



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Departamento de Química

**Instituto Nacional/ INCT-Catálise**

LACFI – Laboratório de Catálise e Fenômenos Interficiais.

[www.pgquimica.ufsc.br/lacfi](http://www.pgquimica.ufsc.br/lacfi)



Química para Zootecnia:

Análises de Espécies Iônicas

Operações de separação e determinação envolvendo amostras naturais

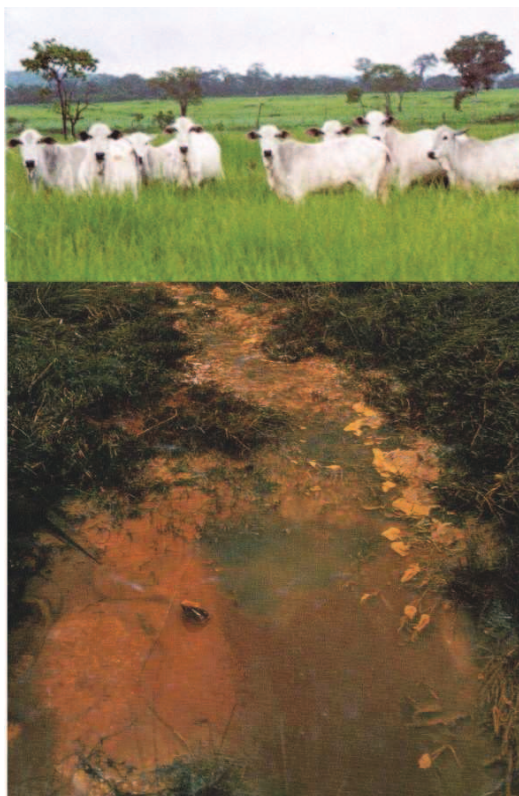


Figura 1. Acesso Frontal. Elemento de ventilação da cobertura, rampa para remoção de dejetos e chorume.



Figura 2. Corte Transversal: Vale e rampa para coleta e remoção de dejetos e chorume.

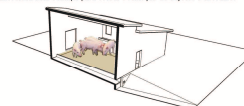


Figura 3. Corte Longitudinal: Baía de alimentação, cama de feno e vale para coleta de dejetos e chorume.

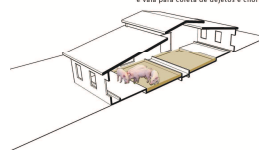
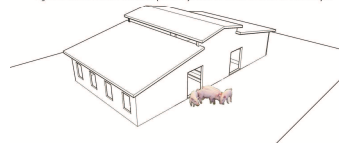


Figura 4. Acesso Fundos: entrada de porcos e janelas de acesso às baias de alimentação.



**Alessandra F. da Silva** (Pós-doutoranda em Química, UFSC)

**Carlos A. Nome** (Dr. em Arquitetura, Universidade do Texas, USA)

**Lizandra Zimmermann** (Doutoranda do Curso de Pós Graduação em Química)

**Ralf Wagner** (Engenheiro Agrônomo, ver Agricultura Ecológica. Teoria & Prática/ H. Vogtmann & R. Wagner – AEBA, Instituto Goethe/ Instituto Cultural Brasileiro-Alemão)

**Haidi D. L. Fiedler** (Professora voluntária do Curso de Graduação em Química, Disciplina de Química Geral e Analítica de 2007-2009 para o Curso de Graduação em ZOOTECNIA, Centro de Ciências Agrárias / CCA-UFSC)

Florianópolis, 23 de Fevereiro 2010



# Índice

I. Introdução	03
II. Conceitos Fundamentais	06
II. 1. Reações Seletivas	06
II.2. Reações Específicas	07
II.3. Análise Fracionada	08
II.4. Análise Sistemática	08
III . Classificação das operações em procedimentos analíticos	11
III.1. Amostragem	11
III.2. Preparação da amostra analítica	11
III.3 Operações preliminares com a amostra analítica	11
III.4 Determinação analítica	12
IV. Análise Sistemáticas de Cátions	14
V. Exemplos de aplicação dos conhecimentos com estudos de casos	25
V.1. Química aplicada à Zootecnia	25
V.2. Exemplo da preparação típica de uma amostra de uma liga metálica	27
VI. Referências Bibliográficas	31
VII. Anexo I – Espectrofotometria de UV-vis	32

# Índice de Figuras e Tabelas

<b>Figuras :</b>	
1. Esquema da análise Sistemática dos Cátions	15
2. Protocolo de Análise do Grupo I	16
3. Protocolo de Análise do Grupo II	17
4. Protocolo de Análise do Grupo II - A	18
5. Protocolo de Análise do Grupo II - B	19
6. Protocolo de Análise do Grupo III - A	20
7. Protocolo de Análise do Grupo III - B	21
8. Protocolo de Análise do Grupo IV	22
9. Protocolo de Análise de Caracterização do grupo V	23
10. Ilustração de um modelo de esterqueira	26
<b>Tabelas :</b>	
I . Classificação qualitativa de alguns cátions dentro de 5 grupos analíticos de acordo com seus reagentes coletores	14
II. Alguns Potenciais de Redução – Padrão, a 25° C	28
III. Solubility Product Constant Values at 25° C	29



# I. Introdução

Interpretação objetiva dos seguintes conteúdos:

## I.1. Química Analítica



**Equilíbrio Iônico** ( $\rightleftharpoons$ ) *É o estado que alcança uma reação química reversível onde a concentração dos reagentes e produtos se mantêm constantes (sob o ponto de vista macroscópico).*

**Análise** – Decompor (um todo) em suas partes componentes.



- Observar
- Examinar com minúcia
- Submeter a crítica

Do grego: *Analysis* – exame de cada parte de um todo (abertura da amostra).

**Análise Qualitativa Inorgânica** – Estuda as interações de equilíbrio (setas) que ocorrem em soluções iônicas (aquosas).

## I.2. Identificação de Cátions:

- ✓ Os cátions ou os *ions metálicos* são classificados em grupos analíticos com o objetivo de realizar a análise sistemática qualitativa dos mesmos.

Estes são classificados em 5 grupos, de acordo com a sua reatividade em presença de determinados reagentes.

- ✓ Pelo emprego sistemático desses reagentes de grupo, pode-se tirar algumas conclusões sobre a presença ou sobre a ausência de grupos de cátions e separar os conjuntos de cátions para análise posterior.

**N.B.** Esta é uma maneira tradicional (ver Vogel, (1974), p. 592) de apresentar a matéria na qual o estudo das reações é facilitado porque os íons de comportamento análogo são reunidos dentro de um grupo.

- ✓ A classificação baseia-se no modo como os cátions reagem a determinados reagentes; como por exemplo: ácido clorídrico, ácido sulfúrico (sulfeto de H), sulfeto de amônio e o carbonato de amônio, pela formação ou não de precipitados.

**I.3. A classificação dos íons mais comuns** tem por base as *diferenças de solubilidade* dos seus cloretos, sulfetos e carbonatos.

- ✓ As reações analíticas realizadas no laboratório são reações entre substâncias em solução.

Estas reações são seguidas de um efeito como *mudança de coloração* na solução, *formação de precipitado* ou *dissolução*.

#### **Conclusão:**

Quando se tem uma mistura (uma amostra desconhecida), para analisar pode-se tanto *caracterizar* como *separar* os cátions em questão.

#### **I.4. Procedimentos Químicos Sistemáticos**

Um procedimento químico sistemático consiste de uma *sequência de passos* que devem ser executados em uma ordem específica. Todos eles devem ser realizados para se obter uma resposta satisfatória. Os passos são projetados, supondo-se que qualquer um dos seus elementos, íons, compostos, ligas, etc ... estejam presentes.

**N.B.** Deve-se saber que embora a Química Analítica Qualitativa I se restringe aos procedimentos químicos sistemáticos, existem alguns procedimentos sistemáticos que se utilizam de métodos físicos, por exemplo:

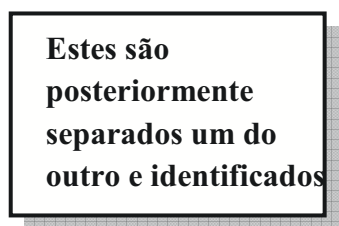
Identificação de um mineral pela dureza, fratura, densidade ou cor de uma risca de uma placa cerâmica e identificação de elementos metálicos por espectrografia de emissão, etc ...

## I.5. Esquema geral para uma análise sistemática de qualquer material

1° ) Trata-se a solução original com uma sucessão de reagentes (cada um deles precipita vários íons).

Desta forma, um pequeno número de íons é removido como um grupo. Estes íons, então são submetidos à separação até que cada íon possa ser identificado individualmente.

2° ) A solução remanescente é tratada com outro reagente e outro pequeno número, isto é, grupo de íons é removido.



Estes são  
posteriormente  
separados um do  
outro e identificados

3° ) Continua-se o procedimento até que todos os íons tenham sido identificados. No esquema de análise a seguir se apresenta os cátions divididos em 05 grupos, de acordo com a reação deles em presença de certos ânions, sob condições específicas.

Exemplo: Quando se tem uma amostra original contendo todos os cátions comuns, se a ela adicionarmos, um após o outro: I) cloreto; II) sulfeto em meio ácido; III) sulfeto em meio alcalino; e IV) íons carbonatos, se obterão os íons precipitados por cada reagente e que irão compor quatro grupos dentro do esquema geral. Por fim, os íons que não precipitaram com nenhum dos agentes precipitantes compõem o grupo V.

## II. Conceitos Fundamentais

### II.1. Reações SELETIVAS

- ➔ Servem para separar grupos de íons.
- ➔ Quando um reagente *reage* somente com um íon específico.
- ➔ Existem poucas interferências.

Ex. Marcha analítica para cátions.

➔ Os cátions são primeiro separados dentro de grupos por reagentes e são subdivididos em subgrupos.

G I → precipitam na forma de cloretos.

G II → precipitam na forma de sulfetos (meio ácido).

G III A → precipitam na forma de hidróxidos (meio básico).

G III B → precipitam na forma de sulfetos (meio básico).

G IV → precipitam na forma de carbonatos.

☞ A classificação dos íons mais comuns tem por base as diferenças de solubilidade de seus: cloretos, sulfetos e carbonatos.

☞ Dentro da análise qualitativa inorgânica, para separar e identificar os íons, são usadas reações de: precipitações, reações de oxidações-redução e a formação de complexos.



**II.2. Reações ESPECÍFICAS** ➔ Servem para identificar íons.  
 ➔ Sem interferências.

Ex:

Alguns ensaios específicos		
Íon	Reagente	Produto observado
Ni <sup>++</sup>	Dimetilglioxamina, tartarato de sódio, † solução de amônia	Precipitado vermelho
Cu <sup>++</sup>	Ditiooxamida, ácido malônico, *etilenodiamina	Precipitado verde-escuro
Fe <sup>++</sup>	1, 10 – Fenantrolina	Solução vermelha
Mn <sup>++</sup>	Persulfato de amônio, nitrato de prata, † ácido sulfúrico.	Solução púrpura

\*Agente mascarante

†Catalisador

### ***Especificidade da Reação***

Por exemplo nas identificações dos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por ação de uma base:



Neste caso há o desprendimento de amônia, o é de fácil reconhecimento devido ao seu odor marcante.

Obs: Sabe-se que *amoníaco* não se forma a não ser a partir de sais de *amônio*. Desta forma, a reação do íon NH<sub>4</sub> com bases é uma **especificidade** de íons.

A **sensibilidade** das reações químicas pode variar dentro de determinados limites, dependendo de diversos fatores:

- ↪ Aumento da quantidade de solução;
- ↪ Aumento da concentração dos reagentes;
- ↪ Duração da reação
- ↪ O meio (tamponamento);
- ↪ Agitação da fase aquosa com líquido imiscível em H<sub>2</sub>O (benzeno);
- ↪ Adição de álcool etílico (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) nas reações de precipitações ↓ (a sensibilidade aumenta), este diminui a solubilidade de substâncias inorgânicas.

1. Quando se eleva a sensibilidade de uma reação, eleva-se também a possibilidade de erro. Portanto, deve-se ter cuidado.

2. A verificação da pureza dos reagentes deve ser feita como ensaio “branco”.

3. É importante a limpeza do material a ser utilizado.

### II.3. Análise FRACIONADA

Também chamado *ensaio químico* direto.

É praticada quando utilizamos uma reação ESPECÍFICA feita diretamente em porções retiradas da solução em estudo sem levar em consideração a presença de outros íons.

APRESENTA POSSIBILIDADE DE INTERFERÊNCIA.

Se utiliza quando se suspeita da presença de um determinado componente.

### II.4. Análise SISTEMÁTICA

Consiste na identificação de cada íon depois de terem sido identificados e ELIMINADOS da solução através de uma sequência de reações, todos os outros íons que impedem a sua identificação.

A análise sistemática é uma sequência de reações que combinam reações SELETIVAS e ESPECÍFICAS.

Para podermos ter um ensaio verdadeiramente ESPECÍFICO, devemos estabelecer certas restrições sobre as condições da realização.

- O componente suspeito deve estar estado físico desejado.

(Ex: soluto no estado de oxidação desejado).

- Se em solução, o pH deve ser o desejado. A solução deve se apresentar clara.

- Outras substâncias não devem estar presentes em quantidades ou concentrações muito grandes.

É comum ter de se analisar um íon na presença de outros. Em geral, íons presentes na solução podem diminuir a sensibilidade das reações específicas do íon em questão (mudança de cor), modificando os produtos da reação.

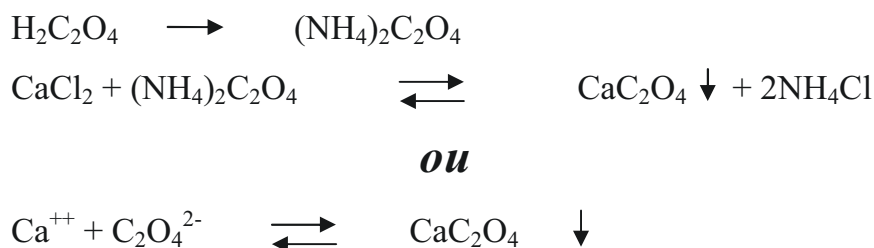
Muitas vezes tem-se que eliminar ou reduzir os(s) íons(s) interferentes para realizar a reação de caracterização.

**Exemplo I** – A identificação de íons  $\text{Cd}^{++}$  sob ação do ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) com formação de  $\text{CdS}$ .

- Na presença de íons  $\text{Cu}^{++}$  haverá a  $\downarrow$   $\text{CuS}$ .
- No entanto, efetuando-se uma reação prévia com  $\text{KCN}$ , haverá uma complexação do cobre  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  que passará a não reagir com  $\text{H}_2\text{S}$ .
- Desta forma, se estará diminuindo a presença de cobre na solução a ser analisada e haverá somente a precipitação de  $\text{CdS}$ , permitindo concluir-se a presença de  $\text{Cd}^{++}$  na solução.

**Exemplo II** – Determinação sistemática da análise da reação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  (IV grupo).

- A reação mais sensível para íon  $\text{Ca}^{2+}$  é a formação de precipitado de oxalato de cálcio  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  por ação dos sais do ácido oxálico.



A reação não específica para o  $\text{Ca}^{2+}$  porque a  $\text{Ba}^{2+}$  precipita de forma análoga.


Portanto, não se pode iniciar a análise sistemática *analisando* a presença de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Devemos verificar, primeiramente, se a solução contém íons  $\text{Ba}^{2+}$ .

Isto pode ser feito por adição de cromato de cálcio  $\text{CaCrO}_4$  à solução.



Enquanto que o cromato de bário precipita, o cromato de cálcio, por ser solúvel em  $\text{H}_2\text{O}$ , permanece em solução.

Após centrifugação (  ), o bário é retirado na forma de precipitado (ppt↓) e pode-se, com o sobrenadante, determinar ou identificar o cálcio por adição de sais do ácido oxálico,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

- Para assegurar-se que a precipitação do  $\text{Ba}^{2+}$  foi total:

Deve-se adicionar, antes do tratamento do sobrenadante com os sais do ácido oxálico, algumas gotas a mais do cromato de cálcio ( $\text{CaCrO}_4$ ). No caso de persistir a precipitação, o sobrenadante e o precipitado devem ser sucessivamente separados até que haja mais precipitação de  $\text{BaCrO}_4$  no sobrenadante.

Desta forma, pode-se proceder a análise de Ca pela adição dos sais de ácido oxálico.



A separação de  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  tem por base a diferença de solubilidade dos cromatos de bário e cálcio  $\text{BaCrO}_4$  e  $\text{CaCrO}_4$ .

Exemplo III – A separação sais de amônio  $\text{NH}_4^+$  / dos sais de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  tem por base a diferença de volatilidade.

