

AAU

AMERICAN ANDRAGOGY
UNIVERSITY



FUNDAMENTOS DE Química Analítica

Tradução da 8ª edição norte-americana

Skoog • West • Holler • Crouch



CAPÍTULO 1

A Natureza da Química Analítica

A química analítica é uma ciência de medição que consiste em um conjunto de idéias e métodos poderosos que são úteis em todos os campos da ciência e medicina.

Um fato excitante que ilustra o potencial e a relevância da química analítica ocorreu em 4 de julho de 1997, quando a nave espacial *Pathfinder* quicou várias vezes até estacionar no *Ares Vallis*, em Marte, e liberou o robô *Sojourner* de seu corpo tetraédrico para a superfície marciana. O mundo ficou fascinado pela missão *Pathfinder*. Como resultado, inúmeros sites que acompanhavam a missão ficaram congestionados pelos milhões de navegadores da rede mundial de computadores que monitoravam com atenção os progressos do minúsculo jipe *Sojourner* em sua busca por informações relacionadas com a natureza do planeta vermelho. O experimento-chave do *Sojourner* utilizou o APXS, ou espectrômetro de raios X por prótons alfa, que combina três técnicas instrumentais avançadas, a espectroscopia retrodispersiva de Rutherford, espectroscopia de emissão de prótons e fluorescência de raios X. Os dados de APXS foram coletados pela *Pathfinder* e transmitidos para a Terra para análise posterior, visando determinar a identidade e concentração da maioria dos elementos da tabela periódica.¹ A determinação da composição elementar das rochas marcianas permitiu que geólogos as identificassem e comparassem com rochas terrestres. A missão *Pathfinder* é um exemplo excelente que ilustra uma aplicação da química analítica a problemas práticos. Os experimentos realizados pela nave espacial e os dados gerados pela missão também ilustram como a química analítica recorre à ciência e à tecnologia por meio de disciplinas amplamente diversificadas, como a física nuclear e a química, para identificar e determinar as quantidades relativas das substâncias em amostras de matéria.

O exemplo da *Pathfinder* demonstra que ambas as informações quantitativas e qualitativas são requeridas em uma análise. A **análise qualitativa** estabelece a identidade química das espécies presentes em uma amostra. A **análise quantitativa** determina as quantidades relativas das espécies, ou **analitos**, em termos numéricos. Os dados do espectrômetro APXS do *Sojourner* contêm ambos os tipos de informação. Observe que a separação química dos vários elementos contidos nas rochas foi desnecessária no experimento de APXS. Frequentemente, uma etapa de separação é parte necessária do processo analítico. Como veremos, a análise qualitativa é muitas vezes uma parte integral da etapa de separação e a determinação da identidade dos analitos

A **análise qualitativa** revela a *identidade* dos elementos e compostos de uma amostra.

A **análise quantitativa** indica a *quantidade* de cada substância presente em uma amostra.

Os **analitos** são os componentes de uma amostra a ser determinados.

¹ Para informações detalhadas sobre a instrumentação APXS contida no *Sojourner*, vá ao endereço <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse na página do livro e, no item *material suplementar para estudantes*, no menu *Chapter Resources*, escolha *web works*. Localize a seção *Chapter 1* e encontre os *links* para a descrição geral do pacote de instrumentos do *Sojourner*, um artigo que descreve em detalhes a operação do instrumento APXS e os resultados das análises elementares de várias rochas marcianas.

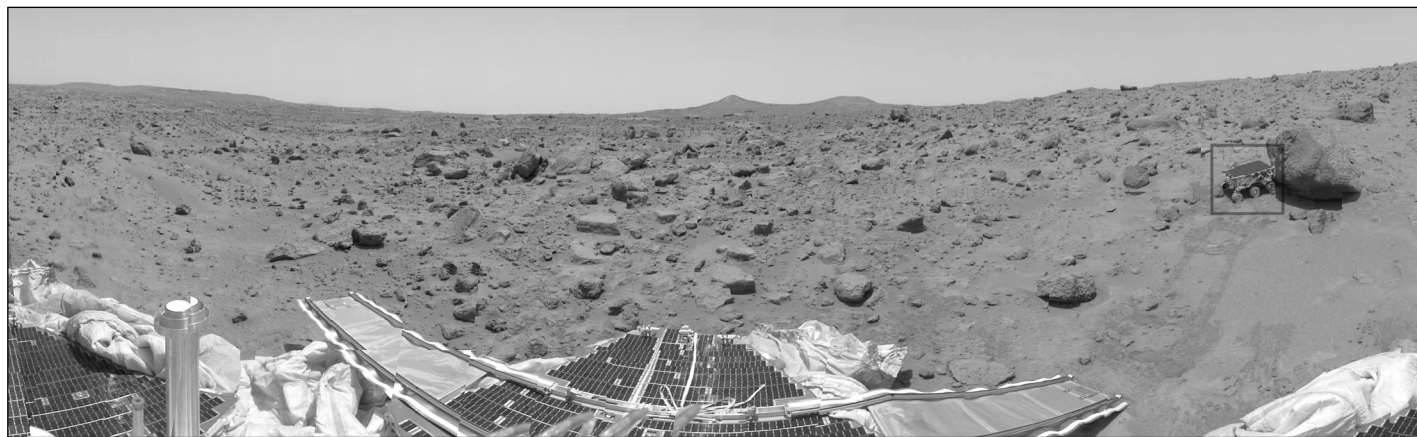
constitui-se em um auxílio essencial para a análise quantitativa. Neste livro, vamos explorar os métodos quantitativos de análise, os métodos de separação e os princípios que regem suas operações.

1A O PAPEL DA QUÍMICA ANALÍTICA

A química analítica é empregada na indústria, na medicina e em todas as outras ciências. Considere alguns exemplos. As concentrações de oxigênio e de dióxido de carbono são determinadas em milhões de amostras de sangue diariamente e usadas para diagnosticar e tratar doenças. As quantidades de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono presentes nos gases de descarga veiculares são determinadas para se avaliar a eficiência dos dispositivos de controle da poluição do ar. As medidas quantitativas de cálcio iônico no soro sanguíneo ajudam no diagnóstico de doenças da tireóide em seres humanos. A determinação quantitativa de nitrogênio em alimentos indica o seu valor protéico e, desta forma, o seu valor nutricional. A análise do aço durante sua produção permite o ajuste nas concentrações de elementos, como o carbono, níquel e cromo, para que se possa atingir a resistência física, a dureza, a resistência à corrosão e a flexibilidade desejadas. O teor de mercaptanas no gás de cozinha deve ser monitorado com frequência, para garantir que este tenha um odor ruim a fim de alertar a ocorrência de vazamentos. Os fazendeiros planejam a programação da fertilização e a irrigação para satisfazer as necessidades das plantas, durante a estação de crescimento, que são avaliadas a partir de análises quantitativas nas plantas e nos solos nos quais elas crescem.

As medidas analíticas quantitativas também desempenham um papel fundamental em muitas áreas de pesquisa na química, bioquímica, biologia, geologia, física e outras áreas da ciência. Por exemplo, determinações quantitativas dos íons potássio, cálcio e sódio em fluidos biológicos de animais permitem aos fisiologistas estudar o papel desses íons na condução de sinais nervosos, assim como na contração e no relaxamento muscular. Os químicos solucionam os mecanismos de reações químicas por meio de estudos da velocidade de reação. A velocidade de consumo de reagentes ou de formação de produtos, em uma reação química, pode ser calculada a partir de medidas quantitativas feitas em intervalos de tempo iguais. Os cientistas de materiais confiam muito nas análises quantitativas de germânio e silício cristalinos em seus estudos sobre dispositivos semicondutores. As impurezas presentes nesses dispositivos estão na faixa de concentração de 1×10^{-6} a $1 \times 10^{-9}\%$. Os arqueólogos identificam a fonte de vidros vulcânicos (obsidiana) pelas medidas de concentração de elementos minoritários em amostras de vários locais. Esse conhecimento torna possível rastrear as rotas de comércio pré-históricas de ferramentas e armas confeccionadas a partir da obsidiana.

Muitos químicos, bioquímicos e químicos medicinais despendem bastante tempo no laboratório reunindo informações quantitativas sobre sistemas que são importantes e interessantes para eles. O papel central da química analítica nessa área do conhecimento, assim como em outras, está ilustrado na Figura 1-1. Todos os ramos da química baseiam-se nas idéias e nas técnicas da química analítica. A química analítica tem uma



função similar em relação a muitas outras áreas do conhecimento listadas no diagrama. A química é frequentemente denominada *a ciência central*; sua posição superior central e a posição central da química analítica na figura enfatizam essa importância. A natureza interdisciplinar da análise química a torna uma ferramenta vital em laboratórios médicos, industriais, governamentais e acadêmicos em todo o mundo.

