

Química Analítica Básica: Análise Gravimétrica Convencional

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 08 de setembro de 2022

Aceito em 05 de outubro de 2022

Palavras-chave:

Método gravimétrico
Gravimetria Convencional
Condições de Precipitação
Tipos de Precipitados
Coprecipitação
Pós-precipitação
Preparo da Amostra,
Escala Operacional

Resumo

A gravimetria convencional, também conhecida como gravimetria de precipitação, consiste em uma sequência de operações que tem como objetivo precipitar (separar) a substância de interesse (o analito) na forma de um composto pouco solúvel, com estequiometria conhecida e bem definida. Após sua separação e secagem, o precipitado é pesado em uma balança analítica e, a partir da sua massa e estequiometria, a concentração do analito original é quantitativamente determinada. É um método de análise em que o sinal medido é a massa ou a variação de massa e sua aplicação requer apenas o uso de unidades básicas do Sistema Internacional de Unidades (SI), como a massa ou o mol. Dentre as vantagens no emprego desta técnica estão a sua boa reprodutibilidade, associada à simplicidade de execução operacional e ao emprego de equipamentos de uso comum em laboratório. Por outro lado, suas principais desvantagens residem no seu tempo de execução, geralmente muito longo e na falta de sensibilidade do método, que o torna impraticável na determinação de microconstituintes da amostra. Apesar de estar sujeita a erros acumulativos, provocados por possíveis falhas de execução nas várias etapas, operações e manipulações necessárias à sua execução, os resultados obtidos com a utilização de métodos gravimétricos são bastante precisos, limitados apenas pelo limite de detecção da balança analítica usada no procedimento. É a técnica de análise quantitativa mais antiga e, embora não seja atualmente o método analítico mais importante, continua ainda sendo usado em aplicações especializadas e na padronização processos.



Introdução

Uma análise gravimétrica convencional por precipitação depende essencialmente da técnica de precipitação e das propriedades do precipitado, que deve possuir algumas características importantes. É preciso que ele seja pouco solúvel na água-mãe e no solvente de lavagem, de forma que as perdas por solubilidade sejam desprezíveis, que tenha alta pureza, composição estequiométrica bem conhecida, definida e reprodutível, e que seja de fácil separação da mistura reagente. A sua solubilidade [1,2] deve ser mínima para que sua massa medida ao final do processo reflita com precisão a massa do analito. As possíveis perdas devidas à sua solubilidade devem ser minimizadas por meio do controle das condições de precipitação. Deve ser também facilmente filtrável e lavável, não deve arrastar impurezas da solução, possuir estabilidade térmica para permitir sua secagem e o produto seco não deve ser higroscópico.

Em princípio, qualquer medida de massa pode ser considerada um método gravimétrico. Um exemplo simples, frequentemente utilizado na determinação de sólidos totais em suspensão em estações de tratamento de esgoto, é a determinação da massa das partículas em suspensão em um meio líquido após a separação do sólido por filtração. São reconhecidos como métodos gravimétricos de análise química:

Gravimetria por precipitação convencional: mede a massa de um precipitado formado a partir de uma ou mais reações químicas, como na determinação de ferro em minérios e na determinação direta de Cl^- por precipitação com íons Ag^+ na forma de AgCl . Esse procedimento poderá ser mencionado ao longo desse texto simplesmente como gravimetria ou análise gravimétrica;

Eletrogravimetria: usa a deposição da substância a ser determinada (o analito) na forma de um filme sólido em um eletrodo em uma cela eletroquímica. Um exemplo dos

mais conhecidos é a determinação de Cu^{2+} usando um eletrodo de platina. Esta técnica é conhecida como Coulometria⁽¹⁾ [3], e

Termogravimetria: técnica que usa a energia térmica para remover uma espécie volátil ou volatilizável do sistema. Dentre outros, um exemplo muito conhecido é a determinação da umidade em sólidos [4-6].

Por envolver muitas etapas, a operacionalização de uma análise gravimétrica requer o conhecimento detalhado do sistema químico envolvido e uma série de habilidades do analista. Seus principais estágios serão discutidos a seguir. Neste artigo serão abordados apenas os aspectos referentes à gravimetria convencional, por precipitação.

Sobre a formação dos precipitados....