Para separá-los evapora-se a solução e a seguir calcina-se o resíduo.

Os sais de amônio se volatilizam e os sais de potássio e sódio permanecem no resíduo.

### **A SEPARAÇÃO COMPLETA DE ÍONS DEPENDE PRINCIPALMENTE:**

1. Do emprego de quantidades suficientes de reativos;
2. Da existência de condições para a precipitação (meio, T, etc ...) ou uma temperatura alta ou suficiente para uma calcinação;
3. Precipitação completa.

### III. Classificação das operações em procedimentos analíticos

#### III.1. Amostragem (seleção da amostra bruta).

#### III.2. Preparação da amostra analítica.

##### 2.1. Redução do tamanho da partícula.

2.1.1. Trituração

2.1.2. Moagem

##### 2.2. Peneiramento

##### 2.3. Homogenização

##### 2.4. Redução do tamanho da amostra

2.4.1. Divisão em quatro

2.4.2. Divisão em dois (“riffing”)

##### 2.5. Medição da amostra analítica

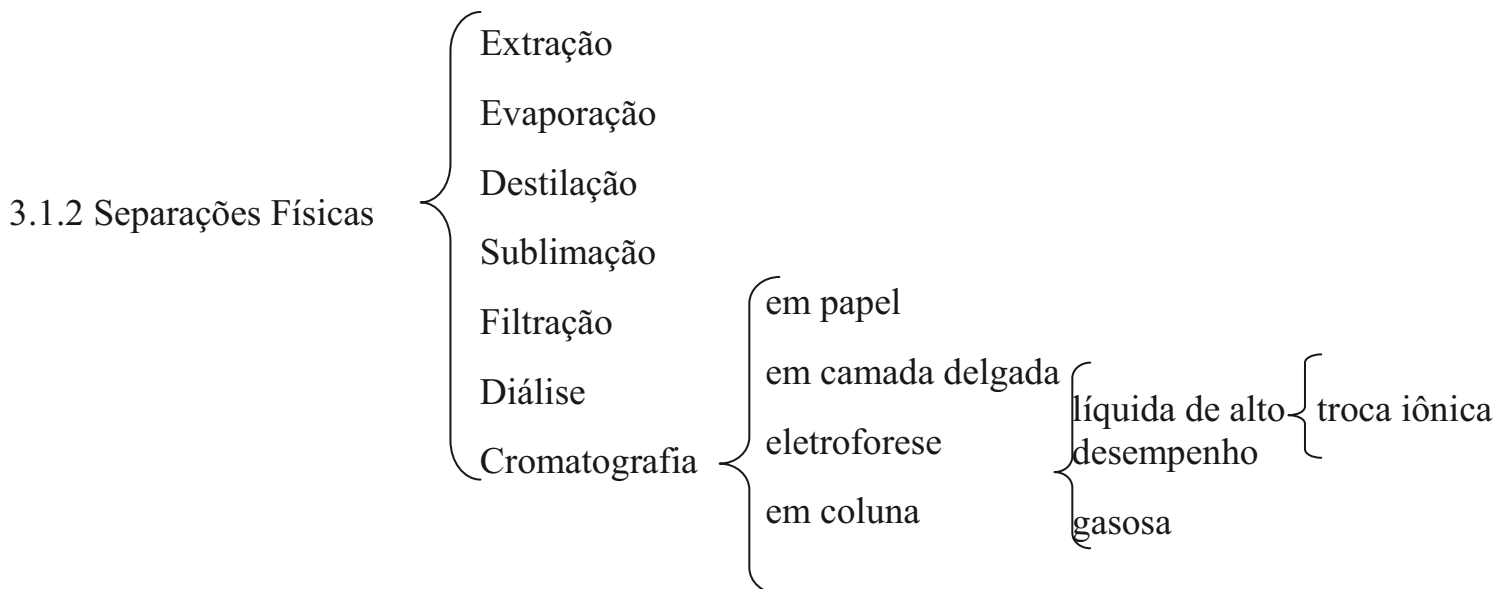
2.5.1. Peso (massa)

2.5.2 Volume

#### III.3. Operações preliminares com a amostra analítica.

##### 3.1. Operações físicas preliminares

3.1.1. Dissolução física



## 3.2. Operações químicas preliminares

### 3.2.1. Reações em amostras inorgânicas

Separações químicas  
 Dissolução química  
 Complexação  
 Hidrólise

Precipitação  
 Dissolução  
 Troca iônica  
 Evolução gasosa  
 Absorção gasosa

### 3.2.2. Operações em amostras inorgânicas e orgânicas (em solução)

Neutralização  
 Oxidação  
 Redução

### 3.2.3. Operações (reações) em amostras orgânicas

Adição  
 Substituição  
 Eliminação  
 Fragmentação

Pirólise  
 Espectrometria de massa

## III.4. Determinação Analítica

### 4.1 Operações químicas de identificação ou determinação

#### 4.1.1. Observações químicas simples

Formação de precipitado  
 Formação de cor solução  
 Formação de gás

#### 4.1.2. Determinações eletro químicas

Corrente de descarga de íons  
 (espectrometria de massa)  
 Potencial de meia onda  
 (polarografia)

## 4.2. Operações Físicas de identificação

4.2.1. Determinações Mecânicas {  
 Densidade, gravidade específica  
 Dureza  
 Análise termogravimétrica  
**Cromatografia**

4.2.2. Determinações térmicas {  
 Ponto de fusão  
 Ponto de congelamento  
 Ponto de ebulição  
 Análise térmica diferencial

4.2.3. Determinações óticas {  
 Refratometria  
 Espectrometria de emissão {  
 Arco de CC e de AA  
 Faísca  
 Plasma acoplado indutivamente  
 Chama  
 Fluorescência { Raios - x  
 UV - visível  
 Espectrometria de absorção {  
 UV - visível  
 Infravermelha  
 Espectrometria de fluorescência  
 Espectrometria Raman  
 Espectrometria de ressonância magnética nuclear  
 Difração de raios - x

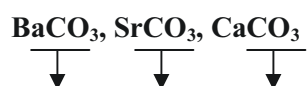
4.2.4. Medições de elétrons {  
 Difração de elétrons  
 Espectrometria de elétrons {  
 Espectrometria fotoelétrica  
 Espectrometria de Auger

## IV. Análise Sistemática de Cátions

**Tabela I.** Classificação qualitativa de alguns cátions dentro de 5 grupos analíticos de acordo com seus respectivos reagentes coletores.

<i>Grupo</i>	<b>Reagente coletor Do grupo</b>	<b>Características do Grupo</b>	<b>(Cátions)</b>
<i>I</i>	<b>Cloreto (Cl<sup>-</sup>) HCl dil.</b>	↓ <b>Cloretos insolúveis em HCl dil.</b>	<b>Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup></b>
<i>II – A</i>	<b>Sulfeto (S<sup>2-</sup>) H<sub>2</sub>S em presença de HCl dil.</b>	↓ <b>Sulfetos insolúveis Em HCl dil.</b>	<b>Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> Bi<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup></b>
<i>II – B</i>	<b>Sulfeto (S<sup>2-</sup>) H<sub>2</sub>S em presença de HCl dil.</b>	↓ <b>Sulfetos insolúveis em HCl dil.</b>	<b>As<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sn<sup>3+</sup></b>
<i>III – A</i> <i>Grupo de Ferro</i>	<b>NH<sub>4</sub>OH Em presença de NH<sub>4</sub>Cl</b>	↓ <b>Hidróxidos precipitáveis em NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl Al (OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub></b>	<b>Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup></b>
<i>III – B</i> <i>Grupo de Zinco</i>	<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S Em presença de NH<sub>4</sub>OH e NH<sub>4</sub>Cl</b>	↓ <b>Sulfetos precipitáveis por (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S em presença de NH<sub>4</sub>Cl, NiS, CaS</b>	<b>Ni<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup></b>
<i>IV</i> <i>Grupo do Cálcio</i>	<b>(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) em presença de ácido em meio amociaçal (NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub></b>		<b>Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup></b>
<i>V</i> <i>Grupo dos Metais Alcalinos</i>	<b>Sem Reagente do Grupo Sem Precipitante</b>	<b>Solúveis em água</b>	<b>K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> íons que não precipitam nos grupos anteriores</b>

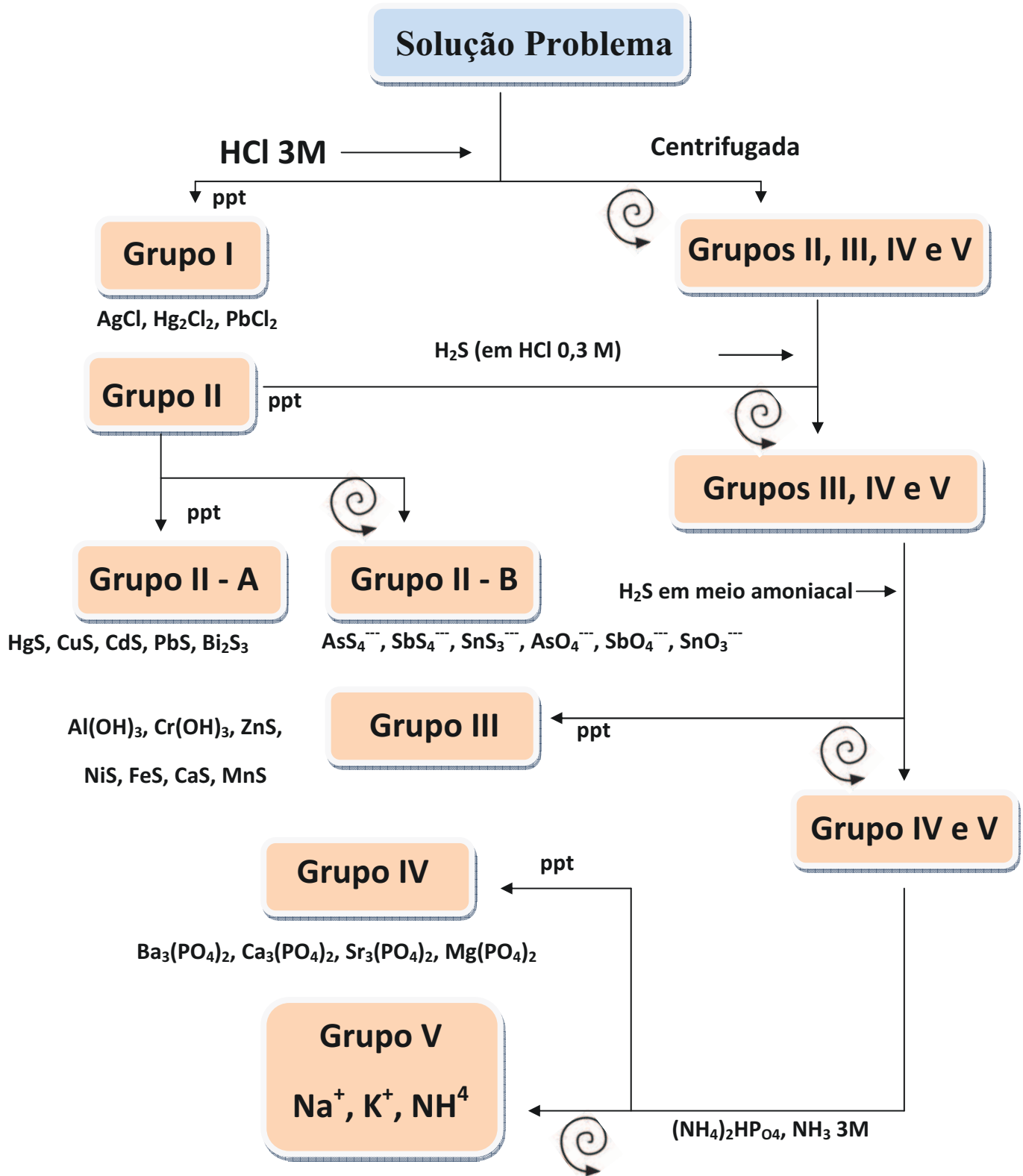
**Grupo IV – Reagente ( NH<sub>4</sub>OH e NH<sub>4</sub>Cl)**



N.B – Caso o reagente do grupo IV = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl o Mg<sup>++</sup> precipitará no grupo V.

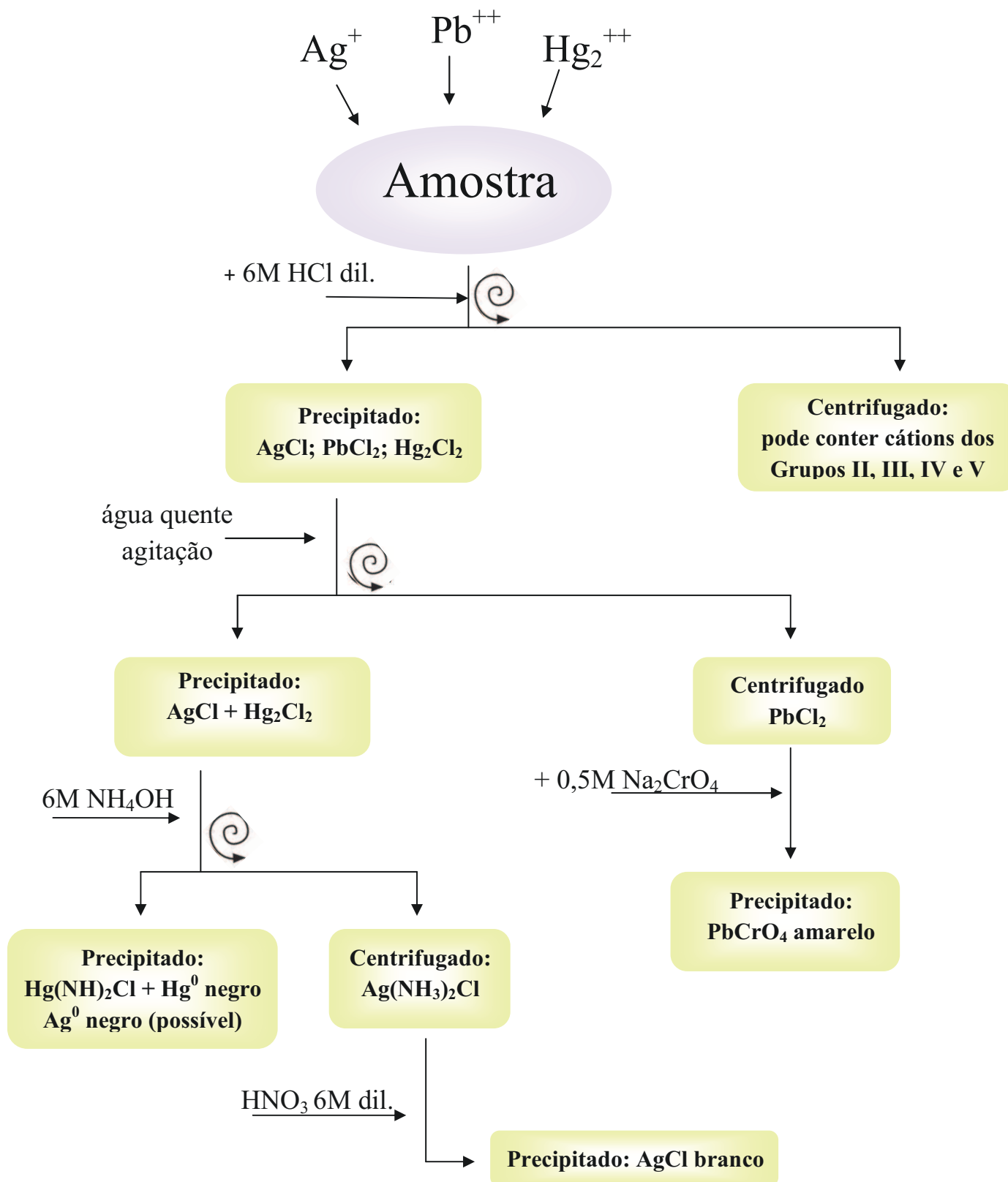


**Figura 1- Esquema da Análise Sistemática dos Cátions**



## Figura 2. Protocolo de Análise do Grupo 1 de Cátions

O grupo I de cátions se distingue dos outros grupos pelo fato de formar cloretos insolúveis. O agente precipitante é o ácido clorídrico.



