.13.1 | <i>Capacidade tamponante</i>   | 131 |
| 5.     | <i>Equilíbrios de solubilidade</i>   | 135 |
| 5.1    | <i>Produto de solubilidade</i>   | 136 |
| 5.2    | <i>Solubilidade e solubilidade molar</i>   | 138 |
| 5.3    | <i>Produto iônico (Q)</i>  | 140 |
| 5.4    | <i>Separação de íons por precipitação fracionada</i>                                 | 142 |
| 5.5    | <i>Fatores que afetam a solubilidade</i>   | 143 |
| 6.     | <i>Equilíbrios de complexação</i>  | 147 |
| 6.1    | <i>Tipos de ligantes</i>   | 149 |
| 6.2    | <i>Constante de estabilidade de complexos</i>  | 150 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 6.3 | <i>Composição fracionária das espécies no equilíbrio</i> | 155 |
| 6.4 | <i>Influência do pH sobre a concentração do ligante</i>  | 157 |
| 6.5 | <i>Íons complexos e a solubilidade de precipitados</i>   | 160 |
| 7.  | <b>Equilíbrios de oxirredução</b>                        | 165 |
| 7.1 | <i>Semirreações</i>                                      | 166 |
| 7.2 | <i>Balanceamento de semirreações</i>                     | 166 |
| 7.3 | <i>Potencial elétrico</i>                                | 171 |
| 7.4 | <i>Potencial-padrão de eletrodo</i>                      | 172 |
| 7.5 | <i>Constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs</i>  | 177 |
| 7.6 | <i>Equação de Nernst</i>                                 | 180 |
|     | <i>Referências</i>                                       | 186 |

### **PARTE III – FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA 187**

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 8.     | <b>Introdução à análise química quantitativa</b>                | 189 |
| 9.     | <b>Análise titulométrica (titrimétrica)</b>                     | 193 |
| 9.1    | <i>Padrões primários e secundários</i>                          | 195 |
| 9.2    | <i>Cálculos práticos e padronização de soluções</i>             | 196 |
| 10.    | <b>Titulometria de neutralização</b>                            | 199 |
| 10.1   | <i>Zona de transição de indicadores ácido-base</i>              | 199 |
| 10.2   | <i>Curvas de neutralização</i>                                  | 200 |
| 10.2.1 | <i>Ácido forte neutralizado por base forte</i>                  | 201 |
| 10.2.2 | <i>Ácido fraco neutralizado por base forte</i>                  | 206 |
| 10.2.3 | <i>Base fraca neutralizada por ácido forte</i>                  | 209 |
| 10.2.4 | <i>Ácido poliprótico neutralizado por base forte</i>            | 212 |
| 11.    | <b>Titulometria de precipitação</b>                             | 223 |
| 11.1   | <i>Produto de solubilidade e equilíbrio de precipitação</i>     | 224 |
| 11.2   | <i>Curvas de titulação de precipitação</i>                      | 225 |
| 11.3   | <i>Fatores que afetam a curva de titulação por precipitação</i> | 229 |
| 11.4   | <i>Detecção do ponto final</i>                                  | 230 |

|  |     |
|--|-----|
| 12. Titulometria de complexação                                      | 235 |
| 12.1 Complexos com ligantes próticos                                 | 237 |
| 12.2 Constante de formação (estabilidade) condicional ( $K'_{est}$ ) | 237 |
| 12.3 Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)                          | 238 |
| 12.4 Curvas de titulação complexométricas                            | 241 |
| 12.5 Influência do pH nas curvas de titulação complexométrica        | 245 |
| 12.6 Influência da estabilidade do complexo nas curvas de titulação  | 245 |
| 12.7 Indicadores para íons metálicos (metalocrômicos)                | 246 |
| 12.8 Técnicas de titulação com EDTA                                  | 247 |
| 13. Titulometria de oxirredução                                      | 251 |
| 13.1 Curvas de titulação por oxirredução                             | 254 |
| 13.2 Identificação do ponto final                                    | 257 |
| 14. Análise gravimétrica   | 261 |
| 14.1 Gravimetria por precipitação química                            | 261 |
| 14.2 Eletrogravimetria   | 262 |
| 14.3 Gravimetria por volatilização                                   | 263 |
| 14.4 Agentes precipitantes   | 264 |
| 14.5 Características do precipitado formado                          | 264 |
| 14.6 Tamanho de partícula e filtração de precipitados                | 264 |
| 14.7 Tipos de precipitado  | 265 |
| 14.8 Mecanismo de formação de precipitados                           | 266 |
| 14.9 Digestão de precipitados  | 266 |
| 14.10 Contaminação de precipitados                                   | 266 |
| 14.11 Precipitação a partir de uma solução homogênea                 | 269 |
| 14.12 Secagem e calcinação de precipitados                           | 269 |
| 14.13 Cálculos na análise gravimétrica                               | 270 |
| Referências  | 275 |