Em um sistema químico sujeito a fenômenos de precipitação, a natureza do precipitado será estabelecida pelas taxas relativas de nucleação e crescimento das partículas. Nos processos nos quais a nucleação predomina, ocorre a formação de partículas pequenas, que pode resultar em um colóide[1]. Quando há predominância no processo de crescimento das partículas ocorre a formação de um precipitado com cristais maiores, mais facilmente manipuláveis. Ver ilustração na Figura 1.



Figura 1. Tipos de precipitados. O tamanho e o hábito das partículas do precipitado dependem da sua solubilidade no estado de equilíbrio e do seu grau de supersaturação, (Q-S) [1,7].

Infelizmente os precipitados podem ser contaminados ao se formarem, principalmente por arraste de outros constituintes, normalmente solúveis, presentes na solução e que nem sempre são removidos por simples lavagem.

Estas impurezas podem se incorporar aos precipitados por meio de processos de coprecipitação ou de pós-precipitação e se constituem na maior fonte de erros em análises gravimétricas. A coprecipitação pode ocorrer por

formação de solução sólida (inclusão), quando o íon contaminante substitui o ânion ou cátion na rede cristalina do precipitado, ou por uma oclusão, que se forma quando o interferente fica retido dentro do retículo cristalino do precipitado em crescimento.

Na coprecipitação por inclusão, o interferente potencial geralmente possui tamanho e carga semelhantes ao íon que irá substituir na rede cristalina, mas pode envolver também íons de mesmo tamanho e cargas diferentes, desde que suas fórmulas químicas sejam semelhantes. A probabilidade de formar uma inclusão é tanto maior quanto maior for a concentração do íon interferente. O precipitado contaminado por formação de solução sólida não é passível de purificação por lavagens, de modo que sua massa é sempre maior do que a esperada. Uma inclusão é difícil de remover, pois é quimicamente parte da rede cristalina do precipitado. A única maneira de removê-la é por meio da reprecipitação, processo pelo qual o precipitado é isolado da solução sobrenadante, dissolvido por aquecimento com uma pequena porção de um solvente adequado e, em seguida, reformado ao se deixar a solução esfriar. O processo pode ser repetido, até que a massa da inclusão seja insignificante, mas a perda de analito durante a reprecipitação é uma fonte potencial de erro. Esse problema só é realmente contornável se for possível colocar a substância contaminante sob outra forma química, antes da precipitação inicial.

Ao contrário de uma inclusão, que se dispersa aleatoriamente dentro dos cristais do precipitado, uma oclusão é bem localizada, seja ao longo de falhas na estrutura da sua rede cristalina ou dentro de agregados de partículas individuais. Geralmente a oclusão aumenta a massa do precipitado, mas ela também pode ser menor, se a oclusão incluir o analito sob uma forma química com massa molar menor que a do precipitado em si.

É possível minimizar os processos de oclusão mantendo o precipitado em equilíbrio com sua solução sobrenadante por um longo período. É o que se chama de digestão do precipitado. Neste processo, as partículas menores tendem a se dissolverem e se reprecipitam sobre a superfície dos cristais maiores. Este fenômeno, chamado "amadurecimento de Ostwald" [8], ocorre porque as partículas menores são mais solúveis, o que provoca um crescimento das partículas maiores à custa da dissolução das menores. Como esses processos de dissolução e de reprecipitação são lentos, há menos oportunidade para a formação de novas oclusões.

Na prática, para acelerar o processo de digestão e diminuir o tempo de análise, se aquece o conjunto precipitado-sobrenadante à ebulição, que é posteriormente mantido em repouso até que esfrie à temperatura ambiente.

Na coprecipitação por adsorção superficial, a impureza é adsorvida na superfície do precipitado e, à medida que suas partículas crescem, o íon contaminante fica ocluído. O resultado é o aparecimento de imperfeições na estrutura cristalina do precipitado, mas elas não se tornam parte do seu retículo.

⁽¹⁾A coulometria consiste na eletrólise exaustiva do analito. Neste processo o analito é completamente oxidado ou reduzido no eletrodo de trabalho, ou reage completamente com uma substância gerada no eletrodo de

A adsorção de íons sobre precipitados coagulados ocorre pelo mesmo mecanismo descrito para precipitados cristalinos. A diferença está no fato de que nos coagulados as partículas não crescem além do tamanho de partículas coloidais (diâmetros da ordem de 0,001 a 0,1 μm)[1], de forma que as impurezas adsorvidas podem ser eliminadas por lavagem.