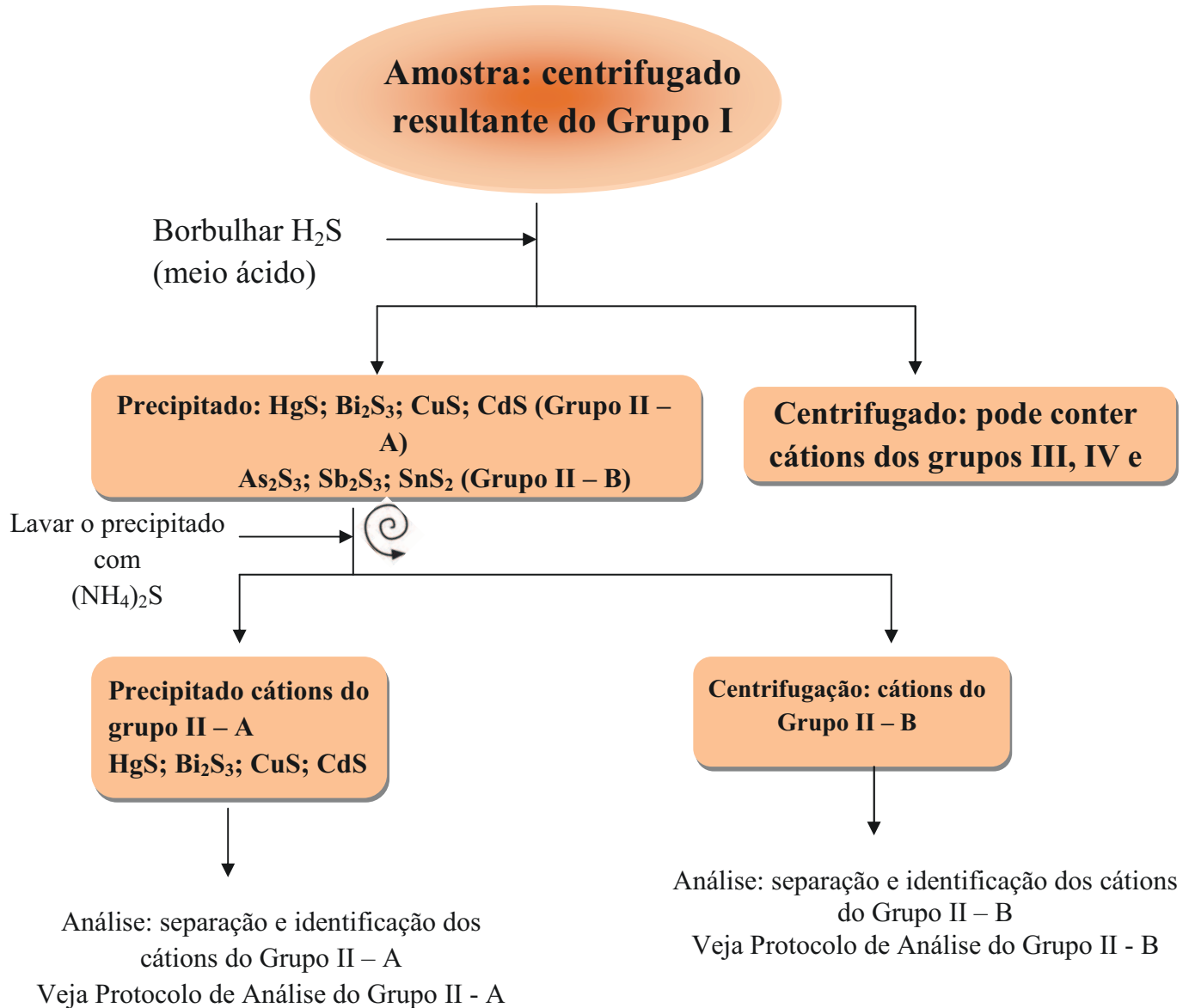
## Figura 3. Protocolo de Análise do Grupo 2 de Cátions

II – A  $\Rightarrow$   $\text{Hg}^{++}$ ;  $\text{Bi}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^{++}$ ;  $\text{Cd}^{++}$

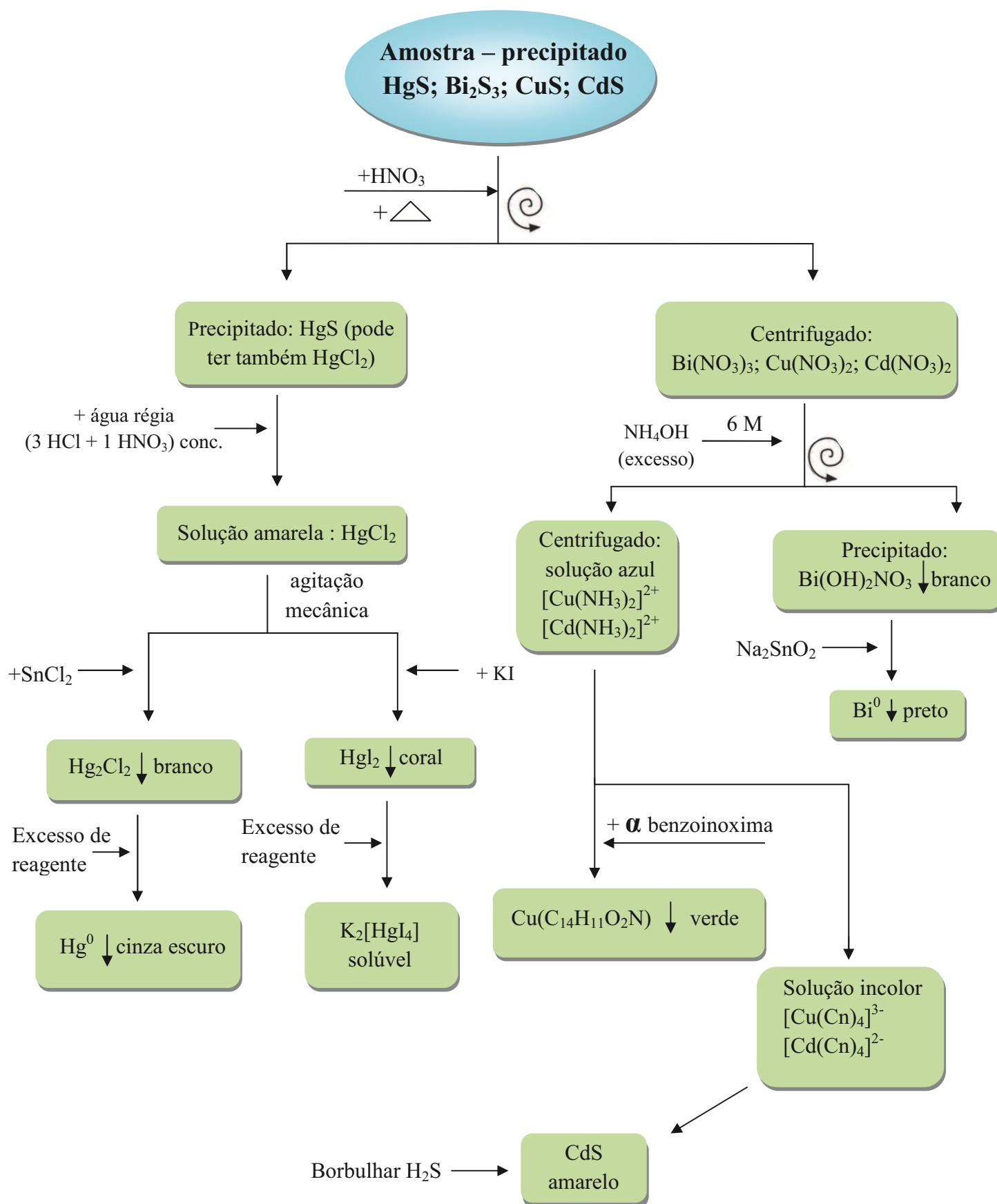
II – B  $\Rightarrow$   $\text{As}^{3+}$ ;  $\text{Sb}^{3+}$ ;  $\text{Sn}^{4+}$

O grupo II de cátions se distingue dos outros grupos pelo fato de formar sulfetos insolúveis em meio ácido. O agente precipitante é o gás sulfídrico em meio ácido.

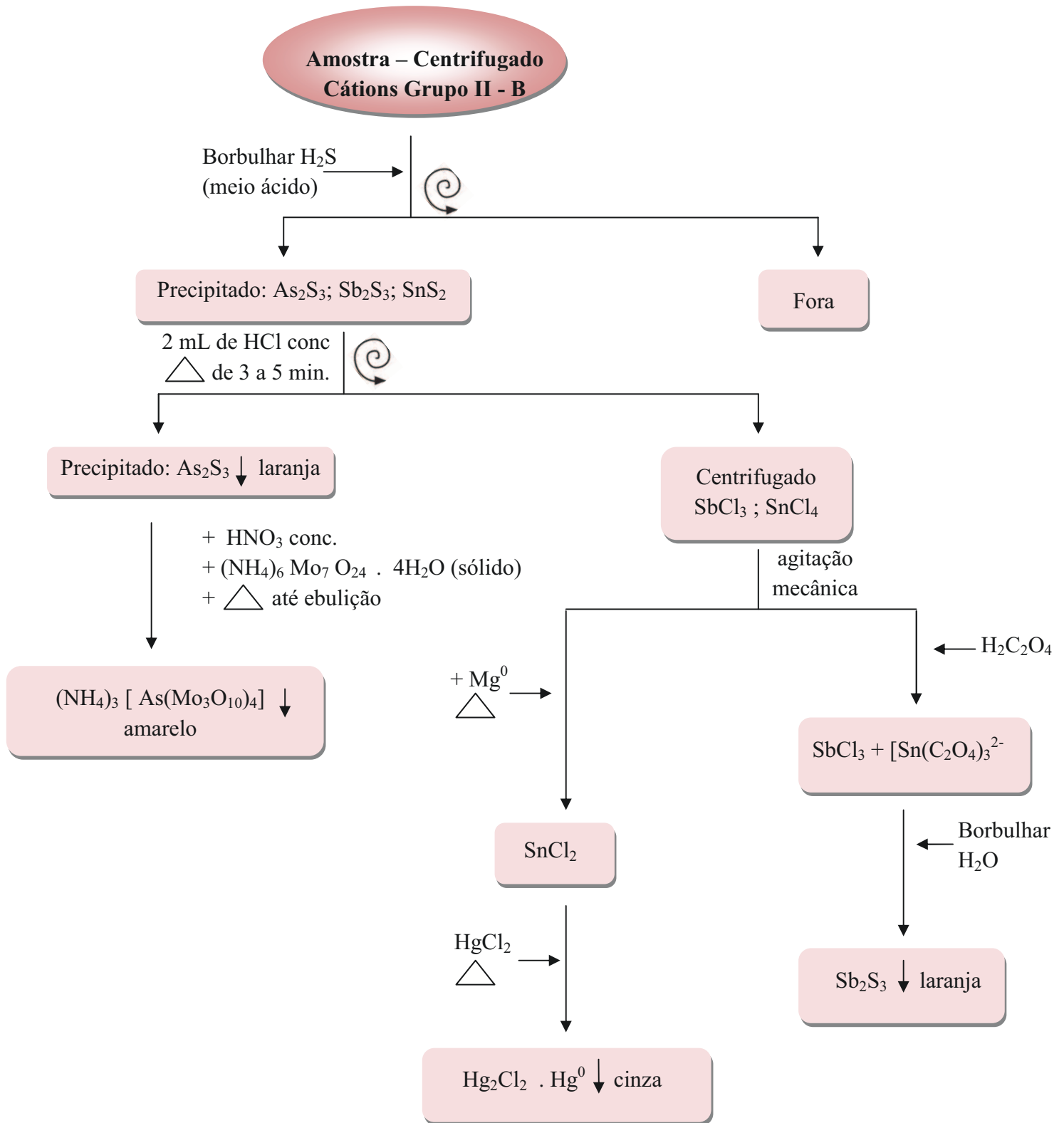
Os cátions do grupo II – B se diferenciam do grupo II – A por serem solúveis em sulfeto de amônio. Numa marcha analítica os cátions dos grupos II – A e II – B precipitam na forma de sulfetos em meio ácido e são separados pela lavagem do precipitado com  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$



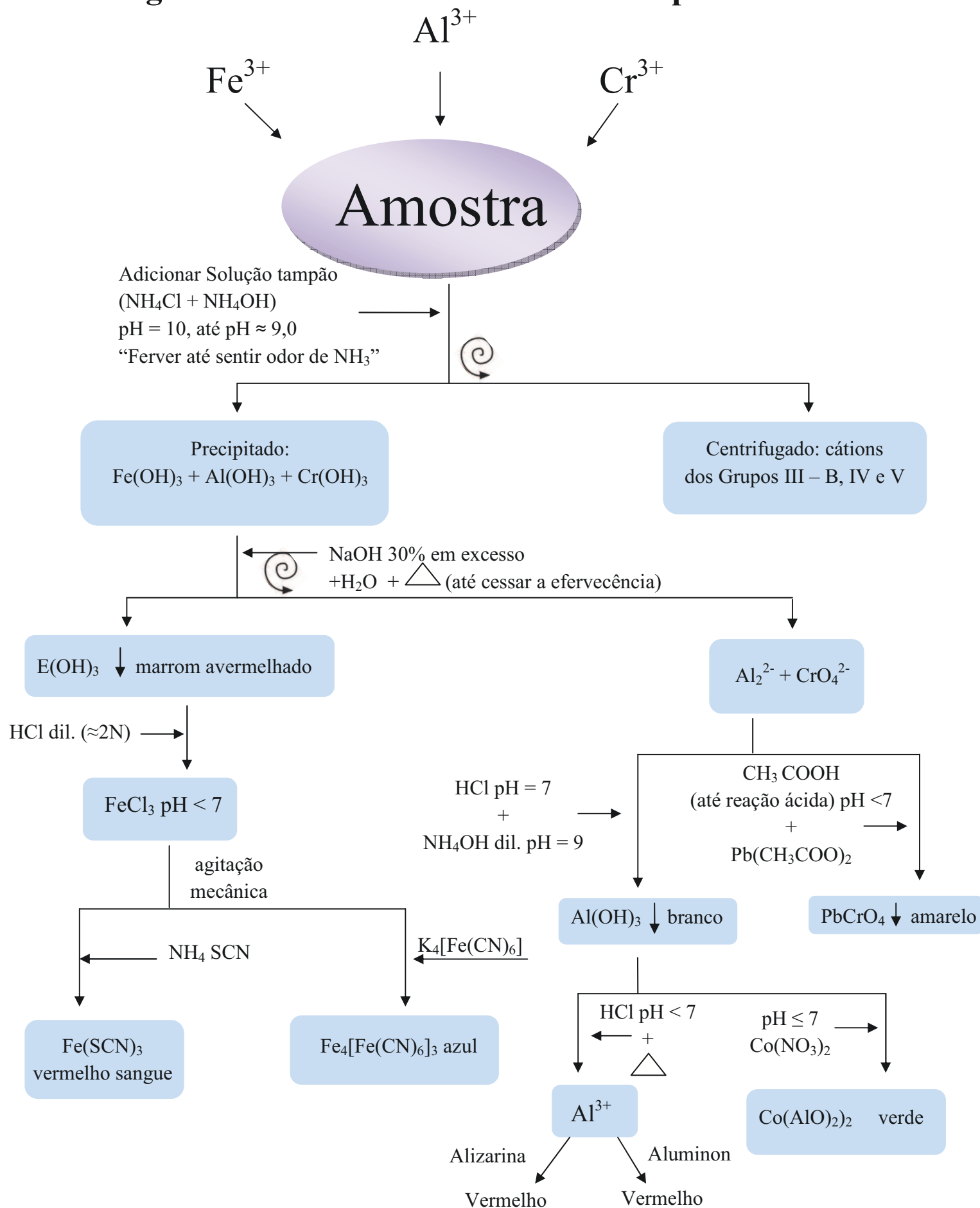
## Figura 4. Protocolo de Análise do Grupo II – A