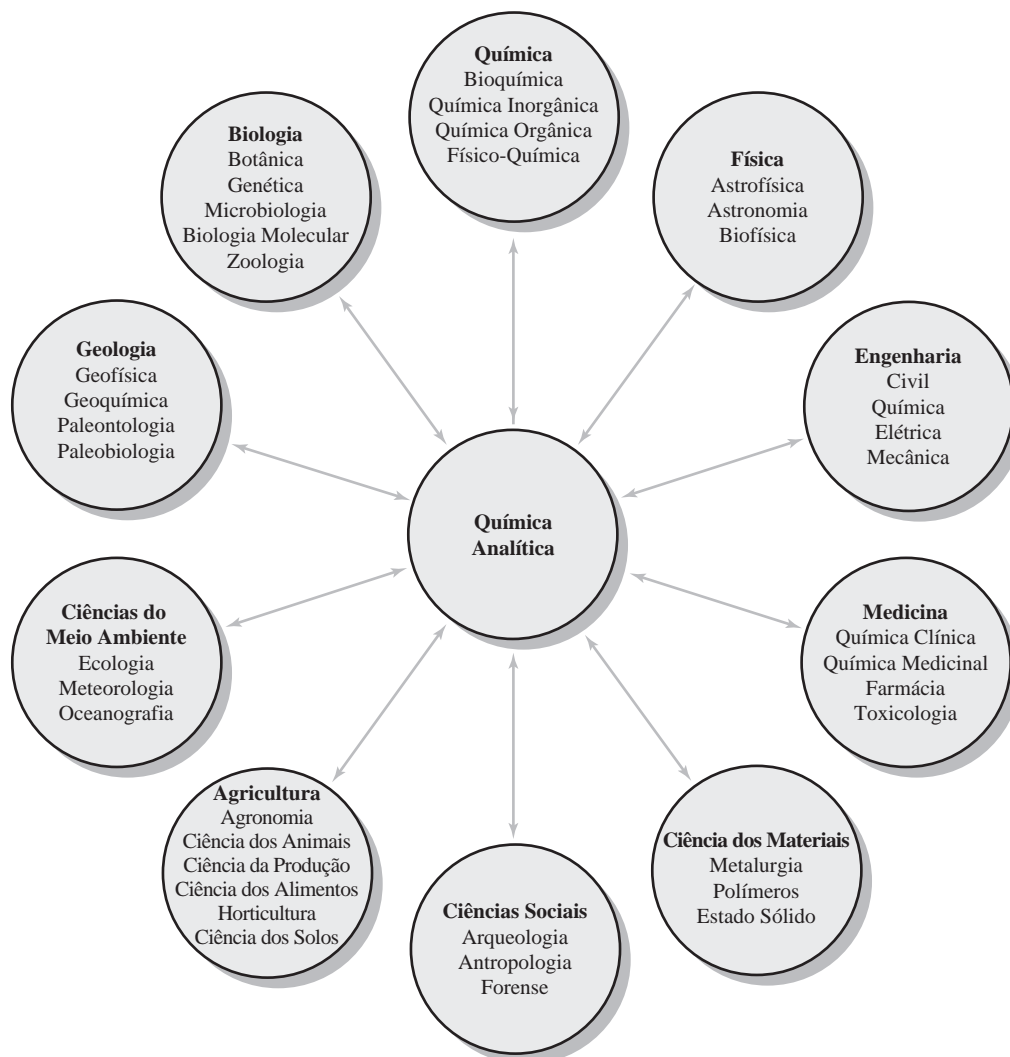
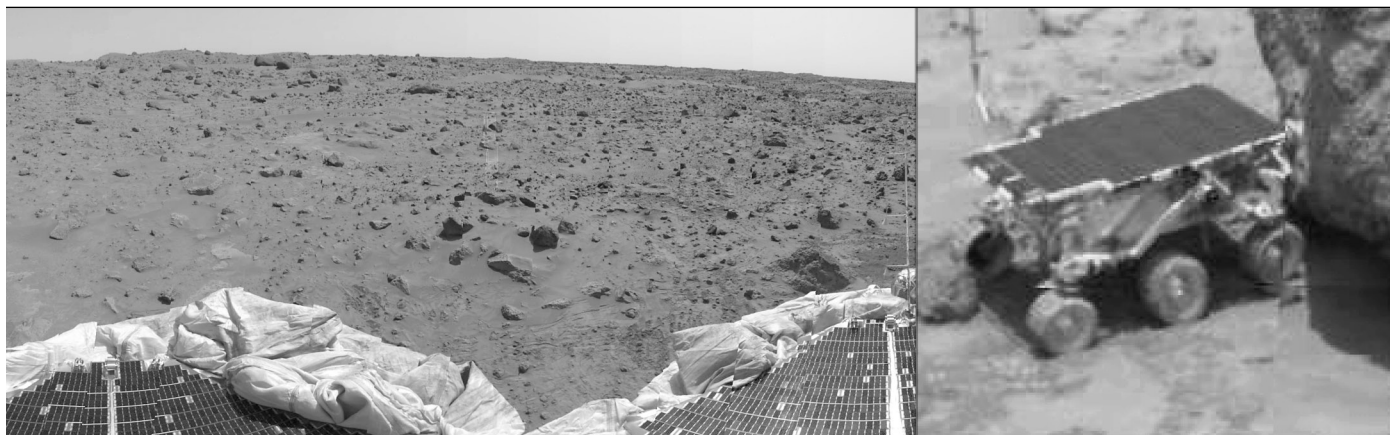


Figura 1-1 Relações entre a química analítica, outras áreas da química e outras ciências. A localização central da química analítica no diagrama representa sua importância e a abrangência de sua interação com muitas outras disciplinas.



1B MÉTODOS ANALÍTICOS QUANTITATIVOS

Calculamos os resultados de uma análise quantitativa típica, a partir de duas medidas. Uma delas é a massa ou o volume de uma amostra que está sendo analisada. A outra é a medida de alguma grandeza que é proporcional à quantidade do analito presente na amostra, como massa, volume, intensidade de luz ou carga elétrica. Geralmente essa segunda medida completa a análise, e classificamos os métodos analíticos de acordo com a natureza dessa medida final. Os **métodos gravimétricos** determinam a massa do analito ou de algum composto quimicamente a ele relacionado. Em um **método volumétrico**, mede-se o volume da solução contendo reagente em quantidade suficiente para reagir com todo analito presente. Os **métodos eletroanalíticos** envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como o potencial, corrente, resistência e quantidade de carga elétrica. Os **métodos espectroscópicos** baseiam-se na medida da interação entre a radiação eletromagnética e os átomos ou as moléculas do analito, ou ainda a produção de radiação pelo analito. Finalmente, um grupo de métodos variados inclui a medida de grandezas, como razão massa-carga de moléculas por espectrometria de massas, velocidade de decaimento radiativo, calor de reação, condutividade térmica de amostras, atividade óptica e índice de refração.

1C UMA ANÁLISE QUANTITATIVA TÍPICA

Uma análise quantitativa típica envolve uma seqüência de etapas, mostrada no fluxograma da Figura 1-2. Em alguns casos, uma ou mais dessas etapas podem ser omitidas. Por exemplo, se a amostra for líquida, podemos evitar a etapa de dissolução. Os primeiros 29 capítulos deste livro focalizam as três últimas etapas descritas na Figura 1-2.

Na etapa de determinação, medimos uma das propriedades mencionadas na Seção 1B. Na etapa de cálculo, encontramos a quantidade relativa do analito presente nas amostras. Na etapa final, avaliamos a qualidade dos resultados e estimamos sua confiabilidade.

Nos parágrafos que seguem, você vai encontrar uma breve visão geral sobre cada uma das nove etapas mostradas na Figura 1-2. Então, apresentaremos um estudo de caso para ilustrar essas etapas na resolução de um importante problema analítico prático. Os detalhes do estudo de caso prenunciam muitos dos métodos e idéias que você vai explorar em seus estudos envolvendo a química analítica.

1C-1 A Escolha do Método

A primeira etapa essencial de uma análise quantitativa é a seleção do método, como mostrado na Figura 1-2. Algumas vezes a escolha é difícil e requer experiência, assim como intuição. Uma das primeiras questões a ser considerada no processo de seleção é o nível de exatidão requerido. Infelizmente, a alta confiabilidade quase sempre requer grande investimento de tempo. Geralmente, o método selecionado representa um compromisso entre a exatidão requerida e o tempo e recursos disponíveis para a análise.

Uma segunda consideração relacionada com o fator econômico é o número de amostras que serão analisadas. Se existem muitas amostras, podemos nos dar o direito de gastar um tempo considerável em operações preliminares, como montando e calibrando instrumentos e equipamentos e preparando soluções-padrão. Se temos apenas uma única amostra, ou algumas poucas amostras, pode ser mais apropriado selecionar um procedimento que dispense ou minimize as etapas preliminares.

Finalmente, a complexidade e o número de componentes presentes da amostra sempre influenciam, de certa forma, a escolha do método.

1C-2 Obtenção da Amostra

Como ilustrado na Figura 1-2, a próxima etapa em uma análise quantitativa é a obtenção da amostra. Para gerar informações representativas, uma análise precisa ser realizada com uma amostra que tem a mesma composição do material do qual ela foi tomada. Quando o material é amplo e **heterogêneo**, grande esforço

é requerido para se obter uma amostra representativa. Considere, por exemplo, um vagão contendo 25 toneladas de minério de prata. O comprador e o vendedor do minério precisam concordar com o preço, que deverá ser baseado no conteúdo de prata do carregamento. O minério propriamente dito é inerentemente heterogêneo, consistindo em muitos torrões que variam em tamanho e igualmente no conteúdo de prata.

Um material é **heterogêneo** se suas partes constituintes podem ser distinguidas visualmente ou com o auxílio de um microscópio. O carvão, os tecidos animais e o solo são materiais heterogêneos.

A **dosagem** desse carregamento será realizada em uma amostra que pesa cerca de um grama. Para que a análise seja significativa, essa pequena amostra deve ter uma composição que seja representativa das 25 toneladas (ou aproximadamente 25.000.000 g) do minério contido no carregamento. O isolamento de um grama do material que represente de forma exata a composição média de aproximadamente 25.000.000 g

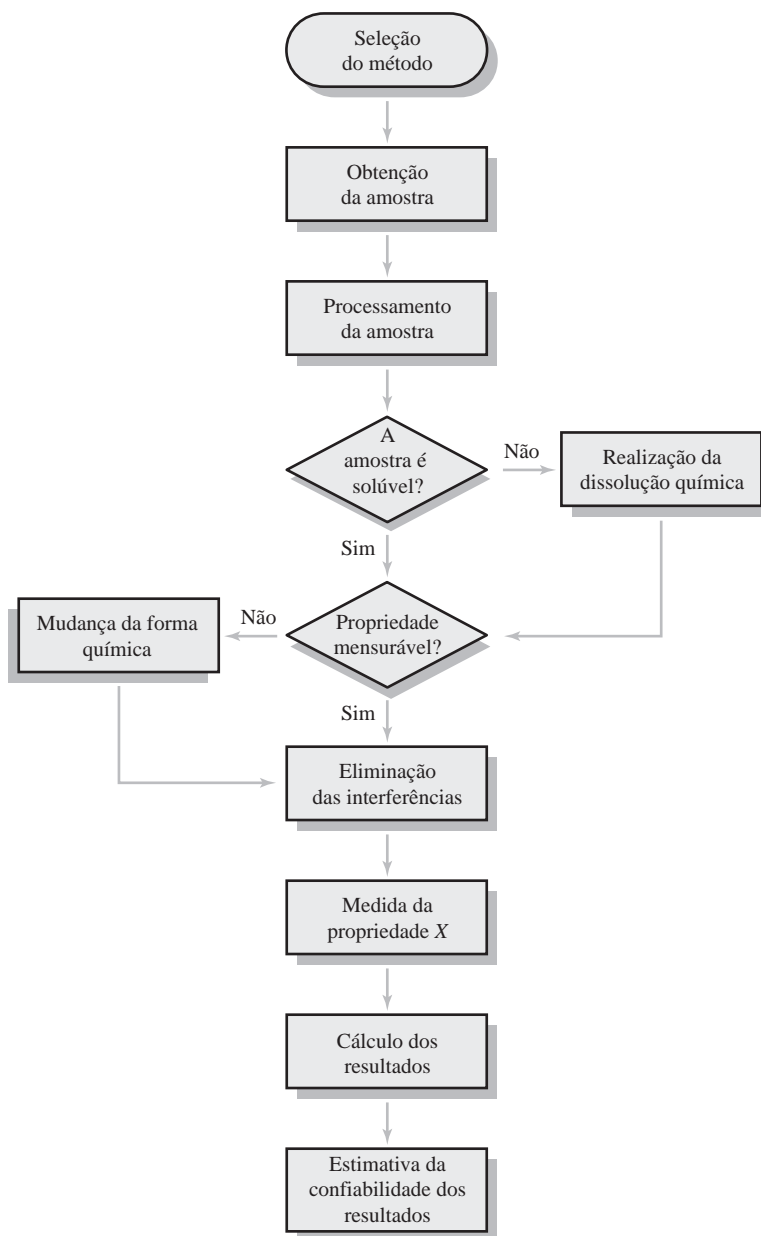


Figura 1-2 Fluxograma mostrando as etapas envolvidas em uma análise quantitativa. Existe grande número de caminhos possíveis para percorrer as etapas em uma análise quantitativa. No exemplo mais simples, representado pela seqüência vertical central, selecionamos um método, adquirimos e processamos a amostra, dissolvemos a amostra em um solvente apropriado, medimos uma propriedade do analito e estimamos a confiabilidade dos resultados. Dependendo da complexidade da amostra e do método escolhido, várias outras etapas podem ser necessárias.