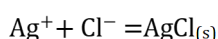
Entretanto, a adsorção sobre precipitados gelatinosos deve ser analisada mais cuidadosamente. Como as partículas constituintes desse tipo de precipitado são muito pequenas (o precipitado possui uma superfície específica muito grande), o fenômeno da adsorção se torna relevante. A quantidade de impurezas adsorvidas é muito grande e não pode ser eliminada por simples lavagem prolongada. Note ainda que os precipitados gelatinosos devem ser lavados com eletrólitos para evitar o fenômeno da peptização (formação de partículas coloidais) e ajudar a deslocar as impurezas adsorvidas.

Algumas vezes, quando o precipitado principal é deixado em repouso em contato com a água mãe, uma segunda substância pode precipitar lentamente (por reação com o agente precipitante) e se depositar sobre a sua superfície. Este fenômeno, chamado de pós-precipitação, ocorre quando segundo precipitado possui tendência para formar soluções supersaturadas. Um exemplo clássico é a precipitação do oxalato de cálcio na presença de íons magnésio. O oxalato de magnésio não precipita de imediato porque apresenta uma tendência em formar soluções supersaturadas, de forma que, se o precipitado de cálcio for filtrado imediatamente, pouco ou nenhum magnésio será arrastado com ele. Mas, se a solução for deixada em repouso por mais que uma hora o oxalato de magnésio irá pós-precipitar e contaminar o precipitado de cálcio.

As perdas por solubilização devem ser reduzidas ao mínimo. A facilidade com que um precipitado é filtrado, assim como a sua pureza, dependem do tamanho, forma e carga elétrica das suas partículas, dentre outras propriedades. O tamanho delas depende do tipo de precipitado [1] e das condições de precipitação, mas devem ser suficientemente grandes para não passarem pelos poros do meio filtrante empregado. Idealmente as impurezas existentes em solução não devem precipitar com o reagente, nem impedir a precipitação do analito. Mas, não é o que ocorre na prática, pois a precipitação se dá em um meio reacional muito complexo. Como raramente os agentes precipitantes são específicos (isto é, reagem apenas com o analito), o procedimento mais comum é buscar condições que reduzam a contaminação do precipitado ao mínimo e/ou que removam as impurezas existentes antes de se determinar a sua massa.

Os detalhes importam...

Está claro que as perdas em uma análise gravimétrica dependem do processo de formação do precipitado e do comportamento do sistema reacional como um todo. Um bom exemplo é a precipitação de íons prata pela adição de íons cloreto ao meio reagente, como descrito por Vogel [9]. A reação que descreve essa precipitação é

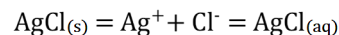


que obedece a equação do produto solubilidade [1]

$$\log K_s = 9,75 \quad K_s = 1,77 \times 10^{-10} = (a\text{Ag}^+)(a\text{Cl}^-)$$

$$(\gamma\text{Ag}^+)[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{(\gamma\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-]}$$

O valor de K_s utilizado neste artigo é o originalmente determinado por Haworth [10]. À medida que mais íons cloreto forem adicionados ao meio, outros equilíbrios devem ser considerados, a saber:



Note que apenas as espécies mononucleares de prata e suas respectivas constantes de formação⁽²⁾ [11] foram consideradas, porque os dados de solubilidade se mostram insensíveis às espécies polinucleares. Assim sendo, rigorosamente:

$$\beta_1 = 1,7 \times 10^3 = \frac{(a\text{AgCl}_{(aq)})}{(a\text{Ag}^+)(a\text{Cl}^-)} = \frac{\gamma(\text{AgCl}_{(aq)})}{(\gamma\text{Ag}^+)(\gamma\text{Cl}^-)} \cdot \frac{[\text{AgCl}_{(aq)}]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