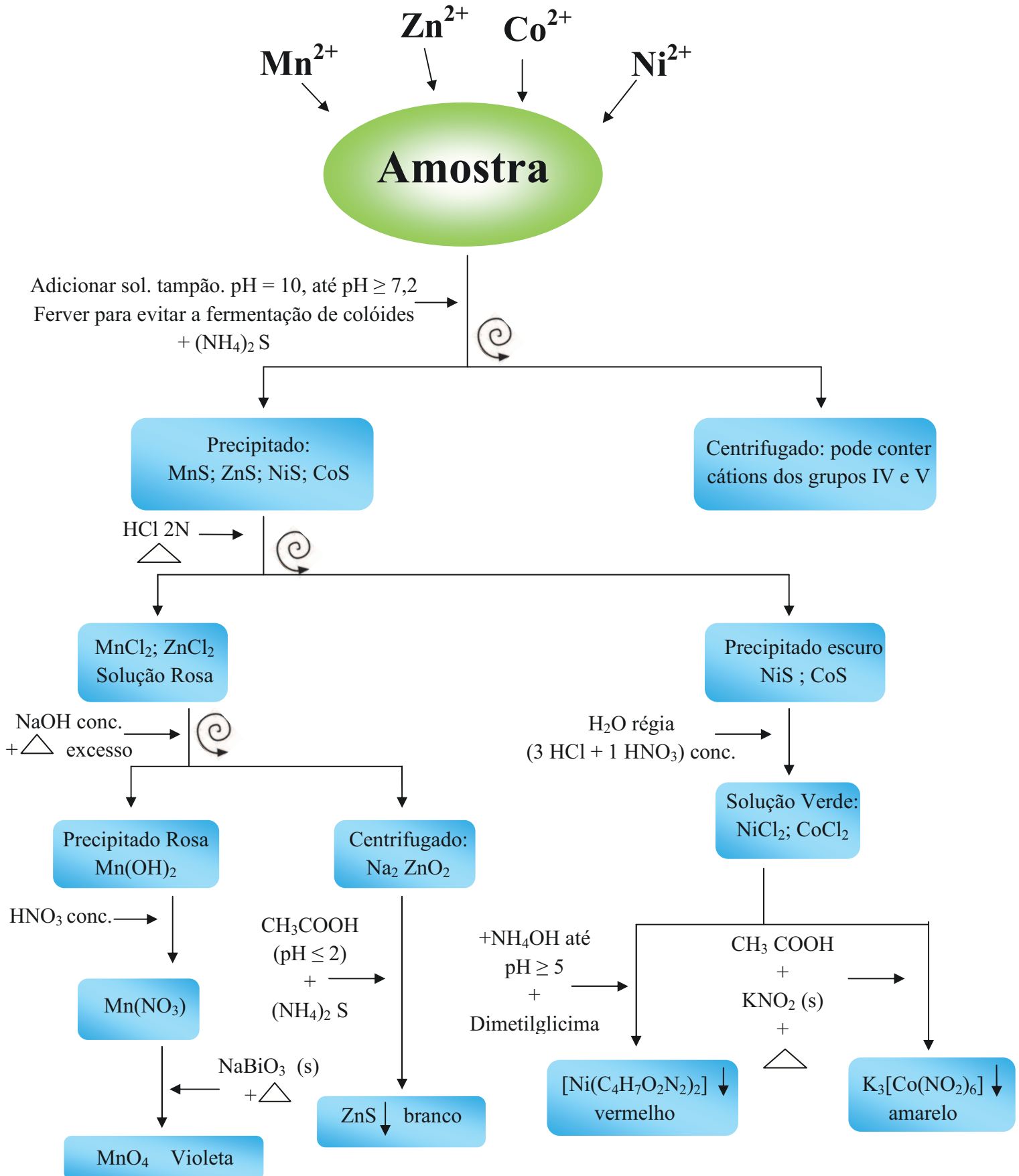
## Figura 5. Protocolo de Análise do Grupo II – B



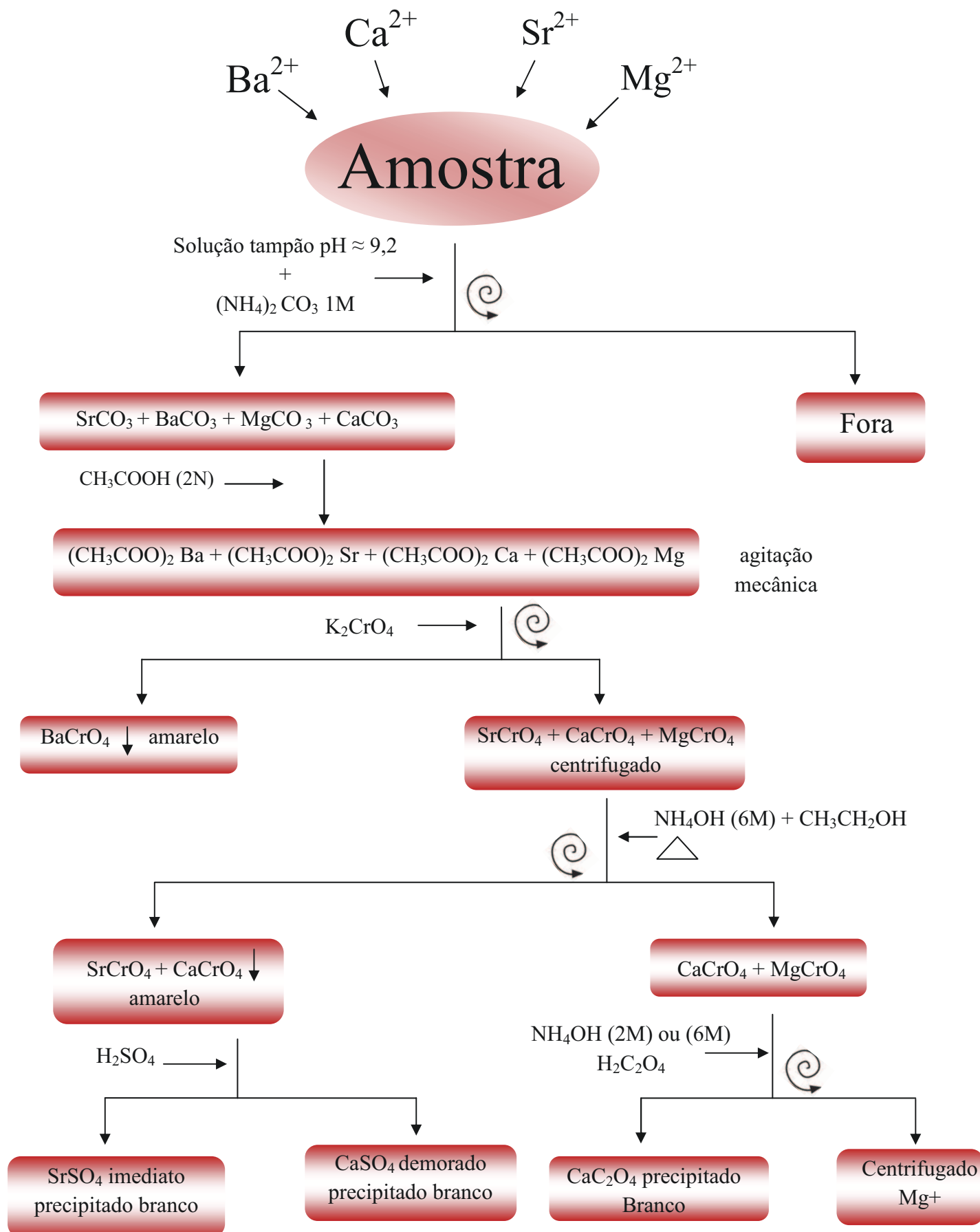
## Figura 6. Protocolo de Análise do Grupo III - A



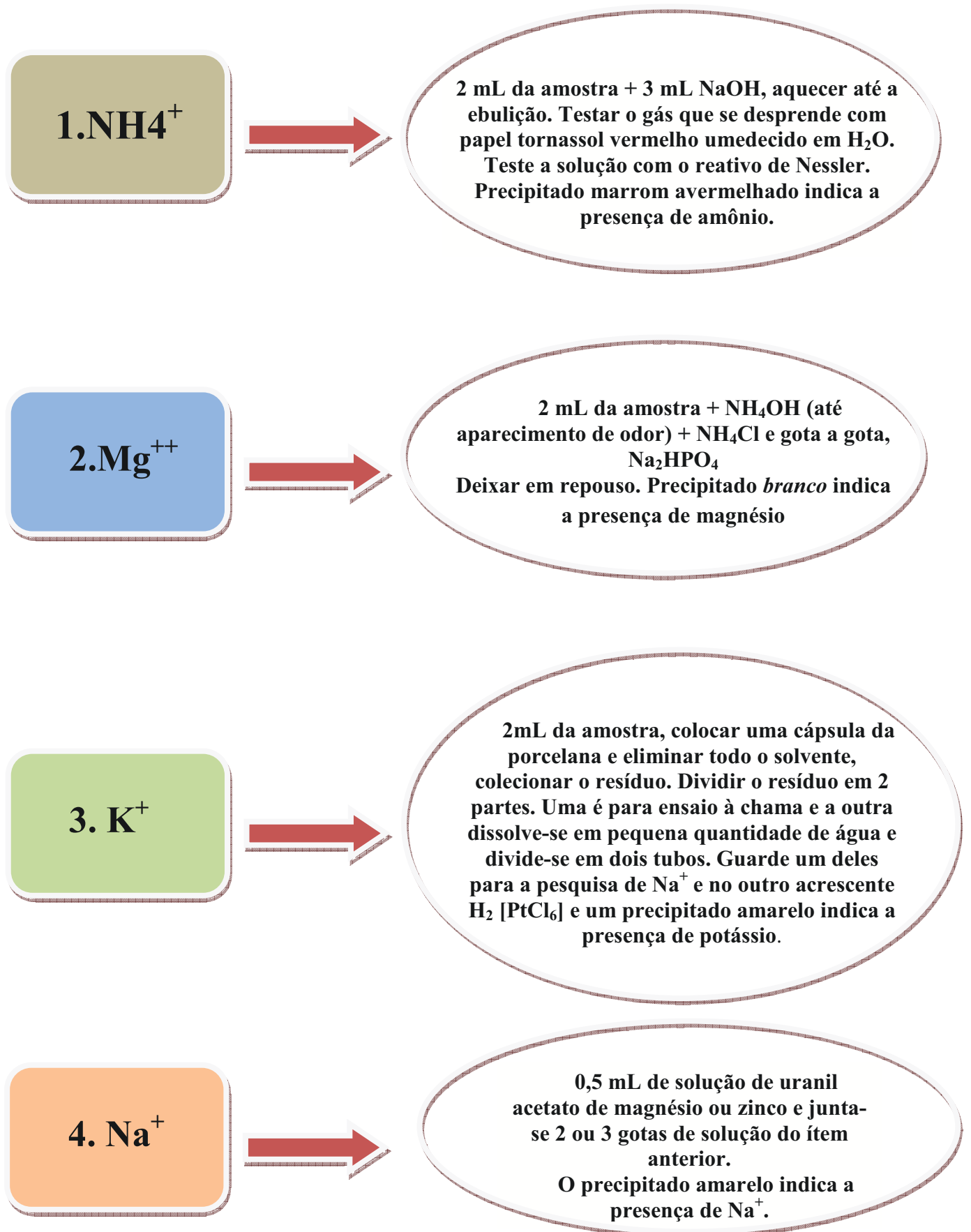
**Figura 7. Protocolo de Análise do Grupo III – B**



## Figura 8. Protocolo de Análise do Grupo IV





**Figura 09. Protocolo de análise de caracterização do Grupo V**

## Continuação de Protocolo de Análise de caracterização do grupo IV

1. A configuração do  $Mg^{2+}$  é feita adicionando 2 gotas de centrifugado do grupo III – B ao  $NH_4OH$ . A formação de um precipitado branco indica a presença do  $Mg^{2+}$ .

2. O  $CaCrO_4$  é parcialmente solúvel no ( $NH_4OH$  + álcool), por isso uma parte precipita junto com o  $SrCrO_4$ . Ao adicionarmos  $H_2SO_4$ , O  $Sr^{2+}$  forma instantaneamente um precipitado branco, enquanto que o  $Ca^{2+}$  formará um precipitado branco, mas lentamente.

## **V – Exemplos de aplicação dos conhecimentos com estudos de casos:**

### **V.1. Química aplicada à Zootecnia**

#### **Estudo de caso 1: “Esterqueira. Resíduos e/ou Adubos: processo para a certificação científica com relação a possíveis nutrientes e/ou íons tóxicos”**

Exercício da Disciplina de Química Geral e Analítica:

Aplicado aos Graduandos do Curso de Zootecnia da Universidade Federal de Santa Catarina → Turma 2009/1

#### **Breve introdução ao tema:**

Esterqueiras viabilizam a fermentação do esterco, diminuindo a poluição e podendo gerar fonte de riqueza desde que o mesmo seja aproveitado como fertilizante em lavouras e pastagens. É importante salientar que, durante a fase de cura, a elevada temperatura de fermentação destrói grande parte das sementes de pragas e germes causadores de doenças (Vogtmann & Wagner, 1987).

Na bibliografia consultada pelos acadêmicos foram selecionados vários modelos de esterqueiras. As diferenças básicas ocorrem em relação à forma dos dejetos utilizados, que podem ser líquidos ou sólidos.

É importante salientar que, o teor médio de nutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S ou Cl) eliminados no estrume e urina dos animais selecionados (suínos ou bovinos) é fundamental para a tomada de decisão no momento da adaptação da esterqueira sugerida (apresentada a seguir) às condições climáticas do local onde será construída, bem como as condições físicas para o recolhimento diário das amostras (rejeitos) que serão aproveitados como pré-adubo de solos (Vogtmann & Wagner, 1987).

O local para a construção deve ficar afastado, no mínimo, 50m do estábulo e 200m de residências, para evitar o mau cheiro e a proliferação de moscas. No entanto, nenhuma das esterqueiras encontradas pelos alunos apresentou condições técnicas práticas para o aproveitamento dos dejetos tanto do tipo líquido como sólido, como adubo químico. Para este

fim, apresenta-se a seguir um Projeto de Esterqueira Ecológica visando esta finalidade (**Figura 10/ 1, 2, 3 e 4**).

Figura 1. Acesso Frontal: Elemento de ventilação da cobertura, rampa para remoção de dejetos e chorume.

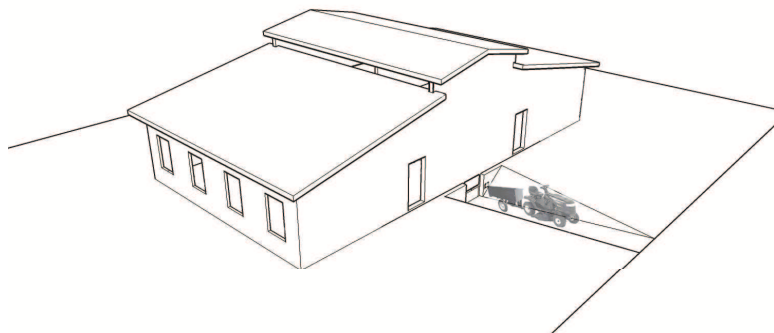


Figura 2. Corte Transversal: Vala e rampa para coleta e remoção de dejetos e chorume.

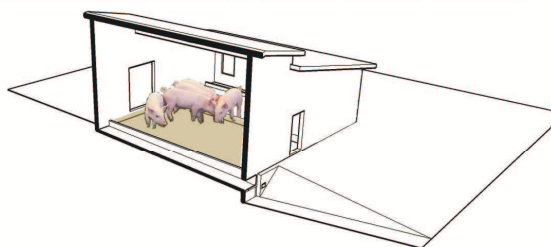


Figura 3. Corte Longitudinal: Baia de alimentação, cama de feno e vala para coleta de dejetos e chorume.

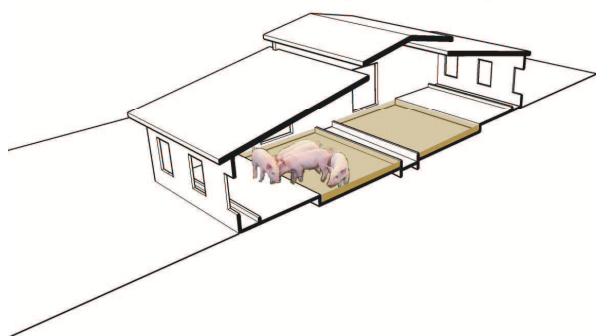
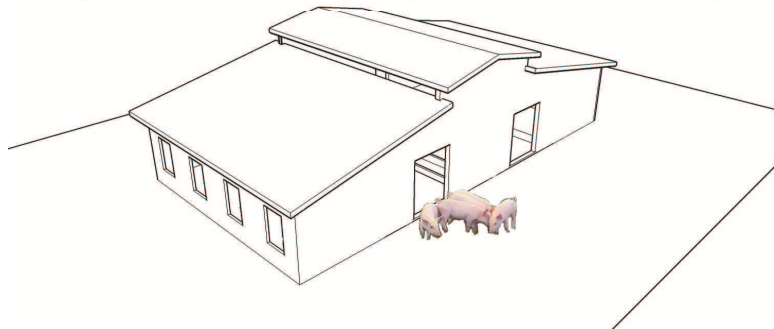


Figura 4. Acesso Fundos: entrada de porcos e janelas de acesso às baias de alimentação.



**Figura 10.** Ilustrações Fig. 1, 2, 3 e 4 de um modelo de para a construção de uma esterqueira ecológica.

## V.2. Preparação típica de uma amostra de liga metálica, selecionada por possuir uma matriz complexa, similar a outras amostras naturais.