# Análise química qualitativa

A **Química Analítica** pode ser definida como o ramo da química que envolve a **separação, identificação e determinação** das quantidades relativas dos componentes de uma **amostra (analito)**, tendo como objetivo o **desenvolvimento de métodos** para a determinação da **composição química** dos materiais e o estudo da teoria em que se baseiam esses métodos.

A Química Analítica possui duas grandes divisões: a **análise qualitativa**, que identifica a **presença** de constituintes em um determinado material; e a **análise quantitativa**, que determina as **quantidades exatas** dos componentes presentes em uma determinada amostra.

Assim, a **análise qualitativa** experimental utiliza processos de laboratório para **identificação** dos componentes de sistemas materiais por **métodos sistemáticos**.

Já a **química analítica quantitativa** compreende o conjunto de **ensaios, métodos e técnicas** que possibilitam avaliar as **quantidades relativas** dos componentes em uma determinada amostra de material.

## 1.1 ORIGEM E DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA ANALÍTICA

Pode-se admitir que a Química Analítica tenha surgido no Egito Antigo, onde foram desenvolvidas técnicas de extração e purificação de metais nobres, como ouro e prata. Ao longo dos séculos seguintes, a análise química se desenvolveu

por meio de iniciativas isoladas, com o intuito principal de determinar a pureza de determinados materiais.

Desde a Antiguidade, as técnicas de análise química vêm sendo utilizadas e aperfeiçoadas. No início, seu uso se restringia à verificação de fraudes em objetos confeccionados com metais nobres. Entre os primeiros séculos da Era Cristã e a Idade Média, poucos avanços foram registrados em relação aos métodos analíticos. Apenas algumas iniciativas isoladas foram verificadas, especialmente no mundo árabe, cujo principal nome foi o químico e alquimista Jabir Ibn Hayyan, conhecido como Geber. Nascido na atual região do Iraque, entre os séculos VII e VIII d. C., escreveu mais de 100 livros, sendo considerado o precursor da Química moderna.

Após o período dominado pela alquimia, a partir do século XV, na época do Renascimento teve início um movimento denominado “iátroquímica”, que tinha por objetivo utilizar conhecimentos químicos para produzir medicamentos, rompendo com a abordagem mística da alquimia. O principal nome desse período foi Theophrastus Bombast von Hohenheim (1493-1541), mais conhecido como Paracelso.

Os avanços mais efetivos nessa área da Química se deram a partir do século XVII, com a disseminação da cultura do empirismo, provocada pela revolução científica, iniciada, principalmente, na Europa.

O principal nome dessa época foi Robert Boyle (1627-1691), que estabeleceu uma nova definição de elemento como sendo os corpos mais simples de que os corpos complexos são formados. Elevou a Química ao *status* de Ciência baseando seus resultados em dados experimentais e na observação das leis da natureza. Boyle ainda classificou as reações químicas conhecidas na época com a proposta de novos tipos de testes utilizando soluções, o que deu origem à análise por via úmida.

Contribuições significativas foram propostas por Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), na França, ao elaborar procedimentos de medidas e quantificação de gases, e pelo químico russo Mikhail Vasilyevich Lomonossov (1700-1765), considerado o fundador da análise química quantitativa, tendo descrito a Lei da Conservação da Massa 14 anos antes de Lavoisier, implementando o uso da balança para determinar a massa de reagentes e de produtos em uma reação.