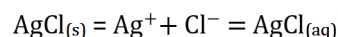
$$\beta_2 = 1,4 \times 10^5 = \frac{(a\text{AgCl}_2^-)}{(a\text{Ag}^+)(a\text{Cl}^-)^2} = \frac{\gamma(\text{AgCl}_2^-)}{(\gamma\text{Ag}^+)(\gamma\text{Cl}^-)^2} \cdot \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2}$$

$$\beta_3 = 1,1 \times 10^5 = \frac{(a\text{AgCl}_3^{2-})}{(a\text{Ag}^+)(a\text{Cl}^-)^3} = \frac{\gamma(\text{AgCl}_3^{2-})}{(\gamma\text{Ag}^+)(\gamma\text{Cl}^-)^3} \cdot \frac{[\text{AgCl}_3^{2-}]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^3}$$

$$\beta_4 = 4,4 \times 10^3 = \frac{(a\text{AgCl}_4^{3-})}{(a\text{Ag}^+)(a\text{Cl}^-)^4} = \frac{\gamma(\text{AgCl}_4^{3-})}{(\gamma\text{Ag}^+)(\gamma\text{Cl}^-)^4} \cdot \frac{[\text{AgCl}_4^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^4}$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i e $[i]$ é a sua concentração em mol kg^{-1} (molal), no equilíbrio.

Observe que a reação entre íons prata e íons cloreto para formar o precipitado $\text{AgCl}_{(s)}$ é regida pela equação do produto solubilidade, mas a reação onde se forma a espécie solvatada ($\text{AgCl}_{(aq)}$) é regida por outra equação química, com uma constante diferente. O equilíbrio entre estas espécies:



é conhecido como a “solubilidade intrínseca” do AgCl .

Em qualquer tempo, a solubilidade do AgCl nesse sistema é calculada considerando as concentrações de todas as espécies solúveis de prata existentes em solução:

$$S_{\text{AgCl}} = (\gamma\text{Ag}^+)[\text{Ag}^+] + \gamma(\text{AgCl}_{(aq)})[\text{AgCl}_{(aq)}] + \gamma(\text{AgCl}_2^-)[\text{AgCl}_2^-] + \gamma(\text{AgCl}_3^{2-})[\text{AgCl}_3^{2-}] + \gamma(\text{AgCl}_4^{3-})[\text{AgCl}_4^{3-}] + \dots$$

⁽²⁾A constante de formação também é conhecida como constante de estabilidade ou constante de associação

Como o objetivo didático é apenas observar as tendências da curva de solubilidade em função da concentração de íons cloreto em solução, considere que a solução tem um comportamento ideal. Isso permite assumir as concentrações em mol L⁻¹ e os coeficientes de atividade como unitários[12].

Com estas simplificações e algum trabalho algébrico, se obtém as concentrações individuais das espécies solúveis de prata a partir das suas constantes de formação que, substituídas diretamente na equação da solubilidade do sistema resulta em:

$$S_{\text{AgCl}} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} + \beta_1 K_s + \beta_1 \beta_2 K_s [\text{Cl}^-] + \beta_1 \beta_2 \beta_3 K_s [\text{Cl}^-]^2 + \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 K_s [\text{Cl}^-]^3 + \dots$$

que determina a solubilidade do precipitado AgCl em qualquer ponto do processo de precipitação. Uma rápida análise dessa equação mostra que, para concentrações menores de íons cloreto, o comportamento da solubilidade do AgCl é fortemente dependente apenas do seu primeiro termo. Mas, à medida que a concentração de íons cloreto aumenta, os outros equilíbrios se tornam mais importantes e provocam um aumento na solubilidade do precipitado. Isso é evidenciado quantitativamente na Figura 2.

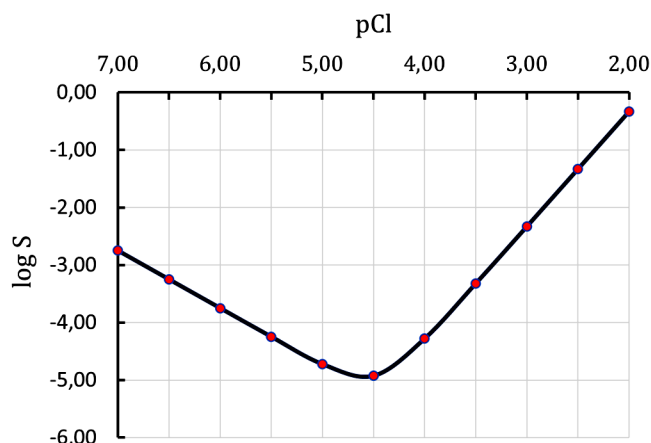
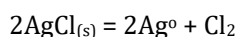


Figura 2. Solubilidade do cloreto de prata em função da concentração de íons cloreto em solução. Em baixas concentrações de cloreto a solubilidade do AgCl diminui linearmente, porque o produto solubilidade do sal prevalece na equação da curva. A situação se inverte a partir de pCl~4,50, quando as concentrações das outras espécies solúveis mononucleares de prata se tornam mais importantes e provocam o aumento da solubilidade do sal. Uma planilha eletrônica foi empregada para a realização dos cálculos e obtenção do gráfico.