Uma **dosagem** é o processo de determinar quanto de uma dada amostra é o material indicado pela sua descrição. Por exemplo, uma liga de zinco é dosada para se determinar seu conteúdo em zinco e sua dosagem representa um valor numérico específico.

► *Analisa-se amostras e determinam-se substâncias.* Por exemplo, uma amostra de sangue é analisada para se determinar a concentração de várias substâncias tais como gases sanguíneos e glicose. Portanto, falamos em determinação de gases sanguíneos ou glicose e *não* em análise de gases sanguíneos ou glicose.

tem que a amostra seja representativa do paciente no momento em que é coletada e que sua integridade seja preservada até que a amostra possa ser analisada.

Muitos problemas envolvendo amostragem são mais fáceis de ser resolvidos que os dois descritos neste momento. Não importando que a amostragem seja simples ou complexa, todavia, o analista deve ter a certeza de que a amostra de laboratório é representativa do todo antes de realizar a análise. Frequentemente, a amostragem é a etapa mais difícil e a fonte dos maiores erros. A confiabilidade dos resultados finais da análise nunca será maior que a confiabilidade da etapa de amostragem.

1C-3 O Processamento da Amostra

A terceira etapa em uma análise é o processamento da amostra, como mostrado na Figura 1-2. Sob certas circunstâncias, nenhum processamento é necessário antes da etapa de medida. Por exemplo, uma vez que uma amostra de água é retirada de um córrego, um lago ou de um oceano, seu pH pode ser medido diretamente. Na maior parte das vezes, porém, devemos processar a amostra de alguma forma. A primeira etapa é, muitas vezes, a preparação da amostra de laboratório.

Preparação da Amostra de Laboratório

Uma amostra de laboratório sólida é triturada para diminuir o tamanho das partículas, misturada para garantir homogeneidade e armazenada por vários períodos antes do início da análise. A absorção ou liberação de água pode ocorrer durante cada uma das etapas, dependendo da umidade do ambiente. Como qualquer perda ou ganho de água altera a composição química de sólidos, é uma boa idéia secar as amostras logo antes do início da análise. Alternativamente, a umidade de uma amostra pode ser determinada no momento da análise, em um procedimento analítico à parte.

As amostras líquidas apresentam um conjunto de problemas ligeiramente diferentes, mas ainda assim relacionados, durante a etapa de preparação. Se essas amostras forem deixadas em frascos abertos, os solventes podem evaporar e alterar a concentração do analito. Se o analito for um gás dissolvido em um líquido, como em nosso exemplo sobre gases sanguíneos, o frasco da amostra deve ser mantido dentro de um segundo recipiente selado, talvez durante todo o procedimento analítico, para prevenir a contaminação por gases atmosféricos. Medidas especiais, incluindo a manipulação da amostra e a medida em atmosfera inerte, podem ser exigidas para preservar a integridade da amostra.

Definição das Réplicas de Amostras

A maioria das análises químicas é realizada em réplicas de amostras cujas massas ou volumes tenham sido determinados cuidadosamente por medições feitas com uma balança analítica ou com um dispositivo

de toda a amostra é uma tarefa difícil, que exige manipulação cuidadosa e sistemática de todo o material do carregamento. A **amostragem** é o processo de coletar uma pequena massa de um material cuja composição represente exatamente o todo do material que está sendo amostrado. Os detalhes da amostragem são explorados no Capítulo 8.

A coleta de espécimes de fontes biológicas representa um segundo tipo de problema de amostragem. A amostragem de sangue humano para a determinação de gases sanguíneos ilustra a dificuldade de obtenção de uma amostra representativa de um sistema biológico complexo. A concentração de oxigênio e dióxido de carbono no sangue depende de uma variedade de fatores fisiológicos e ambientais. Por exemplo, a aplicação inadequada de um torniquete ou movimento da mão pode causar uma flutuação na concentração de oxigênio no sangue. Uma vez que os médicos tomam suas decisões de vida ou morte baseados em resultados de determinações de gases sanguíneos, procedimentos rigorosos têm sido desenvolvidos para a amostragem e o transporte de espécimes para os laboratórios clínicos. Esses procedimentos garantem

volumétrico preciso. As réplicas melhoram a qualidade dos resultados e fornecem uma medida da confiabilidade. As medidas quantitativas em **réplicas** são geralmente expressas em termos da média e vários testes estatísticos são executados para estabelecer a confiabilidade.

Preparo de Soluções: Alterações Físicas e Químicas

A maioria das análises é realizada com soluções da amostra preparadas em um solvente adequado. Idealmente, o solvente deve dissolver toda a amostra, incluindo o analito, de forma rápida e completa. As condições da dissolução devem ser suficientemente brandas de forma que perdas do analito não venham a ocorrer. Em nosso fluxograma da Figura 1-2, perguntamos se a amostra é solúvel no solvente escolhido. Infelizmente vários materiais que precisam ser analisados são insolúveis em solventes comuns. Os exemplos incluem os minerais à base de silício, os polímeros de alta massa molar e as amostras de tecido animal. Nessas circunstâncias, devemos seguir o fluxograma para a etapa à direita e realizar alguns tratamentos químicos drásticos. A conversão do analito em materiais dessa natureza em uma forma solúvel é, freqüentemente, a tarefa mais difícil e demorada no processo analítico. A amostra pode necessitar de aquecimento em soluções aquosas de ácidos fortes, bases fortes, agentes oxidantes, agentes redutores ou alguma combinação desses reagentes. Pode ser necessária a ignição da amostra ao ar ou ao oxigênio para realizar sua fusão, sob elevadas temperaturas, na presença de vários fundentes. Uma vez que o analito esteja solubilizado, perguntamos se a amostra apresenta uma propriedade que seja proporcional à sua concentração e se podemos medi-la. Caso contrário, outras etapas químicas podem ser necessárias para converter o analito a uma forma adequada para a etapa de medida, como podemos observar na Figura 1-2. Por exemplo, na determinação de manganês em aço, o manganês deve ser oxidado para MnO_4^- antes da medida da absorbância da solução colorida (ver Capítulo 26). Nesse momento da análise, pode-se prosseguir diretamente para a etapa de medida, porém, na maioria dos casos, devemos eliminar as interferências na amostra antes de realizar as medidas, como ilustrado no fluxograma.

Réplicas de amostras são as porções de um material, que possuem o mesmo tamanho e que são tratadas por um procedimento analítico ao mesmo tempo e da mesma forma.

1C-4 A Eliminação de Interferências

Uma vez que temos a amostra em solução e convertemos o analito a uma forma apropriada para a medida, a próxima etapa será eliminar substâncias presentes na amostra que possam interferir na medida (ver Figura 1-2). Poucas propriedades químicas e físicas de importância na química analítica são exclusivas de uma única substância química. Ao contrário, as reações usadas e as propriedades medidas são características de um grupo de elementos ou compostos. As espécies além do analito, que afetam a medida final, são chamadas **interferências** ou **interferentes**. Um plano deve ser traçado para se isolar os analitos das interferências antes que a medida final seja feita. Não há regras claras e rápidas para a eliminação de interferências; de fato, a resolução desse problema pode ser o aspecto mais crítico de uma análise. Os capítulos 30 a 35 descrevem os métodos de separação.

Interferência ou **interferente** é uma espécie que causa um erro na análise pelo aumento ou atenuação (diminuição) da quantidade que está sendo medida.

Técnicas ou reações que funcionam para um único analito são denominadas **específicas**. Técnicas ou reações que se aplicam a poucos analitos são chamadas **seletivas**.

1C-5 Calibração e Medida da Concentração

Todos os resultados analíticos dependem de uma medida final X de uma propriedade física ou química do analito, como mostrado na Figura 1-2. Essa propriedade deve variar de uma forma conhecida e reproduzível com a concentração c_A do analito. Idealmente, a medida da propriedade é diretamente proporcional à concentração. Isto é,

$$c_A = kX$$

A **matriz**, ou **matriz** da amostra, são todos os outros componentes da amostra na qual o analito está contido.

O processo de determinação de k , uma etapa importante na maioria das análises, é denominado **calibração**.

em que k é uma constante de proporcionalidade. Com duas exceções, os métodos analíticos requerem a determinação empírica de k com padrões químicos para os quais c_A é conhecido.² O processo de determinação de k é então uma etapa importante na maioria das análises; essa etapa é chamada **calibração**. Examinaremos a calibração com algum detalhe no Capítulo 8.

1C-6 Cálculo dos Resultados

O cálculo das concentrações dos analitos a partir de dados experimentais é, em geral, relativamente fácil, particularmente com as calculadoras e os computadores modernos. Essa etapa é apresentada na penúltima etapa da Figura 1-2. Esses cálculos são baseados nos dados experimentais crus (na forma em que foram originalmente obtidos) coletados na etapa de medida, nas características dos instrumentos de medida e na estequiometria das reações químicas. Muitos exemplos desses cálculos aparecem ao longo deste livro.

1C-7 A Avaliação dos Resultados pela Estimativa da Confiabilidade

Como mostra a Figura 1-2, os resultados analíticos são incompletos sem uma estimativa de sua confiabilidade. O analista deve prover alguma medida das incertezas associadas aos resultados quando se espera que os dados tenham algum significado. Os capítulos 5, 6 e 7 apresentam métodos detalhados para a realização dessa importante etapa final do processo analítico.

► Um resultado analítico sem uma estimativa da confiabilidade não vale nada.

UM PAPEL INTEGRADO DA ANÁLISE QUÍMICA: 1D SISTEMAS CONTROLADOS POR REALIMENTAÇÃO

Geralmente, a química analítica não é um fim em si mesma, mas sim parte de um cenário maior, no qual podemos usar os resultados analíticos para ajudar na manutenção ou na melhora da saúde de um paciente, para controlar a quantidade de mercúrio em peixes, para regular a qualidade de um produto, para determinar a situação de uma síntese ou para saber se existe vida em Marte. A análise química é o elemento de medida em todos esses exemplos e em muitos outros casos. Considere o papel da análise quantitativa na determinação e controle das concentrações de glicose no sangue. O fluxograma da Figura 1-3 ilustra o processo. Os pacientes com diabetes insulino-dependentes desenvolvem hiperglicemia, que se manifesta quando a concentração de glicose no sangue fica acima do valor normal entre 60 e 95 mg/dL. Iniciamos nosso exemplo estabelecendo que o estado desejado é aquele no qual o nível sanguíneo de glicose seja menor que 95 mg/dL. Muitos pacientes precisam monitorar seu nível de glicose no sangue submetendo periodicamente amostras a um laboratório de análises clínicas ou por medidas feitas por eles mesmos, usando um medidor eletrônico portátil de glicose.