Os trabalhos anteriores deram embasamento para a química teórica, permitindo avanços significativos, como as leis ponderais, propostas por John Dalton (1766-1844) e Joseph Louis Proust (1754-1826). Além deles, Justus von Liebig (1803-1873), Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850), Robert Wilhelm Eberhard von Bunsen (1811-1899) e Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) trouxeram contribuições expressivas para que a ciência química e, conseqüentemente, a Química Analítica atingissem o nível observado hoje em dia.

Assim como os pesquisadores que propuseram novos métodos de análises, igualmente importantes foram os químicos que trouxeram à luz da Química

Analítica os fundamentos teóricos envolvidos nas experiências e que regem os equilíbrios associados a estas, entre os quais pode-se citar: Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900) – lei da ação das massas –; Henri Louis Le-Châtelier (1850-1936) – perturbação do equilíbrio químico –; Svante August Arrhenius (1859-1927) – teoria da dissociação eletrolítica –; Wilhelm Ostwald (1853-1941) – lei de diluição –; Hermann Walther Nernst (1864-1941) – explicação dos mecanismos das reações de oxirredução –; Alfred Werner (1866-1919) – reações de complexação –; Lev Vladimirovich Piszarzhevsky (1874-1938) – equilíbrio iônico.

A partir do início do século XX, os químicos iniciam uma nova era na Química Analítica, a análise instrumental, na qual passam a determinar medidas de propriedades físicas dos analitos, como a condutividade elétrica, diferença de potencial elétrico, absorção/emissão de radiação eletromagnética, entre outras, possibilitando o desenvolvimento de diversas técnicas, como as técnicas eletroanalíticas, a cromatografia, espectroscopia, fluorescência, raios x etc. Esses métodos podem apresentar algumas vantagens quando comparados aos métodos clássicos, como menor tempo gasto na análise, menor quantidade de amostra tomada para análise, métodos não destrutivos, em que a amostra é recuperada ao final do procedimento.

Mais especificamente com relação à Química Analítica Qualitativa, são descritos a seguir os principais progressos para a sistematização dos conhecimentos da análise qualitativa tal qual são conhecidos hoje.

Já citado anteriormente, Robert Boyle (1627-1691) foi um dos pioneiros na área. Utilizou sulfeto de hidrogênio para indicar a presença de chumbo e estanho na água. Já Eberhard Gockel (1636-1703) propôs um método para detecção de chumbo em amostras de vinho mediante observação da formação de um precipitado branco ( $\text{PbSO}_4$ ) após adição de ácido sulfúrico à amostra.

No século XVII, o farmacêutico e médico alemão Otto Tachenius (1610-1680) realizou estudos utilizando noz-de-galha (*Quercus infectoria*), planta de origem asiática, em soluções de sais metálicos, objetivando verificar a cor produzida por diferentes metais.

Andreas Sigismund Marggraf (1709-1782), químico alemão, pioneiro da química analítica em Berlim, foi o responsável pela adaptação da reação do “azul da Prússia” (hexacianoferrato (II) de potássio) para testar a presença do metal ferro nas águas, sendo o primeiro registro de reações de complexação na análise química. Outra descoberta sua foi a diferença do nitrato de sódio e do nitrato de potássio. Ambos apresentavam cristais com diferentes formas quando evaporados e, quando colocados em carvão incandescente, produziam chamas de cores diferentes: chama amarela para o nitrato de sódio e azulada para o nitrato de potássio. Esse é o registro mais antigo relacionado ao teste de chama na análise.

O químico sueco Torbern Olof Bergman (1735-1784) descreveu e classificou detalhadamente reagentes e processos analíticos em seu livro *Opuscula physica*

*et chimica*, considerado uma das obras mais importantes da história, que permitiu a separação da Química Analítica da Química. Outra contribuição sua foi a separação dos cátions (metais) em grupos, dando origem à análise sistemática. É frequentemente considerado o fundador da análise inorgânica quantitativa e um dos fundadores da mineralogia química.

Louis Jacques Thénard (1777-1857) propôs uma série de testes aplicados à identificação de gases liberados na análise de uma amostra desconhecida. Também elaborou o primeiro processo de separação sistemática em grupos da análise qualitativa. Escreveu ainda um livro-texto de referência para a química de sua época, o *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique*.