Mas sempre pode haver outros problemas a serem considerados. Por exemplo, nesse caso especificamente, lembrar que o precipitado AgCl, fotossensível, se desproporciona pela ação da luz



o que exige cuidados adicionais no decorrer da análise gravimétrica. Para se evitar esta reação indesejável deve-se recobrir exteriormente o béquer e o vidro de relógio com papel preto (opaco).

As etapas em uma análise gravimétrica

O procedimento gravimétrico deve ser executado em etapas sucessivas que são: preparo da amostra e precipitação do analito, seguido da digestão, filtração, lavagem, secagem ou calcinação e pesagem do precipitado.

Como bem descrito por Baccan et alli [13], inicialmente é necessário colocar o elemento desejado em solução. Para isso, a amostra, geralmente um sólido, deve ser processada de acordo com a sua natureza. Esse tratamento, conhecido como “abertura da amostra”, pode ser realizado de diversos modos. O procedimento usual consiste em triturar inicialmente a amostra seca em um britador de mandíbulas e pulverizá-la em um moinho de discos ou de bolas (veja a Figura 3) ou em almofariz de porcelana ou ágata [14]. Em qualquer caso, para ser representativa, a amostra sólida deve estar finamente dividida e bem homogênea. Na execução da abertura da amostra, é preciso tomar muito cuidado para se evitar perdas de material, que levarão a erros na determinação.

Bolas de cerâmica ou vidro
20 a 50 mm de diâmetro



+

Amostra

Volumes ~ iguais



Moinho de bolas

Figura 3. Moinho de bolas usado na moagem de amostras sólidas. A redução do tamanho médio das partículas de uma amostra sólida é necessária para reduzir seu tamanho, mas a sua representatividade não pode ser sacrificada.

O tratamento de amostra

Como ilustrado na Figura 4, essencialmente, a abertura da amostra pode ser realizada por três maneiras: via seca, via úmida e fusão.

A via seca é um procedimento adotado principalmente quando se deseja destruir matéria orgânica da amostra, antes de dissolvê-la em algum solvente apropriado. A decomposição da amostra é feita em temperaturas relativamente altas (calcinação; T ≥ 500° C) e as cinzas são dissolvidas em ácido forte (geralmente HCl ou HNO₃). A abertura por via úmida pode ser realizada por simples dissolução da amostra em um meio líquido ou por mineralização. O caso mais simples é a abertura da amostra com água, utilizada na dissolução de sais solúveis diretamente no solvente. Um exemplo é a solubilização de sal-gema (NaCl). Na mineralização são empregados diferentes tipos de ácidos e/ou peróxido de hidrogênio. De modo geral, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ e H₂O₂ são usados quando se necessita destruir compostos orgânicos (matéria orgânica), enquanto o HF e o HCl são utilizados na dissolução de compostos inorgânicos. Todas essas substâncias e suas misturas devem ser manuseadas com muita cautela. O ácido sulfúrico reage exotermicamente

quando em contato com umidade ou com água, o fluorídrico é muito reativo, o ácido perclórico pode causar explosões quando em contato com matéria orgânica, e o peróxido de hidrogênio pode causar queimaduras severas.

Recomenda-se fortemente consultar os seus MSDS (Material Safety Data Sheet) antes de utilizar essas substâncias



Figura 4. A abertura de amostras: por simples dissolução, por via seca (em mufla e por fusão alcalina no cadinho de porcelana em chama aberta) e por mineralização com ataque ácido oxidante. A decomposição de amostras por aquecimento em mufla ou por dissolução em ácido oxidante e/ou peróxido de hidrogênio são procedimentos usados para a abertura de amostras de plantas, tecidos biológicos, alimentos, lodos e de outros materiais orgânicos.

