

SÔBRE UMA TÉCNICA MODIFICADA EM ANÁLISES QUÍMICAS QUANTITATIVAS (*)

WALTER BRUNE (**)

Em avaliações quantitativas com a formação de precipitados, trabalha-se, muitas vezes, com quantidade conhecida de reagente.

Em análises desta espécie emprega-se de costume balões aferidos, filtrando-se parte alíquota, na qual se determina o excesso de reagente.

Esta técnica pode trazer vários inconvenientes:

1. A alíquota, muitas vezes, não representa, pelo tamanho diferente das partículas residuais, amostra de idêntica composição como o total.
2. A filtração pode ser demorada.
3. Pela filtração a solução pode sofrer várias alterações como impurificações e retenção.
4. Dentro do mesmo ensaio há, geralmente, pouca possibilidade de repetições para confirmação.

A filtração pode ser evitada por análise direta do sobrenadante no próprio balão. Neste caso, porém, o volume do precipitado não é levado em consideração, mas nem sempre êle é desprezível.

Se o volume do precipitado fôr considerado como significativo, recorre-se, em geral, ao método da «dupla avaliação», trabalhando-se com balões de volumes diferentes. Esta forma de avaliações, no entanto, é sujeita, devido ao número maior de operações, a uma quantidade bem mais elevada de erros técnicos.

Desenvolveu-se no presente, a título de tentativa, uma técnica que procura remediar os inconvenientes mencionados.

Método

Depois de realizada a precipitação no balão aferido como de costume, e completado o volume, espera-se, em vez de filtrar, o tempo necessário para conseguir uma sedimentação completa.

Tira-se, observando os cuidados convencionais comuns, um volume

(*) Apresentado no 4º Congresso da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, em Porto Alegre, em novembro de 1952.

(**) Eng. Agrônomo, Dr. rer. nat., Prof. do Depto. de Química da ESAV.

conhecido do sobrenadante. Êste, uma vez que o volume do precipitado formado não é desprezível, não representa realmente parte aliquota. Avalia-se na parte tirada, por análise, talvez por volumetria, o excesso de reagente, podendo repetir-se êste procedimento tantas vezes quanto oportuno.

Desta maneira determina-se a concentração do reagente excessivo. Completa-se depois o volume do balão novamente com água e repetem-se as dosagens como descrito. Estas duas avaliações são relacionadas entre si de acôrdo com a diluição sofrida. Calculando-se esta, pode-se determinar o volume do precipitado e, através dêste, a quantidade a ser determinada.

Cálculo

v = volume do balão aferido.

p = volume do precipitado.

t = total do reagente aplicado (em equivalentes).

v_a = volume total tirado do balão antes de recompletar o volume.

a = concentração do reagente excessivo (em normalidade) na primeira avaliação.

b = concentração do reagente depois da diluição.

O total de reagente excessivo contido no balão importa em :

$$a(v - p)$$

Depois de ter tirado as amostras para a 1ª avaliação, o balão contém em reagente excessivo:

$$a(v - p) - av_a$$

contendo ainda esta mesma quantidade depois de recompletado o volume.

Na 2ª avaliação observa-se análogamente, em reagente excessivo, no balão inteiro:

$$b(v - p)$$

Deve agora existir igualdade entre a quantidade de reagente antes e depois de recompletado o volume :

$$a(v - p) - av_a = b(v - p)$$

donde se calcula o volume do precipitado :

$$p = v - \frac{av_a}{a - b}$$

A quantidade precipitada em equivalentes, uma vez calculado p , será :

$$t - a(v - p)$$

Discussão :

A determinação da quantidade de precipitado como descrito, depende de vários valores à livre escolha do analista. Em especial, ele pode variar o volume v_a a ser tirado do balão antes de recompletá-lo.

O resultado é, como em tôdas determinações quantitativas, sujeito a erros inerentes ao material aplicado. No presente caso, certamente será interessante, em primeiro lugar, considerar o erro na estimativa de p .

O erro absoluto Δp na determinação do volume de p , conforme critérios conhecidos, importará :

$$\Delta p = \Delta v + \frac{a}{(a-b)} \Delta v_a + \frac{v_a(a-b) - av_a}{(a-b)^2} \Delta a + \frac{av_a}{(a-b)^2} \Delta b$$

O erro relativo $\frac{\Delta p}{p}$ então é calculado :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta v}{p} + \frac{a}{p(a-b)} \Delta v_a + \frac{v_a(a-b) - av_a}{p(a-b)^2} \Delta a + \frac{av_a}{p(a-b)^2} \Delta b$$