**N.B.) Protocolos para determinação de outras amostras de interesse, como por exemplo: águas, sedimentos, solos, argilas podem ser encontrados:**

<http://www.qmc.ufsc.br/lacfi>

em downloads (Segurança do Controle de Qualidade do Lab. LACFI-203)

### 1ª Parte: Dissolução da Liga – Reação com vários ácidos.

Testar a liga com HCl (conc.). Aquecer até completa dissolução. Se a liga dissolver-se completamente no ácido clorídrico, concluímos que ela é composta apenas de metais situados acima do hidrogênio na série eletroquímica. Se a liga não se dissolver completamente no ácido clorídrico → Significa que a mesma pode ser formada por metais que estão localizados acima e abaixo, ou apenas abaixo do hidrogênio. Neste caso teremos que utilizar ácidos oxidantes como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; HNO<sub>3</sub> ou água régia.

Testar a liga, respectivamente com os ácidos: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; HNO<sub>3</sub>. Aquecer até a completa dissolução.

O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, principalmente em aquecimento, reage com grande número de metais acima e abaixo de hidrogênio na escala de reatividade.

O HNO<sub>3</sub> reage praticamente com a maioria dos metais. Somente os metais ouro e platina, não são atacados pelo ácido nítrico. O arsênio, antimônio e estanho reagem completamente com ácido nítrico, devido a formação de uma película de óxido, que protege a liga do ataque do ácido.

No caso da liga não ser dissolvida completamente pelo HNO<sub>3</sub>, devemos utilizar a água régia (3 partes de HCl + 1 parte de HNO<sub>3</sub>).

Ao dissolver a liga na água régia, devemos inicialmente adicionar o HCl. Deixar reagir um pouco e depois adicionar o HNO<sub>3</sub>. Desta forma estaremos impedindo a formação de óxidos insolúveis.

Todos os metais se dissolvem na água régia, porém prata e o chumbo formam cloretos insolúveis.

### 2ª Parte

Após a dissolução da liga, adicionar 2 mL de água e agitar. Forma-se uma solução que será analisada seguindo toda marcha analítica, da mesma forma que uma solução comum.

Se a liga dissolveu-se completamente no HCl, ou na água régia. Não há necessidade de fazer a análise do grupo I. Partir do grupo II.

Se a liga não dissolve-se completamente na água régia, fazer uma centrifugação. O resíduo será analisado, seguindo o grupo I, e o centrifugado será utilizado na análise do grupo II em diante.

### 3ª Parte

A determinação analítica pode ser realizada através de várias técnicas, por exemplo:

i) potenciometria (ver Tabela II e Cienfuegos & Vaitsman, 2000);

ii) espectrofotometria UV-Vis (ver aula teórica apresentada a continuação A.F. Silva, 2008;

iii) espectrofotometria de absorção atômica, AAS (Cienfuegos & Vaitsman, 2000).

**Tabela II – Potenciais de Redução-Padrão, a 25°C. (Skoog, West, Hooler, V.I, 1997).**

Semi-Reação	E° (Volt)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,76
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,38
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,03
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	-0,00
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^-$	0,27
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,52
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,54
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,28
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2,00
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87

**Tabela III – Solubility Product Constant Values at 25°C. (Qualitative Analysis With Ionic Equilibrium; R.K. Wismer, 1991, U.S.A.).**

Solute	Solubility equilibrium	K <sub>sp</sub>
Aluminum hydroxide	$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.3 \times 10^{-33}$
Antimony(III) sulfide	$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Sb}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	$5 \times 10^{-51}$
Arsenic(III) sulfide	$\text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{As}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	$2.1 \times 10^{-21}$
Barium carbonate	$\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5.1 \times 10^{-9}$
Barium chromate	$\text{BaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{-10}$
Barium fluoride	$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	$1.7 \times 10^{-6}$
Barium hydroxide	$\text{Ba(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5 \times 10^{-3}$
Barium oxalate	$\text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.6 \times 10^{-7}$
Barium phosphate	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{3+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$4.0 \times 10^{-23}$
Barium sulfate	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1.1 \times 10^{-10}$
Barium thiosulfate	$\text{BaS}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1.6 \times 10^{-5}$
Bismuth(III) sulfide	$\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	$1 \times 10^{-97}$
Cadmium carbonate	$\text{CdCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}$	$5.2 \times 10^{-12}$
Cadmium sulfide	$\text{CdS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$8.0 \times 10^{-27}$
Calcium carbonate	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.8 \times 10^{-9}$
Calcium fluoride	$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$2.7 \times 10^{-11}$
Calcium hydroxide	$\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5.5 \times 10^{-6}$
Calcium oxalate	$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2.6 \times 10^{-9}$
Calcium phosphate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$2.0 \times 10^{-29}$
Calcium sulfate	$\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$9.1 \times 10^{-6}$
Chromium(III) hydroxide	$\text{Cr(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$6.3 \times 10^{-31}$
Cobalt(II) hydroxide	$\text{Co(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.5 \times 10^{-16}$
Cobalt(III) hydroxide	$\text{Co(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1 \times 10^{-43}$
Cobalt(II) sulfide	$\text{CoS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$4.0 \times 10^{-21}$
Copper(I) bromide	$\text{CuBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Br}^-$	$5.3 \times 10^{-9}$
Copper(I) chloride	$\text{CuCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	$1.2 \times 10^{-6}$
Copper(I) iodide	$\text{CuI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^-$	$1.1 \times 10^{-12}$
Copper(I) thiocyanate	$\text{CuSCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{SCN}^-$	$4.8 \times 10^{-15}$
Copper(II) carbonate	$\text{CuCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.4 \times 10^{-10}$
Copper(II) phosphate	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$1.3 \times 10^{-37}$
Copper(II) sulfide	$\text{CuS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$6.3 \times 10^{-36}$
Iron(II) hydroxide	$\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-15}$
Iron(II) sulfide	$\text{FeS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$6.3 \times 10^{-18}$
Iron(III) hydroxide	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$4 \times 10^{-38}$
Iron(III) phosphate	$\text{FePO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$1.3 \times 10^{-22}$
Lead(II) bromide	$\text{PbBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$	$4.0 \times 10^{-5}$
Lead(II) chloride	$\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1.6 \times 10^{-5}$
Lead(II) chromate	$\text{PbCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$2.8 \times 10^{-13}$
Lead(II) hydroxide		
Lead(II) iodide		
Lead(II) sulfate		
Lead(II) sulfide		
Lead(II)thiocyanate		
Lead(II) thiosulfate		
Lithium phosphate		
Magnesium carbonate		

Magnesium fluoride		
Magnesium hydroxide	$\text{Pb(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$1.2 \times 10^{-15}$
Magnesium oxalate	$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$	$7.1 \times 10^{-9}$
Magnesium phosphate	$\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1.6 \times 10^{-8}$
Magnesium sulfite	$\text{PbS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$8.0 \times 10^{-28}$
Manganese(II) sulfide	$\text{Pb(SCN)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2.0 \times 10^{-5}$
Mercury(I) bromide	$\text{PbS}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$4.0 \times 10^{-7}$
Mercury(I) chloride	$\text{Li}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Li} + \text{PO}_4^{3-}$	$3.2 \times 10^{-9}$
Mercury(I) chromate	$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3.5 \times 10^{-8}$
Mercury(I) iodide	$\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{F}^-$	$3.7 \times 10^{-8}$
Mercury(I) thiocyanate	$\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-11}$
Mercury(I) sulfide	$\text{MgC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$8.6 \times 10^{-5}$
Mercury(II) sulfide	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Mg}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	$1 \times 10^{-25}$
Nickel(II) hydroxide	$\text{MgSO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	$3.2 \times 10^{-3}$
Nickel(II) sulfide	$\text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2.5 \times 10^{-13}$
Silver bromide	$\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Br}^-$	$5.6 \times 10^{-23}$
Silver carbonate	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	$1.3 \times 10^{-18}$
Silver chloride	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{CrO}_4^{2-}$	$2.0 \times 10^{-9}$
Silver chromate	$\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{I}^-$	$4.5 \times 10^{-29}$
Silver iodide	$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{SCN}^-$	$2.0 \times 10^{-20}$
Silver oxalate	$\text{Hg}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \times 10^{-47}$
Silver phosphate	$\text{HgS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.6 \times 10^{-52}$
Silver sulfate	$\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$2.0 \times 10^{-15}$
Silver sulfide	$\text{NiS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$3.2 \times 10^{-19}$
Silver thiocyanate	$\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	$5.0 \times 10^{-13}$
Strontium carbonate	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$8.1 \times 10^{-12}$
Strontium chromate	$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1.6 \times 10^{-10}$
Strontium fluoride	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$2.4 \times 10^{-12}$
Strontium hydroxide	$\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$8.5 \times 10^{-17}$
Strontium oxalate	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$3.4 \times 10^{-11}$
Strontium phosphate	$\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$1.4 \times 10^{-16}$
Strontium sulfate	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1.4 \times 10^{-5}$
Thallium(I) bromide	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	$6.3 \times 10^{-50}$
Thallium(I) chloride	$\text{AgSCN} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	$1.0 \times 10^{-12}$
Thallium(I) iodide	$\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.1 \times 10^{-10}$
Thallium(I) thiocyanate	$\text{SrCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$2.2 \times 10^{-5}$
Tin(II) sulfide	$\text{SrF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2 \text{F}^-$	$2.5 \times 10^{-9}$
Tin(IV) sulfide	$\text{Sr(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$3.2 \times 10^{-4}$
Zinc oxalate	$\text{SrC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.6 \times 10^{-7}$
Zinc sulfide	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Sr}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	$4.0 \times 10^{-28}$
	$\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3.2 \times 10^{-7}$
	$\text{TlBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Br}^-$	$3.4 \times 10^{-6}$
	$\text{TlCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Cl}^-$	$1.7 \times 10^{-4}$
	$\text{TlI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{I}^-$	$6.5 \times 10^{-8}$
	$\text{TlSCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{SCN}^-$	$1.7 \times 10^{-4}$
	$\text{SnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \times 10^{-25}$
	$\text{SnS}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{S}^{2-}$	$< 10^{-60}$
	$\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2.7 \times 10^{-8}$
	$\text{ZnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \times 10^{-21}$



## VI. Referências Bibliográficas

*Apostilas anteriores (origem da presente apostila):*

- a) “*Análise Sistemática*”. Laboratório de Pesquisa em Química Analítica – PUCRS, Instituto de Química. Fiedler, H.D.; Walker, R.R.; Figueiredo, F.A., Porto Alegre, RS, 03 Nov., **1997**. 28p.
- b) “Análise de Espécies Iônicas. Operação de separação e determinação envolvendo amostras naturais”. Fiedler, H.D. UFSC/ <http://www.qmc.ufsc.br/lacfi>, Florianópolis, 17 de Julho de **2008**. 31p.

ARAUJO, J. M. A.. Química de Alimentos. Teoria e prática. Viçosa: UFV, Imp. Univ., **1995**. 335p.

CIENFUEGOS, F. & VAITSMAN, D. Análise Instrumental. Ed. Interciência. Rio de Janeiro, **2000**. 606p.

MASTERTON, W. L., SLOWINSKI, E. J., STANITSKI, C. L. “*Princípios de Química*”. 6<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro. Ed. Guanabara Koogan. **1990**. 681 p.

QUAGLIANO, J. V. & VALLARINO, L. M. “*Química*”. 3<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro. Ed. Guanabara Koogan. **1973**. 855 p.

RUSSEL, J. B. “*Química Geral*”. 2<sup>a</sup> ed., V **I**, 621 p. e **II**, 1268 p. São Paulo. MAKRON Books. **1994**.

SKOOG, D. A.; DONALD, M.W. ; HOLLER, F.J. “Fundamentos de Química Analítica”. 4<sup>o</sup>ed. Ed. Reverté, S.A.**1997**. Tomo I, 400 p. e Tomo II 885 p.

VOGEL, A.I. “*Química Analítica Cualitativa. Incluyendo Semi microanálisis Cualitativo*”. Ed. Kapelusz. Argentina. **1974**. 635 p.

VOGTMANN, H. & WAGNER, R. “*Agricultura Ecológica. Teoria & Prática*”. Instituto Goethe. Inst. Cultural Brasileiro-Alemão, Ed. Mercado Aberto. **1987**. 168p.

WISMER, R.K.. “*Qualitative Analysis with Ionic Equilibrium*”. Macmillan Publishing Company. U.S.A. **1991**. 327 p.



## VII. Anexo I

# Espectrofotometria UV-Vis

Alessandra Furtado da Silva  
Aula UV-Vis Data: 13/11/2009  
Curso: Zootecnia - UFSC

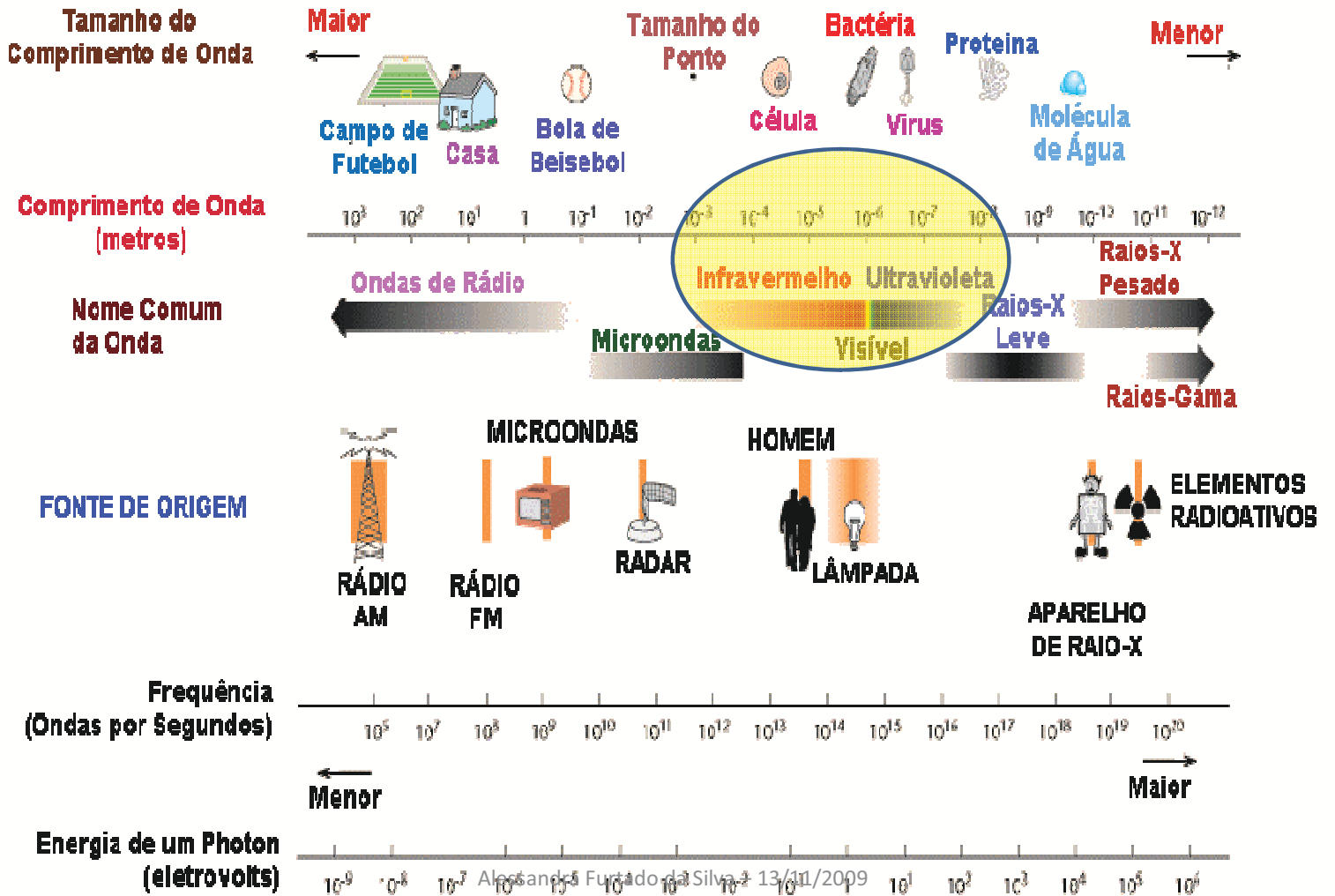
Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

# INTRODUÇÃO

## Radiação Ultravioleta:

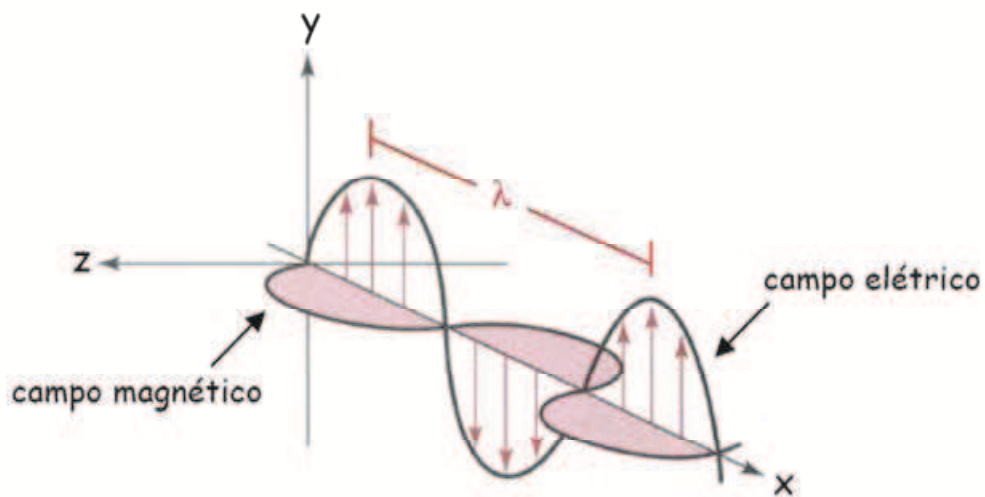
Radiação eletromagnética que apresenta um comprimento de onda menor que o da luz visível

# ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO



# Espectroscopia

## radiação eletromagnética



A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda!