Para melhor ilustrar, exemplos são citados a seguir [13]. Caso a amostra seja composta por materiais carbonatados (ex.: CaCO_3), por alguns óxidos (ex.: óxido de ferro ou de manganês), ou por elementos metálicos como alumínio ou zinco, a abertura com ácido clorídrico é a mais recomendada. Entretanto, se a amostra necessitar de um tratamento oxidativo, como no caso de óxidos como o CuO e de metais como Pb e Ag , o procedimento adotado é atacar a amostra com ácido nítrico. Se for necessário um ataque oxidativo ainda mais forte, como nos casos em que é preciso solubilizar metais nobres como ouro, prata, platina e paládio, o ácido nítrico deve ser substituído pela água-régia (mistura de 3 volumes de HCl com 1 volume de HNO_3 , ambos concentrados). Todas as aberturas mencionadas acima podem ser realizadas em equipamentos de vidro, geralmente em um béquer. Entretanto, quando da dissolução de materiais silicosos, onde ataque da amostra deve ser feito com ácido fluorídrico, é necessário que o trabalho seja realizado em uma capsula de porcelana ou em um cadinho de platina, porque o HF ataca a sílica. Obviamente, o elemento a ser determinado não deve ser o silício, porque ele é volatilizado na forma de SiF_4 .

Em se tratando da análise de materiais silicosos, a amostra deve ser aberta por fusão alcalina (fusão com carbonato de sódio anidro), executada em cadinho de níquel ou de ferro e o bolo resultante deve ser posteriormente dissolvido com ácido clorídrico. Óxidos como os de cromo (cromita) e de estanho (cassiterita), devem ser fundidos com peróxido de sódio e hidróxido de sódio em cadinho de níquel ou de ferro, seguido de solubilização com HCl . Na solubilização de óxidos como o de titânio (rutilo) e de fosfatos, como o

fosfato de cálcio (apatita), o fundente utilizado a ser usado é o pirossulfato de potássio, em cadinho de porcelana, seguido por dissolução com ácido sulfúrico.

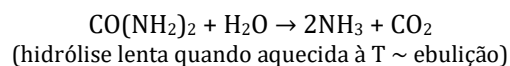
A precipitação

No processo de precipitação vários fatores devem ser considerados. Em primeiro lugar, o reagente precipitante deve produzir um precipitado com a mínima solubilidade possível, de forma que a quantidade remanescente do analito em solução seja menor que o limite de erro da balança analítica a ser empregada na medida de massa. Geralmente se usa um excesso desse reagente para diminuir a solubilidade do precipitado por efeito do íon comum, exceto nos casos em que seu excesso cause um aumento da sua solubilidade, como no exemplo mostrado na Figura 2.

A pureza do precipitado requer a utilização de reagentes puros e depende da velocidade com que eles são adicionados ao meio. Na gravimetria por precipitação clássica o procedimento padrão é adicionar lentamente uma solução diluída do reagente precipitante à solução contendo a amostra, acompanhado de agitação e, sempre que possível, a quente [1]. A finalidade é manter um baixo grau de supersaturação durante a precipitação, para se obter partículas maiores, mais perfeitas e mais puras, de acordo com a teoria de von Weimarn [7]. Mas, em alguns casos, as impurezas contaminantes já se encontram na própria amostra, sendo necessário eliminá-las, ou por meio de uma precipitação prévia ou por meio de uma complexação. No entanto, mesmo com esses cuidados, cria-se uma zona de contato entre duas soluções relativamente concentradas, que resulta no surgimento de partículas pequenas.

A técnica chamada precipitação a partir de uma solução homogênea pode ser usada como alternativa para se contornar esse problema, sempre que o reagente precipitante possa ser gerado lenta e uniformemente no meio reacional. O seu uso permite reduzir coprecipitações, formar partículas cristalinas maiores e produzir precipitados mais puros e fáceis de filtrar.

Por exemplo, a reação de hidrólise da ureia, utilizada para aumentar gradativamente o pH do meio reagente, é empregada na determinação de íons Ni^{2+} com dimetilglioxima (DMG) por precipitação homogênea. Como a precipitação do complexo Ni-DMG ocorre apenas em valores de pH entre 5 e 9, inicialmente são misturados reagentes (íons níquel da amostra, dimetilglioxima e ureia) e o pH inicial do meio é ajustado entre 2 e 3, onde nenhuma precipitação ocorre. A mistura é então aquecida gradualmente até à ebulição induzindo a hidrólise da ureia que, ao gerar amônia, aumenta lentamente o pH do meio reacional, até provocar a precipitação do complexo de níquel com dimetilglioxima:



A digestão

A necessidade de digestão, tempo em que o precipitado permanece em contato com o meio de precipitação (água-mãe), é determinada pelas características físicas e pela solubilidade do precipitado formado. Os procedimentos clássicos de análise já especificam os parâmetros mais adequados a serem seguidos em cada caso. Durante o processo de digestão, geralmente efetuado em temperatura elevada, ocorre uma recristalização do precipitado, durante a qual as impurezas eventualmente ocluídas passam para a água-mãe. Mas, nem sempre é necessário realizar esse procedimento, sendo mesmo indesejáveis em alguns casos. Observe que precipitados gelatinosos como o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ requerem apenas poucos minutos de fervura para se obter um precipitado com boa filtrabilidade, mas uma digestão mais prolongada provocará contaminações por adsorção de impurezas.

A filtração

A filtração, processo utilizado para a separação do precipitado do meio reagente, dependerá essencialmente da fase seguinte do procedimento gravimétrico, qual seja, a secagem ou calcinação. Basicamente, se o precipitado deve ser seco entre 100°C e 120°C , em estufa, a filtração deve ser feita em cadinho *gooch* de vidro ou de porcelana com fundo poroso [14]. Mas, se o precipitado deve ser calcinado em temperaturas elevadas, a filtração deve ser realizada através de um papel de filtro, como mostra a Figura 5



Figura 5. Procedimentos passo a passo, a serem observados em uma filtração por gravidade. No primeiro bloco se mostra como dobrar o papel de filtro e no segundo bloco, a técnica de filtração [14,15].

A lavagem do precipitado

Após a filtração, o precipitado é submetido a um processo de lavagem, procedimento que remove parte da água-mãe que nele ficou retida e elimina as impurezas solúveis e não voláteis que não seriam eliminadas na temperatura de secagem (ou de calcinação) a qual o precipitado deverá ser submetido posteriormente. Para maior eficiência, o líquido de lavagem deve ser usado em pequenas porções.

Em geral, o líquido de lavagem contém um eletrólito para evitar a peptização do precipitado. Este eletrólito deve ser volátil na temperatura de secagem (ou de calcinação) à qual o precipitado será submetido, de modo a não deixar resíduo. Se possível, a lavagem deve ser realizada a quente e, para diminuir a solubilidade do precipitado durante o procedimento, o eletrólito deve possuir um íon comum ao precipitado. Os procedimentos utilizados nas filtrações e nas lavagens de precipitados já foram apresentados em artigo anterior [15].

Secagem ou calcinação

Após a sua filtração e lavagem, o precipitado deve ser seco ou calcinado, antes de ser pesado. A secagem, realizada a temperaturas abaixo de 250°C , é utilizada tão somente para a remoção da água de lavagem residual, de modo que o precipitado é pesado sob a forma química obtida na precipitação. Eles são filtrados em *gooch* de vidro com placa porosa e a secagem é realizada em estufa elétrica, na maioria dos casos regulada para trabalhar a 110°C .

A calcinação, realizada em temperaturas acima de 250°C , é usada para a eliminação da solução residual de lavagem e coloca o precipitado sob uma forma química bem definida antes da sua pesagem. A calcinação é feita em mufla elétrica, e os precipitados devem ser filtrados em papel de filtro ou em *gooch* de porcelana com fundo perfurado e provido de camada porosa. A filtração usando papel de filtro é a técnica obrigatória nos casos de precipitados gelatinosos. Para que a operação seja bem executada, o papel de filtro deve ser convenientemente dobrado e colocado no cadinho de porcelana, previamente aferido, a ser levado à mufla [15]. Para evitar a queima incompleta do papel de filtro, a calcinação deve ser realizada lentamente, em atmosfera oxidante. Para isso a porta da mufla é deixada entreaberta e deixa-se a temperatura subir até cerca de 300°C , onde deverá permanecer assim até a completa queima do papel de filtro. Em seguida o cadinho com a amostra é submetido à calcinação na mufla por 30 a 60 minutos na temperatura ajustada, após o que é colocado em um dessecador onde permanecerá por mais 30 a 60 minutos, até que volte a temperatura ambiente e possa ser pesado. O procedimento é repetido até peso constante.

Pesagem

É a etapa final da análise gravimétrica. A pesagem é feita em uma balança analítica colocada em cima de uma mesa bastante sólida (se possível de concreto), para evitar vibrações que provocariam erros de medida [14,16]. O ambiente também deve ter a temperatura e umidade controladas.