Carl Remigius Fresenius (1818-1897), químico alemão, elaborou diversos processos de análise química qualitativa que são a base de esquemas de separação usados nos cursos de Química Analítica Qualitativa atualmente. Escreveu os livros *On qualitative analysis* (1841) e *Quantitative analysis* (1846), que rapidamente se tornaram referência em Química Analítica.

Uma das parcerias mais produtivas da Química foi formada por Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) e Robert Wilhelm Eberhard von Bunsen (1811-1899). Trabalhando em conjunto, os dois propuseram um dos mais importantes métodos físicos de análise qualitativa por via seca, os testes de chama. O teste era baseado na observação das linhas espectrais produzidas pela amostra submetida à chama. Com o experimento, puderam provar a importância da espectroscopia na descoberta de novos elementos químicos (césio e rubídio).

Hugo Schiff (1834-1915), químico alemão, desenvolveu um teste de gota (microanálise) no qual utilizava papel de filtro impregnado com prata para detectar ureia, por meio da formação de uma mancha marrom (prata metálica). Descreveu seus métodos no livro *Introduzione allo studio della chimica*, de 1876.

Heinrich Peter Friedrich Trey (1851-1916), químico alemão, demonstrou a possibilidade de se separar cobre de cádmio por meio de uma solução amoniacal, contendo esses íons, colocada em uma tira de papel de filtro. Os íons cádmio localizavam-se no anel externo e podiam ser identificados com sulfeto de amônio, resultando num anel amarelo de  $CdS$  ao redor do círculo preto de  $CuS$ . Esses experimentos foram os precursores da cromatografia em papel.

Fritz Feigl (1875-1971), químico austríaco, naturalizado brasileiro, introduziu a análise de toque denominada *spot tests*, em que são utilizadas algumas gotas de solução de análise em papel de filtro. Com isso, os testes ficaram mais rápidos, econômicos, sensíveis e seletivos.

A partir do desenvolvimento de métodos ópticos (espectroscopia), gravimétricos e eletroquímicos, a Química Analítica evoluiu de forma vertiginosa durante o século XX até os dias atuais, tendo seus avanços aplicados nas mais diversas áreas do conhecimento, utilizando as mais variadas técnicas de análise.

## 1.2 ESCALA DE TRABALHO EM QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

Várias técnicas são empregadas em análise química quantitativa e, frequentemente, a escolha por uma técnica ou um método específico depende do tamanho da amostra disponível a ser analisada. A relação entre os métodos de análise e o tamanho das amostras pode ser resumida conforme é apresentado na Tabela 1.1:

**Tabela 1.1** Relação entre métodos de análise e tamanho das amostras

| <b>Tipo de análise</b> | <b>Volume de amostra (<math>\mu\text{L}</math>)</b> | <b>Massa de amostra (mg)</b> |
|------------------------|---|------------------------------|
| Macroanálise           | > 100   | > 100                        |
| Semimicroanálise       | 10 – 100  | 10 – 100                     |
| Microanálise           | 1 – 10  | 1 – 10                       |
| Ultramicroanálise      | < 1   | < 1                          |

Fonte: Vasconcelos, 2019.

## 1.3 TÉCNICAS DE LABORATÓRIO PARA A ESCALA SEMIMICRO

A análise qualitativa empregando a escala semimicro apresenta diversas vantagens como economia de reagentes, menor tempo de análise, aumento da eficiência de separação, racionalização e otimização do tempo e do espaço físico. Entre as técnicas utilizadas, podem-se citar:

**Agitação:** em uma análise química os resultados satisfatórios podem depender da agitação do sistema. Quando duas soluções são misturadas uma à outra, a difusão não é suficiente para homogeneização; por isso, quase sempre é preciso promover a agitação do meio, seja de forma manual, seja empregando-se agitadores elétricos (centrífugas, magnéticos, orbital, vórtex etc.)

**Precipitação:** quando duas soluções são misturadas e há formação de um sólido, esse processo é chamado de “precipitação”. Em escala semimicro, as precipitações são efetuadas em tubos de ensaio ou tubos de centrífuga para possibilitar uma possível separação posterior. O tubo deve ser agitado durante a adição dos reagentes.