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$h \cong 6,6 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

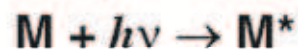
$$c \cong 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

## espectofotometria

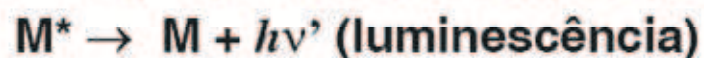
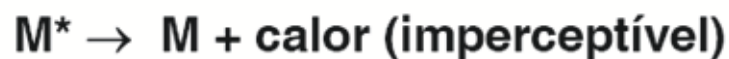
# ESPECTROFOTOMETRIA

## *Processo de Absorção*

- 1ª etapa: excitação eletrônica



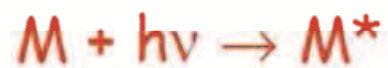
- 2ª etapa: relaxação



- O processo de absorção UV-vis envolve os elétrons de ligação

– Elétrons  $\pi$ ,  $\sigma$  e  $n$

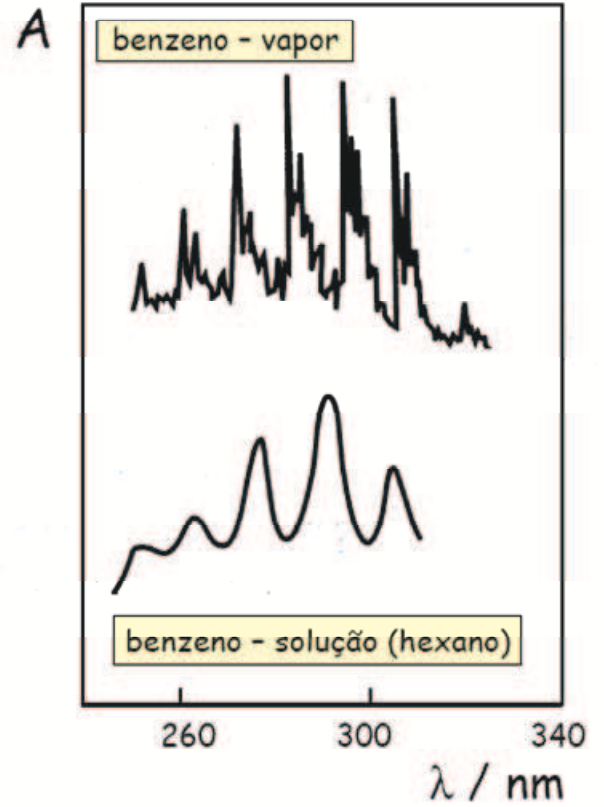
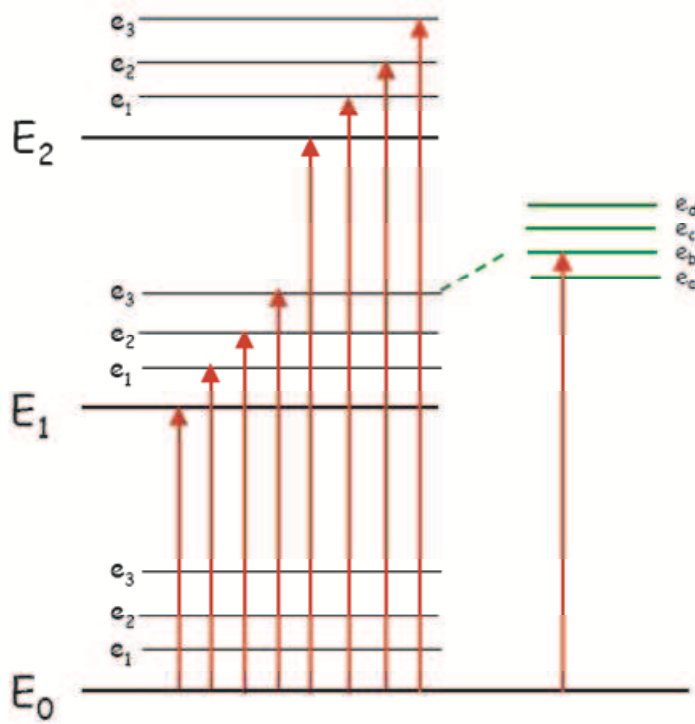
# Absorção de radiação eletromagnética

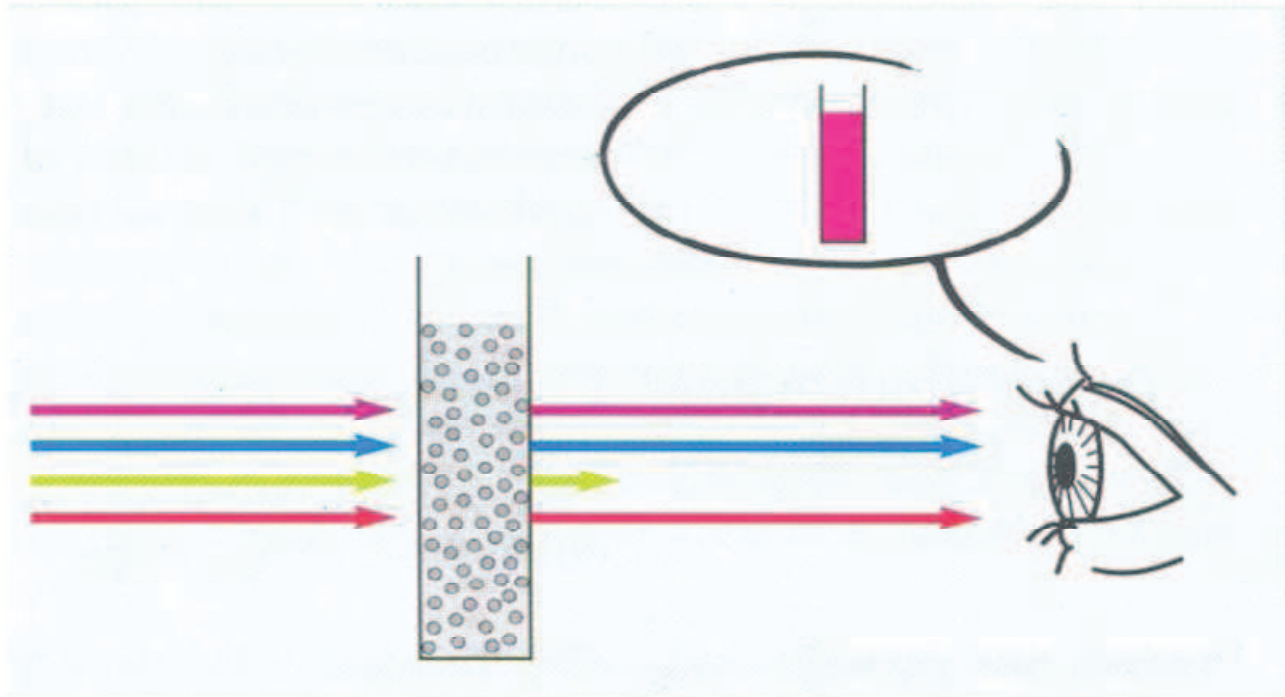


Região	Transições
raios $\gamma$	nucleares
raios X	eletrônicas
ultravioleta	eletrônicas
visível	
infravermelho	vibracionais e rotacionais
microondas	rotacionais
ondas de rádio	spin



# Absorção de radiação eletromagnética





Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

	absorvida ↓	transmitida ↓
$\lambda$ / nm	cor	cor complementar
380-420	violeta	verde-amarelo
420-440	violeta-azul	amarelo
440-470	azul	laranja
470-500	azul-verde	vermelho
500-520	verde	púrpura
520-550	verde-amarelo	violeta
550-580	amarelo	violeta-azul
580-620	laranja	azul
620-680	vermelho	azul-verde
680-780	púrpura	verde

# Quais são os compostos que absorvem radiação?

## Cromóforos:

**Grupos funcionais com elétrons de valência de menores energias de excitação**

Quanto maior a força da ligação, maior a energia necessária para a excitação!

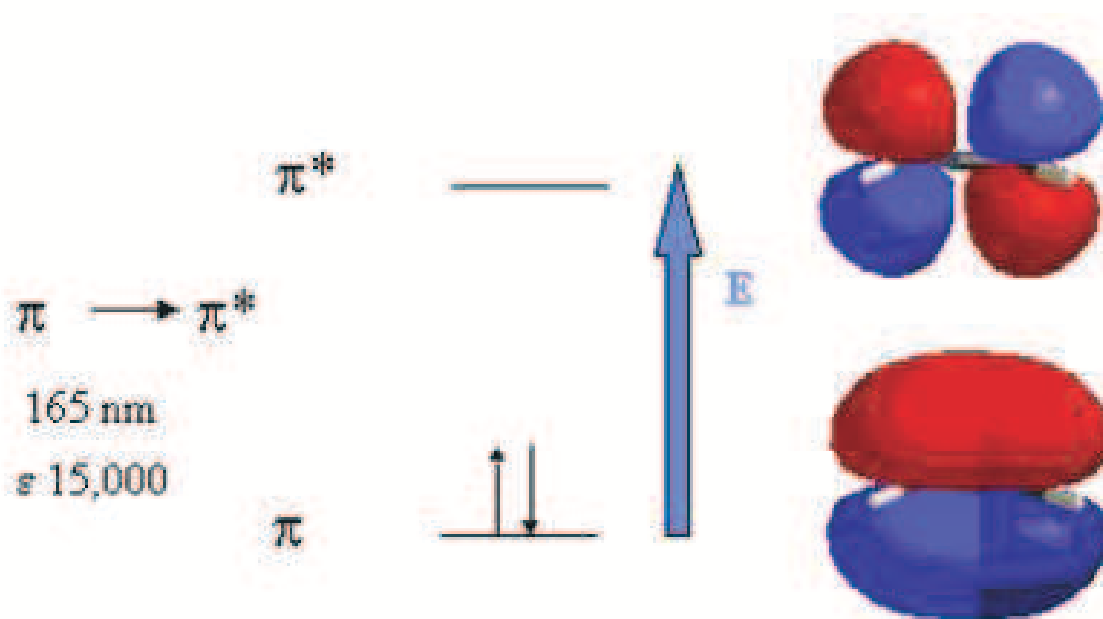
Ligações simples: ultravioleta do vácuo (< 185 nm)

## Cromóforos na Espectroscopia UV

Elétrons implicados	Ligações	transição	$\lambda_{\max}$ (nm)
Elétrons $\sigma$	C-C, C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
	-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	185
	-N-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
Elétrons n	-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
	C=O	$n \rightarrow \pi^*$	290
	C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	190
Elétrons $\pi$	C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	190

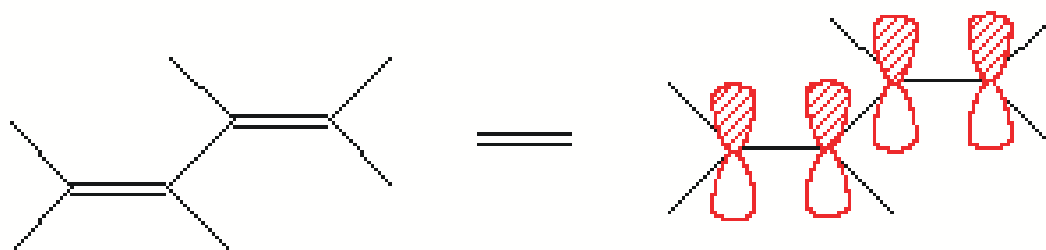
# Cromóforos Comuns

## Alcenos



Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

## Duplas ligações conjugadas



Conjugação abaixa a energia da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$

# Conjugação de Cromóforos

- **Deslocalização de elétrons  $\pi$** 
  - Envolvem 4 ou mais centros atômicos
  - Abaixamento do nível energético do orbital  $\pi^*$  → diminui as diferenças energéticas com deslocamento da absorção para o vermelho (comprimentos de onda maiores)

<i>Composto</i>	<i>Tipo</i>	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	Olefina	184	10000
$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$	Diolefina (ñ conjugada)	185	20000
$CH_2=CHCH=CH_2$	Diolefina (conjugada)	217	21000
$CH_2=CHCH=CHCH=CH_2$	Triolefina (conjugada)	250	-
$CH_3CH_2CH_2CH_2(C=O)CH_3$	Cetona	282	27
$CH_2=CHCH_2CH_2(C=O)CH_3$	Cetona insaturada (nc)	278	30
$CH_2=CH(C=O)CH_3$	Cetona insaturada (conj)	324	24

Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

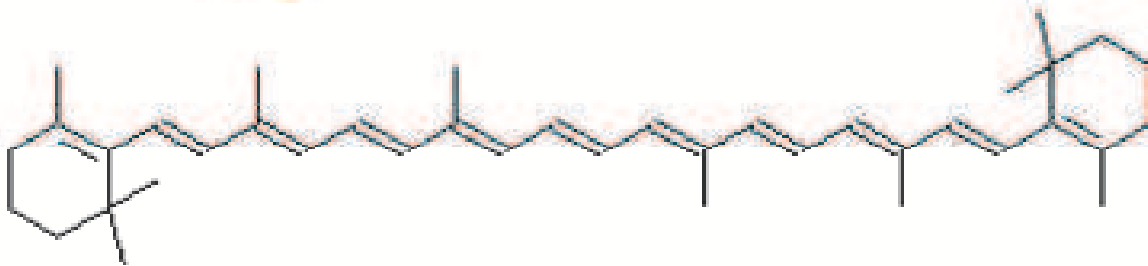
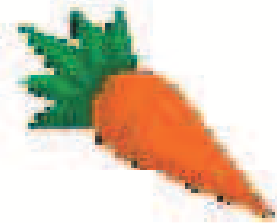


# Absorção de Fenóis e Ressonância



Estrutura de Ressonância  $\rightarrow$  diminui a energia e aumenta o comprimento de onda de absorção

# $\beta$ -Caroteno



**11 duplas conjugadas**

$\lambda_{\text{max}}$  460 nm ( $\epsilon$  139,000)

Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

**Hidrocarbonetos saturados e compostos contendo apenas grupos alquila saturados, grupos alcoólicos e grupos etéricos:**

São transparentes (isto é, não absorvem) na região de 200 — 1000 nm.

Estes compostos são úteis como solventes em determinações espectrais nesta região.