A primeira etapa no processo de monitoração consiste em se determinar o estado real por meio da coleta de uma amostra de sangue do paciente e da medida do nível de glicose no sangue. Os resultados são mostrados e então o estado real é comparado com o desejado (ver Figura 1-3). Se o nível medido de glicose no sangue estiver acima de 95 mg/dL, o nível de insulina no paciente, que é a quantidade de controle, deve ser aumentado por injeção ou administração oral. Depois de algum tempo, para permitir que a insulina faça efeito, o nível de glicose é novamente medido para determinar se o estado desejado foi alcançado. Se o nível estiver abaixo do valor-limite crítico, o nível de insulina foi mantido, então não há a necessidade de se aplicar mais insulina. Após um tempo apropriado, o nível de glicose no sangue é novamente medido e o ciclo, repetido. Dessa forma, o nível de insulina no sangue do paciente, e portanto o nível de glicose, é mantido no, ou abaixo do, valor-limite crítico, mantendo o metabolismo do paciente sob controle.

² As duas exceções são os métodos gravimétricos, discutidos no Capítulo 12, e os métodos coulométricos, considerados no Capítulo 22. Em ambos os métodos, k pode ser calculada a partir de constantes físicas conhecidas.

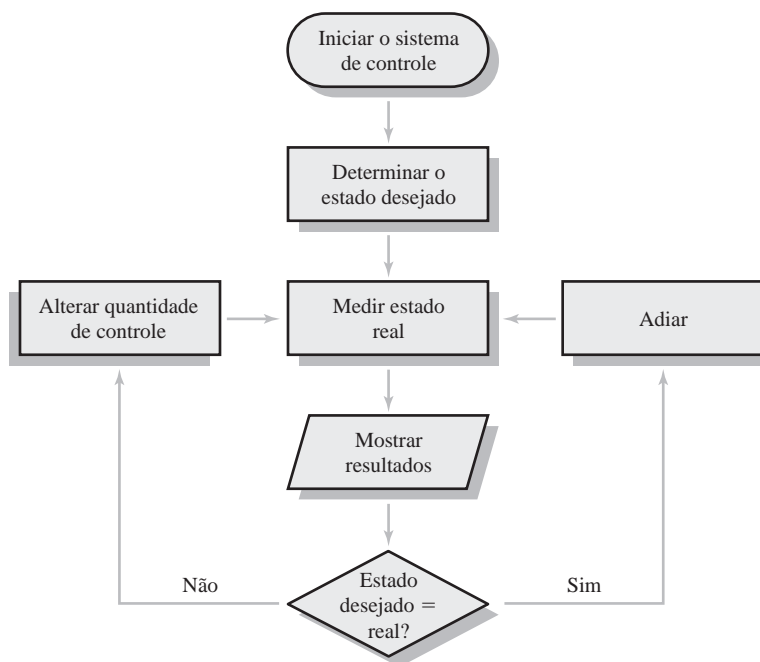


Figura 1-3 Fluxograma de um sistema controlado por realimentação. O estado desejado é determinado, o estado real do sistema é medido e os dois estados são comparados. A diferença entre os dois estados é utilizada para alterar uma quantidade controlável que resulta em uma mudança no estado do sistema. As medidas quantitativas são novamente realizadas pelo sistema e a comparação é repetida. A nova diferença entre o estado desejado e o estado real é outra vez empregada para alterar o estado do sistema, se necessário. O processo cuida para que haja monitoração e respostas contínuas para a manutenção da quantidade controlável e, portanto, o estado real em níveis adequados. O texto descreve a monitoração e o controle da concentração de glicose no sangue como um exemplo de um sistema controlado por realimentação.

O processo de medir e controlar continuamente é com frequência denominado **sistema controlado por realimentação** e o ciclo envolvendo medida, comparação e controle é chamado **ciclo de realimentação**. Essas idéias encontram vasta aplicação em sistemas biológicos e bioquímicos, e sistemas mecânicos e eletrônicos. Da medida e do controle da concentração de manganês em aço até a manutenção dos níveis adequados de cloro em uma piscina, a análise química desempenha um papel central em uma ampla gama de sistemas.

DESTAQUE 1-1

Morte de Cervos: Um Estudo de Caso Ilustrando o Uso da Química Analítica na Solução de um Problema em Toxicologia

As ferramentas da química analítica moderna são amplamente aplicadas em investigações ambientais. Neste destaque, descrevemos um estudo de caso no qual a análise quantitativa foi empregada para se determinar o agente que causava mortes em uma população de cervos de caudas brancas, habitantes de uma área recreacional de preservação da vida selvagem em Kentucky. Vamos começar por uma descrição do problema e então mostrar como as etapas ilustradas na Figura 1-2 foram utilizadas para resolver o problema analítico. Este estudo de caso também mostra como a análise química é empregada em um contexto amplo, como parte

essencial de um sistema de controle por realimentação, como descrito na Figura 1-3.

O Problema

O incidente começou quando um guarda florestal encontrou um cervo de cauda branca morto, próximo a um lago no território da Lakes National Recreation Area, na região oeste de Kentucky. O guarda florestal solicitou a ajuda de um químico do laboratório estadual de diagnóstico veterinário para encontrar a causa da morte, visando tentar prevenir futuras mortes de cervos.

(continua)

O guarda e o químico investigaram o local onde a carcaça do cervo em estado avançado de decomposição havia sido encontrada. Em decorrência do estado adiantado de decomposição, não foi possível coletar qualquer amostra de tecido. Poucos dias após o início das investigações, o guarda encontrou mais dois cervos mortos no mesmo local. O químico foi chamado ao local das mortes, onde o guarda e ele colocaram os cervos em um caminhão para transportá-los ao laboratório de diagnóstico veterinário. Os investigadores então conduziram um exame cuidadoso da área vizinha para encontrar pistas da causa das mortes.

A busca cobriu cerca de 2 acres ao redor do lago. Os investigadores notaram que a grama nos arredores dos postes da linha de transmissão de energia estava seca e descolorida. Eles especularam que um herbicida poderia ter sido usado na grama. Um ingrediente comumente encontrado em herbicidas é o arsênio em alguma de suas várias formas, incluindo trióxido de arsênio, arsenito de sódio, metanoarsenato monossódico e metanoarsenato dissódico. O último composto é o sal dissódico do ácido metanoarsênico, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, que é bastante solúvel em água e assim é usado como ingrediente ativo em muitos herbicidas. A atividade do herbicida metanoarsenato dissódico deve-se à sua reatividade ante a grupos sulfidrílicos (S–H) do aminoácido cisteína. Quando a cisteína das enzimas de plantas reage com compostos de arsênio, a função da enzima é inibida e a planta finalmente morre. Infelizmente, efeitos químicos similares acontecem também em animais. Portanto, os investigadores coletaram as amostras da grama morta descolorida para fazer alguns testes em conjunto com as amostras de órgãos do cervo. Eles planejavam analisar as amostras para confirmar a presença de arsênio e, se houvesse, determinar sua concentração nas amostras.

Seleção do Método

Uma estratégia para a determinação de arsênio em amostras biológicas pode ser encontrada nos métodos publicados pela Associação dos Químicos Analíticos Oficiais (Association of Official Analytical Chemists – AOAC).³ Esse método envolve a

destilação do arsênio como arsina, que é então determinada por medidas colorimétricas.

Processamento da Amostra: Obtendo Amostras Representativas

De volta ao laboratório, os cervos foram dissecados e seus rins, removidos para análise. Os rins foram escolhidos porque o patogênico suspeito (arsênio) é eliminado rapidamente do animal pelo trato urinário.

Processamento da Amostra: Preparação de uma Amostra de Laboratório

Cada rim foi cortado em pedaços, triturado e homogeneizado em um liquidificador de alta velocidade. Essa etapa reduziu o tamanho dos pedaços de tecido e homogeneizou a amostra de laboratório resultante.

Processamento da Amostra: Definição das Réplicas de Amostras

Três amostras de 10 g do tecido homogeneizado de cada cervo foram colocadas em cadinhos de porcelana.

Fazendo Química: Dissolução das Amostras

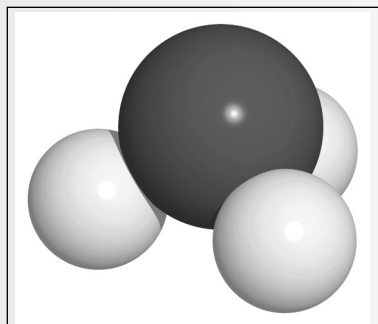
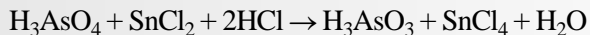
Para se obter uma solução aquosa do analito para a análise, foi necessário calcinar ao ar a amostra até convertê-la a cinzas transformando a matriz orgânica em dióxido de carbono e água. Esse processo envolveu o aquecimento de cada cadinho e amostra cuidadosamente sobre uma chama até que a amostra parasse de produzir fumaça. O cadinho foi então colocado em uma mufla e aquecido a 555 °C por duas horas. A calcinação a seco serviu para liberar o analito do material orgânico e convertê-lo a pentóxido de arsênio. O sólido seco presente em cada cadinho foi então dissolvido em HCl diluído, que converteu o As_2O_5 a H_3AsO_4 solúvel.

Eliminando Interferências

O arsênio pode ser separado de outras substâncias que podem interferir na análise pela sua conversão à arsina, AsH_3 , um gás incolor tóxico que é evolvido quando a solução de H_3AsO_3 é tratada

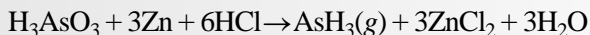
³ *Official Methods of Analysis*, 15. ed., p. 626. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, 1990.

com zinco. As soluções resultantes das amostras de cervos e grama foram combinadas com Sn^{2+} e uma pequena quantidade de íon iodeto foi adicionada para catalisar a redução do H_3AsO_4 para H_3AsO_3 de acordo com a seguinte reação:

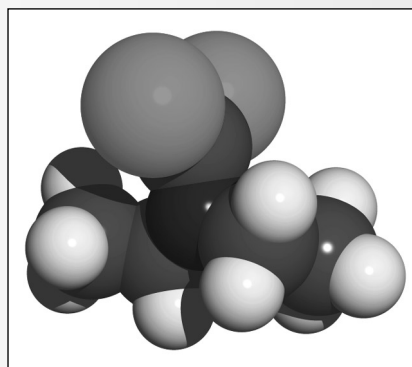


Ao longo deste texto, vamos apresentar modelos de moléculas que são importantes na química analítica. Aqui mostramos a arsina, AsH_3 . A arsina é um gás incolor, extremamente tóxico, com um odor muito forte de alho. Os métodos analíticos envolvendo a geração de arsina devem ser conduzidos com atenção e ventilação adequada.

O H_3AsO_3 foi então convertido a AsH_3 pela adição do metal zinco como segue:



Toda a reação foi realizada em frascos equipados com rolhas e tubos de recolhimento para que a arsina pudesse ser coletada na solução de absorção, como mostrado na Figura 1D-1. O arranjo garantiu que as interferências permanecessem no frasco de reação e que apenas a arsina fosse coletada pelo absorvente em frascos transparentes especiais denominados cubetas.



Modelo molecular para o dietilditiocarbamato. Esse composto é um reagente analítico utilizado na determinação de arsênio, como ilustrado neste destaque.