**Centrifugação ou filtração:** após a formação do precipitado, muitas vezes é preciso separá-lo da solução na qual ele foi formado (líquido sobrenadante). Para isso, pode-se utilizar a centrifugação ou a filtração simples por meio de papel de filtro qualitativo.

**Precipitação completa:** muitas vezes, o sucesso da análise depende da completa precipitação de determinada espécie química. A verificação dessa condição pode

ser feita pela adição do reagente precipitante gota a gota, com observação atenta para o surgimento de precipitado após cada adição. Quando a adição da gota de reagente não provocar mais formação de precipitado (turvação), diz-se que a precipitação está completa.

**Excesso de reagente:** evitar o excesso de reagente, pois, em alguns casos, isso pode aumentar a solubilidade do precipitado devido, por exemplo, à formação de íons complexos.

**Lavagem do precipitado:** consiste na adição de certa quantidade do líquido de lavagem ao precipitado presente no papel de filtro ou no tubo de centrífuga. Entre os líquidos de lavagem, estão água destilada, solução sobrenadante, eletrólito fraco.

**Aquecimento de uma solução:** deve ser feito preferencialmente em banho-maria (aquecimento brando e prolongado). O tubo de ensaio deve ser adaptado a um agarrador (pinça) de madeira. Caso opte-se por aquecimento direto na chama, deve-se: evitar que a solução espirre para fora do tubo; segurar o tubo com uma pinça; evitar dirigir a boca do tubo para si próprio ou para qualquer outra pessoa; realizar o aquecimento ao longo do tubo próximo ao nível da solução; e nunca aquecer o fundo do tubo.

**Teste de acidez e alcalinidade:** muitas vezes, o *pH* da solução é de vital importância para o êxito de determinada etapa de análise. A técnica em escala semi-micro utiliza o papel de tornassol ou o papel indicador de *pH* para verificação da acidez ou basicidade do meio. Não se deve inserir o papel na solução quando esta estiver em um tubo de ensaio. Recomenda-se colocar pequenos pedaços do papel de tornassol sobre um vidro de relógio e, com o auxílio de um bastão de vidro, transferir algumas gotas da solução para os pedaços de papel indicador.

## 1.4 REAÇÕES QUÍMICAS EM ANÁLISE QUALITATIVA

Na análise qualitativa, as reações envolvidas podem ser: reações de neutralização (ácido-base); reações de precipitação; reações de complexação; e reações de oxirredução.

As evidências visuais da ocorrência de reação química estão relacionadas, principalmente, com **mudança de coloração**, **desprendimento de gás** e **formação de precipitados**. As reações analíticas podem ser divididas de acordo com o meio em que se processam. Assim, podemos ter reações por via seca e reações por via úmida.

Nas reações por via seca, tanto as amostras como os reagentes se encontram no estado sólido e, geralmente, a reação se realiza a altas temperatura.

### 1.4.1 Tipos de reação por via seca

i) Teste de chama: sais de alguns metais são expostos à ação de uma chama, introduzidos por meio de um fio de *Pt* ou *Ni-Cr*. De acordo com a

coloração da chama, pode-se detectar a presença de determinados elementos na substância analisada. Exemplo: sais de sódio (chama alaranjada); sais de potássio (chama violeta); sais de estrôncio (chama vermelho-carmim).

ii) Reações de formação de pérolas coloridas: são formadas pérolas de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), de fosfato ácido ( $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ ) ou de carbonato ( $Na_2CO_3$ ) em uma alça de platina. A alça é umedecida e mergulhada no sólido a ser analisado e posteriormente aquecida. A pérola se colore de acordo com o produto formado nessa “fusão”.

iii) Método de trituração: a amostra é triturada com o reagente, e o produto da reação é colorido. Exemplo:  $CoSO_4 (s) + 4NH_4SCN (s) \rightleftharpoons (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + (NH_4)_2SO_4$ .

Nas reações por via úmida, as interações ocorrem entre as espécies em solução. Os ensaios de identificação se realizam quase sempre com gotas de solução problema, às quais são adicionadas gotas do reagente apropriado. Esses ensaios se processam em tubos de ensaio, em placas ou sobre papel de filtro. Nos dois últimos casos, o ensaio é chamado de “análise de toque”.