Como quase na totalidade das determinações, senão sempre, o método e a técnica para a avaliação dos valores de a e b são os mesmos, pode-se admitir erros absolutos aproximadamente da mesma altura; portanto, $\Delta a \sim \Delta b$. Admitindo-se ainda erro insignificante para o volume v , a equação supra simplifica-se para :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p}{p} &= \frac{a}{p(a-b)} \Delta v_a + \frac{v_a}{p(a-b)} \Delta a \\ \frac{\Delta p}{p} &= \frac{a \Delta v_a}{(av - bv - av_a)} + \frac{v_a \Delta a}{(av - bv - av_a)} \\ \frac{\Delta p}{p} &= \frac{a \Delta v_a + v_a \Delta a}{(av - bv - av_a)} \end{aligned}$$

Para que o erro relativo $z = \frac{\Delta p}{p}$ seja mínimo, desenvolve-se:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dv_a} &= \frac{\Delta a(av - bv - av_a) + a^2 \Delta v_a + av_a \Delta a}{(av - bv - av_a)^2} \\ \frac{dz}{dv_a} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta a(av - bv - av_a) &= -a^2 \Delta v_a - av_a \Delta a \\ a^2 \Delta v_a &= (b-a)v \Delta a \end{aligned}$$

Como $b < a$, e como os valores de Δ são absolutos, a equação foi transformada para:

$$a^2 \Delta v_a = (a - b) v \Delta a$$

$$\frac{a^2}{a - b} = \frac{v \Delta a}{\Delta v_a}$$

$$\frac{a}{a - b} = \frac{v \Delta a}{a \Delta v_a}$$

Esta última condição, introduzida na equação explícita em p, dá:

$$p \geq v - \frac{v v_a \Delta a}{a \Delta v_a}$$

sendo então o erro na avaliação do volume do precipitado mínimo, uma vez que se tira do balão o volume:

$$v_a = \frac{a \Delta v_a (v - p)}{v \Delta a}$$

Na grande maioria das análises existe a desigualdade $v \geq p$, para a qual se pode admitir a simplificação:

$$v_a = \frac{a \Delta v_a}{\Delta a}$$

Uma vez que o volume do precipitado foi levado em consideração, seguem várias consequências favoráveis para a técnica aqui desenvolvida:

1. A parte insolúvel não precisa compor-se somente da porção formada no processo em estudo, mas sim pode constituir-se também de impurezas quaisquer de volume desconhecido.
2. Seguindo o mesmo raciocínio, o volume do balão poderá ser diferente do suposto: a diferença será, no cálculo, considerada como parte do precipitado.
3. Modificações de volume do precipitado, talvez por desidratação, não afetam a exatidão desta técnica, uma vez que esta alteração não ocorra entre as determinações de «a» e «b».

Exemplo de uma avaliação

Dosagem de cálcio por dissolução da amostra em ácido acético, amoniacalização, precipitação com oxalato de amônio, e titulação do excesso com permanganato de potássio.

1ª avaliação do título de solução KMnO_4 0,1 n

Peso do oxalato de sódio: 0,0982 g $\Delta = 0,0001$

Volume gasto de solução de KMnO_4 : 12,95 ml $\Delta = 0,1$

Fator da solução de KMnO_4 : $f_a = \frac{98,2}{6,701 \times 12,95}$

$f_a = 1,132$ $\Delta f_a = 0,010$

Determinação do valor «a» (em normalidade)

Volume gasto de KMnO_4 0,1 n: 39,80 ml $\Delta = 0,1$

para volume de solução com
excesso de oxalato: 50,0 ml $\Delta = 0,1$

$$a = \frac{45,06}{500}$$

$$a = 0,09012 \quad \Delta a = 0,00104$$

2ª avaliação do título de solução KMnO_4 0,1 n

Pêso do oxalato de sódio: 0,1187 g $\Delta = 0,0001$

Volume gasto de solução de KMnO_4 : 19,70 ml $\Delta = 0,1$

$$\text{Fator da solução de } \text{KMnO}_4 : f_b = \frac{118,7}{6,701 \times 19,7}$$

$$f_b = 0,899 \quad \Delta f_b = 0,005$$

Determinação do valor «b»

Volume gasto de KMnO_4 0,1 n: 19,70 ml $\Delta = 0,1$

para volume de solução com
excesso de oxalato: 50,0 ml $\Delta = 0,1$

$$b = \frac{17,71}{500} :$$

$$b = 0,03542 \quad \Delta b = 0,00040$$

Cálculo de «p»:

Volume do balão: $b = 500$ ml $\Delta v = \text{insignificante}$

Volume total para avaliação de a: $v_a = 270$ ml

$$p = 500 - \frac{0,09012 \times 270}{0,0547}$$

$$p = 55,17 \text{ ml} \quad \Delta p = 6,60$$

Cálculo de «t» (em miliequivalentes)