A arsina borbulhada na solução contida na cubeta reageu com o dietilditiocarbamato de prata para formar um complexo colorido de acordo com a seguinte equação:

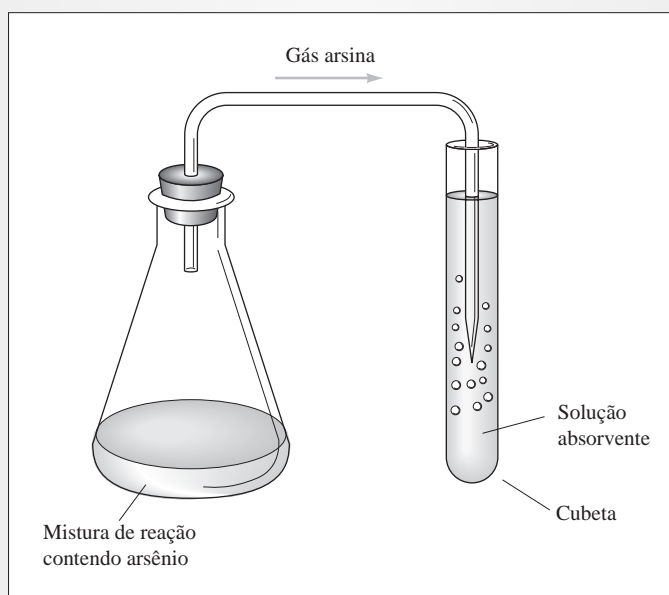
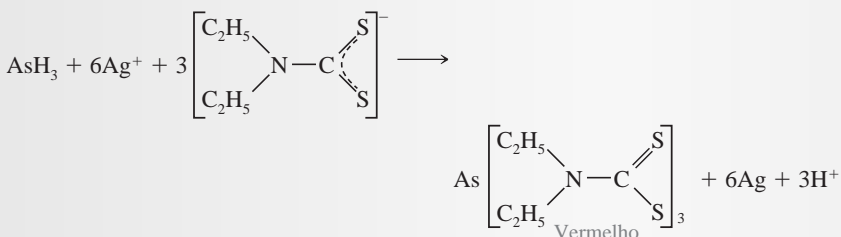


Figura 1D-1 Um aparato de fácil construção para a geração de arsina, AsH_3 .

(continua)



Medida da Quantidade do Analito

A quantidade de arsênio presente em cada amostra foi determinada por meio da utilização de um instrumento chamado espectrofotômetro, para medir a intensidade da cor vermelha formada nas cubetas. Como será discutido no Capítulo 26, um espectrofotômetro fornece um número chamado **absorbância**, que é diretamente proporcional à concentração da espécie responsável pela cor. Para usar a absorbância com finalidade analítica, uma curva de calibração deve ser gerada pela medida da absorbância de várias soluções contendo concentrações conhecidas do analito. A parte superior da Figura 1D-2 mostra que a cor se torna mais intensa à medida que a concentração de arsênio nos padrões aumenta, de 0 até 25 partes por milhão (ppm).

Calculando as Concentrações

As absorbâncias das soluções-padrão contendo concentrações conhecidas de arsênio são lançadas em um gráfico para produzir uma curva de calibração, apresentada na parte inferior da Figura 1D-2. Cada linha vertical, mostrada entre as partes superior e inferior da Figura 1D-2, relaciona uma solução ao seu ponto correspondente no gráfico. A intensidade da cor de cada solução é representada pela sua absorbância, que é colocada no eixo vertical do gráfico da curva de calibração. Observe que as absorbâncias aumentam de 0 a 0,72 à medida que a concentração de arsênio aumenta de 0 até 25 ppm. As concentrações de arsênio em cada solução-padrão correspondem às linhas-guias verticais da curva de calibração. Essa curva é então utilizada para determinar a concentração de duas das soluções desconhecidas mostradas à direita. Primeiro localizamos as absorbâncias das soluções desconhecidas no eixo das absorbâncias do gráfico e então lemos as concentrações correspondentes no eixo das concentrações. As linhas partindo das cubetas para a curva de calibração mostram que as concentrações de arsênio nos dois

cervos eram de 16 ppm e 22 ppm, respectivamente.

O arsênio presente nos tecidos renais de um animal é tóxico em níveis superiores a cerca de 10 ppm, assim é provável que os cervos tenham sido mortos pela ingestão de um composto contendo arsênio. Os testes também revelaram que as amostras de grama continham cerca de 600 ppm de arsênio. Esses níveis muito elevados de arsênio sugerem que a grama foi pulverizada com um herbicida à base de arsênio. Os investigadores concluíram que os cervos provavelmente morreram em decorrência da ingestão da grama envenenada.

Estimando a Confiabilidade dos Resultados

Os dados desses experimentos foram analisados empregando-se os métodos estatísticos descritos nos capítulos 5, 6 e 7. Para cada uma das soluções-padrão de arsênio e das amostras dos cervos, a média de três medidas de absorbância foi calculada. A absorbância média das réplicas é uma medida mais confiável da concentração de arsênio que uma única medida. A análise de mínimos quadrados (ver Seção 8C) foi utilizada para encontrar a melhor linha reta entre os pontos e para localizar as concentrações das amostras desconhecidas, juntamente com suas incertezas estatísticas e limites de confiança.

Nesta análise, a formação de um produto de reação altamente colorido serviu tanto para confirmar a provável presença de arsênio quanto para fornecer uma estimativa confiável da sua concentração nos cervos e na grama. Com base nesses resultados, os investigadores recomendaram que o uso de herbicidas contendo arsênio fosse suspenso na área de vida selvagem, para proteger os cervos e outros animais que podem comer as plantas no local.

Este estudo de caso exemplifica como a análise química é utilizada para identificar e quantificar os produtos químicos perigosos no meio

ambiente. Muitos dos métodos e instrumentos da química analítica são empregados rotineiramente para gerar informações vitais em estudos ambientais e toxicológicos desse tipo. O fluxograma da Figura 1-3 pode ser aplicado neste estudo de caso. O estado desejável é a concentração de arsênio abaixo do nível tóxico. A análise química é usada para determinar o estado real ou a concentração

de arsênio no meio ambiente, e esse valor é comparado com a concentração desejável. A diferença é então utilizada para determinar ações apropriadas (como a diminuição no uso de herbicidas à base de arsênio) de forma que garanta que os cervos não sejam envenenados por quantidades excessivas de arsênio no meio ambiente, que neste exemplo é o sistema controlado.

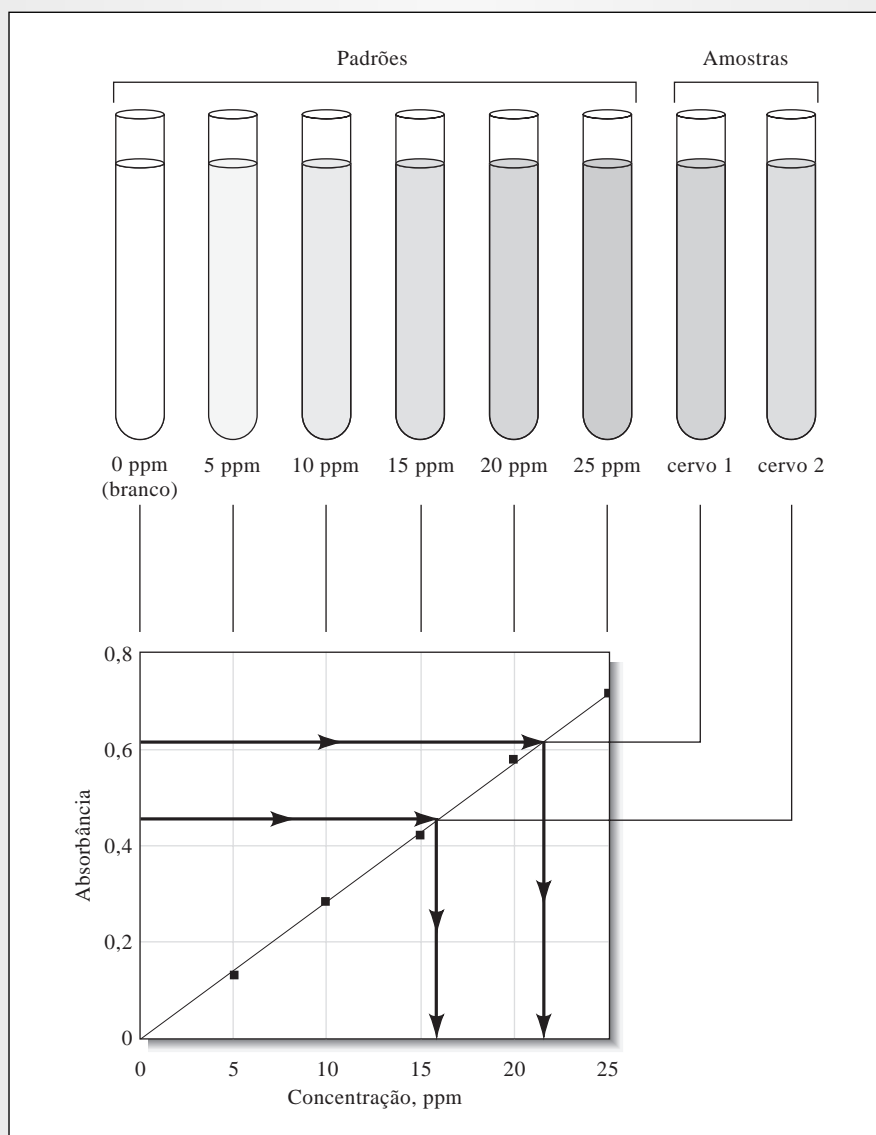


Figura 1D-2 Construção e uso de uma curva de calibração para determinar a concentração de arsênio. As absorbâncias das soluções das cubetas são medidas empregando-se um espectrofotômetro. Os valores de absorbância são então lançados em um gráfico contra as concentrações das soluções contidas nas cubetas, como ilustrado no gráfico. Finalmente, as concentrações das soluções desconhecidas são lidas a partir do gráfico, como mostrado pelas *setas*.

PARTE I

Ferramentas da Química Analítica

Capítulo 2

Produtos Químicos, Equipamentos e Operações Unitárias em Química Analítica

Capítulo 3

Utilização de Planilhas de Cálculo na Química Analítica

Capítulo 4

Cálculos Empregados na Química Analítica

Capítulo 5

Erros em Análises Químicas

Capítulo 6

Erros Aleatórios em Análises Químicas

Capítulo 7

Tratamento e Avaliação Estatística de Dados

Capítulo 8

Amostragem, Padronização e Calibração

A escolha da carreira de Richard Zare foi feita quando um professor de química inadvertidamente o introduziu à espectroscopia.¹ Quando percebeu o poder da técnica – e o que poderia fazer para se aprimorar no assunto –, ele descobriu que havia encontrado o trabalho de sua vida. Zare introduziu as técnicas a laser na análise química e as tem empregado para estudar problemas químicos importantes. Ele também anteviu o desenvolvimento de novas técnicas de separação. Zare mantém muitos compromissos acadêmicos, incluindo os últimos 20 anos na Universidade de Stanford. Ele já foi agraciado com muitos títulos honorários e prêmios, mais notadamente a Medalha Nacional de Ciências, em 1983, em reconhecimento ao seu trabalho em fluorescência induzida por laser, e o Prêmio Welsh de Química, um prêmio pelo total da sua obra.