## 1.5 ANÁLISE SISTEMÁTICA DE CÁTIONS

A identificação de cátions em uma amostra por via úmida consiste em desmembrar uma amostra original contendo vários cátions em grupos (ou subgrupos), seguindo uma ordem lógica na utilização de reagentes e procedimentos de separação e identificação apropriados.

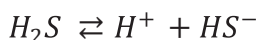
A divisão dos cátions em grupos se baseia na afinidade entre os componentes desse grupo e um reagente em específico, normalmente um reagente precipitante. A partir daí, o grupo pode ter seus componentes separados por meio de reações específicas para cada um, até que se consiga isolar e identificar cada componente, cuja presença é evidenciada visualmente por mudanças de cor da solução, formação de precipitados e até liberação de gases. Esse procedimento segue grupo a grupo até que se esgotem as possibilidades de identificação.

Uma das classificações mais aceitas para os cátions consiste em:

**Grupo I – cloretos insolúveis:** no primeiro passo da análise sistemática, uma solução contendo uma mistura de cátions é tratada com  $HCl$  a 6 M. Como a maioria dos cloretos é solúvel, os íons  $Cl^-$  não formam precipitados com a maior parte dos cátions presentes na mistura. No entanto,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Hg_2^{2+}$  formam cloretos insolúveis. Então, se algum desses metais estiver presente, ele será precipitado na forma de cloretos. A ausência de precipitado nesse

ponto indica que não há nenhum desses cátions em solução. Após separação do sólido formado, que pode ser por filtração, a solução está pronta para a próxima etapa.

**Grupo II – sulfetos insolúveis em meio ácido:** na segunda etapa da análise sistemática, a mistura aquosa ácida contendo os cátions metálicos remanescentes é tratada com  $H_2S$  ou com outro composto que libere íons sulfeto ( $S^{2-}$ ) em solução, como a tioacetamida. A concentração de íons sulfeto em solução depende do  $pH$ , segundo o equilíbrio:



Em  $pH$  baixo (alta concentração de  $H^+$ ), o equilíbrio é deslocado para a esquerda, minimizando a quantidade de  $S^{2-}$  disponível. Quando o  $pH$  está elevado (baixa concentração de  $H^+$ ), o equilíbrio se desloca para a direita, maximizando a quantidade de  $S^{2-}$  disponível. Nesse estágio da análise sistemática, a solução está ácida (devido à adição de  $HCl$  na primeira etapa) e a concentração de  $S^{2-}$  está relativamente baixa. Apenas os sulfetos metálicos mais insolúveis (que têm menores valores do produto de solubilidade,  $K_s$ ) precipitam nessas condições, o que inclui  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $As^{3+}$  e  $Sb^{3+}$ . Se algum desses cátions metálicos estiver presente, será precipitado como sulfetos. Após a separação do precipitado formado nessa etapa, o líquido remanescente contendo cátions de outros grupos está pronto para a etapa seguinte.

**Grupo III – sulfetos insolúveis em meio básico:** no terceiro passo da análise sistemática, são adicionados mais  $S^{2-}$  e uma base (fonte de  $OH^-$ ) à mistura aquosa ácida contendo os cátions remanescentes da etapa anterior. A base adicionada neutraliza o ácido presente, deslocando o equilíbrio de ionização do  $H_2S$  para a direita, aumentando a concentração de  $S^{2-}$ . Isso provoca a precipitação de todos os sulfetos que não foram precipitados na etapa anterior. Os íons que se precipitam nesse ponto (se estiverem presentes) são  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . Além disso, o excesso de base causa a precipitação dos íons  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$  na forma de hidróxidos. Após a separação do sólido por filtração, o líquido remanescente passa para a etapa seguinte.