Pêso do oxalato de amônio: 10,3515 g $\Delta = 0,0001$

$$t = \frac{10,3515 \times 10^3}{71,05}$$

$$t = 145,69317 \quad \Delta t = 0,00141$$

Quantidade precipitada:

$$t - a(v - p) = 105,60509 \quad \Delta = 1,04961$$

Quantidade em CaO contida na amostra:

$[\text{CaO}] = 56,03$

$$\frac{[t - a(v - p)] \cdot 28,04}{10^3} = 2,9612 \text{ g} \quad \Delta = 0,0294$$

Pêso da amostra: 5,0002 g $\Delta = 0,0001$

Quantidade de CaO em % :

$$\frac{2,9612 \times 100}{5,0002} = 59,2 \% \quad \Delta = 0,6$$

Resultado : $59,2 \pm 0,6 \%$

Um erro mínimo obter-se-ia com $v_a = \frac{a \Delta v_a (v - b)}{v \Delta a}$

$$v_a = \frac{0,09012 \times 0,1 \times 444,83}{500 \times 0,00162}$$

$$v_a = 8 \text{ ml}$$

Esta quantidade é, para fins de análise, pequena, razão porque não foi levada em consideração no presente exemplo.

Para comparação do erro técnico segue uma «avaliação modelo», com valores fictícios, portanto, baseada em dados correspondentes à análise supra.

$$\text{Fator de KMnO}_4 \text{ 0,1 n : } f_a = 1,132 \quad \Delta f_a = 0,010$$

Determinação do excesso de KMnO_4 (em normalidade):

$$\begin{array}{ll} \text{Volume gasto de KMnO}_4 \text{ 0,1 n : } 35,4 \text{ ml} & \Delta = 0,1 \\ \text{para aliquota de 50 ml de} & \\ \text{suspensão filtrada.} & \end{array}$$

Gasto total de KMnO_4 (em miliequivalentes):

$$35,4 \times f_a = 40,073 \quad \Delta = 0,4672$$

Valor de «t» (em miliequivalentes):

$$t = 145,6932 \quad \Delta t = 0,0014$$

Quantidade precipitada (em miliequivalentes):

$$t - 40,073 = 105,620 \quad \Delta = 0,4686$$

Quantidade de CaO em % :

$$\frac{105,620 \times 28,04}{10 \times 5,0002} = 59,2 \quad \Delta = 0,38$$

Resultado : $59,2 \pm 0,4 \%$

O erro (0,4%) no último caso é menor, como há de se esperar devido ao número menor de leituras. Não podem ser consideradas, no entanto, influências matematicamente incontroláveis, conforme mencionado na introdução e na parte da discussão.

RESUMO — A presente simplificação, em análises quantitativas ponderáveis com excesso conhecido de reagente, visa (1) a eliminação da filtração e conseqüente facilitação da técnica (2), possibilitar repetições de medições no mesmo ensaio para confirmação, (3) maior exatidão pela

avaliação do volume do próprio precipitado, e (4) cálculo do resultado levando-se em consideração o erro inerente à aparelhagem empregada.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird eine Vereinfachung quantitativer Analysen beschrieben, bei welchen mit bekanntem Überschuss an Reagenzien und Bildung eines Niederschlages gearbeitet wird. Die Vereinfachung (1) vermeidet Filtrierungen, erleichtert dadurch die Arbeitstechnik, (2) ermöglicht Wiederholungen der Messungen im gleichen Versuch, (3) genauere Ergebnisse durch Berechnung des Niederschlagvolumens und (4) berücksichtigt die Fehlerspanne der benutzten Apparaturen.

SUMMARY — This paper deals with a simplification in certain quantitative analysis where a production of precipitation occurs. The purposed technique (1) prevents filtrations, and therefore simplifies operations, (2) makes repetitions possible even in the same sample, (3) allows the exact estimation of the volume of the insoluble portion and (4) considers the sensibility of applied instruments.

Bibliografia:

Brune W. 1949. «Ceres» VIII. pg. 99.

Mahin E. G. e Carr R. H. 1923. Quantitative Agricultural Analysis.
McGraw — Hill Book Comp. Inc.
New York/London.

Nernst, Schönflies 1931. Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften.
R. Oldenbourg — München/Berlin.

NOTA PRÉVIA (*)

Continuando o estudo que vimos fazendo, a respeito do diagnóstico da infestação pelo *Eurytrema Coelomaticum*, em bovino, estamos procedendo a testes alérgicos, utilizando macerado do Trematódio em líquido de Cocca, aplicado em injeções intradérmicas.

Das 25 observações feitas até o presente momento, nenhuma houve que nos levasse a titubear quanto ao diagnóstico, quer para casos positivos, quer para negativos. O resultado é obtido dentro de 20 minutos, o que mostra o valor prático do processo diagnóstico.

Vitório Codo

(*) Esta Nota Prévia, por descuido da Direção, deixou de ser publicada no Número 49 desta Revista.