P: Você foi encorajado por sua família a se tornar um químico?

R: Meu pai estudou para ser químico, mas deixou o curso de pós-graduação quando se casou com minha mãe, durante os anos da Depressão. Tínhamos muitos livros de química em casa, mas me foi dito que eles conduziam apenas à infelicidade e que eu não deveria lê-los. Isto apenas me encorajou a olhá-los e eu costumava lê-los com a ajuda de uma lanterna, sob as cobertas, em minha cama. Meus pais não permitiam que eu tivesse um *kit* de química, então iniciei um relacionamento de amizade com o farmacêutico local, que me fornecia produtos químicos aos quais eu não teria acesso hoje em dia. Com eles, montei várias pirotécias e uma vez coloquei fogo no porão.

P: Como você foi apresentado à espectroscopia?

R: Em Harvard, cursei uma disciplina sobre análise quantitativa, para a qual tínhamos de fazer uma análise gravimétrica de cálcio em calcário. Mas o professor nos disse que estávamos perdendo nosso tempo; qualquer pessoa inteligente usaria espectroscopia atômica. Perguntei o que era aquilo e ele me falou para ler um pequeno livro escrito por Gerhard Herzberg, que mais tarde ganhou o Prêmio Nobel por causa da espectroscopia. Eu li e naquele verão, em minha casa, construí meu próprio arco de carbono, para obter espectros atômicos de vários compostos.

P: Você tem trabalhado bastante com laser. Como isto influenciou sua carreira?

R: Quando eu era um estudante de pós-graduação, os lasers estavam sendo desenvolvidos e os físicos os chamavam de “solução na busca de um problema”. Eu tinha uma idéia muito clara sobre para que eles seriam bons. Inicialmente, empreguei-os para obter os primeiros espectros de fluorescência de moléculas. Mais tarde, utilizei a fluorescência induzida a laser e a ionização multifotônica intensificada por ressonância de forma pioneira como métodos de detecção que identificam a distribuição de estado interna de produtos de reação. Estive entre os primeiros a utilizar os lasers para preparar reagentes em estados internos específicos, para que suas reatividades

pu dessem ser estudadas em função do tipo e da quantidade de movimentação interna. Também desenvolvi o uso da excitação e detecção polarizada, que fornece informações sobre a geometria da região de um estado de transição.

Um momento decisivo em minha carreira aconteceu quando proferi uma palestra em um encontro da American Chemical Society. Eu tinha desenvolvido uma técnica para a detecção de produtos de reação a partir de moléculas formadas em feixes moleculares cruzados. O Dr. Larry Seitz, do Departamento de Agricultura, estava nessa sessão por engano. Ele perguntou se eu poderia detectar aflatoxinas, um metabólito venenoso encontrado em grãos mofados. Disse-lhe que eu poderia se conseguisse colocá-las em fase gasosa e eles fluorescessem. Não sabia que as aflatoxinas se decompunham sob aquecimento. Nós nos correspondemos e fiquei intrigado com sua pergunta, “como você poderia detectar aflatoxina quando não pode vaporizá-la?”. Isso me levou a pensar sobre o uso de separações cromatográficas empregando fluorescência induzida a laser como sistema de detecção. Então, esse foi um pequeno passo para me tornar interessado em todos os tipos de técnicas de separação e todos os tipos de detectores que poderiam ser acoplados a elas. Assim nasceu um físico-químico e químico analítico híbrido.

Eu me considero um inventor frustrado. E fico sempre me perguntando, “será que não existe um jeito melhor de fazer isto?”; assim testo as coisas. Estou muito interessado nos avanços da instrumentação, como ela altera a habilidade de analisar compostos químicos e como ela precisa trabalhar com quantidades cada vez menores de material.

P: Você acredita no valor da espectroscopia. O que a torna tão valiosa?

R: Eu vejo a espectroscopia como o uso da absorção, emissão, ou espalhamento da radiação eletromagnética pela matéria, para estudar qualitativamente ou quantitativamente a natureza da matéria e os processos que ela sofre. A matéria pode ser átomos, moléculas, íons atômicos ou moleculares, ou sólidos. A interação da radiação com a matéria pode provocar o redirecionamento da radiação ou transições entre níveis de energia de

¹ Espectroscopia é a ciência da interação da matéria com a radiação eletromagnética, como descrito nos capítulos 24-28.

átomos e moléculas, ou ambos. Os efeitos mais sutis envolvem não apenas a cor ou comprimento de onda da radiação, mas sua variação de intensidade e na polarização da luz. É pela espectroscopia que somos capazes de conhecer tanto sobre o mundo, incluindo aquilo que não podemos tocar, como analisar a luz estelar para saber o que ela nos conta sobre as estrelas.

Eu me considero um inventor frustrado. E fico sempre me perguntando, “será que não existe um jeito melhor de fazer isto?”; assim testo as coisas.

que a ligação de um único ligante ao receptor resulta em um sinal detectável.

P: Conte-nos sobre o uso que você faz de lasers em espectroscopia. Que tipo de estudos interessantes tem feito?

P: O uso da espectroscopia *ring-down*² de cavidade o tem intrigado de maneira especial. Você poderia descrever essa técnica?

R: Por um longo período as pessoas têm olhado a absorção colocando uma amostra entre uma fonte e um detector e observando a atenuação da intensidade do feixe de luz em função do comprimento de onda. Praticamente tudo apresenta uma característica de absorção, mas esta não é muito sensível porque a fonte de luz flutua com o tempo.

A alternativa a esse problema consiste em colocar a amostra entre dois espelhos e enviar um pulso de luz nessa cavidade óptica. A luz será refletida no espelho, atravessando a cada vez a amostra. O que o detector lê é um trem de pulsos de luz que deixa o espelho final, com cada pulso tendo menor intensidade que o anterior. A cavidade óptica é, na realidade, um dispositivo de armazenamento de energia, e a velocidade com que perde energia, chamada velocidade de *ring-down*, depende da qualidade dos espelhos e da absorção da amostra, mas não da intensidade do pulso de luz. Se você coloca na cavidade um pulso grande ou pequeno, ou mesmo uma série de pulsos irreproduzíveis, todos são atenuados (*ring-down*) na mesma velocidade. Assim, pela medida da velocidade de atenuação, somos capazes de fazer medidas de absorção mais precisas. Eu uso essa técnica para estudar íons em plasmas, bem como analitos em líquidos.

P: Que tipo de trabalho você tem focalizado no nível molecular e celular?

R: Estou interessado na análise de constituintes químicos de células: como as células se comunicam umas com as outras, como elas respondem quando são quimicamente estimuladas e como os compartimentos individuais das células funcionam. Atualmente, estou me esforçando para miniaturizar dispositivos de separação para análises químicas, usando um formato capilar ou sistemas microfluídicos (*microchip*). Quando passamos a empregar esses dispositivos diminutos, um prêmio poderia ser dado para quem puder detectar o que você tem ali.

Temos trabalhado com receptores e como variam sua conformação quando um ligante, um agonista ou antagonista, se liga a eles. Recentemente mostramos que um evento de reconhecimento molecular no receptor dispara uma cascata bioquímica que amplifica a presença do analito. A amplificação também pode ser alcançada pela abertura de um canal iônico na membrana da célula para permitir que um grande número de íons flua pela membrana, os quais podem ser detectados posteriormente pela técnica *patch-clamp*. A sensibilidade é tão alta

R: Desenvolvemos também a espectrometria de massas de desorção a laser e de ionização a laser para a análise de adsorbados em superfícies, como partículas de poeira interplanetária e amostras de meteoros. Utilizamos um laser para aquecer rapidamente a amostra e evaporar as moléculas de sua superfície. Um segundo laser intercepta a pluma de moléculas formada e ioniza as que absorvem aquela cor de luz. Então pesamos os íons empregando um espectrômetro de massas. Temos analisado partículas de grafite extraídas de meteoritos e encontrado moléculas policíclicas aromáticas (MPAs). As MPAs têm uma razão entre os isótopos de $C^{12} - C^{13}$ que se assemelha àquela dos grãos de grafite, os quais se acredita serem os remanescentes da poeira estelar da qual nosso sistema solar se condensou há cerca de 4,5 bilhões de anos. Essas são as primeiras moléculas interestelares observadas diretamente em laboratório.

Recentemente temos utilizado a espectrometria de massas de ionização a laser para examinar sedimentos contaminados dragados para entender a natureza de poluentes ambientais, como MPAs e bifenilas policloradas (BPCs). Temos observado que os iguais se juntam com os iguais; a maior parte dos contaminantes vai para as partículas de carvão. Isso levanta questões importantes quanto à remediação adequada de locais contaminados. No momento, eles armazenam os sedimentos, mas poderia ser melhor adicionar carvão e manter os contaminantes seqüestrados. Enquanto você não souber o que está lá, não pode tomar uma decisão política racional.

P: Mesmo com toda essa pesquisa, você encontra tempo para se dedicar ao ensino de muitos estudantes. Poderia mostrar rapidamente sua filosofia e objetivos para o ensino?

R: Eu tenho ensinado química para calouros tantas vezes que a disciplina é avaliada de uma forma absoluta. A vantagem é que os estudantes não estão competindo, assim eles podem trabalhar em conjunto e ensinar uns aos outros. O laboratório se integra às aulas teóricas. Sintetizamos um composto, purificamos ele e olhamos algumas de suas propriedades físicas, tanto estruturais quanto dinâmicas. Quero que os estudantes se tornem resolvidores ativos dos problemas e que entendam que eles não vêm com os rótulos das disciplinas em que são abordados. No ensino universitário, muito do conhecimento adquirido é “desintegrado” nas disciplinas ministradas por diferentes departamentos, ao passo que a solução de problemas reais requerer “reintegração” desse conhecimento, freqüentemente de uma nova maneira. ■

² NT: O termo em inglês empregado para nomear essa técnica é *cavity ring-down spectrometry*. O termo composto *ring-down* faz referência ao efeito cíclico de atenuação ao longo do tempo da intensidade de um pulso de radiação eletromagnética inserido no sistema no qual a amostra é colocada entre dois espelhos.

CAPÍTULO 2

Produtos Químicos, Equipamentos e Operações Unitárias em Química Analítica

No coração da química analítica existe um conjunto essencial de operações e equipamentos que são necessários para o trabalho em laboratório na disciplina e que serve de base para seu crescimento e desenvolvimento. Muitas operações, como aquelas empregadas na determinação de nitrogênio em amostras de matéria orgânica pelo método de Kjeldahl, foram desenvolvidas há mais de um século. No entanto, esse método é ainda amplamente utilizado na agronomia e nas ciências do solo.