A escala operacional da gravimetria

Na gravimetria convencional por precipitação, a escala operacional é limitada pela sensibilidade da balança analítica e pela disponibilidade de amostra. Em condições usuais em laboratório, a determinação de macro constituintes (faixa de %) requer que a massa do constituinte (analito) restante na solução seja menor que 0,1 mg, limite de detecção teórico das balanças analíticas usuais [16].

Referências

1- **Andrade JC de.** Química analítica básica: as reações de precipitação. Rev. Chemkeys [Internet], Campinas, SP, 2022, v4: e022001, 8 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/16099> doi: [10.20396/chemkeys.v4i00.16099](https://doi.org/10.20396/chemkeys.v4i00.16099)

2- **Gamsjäger H, Lorimer JW, Scharlin P., Shaw DG.** Glossary of Terms Related to Solubility (IUPAC Recommendations 2008), Pure Appl. Chem., 2008, 80: 233–276. doi:10.1351/pac2008800202333

3- **Widmer M.** Gravimetry. Encyclopedia of Analytical Chemistry, Online, John Wiley & Sons, Ltd., 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470027318.a8101m>

4- **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5ª ed., Rio de Janeiro, RJ, 1992, p. 348.

5- **Skoog DA, Holler FJ, Nieman, TA.** Princípios de Análise Instrumental, 5ª ed., Bookman Cia. Editora, Porto Alegre, RS, 2002, Cap.31.

6- **Harris DC.** Análise Química Quantitativa, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, S.A., Rio de Janeiro, RJ, 2008, p.695.

7- **von Weimarn PP.** The Precipitation Laws, Chem Rev., 1926, 2: 217-242.

8- **Kahlwext, M.** Ostwald ripening of precipitates, Advances in Colloid and Interface Science, 1975, 5: 1-35.

9- Referência 4, p. 378.

10- **Jonte JH, Martin Jr DS.** The solubility of silver chloride and the formation of complexes in chloride solution, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74: 2052-2054.

11- **Fritz JJ.** Thermodynamic properties of chloro-complexes of silver chloride in aqueous solution, J. Solution Chem., 1985, 14: 865-879.

12- **Andrade JC de.** Química analítica básica: equilíbrios iônicos em solução aquosa. Rev. Chemkeys [Internet], 2009, 9(3), 13 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9647> doi: [10.20396/chemkeys.v1i0.9647](https://doi.org/10.20396/chemkeys.v1i0.9647)

13- **Baccan N, de Andrade JC, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar. 3. ed. revisada, 5ª reimpressão, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2008.

14- **Andrade JC de.** Química analítica básica: os instrumentos básicos de laboratório. Rev. Chemkeys [Internet], 2011, 11, 14 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9832> doi: [10.20396/chemkeys.v0i7.9832](https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i7.9832)

15- **Andrade JC de.** Química analítica básica: Procedimentos básicos em laboratórios de análise. Rev. Chemkeys [Internet]. 2011, 7, 21pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9831> doi:10.20396/chemkeys.v0i7.9831

16- **Andrade JC de, Custódio R.** Química analítica básica: O uso da balança analítica. Rev. Chemkeys [Internet]. 2000, 3, 3pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9664> doi:10.20396/chemkeys.v0i3.9664

Referências suplementares

Ramette RA. Realistic Introduction to Solution Equilibria, J. Chem. Educ., 1960, 37: 344-348.

Insley MJ, Parfitt GD, Smith AL. Association between silver and chloride ions in aqueous solution, J. Phys. Chem., 1964, 68: 2372-2374.

Shkhashiri BZ, Dirreen GE, Juergens F. Solubility and complex Ion equilibria of silver(I) species in aqueous solution. J. Chem. Educ., 1980, 57: 813-814.

Harris, TM. Revitalizing the gravimetric determination in quantitative analysis laboratory. J. Chem. Educ., 1995, 72: 355-356.

Kabalnov A. Ostwald ripening and related phenomena. J. Dispersion Science and Technology, 2001, 22: 1-12.

Gamsjäger H, Lorimer JW, Salomon M, Shaw DG, Tomkins RPT. The IUPAC-NIST Solubility Data Series: A guide to preparation and use of compilations and evaluations (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., 2010, 82: 1137-1159.