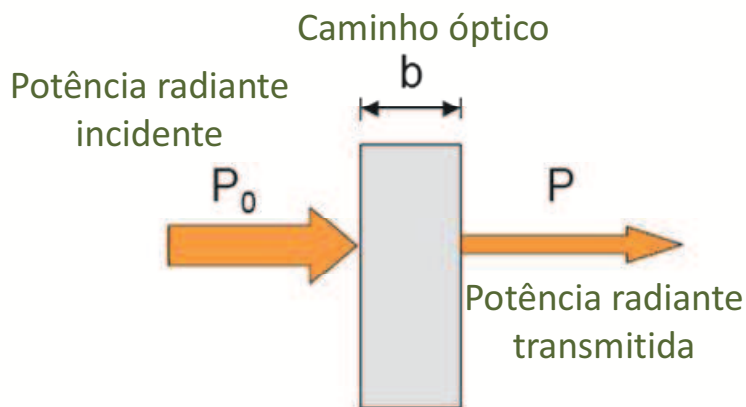
# Aplicações da Espectrofotometria

- ▶ Análise de alimentos
- ▶ Análise de azeite de oliva
- ▶ Análise de drogas
- ▶ Análise de produtos agrícolas
- ▶ Análise espectral de suco de frutas
- ▶ Análises da qualidade do mel
- ▶ Análises de cosméticos e produtos farmacêuticos
- ▶ Determinação de ácido D-Málico em suco de frutas
- ▶ Determinação de alanina aminotransferase
- ▶ Determinação de colesterol
- ▶ Determinação de fosfato
- ▶ Determinação de glicose em amostras biológicas
- ▶ Determinação de ureia em amostras fisiológicas
- ▶ Determinação de vitamina C em suco de frutas

Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

# Princípios da Espectrofotometria

## Lei de Beer



$$\Rightarrow T = P / P_0 \quad (\%T = 100 \times T)$$

$$\Rightarrow A = \log (1 / T) = \log (P_0 / P)$$

$$A = 0 \Rightarrow T = 1 \Rightarrow 100\% \text{ transmissão}$$

$$A = 1 \Rightarrow T = 0,1 \Rightarrow 10\% \text{ transmissão}$$

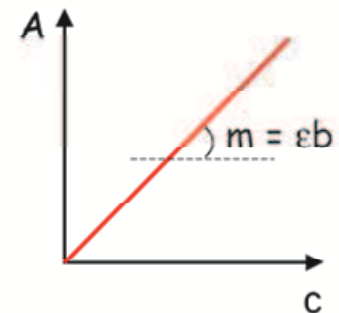
90% absorção

$$\Rightarrow \text{Lei de Beer: } A = \epsilon bc$$

$$[b] = \text{cm}; [c] = \text{mol L}^{-1} \Rightarrow [\epsilon] = \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

↓  
1 cm

Absortividade  
molar

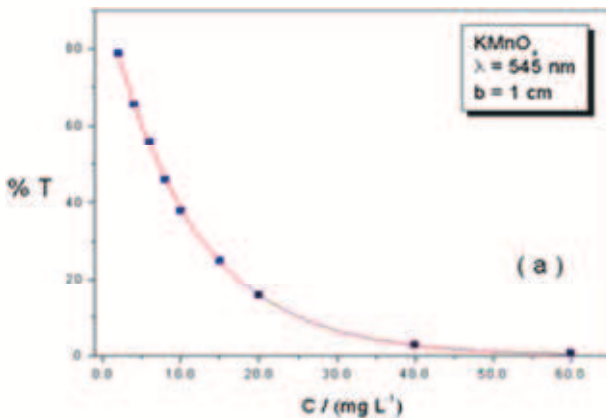


Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

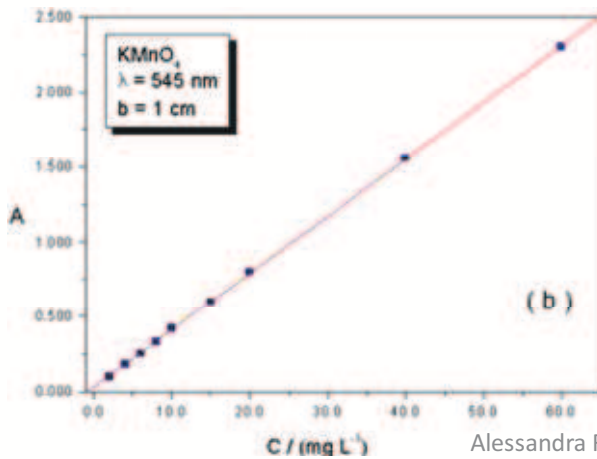
# Lei de Lambert-Beer

Representação gráfica:  
 $\text{KMnO}_4$  - 545 nm  
caminho óptico = 1 cm.

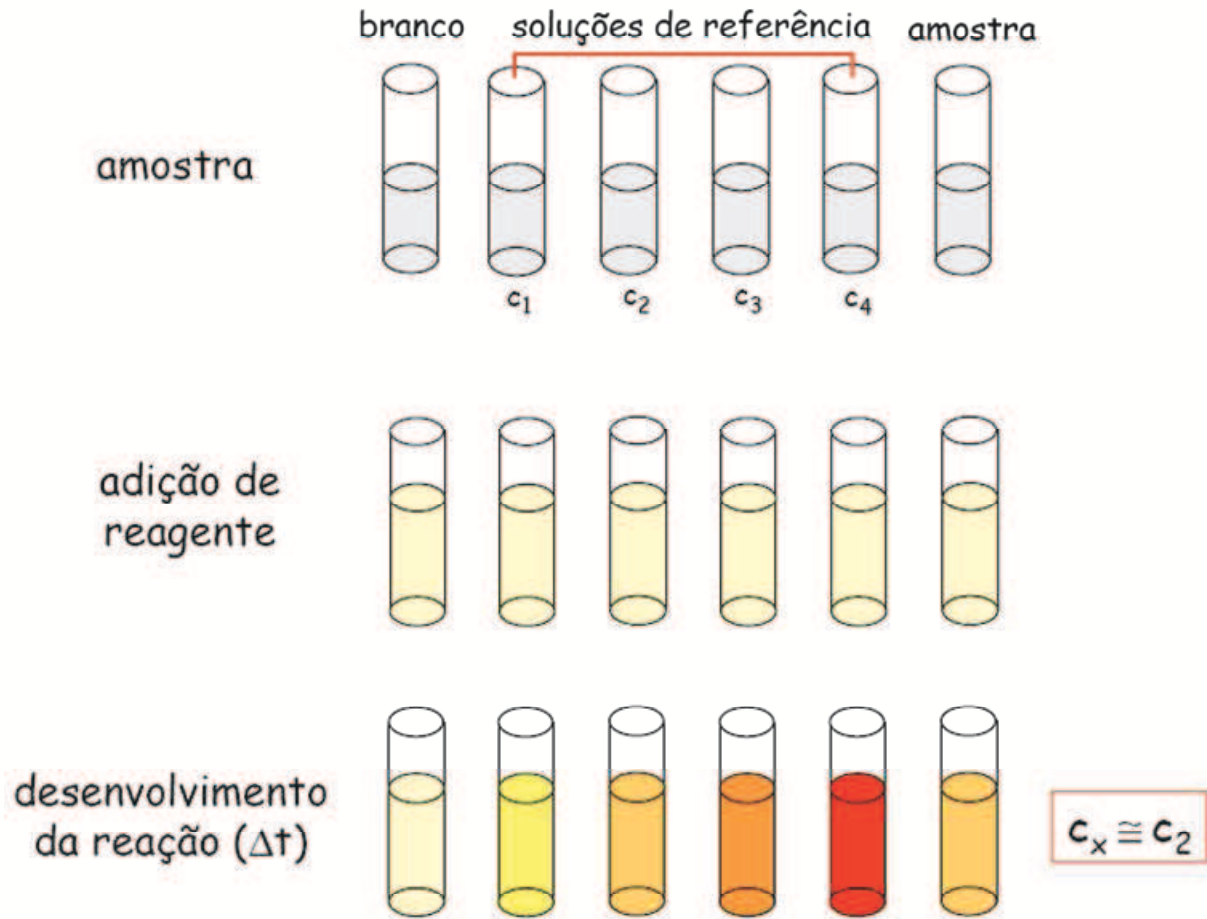
a) %Transmitância versus c



b) Absorbância versus c



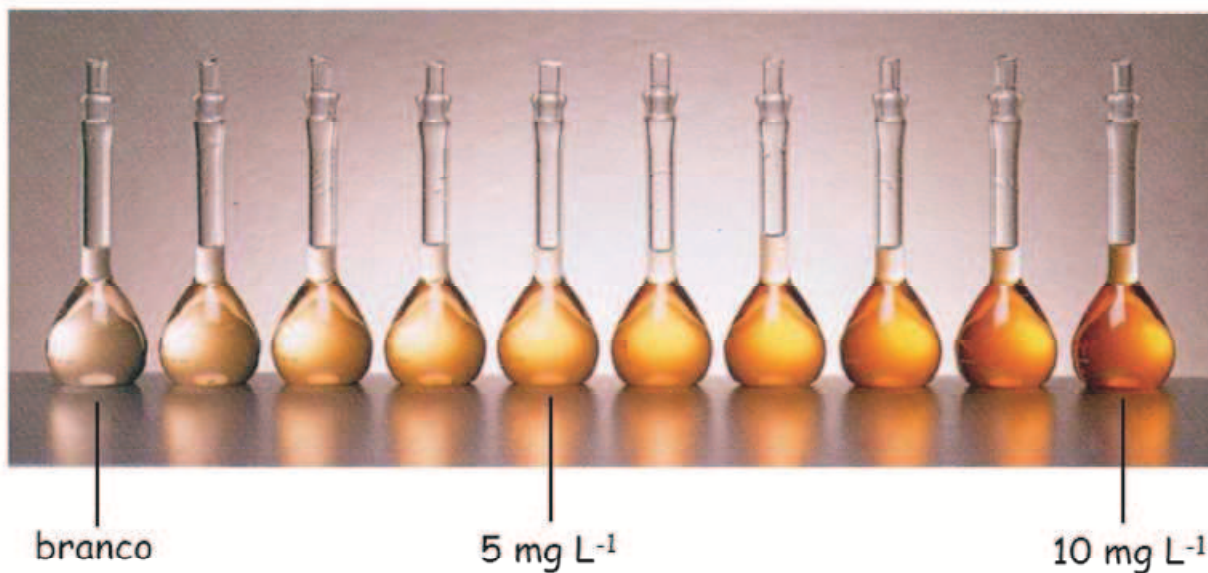
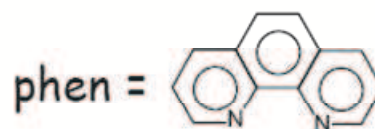
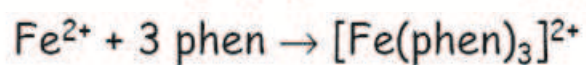
# Análise quantitativa



Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

## Análise quantitativa

⇒ Exemplo: determinação de ferro com 1,10-fenantrolina

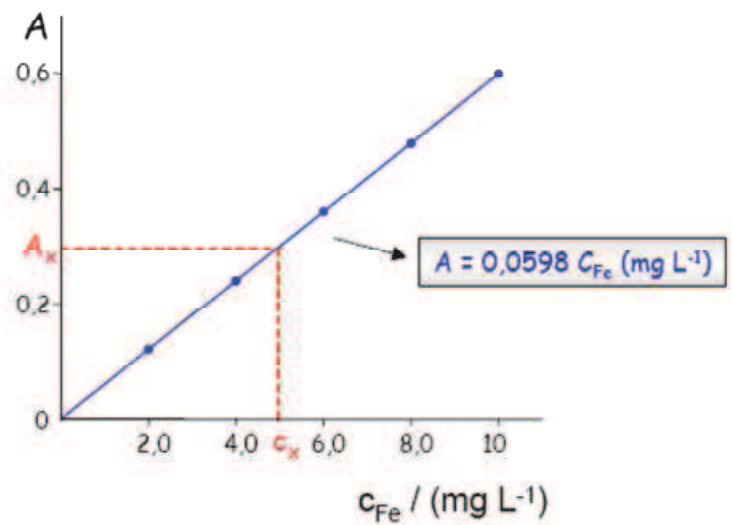


Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC



## Análise quantitativa

$c_{Fe} / \text{mg L}^{-1}$	$A$
2,0	0,120
4,0	0,239
6,0	0,359
8,0	0,478
10	0,598



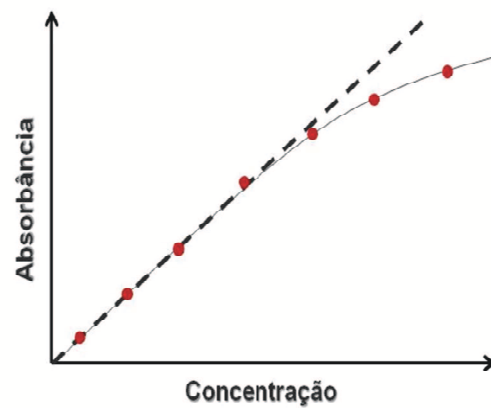
$$A_x = 0,296$$

$$c_x = 0,296 / 0,0598 \text{ L mg}^{-1}$$

$$c_x = 4,95 \text{ mg L}^{-1}$$

## Desvio da Lei de Lambert-Beer

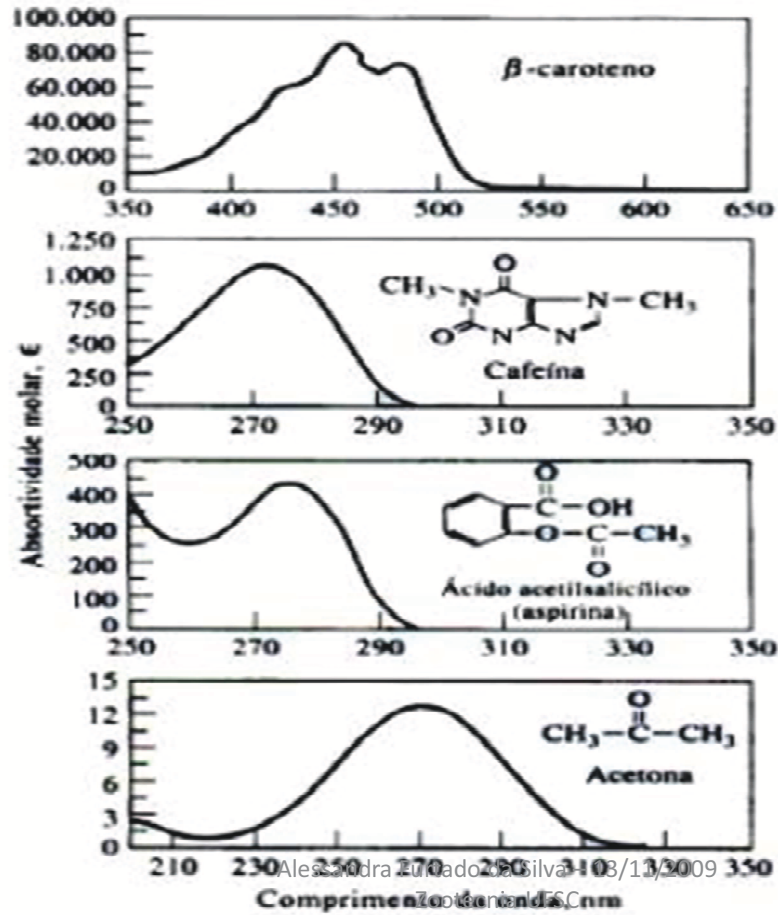
Altas concentrações do soluto provoca "bloqueio" da passagem da radiação, ocorrem maiores interações entre os íons em solução que afetam o sinal do analito em relação à sua real concentração. Existe faixa ótima para medidas de Absorbância para cada analito.