Neste capítulo vamos apresentar as ferramentas, as técnicas e os compostos químicos que são utilizados pelos químicos analíticos. O desenvolvimento dessas ferramentas iniciou-se há mais de dois séculos e continua nos dias atuais. Como a tecnologia da química analítica tem sido aprimorada com o advento das balanças eletrônicas, tituladores automáticos e instrumentos controlados por computador, a velocidade, a conveniência, a exatidão e a precisão dos métodos analíticos também têm sido aprimoradas. Por exemplo, a determinação da massa de uma amostra, que requeria entre cinco e dez minutos há 40 anos, é agora realizada em poucos segundos. Os cálculos que demoravam de dez a 20 minutos quando se utilizavam as tábuas de logaritmos, agora podem ser feitos quase instantaneamente em uma planilha eletrônica de cálculo. Nossa experiência com essas brilhantes inovações tecnológicas freqüentemente nos leva à impaciência com as técnicas, algumas vezes tediosas, da química analítica clássica. É essa impaciência que governa a busca pelo desenvolvimento de tecnologias melhores. Além disso, os métodos fundamentais têm sido com freqüência modificados, no interesse da velocidade ou conveniência, sem sacrificar a exatidão ou a precisão.

Devemos enfatizar, entretanto, que muitas das operações unitárias encontradas no laboratório são eternas. Essas operações, comprovadas e confiáveis, têm evoluído gradativamente durante os últimos dois séculos. De tempos em tempos, as instruções fornecidas neste capítulo podem parecer, de certa forma, por demais orientadas. Embora tentemos explicar por que as operações unitárias são desenvolvidas da maneira como descrevemos, você poderá se sentir tentado a modificar um procedimento ou ignorar uma etapa aqui ou ali, para poupar tempo e esforço. Devemos precavê-lo contra a modificação de técnicas e procedimentos, a menos que você tenha discutido a modificação proposta com o seu professor e tenha considerado suas conseqüências cuidadosamente. Essas modificações podem provocar erros nos resultados, incluindo níveis inaceitáveis de exatidão e precisão; no pior caso possível, um acidente sério pode acontecer. Hoje em dia, o tempo requerido para se preparar uma solução cuidadosamente padronizada de hidróxido de sódio é praticamente o mesmo de há cem anos.

O domínio das ferramentas da química analítica lhe será útil em disciplinas de química e em áreas científicas correlatas. Além disso, seus esforços serão premiados com a satisfação de ter realizado uma análise com altos níveis de boa prática analítica e com níveis de exatidão e precisão consistentes com as limitações da técnica.

SELEÇÃO E MANUSEIO DE REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS

A pureza dos reagentes tem um peso importante na exatidão vinculada a qualquer análise. É, portanto, essencial que a qualidade de um reagente seja consistente com seu propósito de uso.

2A-1 Classificação de Produtos Químicos

Grau do Reagente

Os produtos químicos de grau reagente estão de acordo com os padrões mínimos estabelecidos pelo Comitê de Reagentes Químicos da American Chemical Society (ACS)¹ e são utilizados onde for possível no trabalho analítico. Alguns fornecedores rotulam seus produtos com os limites máximos de impureza permitidos pelas especificações da ACS; outros mostram nos rótulos as concentrações verdadeiras para as várias impurezas.

Grau-Padrão Primário

As qualidades requeridas para um **padrão primário**, além da extraordinária pureza, são discutidas na Seção 13A-2. Os reagentes com grau-padrão primário foram cuidadosamente analisados pelo fornecedor e a dosagem está impressa no rótulo do frasco. O Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (National Institute of Standards and Technology — NIST) é uma fonte excelente de padrões primários. Essa agência também fornece **padrões de referência**, que são substâncias complexas analisadas exaustivamente.²

◀ O National Institute of Standards and Technology (NIST) é o nome atual do órgão anteriormente denominado National Bureau of Standards.

Reagentes Químicos para Uso Especial

Os produtos químicos que tenham sido preparados para uma aplicação específica também estão disponíveis. Entre eles estão incluídos os solventes para espectrofotometria e para cromatografia líquida de alta eficiência. As informações pertinentes ao uso pretendido são fornecidas juntamente com esses reagentes. Os dados fornecidos para um solvente espectrofotométrico, por exemplo, podem incluir sua absorvância em comprimentos de onda selecionados e seu comprimento de onda de corte do ultravioleta.

2A-2 Regras para o Manuseio de Reagentes e Soluções

Uma análise química de alta qualidade requer reagentes e soluções com purezas conhecidas. Um frasco de um reagente de grau químico, aberto recentemente, pode ser utilizado normalmente, com confiança; se essa mesma confiança pode ser justificada quando o frasco estiver pela metade, isso depende inteiramente da maneira como ele tem sido manuseado desde que foi aberto. As seguintes regras devem ser observadas para prevenir a contaminação acidental de reagentes e soluções.

1. Selecione o produto com o melhor grau disponível para o trabalho analítico. Quando for possível, utilize o menor frasco capaz de fornecer a quantidade desejada.

¹ Comitê de Reagentes Analíticos, *Reagent Chemicals*, 9. ed. Washington, DC: American Chemical Society, 2000.

² O Programa de Materiais de Referência Padrão (Standard Reference Materials Program — SRMP) do NIST comercializa milhares de materiais de referência. O NIST mantém um catálogo e uma lista de preços desses materiais em uma seção que está vinculada ao seu *site* principal, no endereço www.nist.gov. Materiais de referência podem ser adquiridos pela Internet.

2. Tampe todo e qualquer frasco *imediatamente* após a retirada de um produto químico; não confie em ninguém mais para fazer isso.
3. Segure a tampa dos frascos de reagentes entre seus dedos; nunca coloque a tampa sobre a mesa.
4. *Nunca devolva qualquer excesso de reagente ao frasco original, a menos que você seja instruído a fazê-lo.* O dinheiro economizado com a devolução de excessos raramente vale o risco de contaminar todo o frasco.
5. Nunca coloque espátulas, colheres ou facas em um frasco contendo um reagente sólido, a menos que você seja instruído a fazê-lo. Em vez disso, agite o frasco ainda fechado vigorosamente, ou bata-o suavemente sobre uma mesa de madeira para romper qualquer incrustação; então despeje a quantidade desejada. Ocasionalmente essas medidas não são eficientes e, nesses casos, uma colher de porcelana limpa deve ser utilizada.
6. Mantenha a estante de reagentes e a balança de laboratório limpas e bem organizadas. Limpe qualquer derramamento imediatamente, mesmo se alguém estiver esperando para usar o mesmo produto químico ou reagente.
7. Observe os regulamentos locais relacionados ao descarte de sobras de reagentes e soluções.

LIMPEZA E MARCAÇÃO

2B DE MATERIAIS DE LABORATÓRIO

Uma análise química é rotineiramente realizada em duplicata ou triplicata. Assim, cada frasco que mantém uma amostra deve estar marcado para que seu conteúdo possa ser positivamente identificado. Os frascos, os béqueres e alguns cadinhos têm pequenas áreas gravadas, nas quais marcas semipermanentes podem ser feitas com um lápis.

Canetas especiais para marcar as superfícies de porcelana se encontram disponíveis. A marca é gravada permanentemente durante a vitrificação, pelo aquecimento a altas temperaturas. Uma solução saturada de cloreto de ferro(III), embora não tão satisfatória quanto as preparações comerciais, também pode ser usada para a marcação.

Cada béquer, frasco ou cadinho que vão conter uma amostra devem ser completamente lavados antes de ser utilizados. O aparato precisa ser lavado com uma solução detergente, a quente, e então deve ser enxaguado – inicialmente com copiosas quantidades de água corrente, e finalmente inúmeras vezes com pequenas porções de água deionizada.³ Um recipiente de vidro limpo de forma apropriada será recoberto com um filme uniforme e contínuo de água. Às vezes é necessário secar a superfície interna de um recipiente de vidro antes do seu uso; a secagem é normalmente uma perda de tempo, no melhor dos casos, e uma fonte potencial de contaminação, no pior deles.

► Não seque a superfície interior de materiais de vidro ou porcelana, a menos que você seja instruído a fazê-lo.

Um solvente orgânico, como o benzeno ou a acetona, pode ser efetivo na remoção de filmes de gordura. Os fornecedores de produtos químicos também oferecem preparações comerciais para a eliminação desses filmes.

2C EVAPORAÇÃO DE LÍQUIDOS

Freqüentemente faz-se necessário diminuir o volume de uma solução que contenha um soluto não volátil. A Figura 2-1 ilustra como isso é feito. A cobertura com vidro de relógio com frisos em relevo em sua face convexa permite que os vapores escapem e protege a solução remanescente de contaminação acidental.

³ As referências para água deionizada feitas neste capítulo são igualmente aplicáveis à água destilada.

Utilizar espaçadores para afastar uma tampa de vidro convencional da boca do béquer é menos satisfatório do que usar o vidro de relógio especial mostrado.

A evaporação é freqüentemente difícil de ser controlada por causa da tendência de algumas soluções de se sobreaquecerem de forma localizada. O **borbulhamento** intenso e abrupto que resulta pode ser suficientemente vigoroso para causar a perda parcial da solução. O aquecimento cuidadoso e brando minimizará o perigo de tais perdas. Onde o seu uso for permitido, pérolas ou contas de vidro também poderão prevenir o borbulhamento.

Algumas espécies indesejáveis podem ser eliminadas durante a evaporação. Por exemplo, cloreto e nitrato podem ser removidos de uma solução pela adição de ácido sulfúrico e pela evaporação até que grandes quantidades de fumos brancos de trióxido de enxofre sejam observadas (essa operação deve ser realizada em capela de exaustão). A uréia é eficiente na remoção do íon nitrato e óxidos de nitrogênio de soluções ácidas. O cloreto de amônio é removido com maior eficiência pela adição de ácido nítrico concentrado e evaporação da solução a um volume menor. O íon amônio é oxidado rapidamente quando aquecido; a solução é então evaporada até a *secura*.

Os constituintes orgânicos podem ser freqüentemente eliminados de uma solução pela adição de ácido sulfúrico e aquecimento até o aparecimento de fumos de trióxido de enxofre (em capela); esse processo é conhecido como **calcinação úmida**. O ácido nítrico pode ser adicionado ao final do aquecimento para acelerar a oxidação dos últimos traços de matéria orgânica presentes.

2D MEDIDA DE MASSA

Na maioria das análises, uma *balança analítica* precisa ser utilizada para se obter massas altamente exatas. As *balanças de laboratório* menos exatas também são empregadas para as medidas de massa quando a demanda por confiabilidade não for crítica.

2D-1 Tipos de Balanças Analíticas

Por definição, uma **balança analítica** é um instrumento usado na determinação de massas com uma capacidade máxima que varia de 1 g até alguns quilogramas, com uma precisão de pelo menos 1 parte em 10^5 em sua capacidade máxima. A precisão e a exatidão de muitas balanças analíticas modernas excedem a 1 parte em 10^6 em sua capacidade total.

As balanças analíticas mais comumente encontradas (**macrobalanças**) têm uma capacidade máxima que varia entre 160 e 200 g. Com essas balanças, as medidas podem ser feitas com um desvio-padrão de $\pm 0,1$ mg. As **balanças semimicroanalíticas** têm uma carga máxima de 10 a 30 g com uma precisão de $\pm 0,01$ mg. Uma **balança microanalítica** típica tem capacidade de 1 a 3 g e uma precisão de $\pm 0,001$ mg.