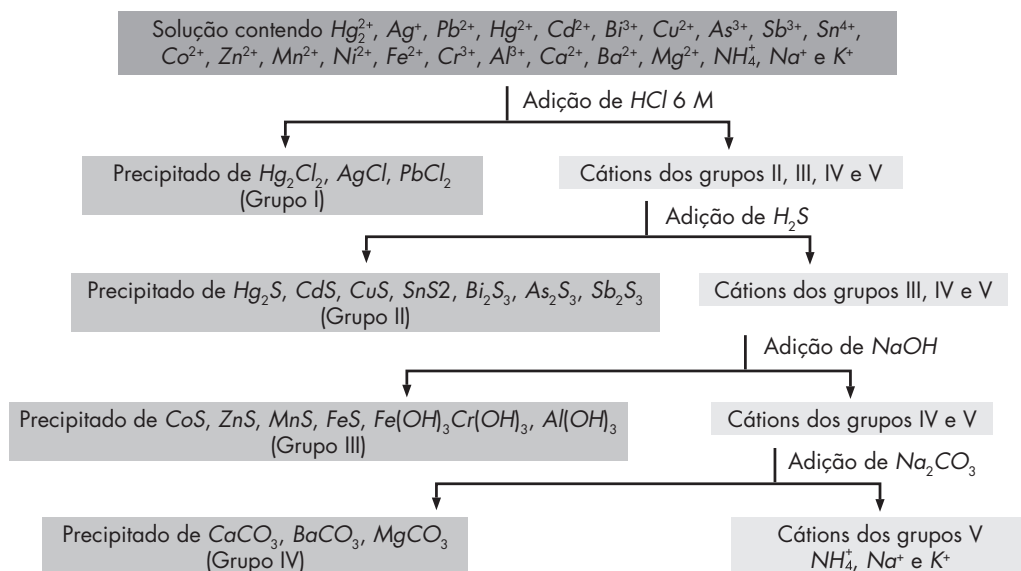
**Grupo IV – carbonatos insolúveis:** nesse ponto da marcha sistemática, todos os cátions que estavam presentes no início já foram precipitados, com exceção dos metais alcalinos (grupo 1 da tabela periódica) e dos alcalinos terrosos (grupo 2 da tabela periódica), além do íon  $NH_4^+$ .



Os cátions de metais alcalinos terrosos podem ser precipitados pela adição de carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), provocando a precipitação dos íons  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  na forma de carbonatos, os quais podem ser separados da solução por filtração.

**Grupo V – Metais alcalinos e  $NH_4^+$ :** os únicos íons dissolvidos no líquido remanescente das etapas anteriores podem conter ainda  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $NH_4^+$ . Esses cátions não formam compostos insolúveis com nenhum dos ânions utilizados anteriormente e, por isso, não podem ser precipitados na solução. Sua presença é confirmada por outros meios. Os íons metálicos de sódio e potássio podem ser identificados pelo teste de chama. O sódio produz uma chama amarelo-laranja, enquanto o potássio apresenta uma chama violeta. O íon  $NH_4^+$  pode ter sua presença confirmada por outros testes específicos.

Um esquema resumido da separação e análise sistemática de cátions por via úmida é apresentada na Figura 1.1:



**Figura 1.1** Esquema de análise sistemática de cátions por grupos.

## 1.6 TESTE DE IDENTIFICAÇÃO DE ÂNIONS

Em geral, os ânions não podem ser classificados em grupos. Isso porque, ao contrário dos cátions, não há uma separação sistemática para eles. Ou seja, não há reagentes precipitantes específicos para grupos de ânions; além disso, a maioria dos ânions precipita com mais de um reagente precipitante. Assim, costumam-se identificar os ânions individualmente, conforme apresentado na Tabela 1.2:

**Tabela 1.2** Procedimentos e resultados conforme o ânion e o reagente precipitante

| Ânion       | Reagente precipitante             | Procedimento  | Resultado  |
|-------------|-----------------------------------|---|--|
| $Cl^-$      | $Ag^+$                            | (1) $HNO_3$ diluído<br>(2) $AgNO_3$                                     | Precipitado branco de $AgCl$   |
| $Br^-$      | $H_2SO_4$ concentrado             | $H_2SO_4$ (capela)  | Solução marrom avermelhada ( $HBr$ ) e vapores de mesma cor ( $Br_2$ ) |
| $I^-$       | $H_2SO_4$ concentrado             | $H_2SO_4$ (capela)  | Vapores de cor violeta ( $I_2$ )                                       |
| $SO_4^{2-}$ | $Ba^{2+}$                         | (1) $HCl$ diluído<br>(2) $BaCl_2$                                       | Precipitado branco de $BaSO_4$   |
| $F^-$       | $H_2SO_4$ concentrado             | $H_2SO_4$ (capela)  | Gás fluoreto de hidrogênio em contato com vidro torna-o esbranquiçado  |
| $NO_3^-$    | $FeSO_4$<br>$H_2SO_4$ concentrado | (1) $H_2SO_4$ diluído<br>(2) $FeSO_4$<br>(3) $H_2SO_4$ concentrado      | $[Fe(NO)]SO_4$ anel marrom   |
| $NO_2^-$    | $FeSO_4$                          | (1) $H_2SO_4$ diluído<br>(2) $FeSO_4$                                   | $[Fe(NO)]^{2+}$ cor marrom esverdeada                                  |
| $CO_3^{2-}$ | $HCl$                             | (1) $HCl$ diluído<br>(2) recolhimento em solução saturada de $Ba(OH)_2$ | Película de $BaCO_3$ na superfície da solução                          |
| $CH_3COO^-$ | $H_2SO_4$                         | (1) $H_2SO_4$ diluído 1:1<br>(2) aquecimento                            | Odor de vinagre  |
| $PO_4^{3-}$ | $Ag^+$                            | $AgNO_3$  | Precipitado amarelo de $Ag_3PO_4$                                      |
| $S^{2-}$    | $HCl$                             | $HCl$ diluído   | Odor de ovo podre  |
| $BO_3^{3-}$ | $H_2SO_4$<br>Etanol               | (1) $H_2SO_4$ concentrado<br>(2) etanol<br>(3) levar à chama            | Chama verde  |

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, J. C. de; ALVIM, T. R. Química analítica básica: o papel da química analítica clássica na formação do químico. *Revista Chemkeys*, n. 9, p. 1-16. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i9.9646>. Acesso em: 24 jul. 2021.
- DIAS, S. L. P.; BOHRER, F. M. G.; LUCA, M. A.; VAGHETTI, J. C. P.; BRASIL, J. L. *Análise qualitativa em escala semimicro*. Porto Alegre: Bookman, 2016.
- FATIBELLO FILHO, O. *Equilíbrio iônico: aplicações em química analítica*. São Carlos: EdUFSCar, 2016.
- FORTE, C. M. S.; PACHECO, L. C. M.; QUEIROZ, Z. F. *Química analítica I*. 2 ed. Fortaleza: EdUECE, 2019.
- OLIVEIRA, I. M. F. de; NASCENTE, C. C.; FORTES, I. C. P.; SILVA, M. J. de S. F. da; TÓFANI, S. de F. B. *Análise qualitativa*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2006.
- VASCONCELOS, N. M. S. de. *Fundamentos de Química Analítica Quantitativa*. 2 ed. Fortaleza: EdUECE, 2019.
- SZABADVÁRY, F. *History of Analytical Chemistry – International Series of Monographs in Analytical Chemistry*. Budapeste: Pergamon Press, 1960.

**Este livro oferece uma abordagem teórica para os conceitos fundamentais das disciplinas de química analítica, empregando uma metodologia objetiva e direcionada à realidade da maioria dos cursos técnicos e superiores que ofertam disciplinas que envolvem a análise química qualitativa e quantitativa.**

Elaborado a partir da experiência do autor na docência de disciplinas da área de análise química, o conteúdo da obra é apresentado em uma sequência que permite melhor compreensão das ideias principais, enriquecido com exercícios que ilustram aplicações dos temas em situações comuns ao analista químico.

Ao permear pelos diferentes equilíbrios envolvidos nas reações de análises por via úmida, o texto oferece subsídios para a solução de problemas práticos encontrados em laboratórios. A obra se apresenta como uma alternativa de livro-texto para estudantes e professores que se dedicam ao estudo e aprofundamento dos conceitos teóricos da química analítica.



[www.blucher.com.br](http://www.blucher.com.br)

**Blucher**



Clique aqui e:

[VEJA NA LOJA](#)

## Princípios de Química Analítica

Abordagem teórica qualitativa e quantitativa

---

**Antonio José Ferreira Gadelha**

ISBN: 9786555065626

Páginas: 280

Formato: 14 x 27 cm

Ano de Publicação: 2022

---