Linearidade deixa de ocorrer a concentrações muito elevadas;

\* Resolver o problema: diluição da amostra

# Espectros de compostos orgânicos



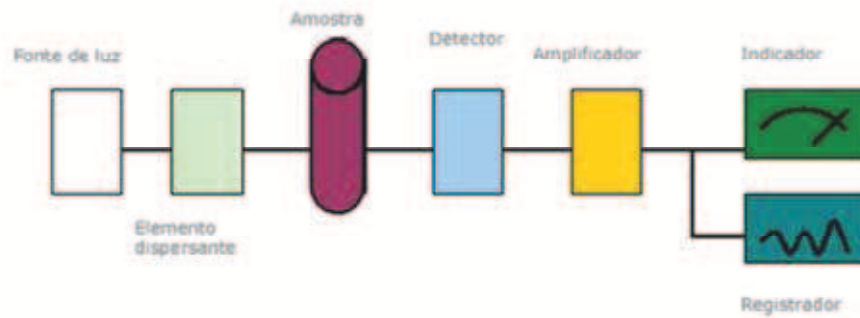
Alessandra Eduardo de Silva - 03/11/2009  
Zootecnia - FSC

# Instrumentação

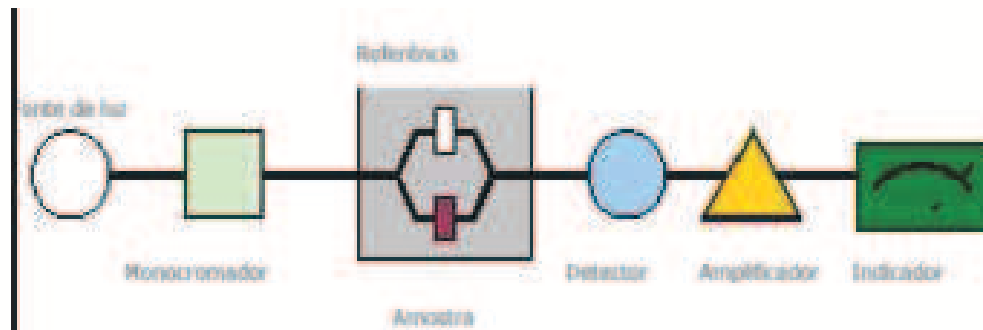
**Espectrofotômetro possui os seguintes componentes:**

- Fontes de radiação eletromagnética;
- Componentes ópticos;
- Cubetas;
- Detectores;

# Instrumentação



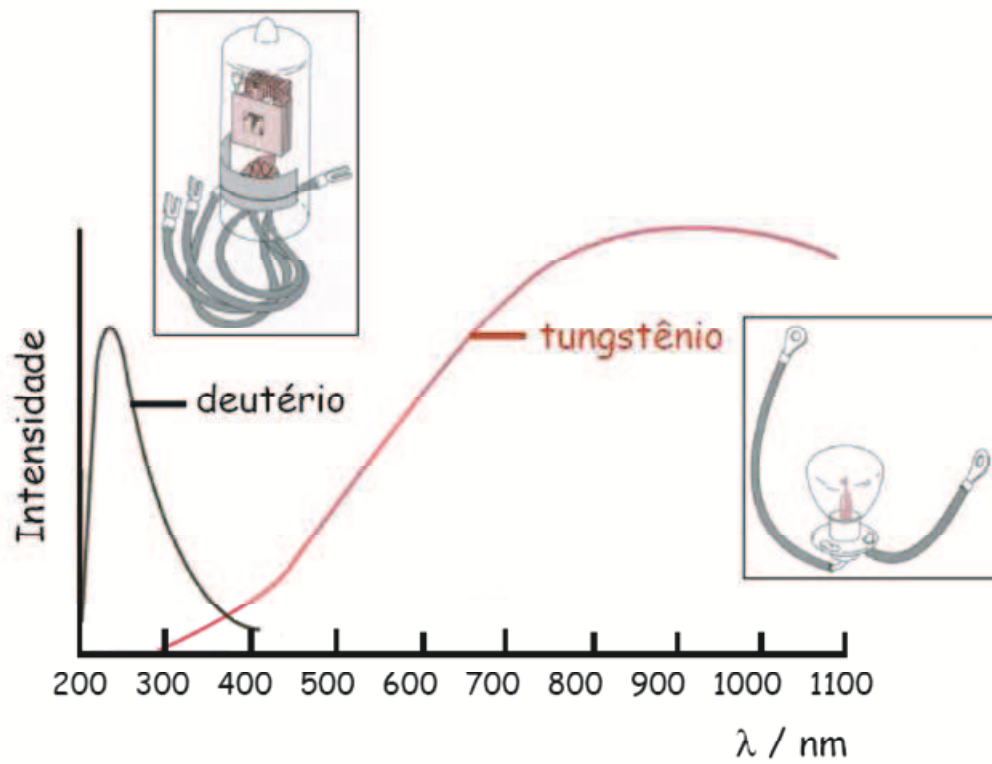
Sistema de Feixe Simples



Sistema de Feixe Duplo

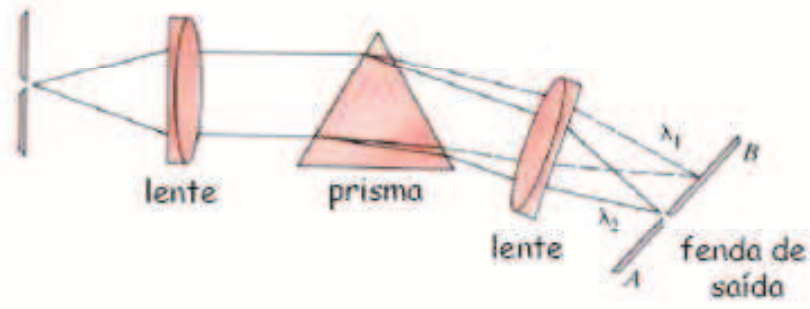
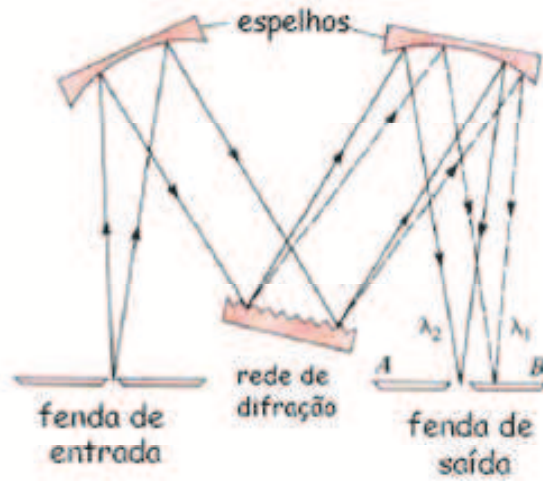
Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

## Fontes de radiação



Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

## monocromadores



Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

## Celas de medida

material	transparência	aplicabilidade
quartzo	150-3000 nm	UV, visível
vidro	375-2000 nm	visível
plástico	380-800 nm	visível



$0,1 \text{ cm} < b < 10 \text{ cm}$

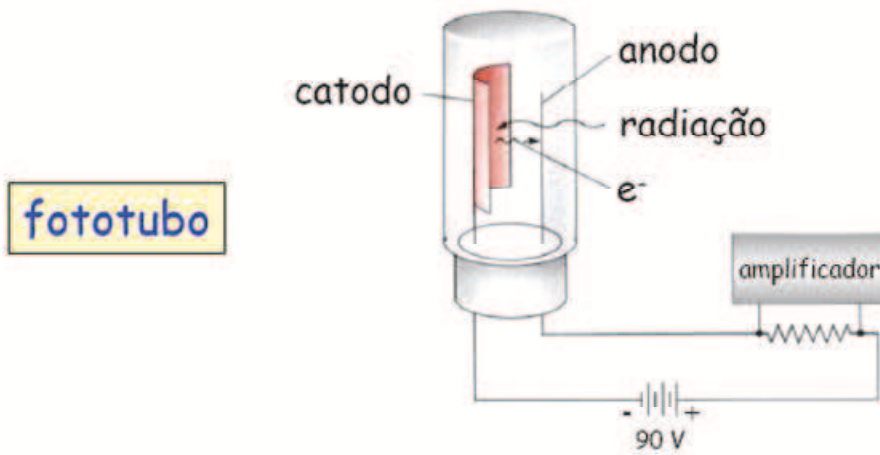
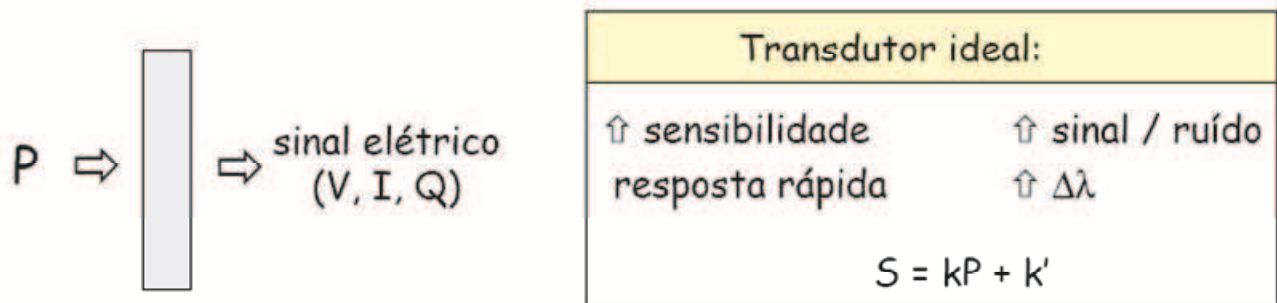


$0,1 \text{ cm} < b < 5 \text{ cm}$

$10 \mu\text{L} < V < 200 \mu\text{L}$



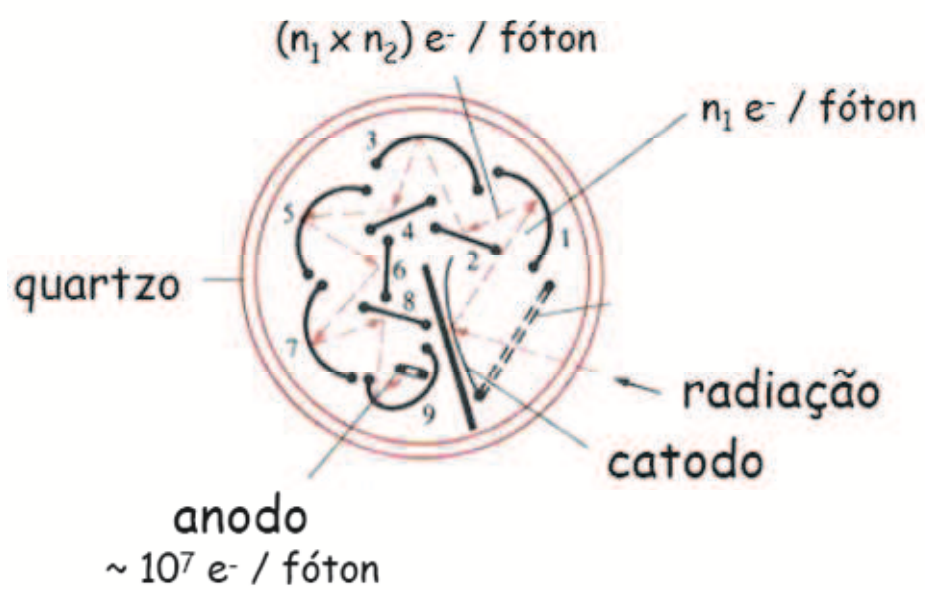
# Detetores



Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

# Detector

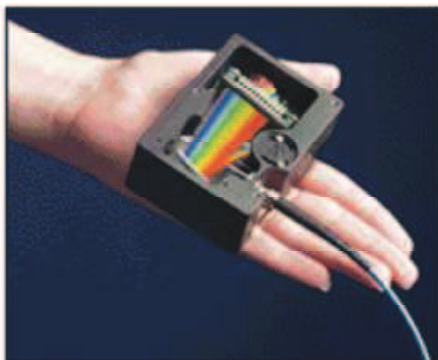
## fotomultiplicadora



## Espectrofotômetros portáteis

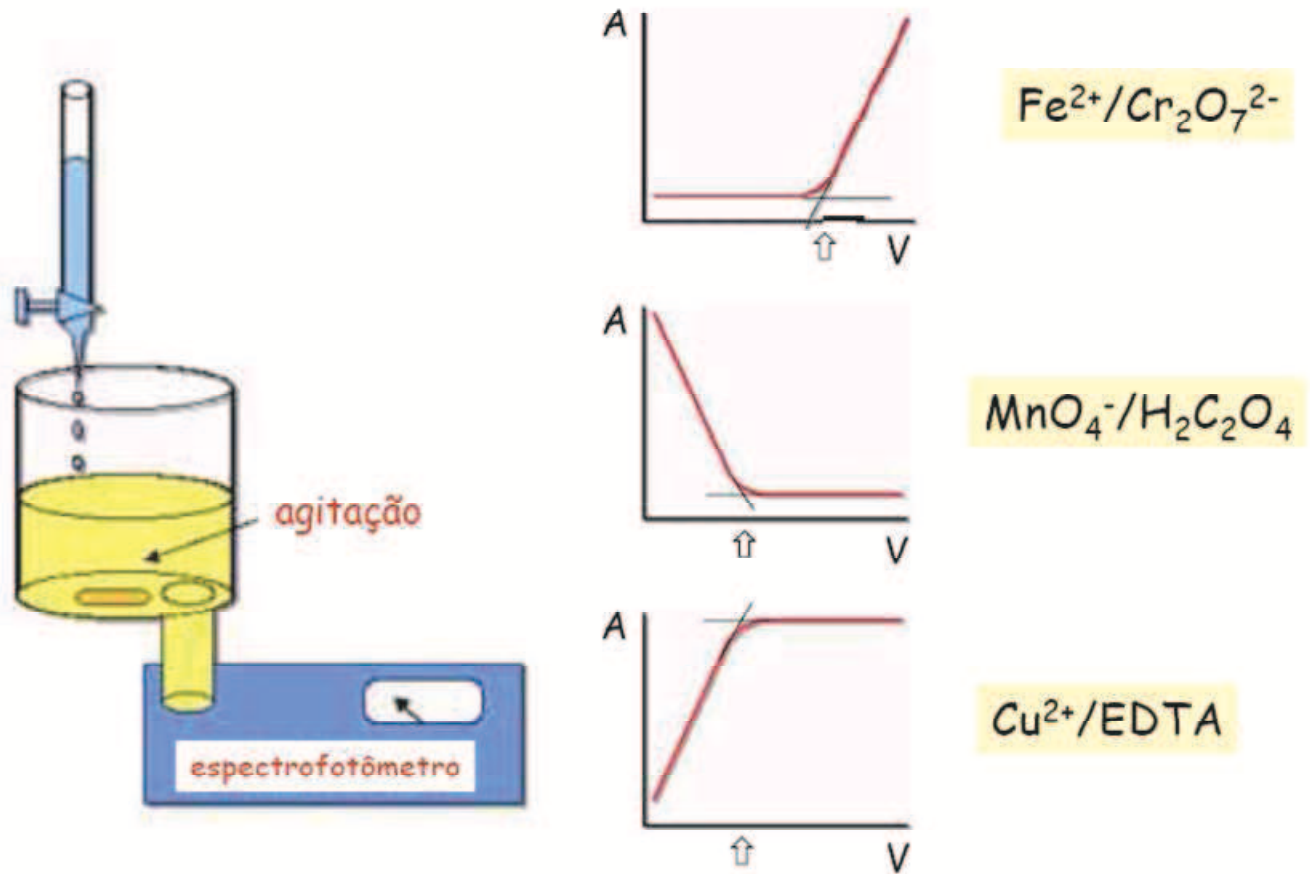


Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC



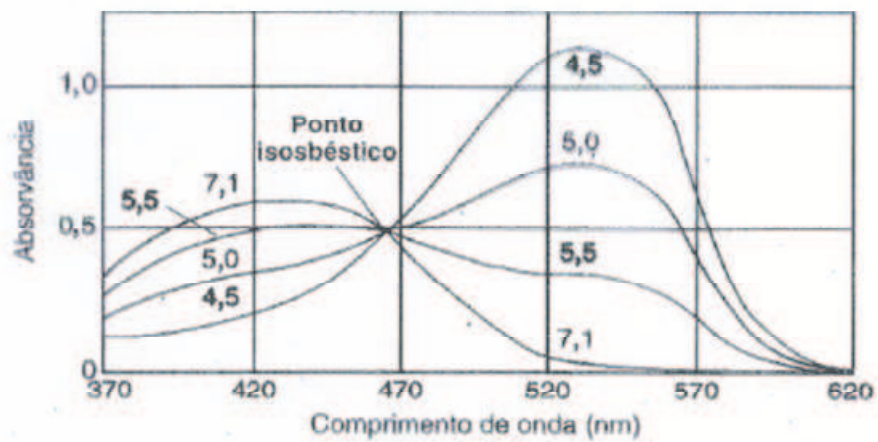
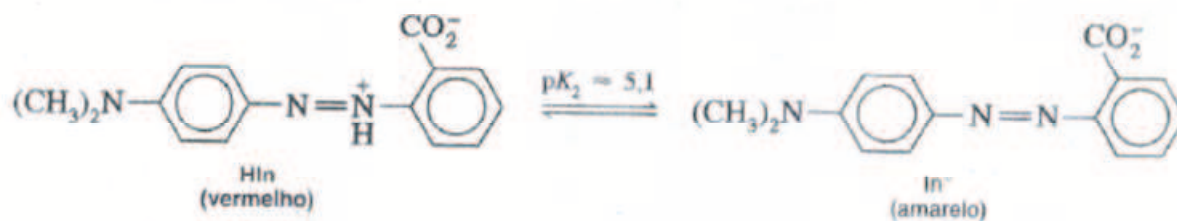
Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

# Titulações espectrofotométricas



Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
Zootecnia UFSC

## Ponto isobéptico



Alessandra Furtado da Silva – 13/11/2009  
 Zootecnia UFSC

# Referências

1. CIENFUEGOS, F. e VAITSMAN, D. *Análise Instrumental. Rio de Janeiro: 1. ed. Interciência, 2000. ISBN: 8571930422*
2. SKOOG, D.A.; HOLLER F.J.; NIEMAN T., “*Princípios de Análise Instrumental*”. 5. ed., Bookman Companhia Ed. 2002. ISBN: 8573079762