A balança analítica tem sofrido uma drástica evolução nas últimas décadas. A balança analítica tradicional tinha dois pratos ligados a cada uma das extremidades de um braço leve que ficava colocado



Charles D. Winters

Figura 2-1 Arranjo para a evaporação de um líquido.

A **ebulição abrupta** é a ebulição repentina, freqüentemente violenta, que tende a espirrar a solução para fora do seu recipiente.

A **mineralização por via úmida** consiste na oxidação dos constituintes orgânicos de uma amostra com reagentes oxidantes como o ácido nítrico, o ácido sulfúrico, o peróxido de hidrogênio, o bromo aquoso ou uma combinação desses reagentes.

Uma **balança analítica** tem capacidade máxima que varia de 1 g a muitos quilogramas e precisão na sua capacidade máxima de ao menos 1 parte em 10^5 .

Uma **macrobalança** é o tipo mais comum de balança analítica; ela suporta a carga máxima de 160 a 200 g e tem precisão de 0,1 mg.

Uma **balança semimicroanalítica** suporta a carga máxima de 10 a 30 g e tem precisão de 0,01 mg.

Uma **balança microanalítica** apresenta a carga máxima de 1 a 3 g e tem precisão de 0,001 mg, ou 1 μ g.

sobre um cutelo localizado no centro do braço. O objeto a ser pesado era colocado em um dos pratos; pesos-padrão suficientes eram então adicionados a outro prato para reposicionar o braço em sua posição original. A pesagem com essa **balança de dois pratos** era tediosa e demorada.

A primeira **balança analítica de prato único** surgiu no mercado em 1946. A velocidade e conveniência de pesar com essa balança eram amplamente superiores ao que se podia realizar com a balança de dois pratos tradicional. Conseqüentemente, essa balança substituiu rapidamente a anterior na maioria dos laboratórios. A balança de prato único está sendo substituída atualmente pela balança analítica eletrônica, que não tem braço nem cutelo. Esse tipo de balança é discutido na Seção 2D-2. A conveniência, a exatidão e a capacidade de controle e manipulação de dados por computador das balanças analíticas asseguram que as balanças mecânicas de prato único vão eventualmente desaparecer de cena. O desenho e a operação das balanças de prato único são descritos resumidamente na Seção 2D-3.

2D-2 A Balança Analítica Eletrônica⁴

A Figura 2-2 apresenta o diagrama e a foto de uma balança analítica eletrônica. O prato situa-se acima de um cilindro metálico oco que é circundado por uma bobina que se encaixa no pólo interno de um ímã permanente.

Levitar significa provocar a suspensão de um objeto no ar.

Uma corrente elétrica percorre a bobina e produz um campo magnético que segura, ou **levita**, o cilindro, o prato, o braço indicador e qualquer massa que esteja no prato. A corrente é ajustada para que o nível do braço indicador fique na posição de nulo quando o prato estiver vazio.

A colocação de um objeto no prato provoca um movimento do próprio prato e do braço de controle para baixo, o que aumenta a quantidade de luz que incide na fotocélula do detector de nulo. A corrente que atinge a fotocélula é amplificada, alimentando a bobina, o que cria um campo magnético maior, fazendo que o prato retorne para a posição original no detector do zero. Um dispositivo como este, no qual uma pequena corrente elétrica faz que um sistema mecânico mantenha sua posição zero, é chamado **sistema servo**. A corrente requerida para manter o prato e o objeto na posição de nulo é diretamente proporcional à massa do objeto e é

O **sistema servo** é um dispositivo no qual uma pequena corrente elétrica faz que um sistema mecânico retorne à posição de nulo.

prontamente medida, transformada em sinal digital e apresentada no visor. A calibração de uma balança analítica envolve o uso de uma massa-padrão e ajuste da corrente de forma que o peso-padrão seja exibido no mostrador.

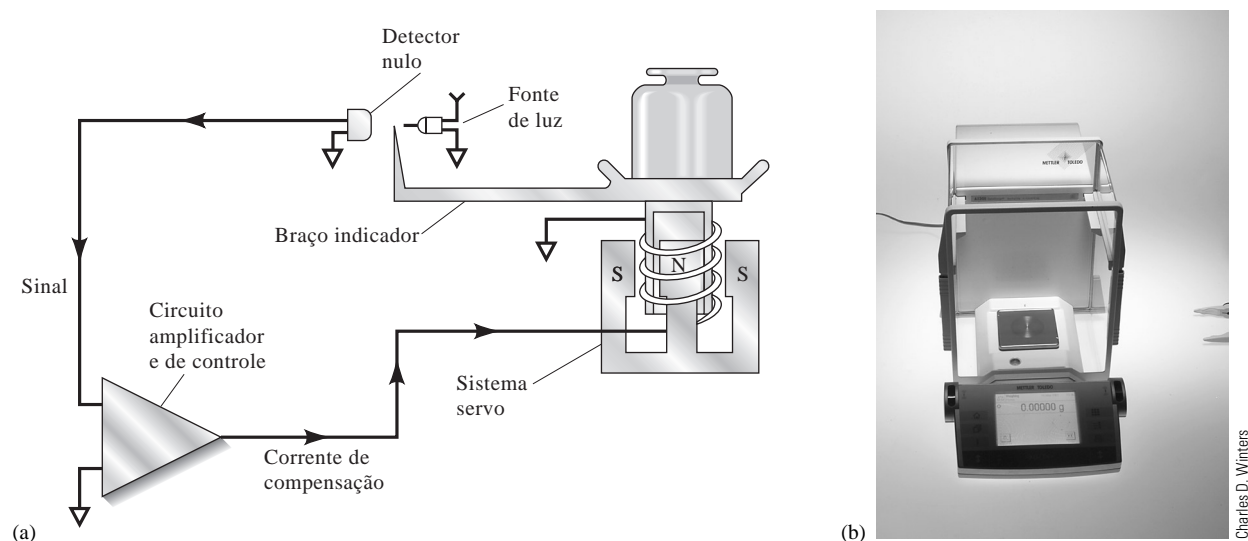


Figura 2-2 Balança analítica eletrônica. (a) Diagrama de blocos. (b) Foto de uma balança eletrônica [(a) Reimpresso de R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, 1982, n. 54, p. 973A. Publicado em 1982 pela American Chemical Society.]

⁴ Para uma discussão mais detalhada, ver R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, 1982, n. 54, p. 973A; K. M. Lang, *Amer. Lab.*, 1983, v. 15, n. 3, p. 72.

A Figura 2-3 mostra as configurações de duas balanças analíticas eletrônicas. Em cada uma delas, o prato é ligado a um sistema confinado conhecido coletivamente como **célula**. A célula incorpora vários flexores que permitem movimentos limitados do prato e previne que forças de torção (resultantes de cargas localizadas fora do centro) perturbem o alinhamento do mecanismo da balança. Na posição nula, o braço fica paralelo ao horizonte gravitacional e cada pivô flexor permanece em uma posição relaxada.

A Figura 2-3a exibe uma balança eletrônica com o prato localizado abaixo da célula. Uma precisão maior é obtida com esse arranjo, em relação àquela do sistema de prato localizado acima da célula (prato superior), apresentado na Figura 2-3b. Mesmo assim, as balanças eletrônicas deste último tipo têm uma precisão que se iguala ou excede àquelas das melhores balanças mecânicas e, além disso, garantem fácil acesso ao prato da balança.

As balanças eletrônicas geralmente realizam um **controle automático de tara** que leva o mostrador à leitura igual a zero com um recipiente (como uma “barquinha” ou frasco de pesagem) sobre o prato. Muitas balanças permitem a tara de até 100% da sua capacidade.

Algumas balanças eletrônicas apresentam capacidades e precisões duplas. Essa característica permite que sua capacidade seja reduzida daquela de uma macrobalança para aquela de uma semimicrobalança (30 g) com ganho correspondente na precisão para 0,01 g. Esse tipo de balança é, na verdade, duas balanças em uma.

Uma balança analítica eletrônica moderna provê uma velocidade e uma facilidade de uso sem precedentes. Por exemplo, um instrumento pode ser controlado por meio de toques em várias posições ao longo de uma única barra. Uma posição da barra liga ou desliga o instrumento, outra calibra automaticamente a balança com o uso de uma massa-padrão ou um par de massas e uma terceira zera o mostrador, com ou sem um objeto sobre o prato. Medidas de massas confiáveis são obtidas com pouco ou mesmo sem nenhum treinamento.

A **tara** é a massa de um frasco de amostra vazio. Talar é o processo de ajuste da balança para apresentar leitura zero na presença da tara.

◀ Fotografias de uma balança eletrônica moderna são mostradas nos encartes coloridos 19 e 20.

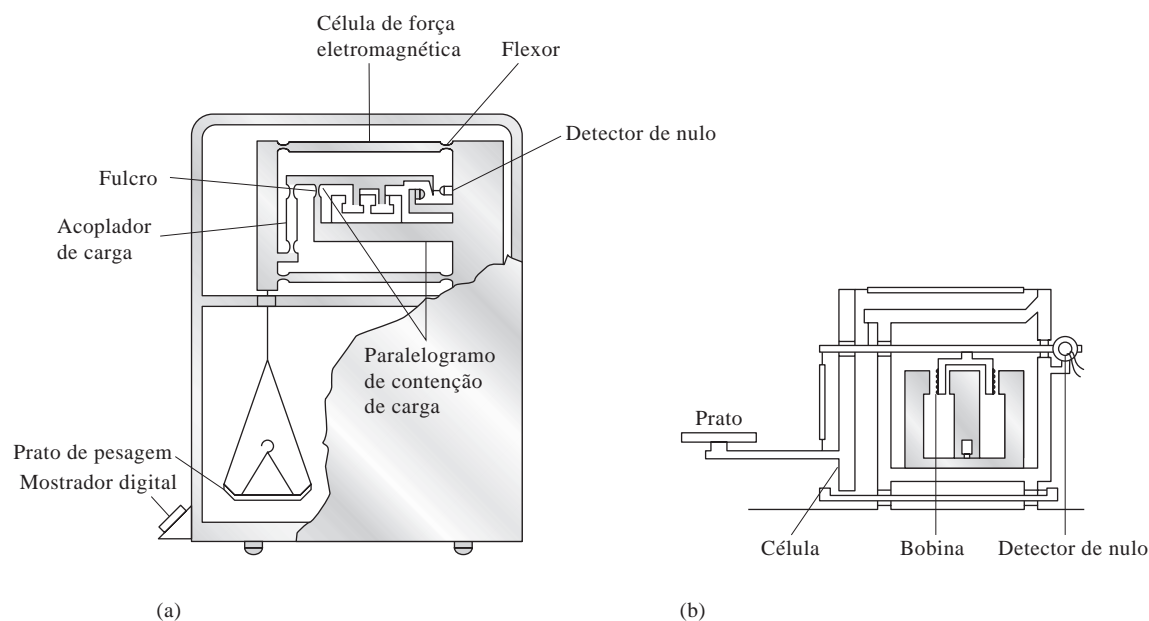


Figura 2-3 Balanças analíticas eletrônicas. (a) Configuração clássica com o prato abaixo da célula. (b) Configuração com prato acima da célula (prato superior). Observe que o mecanismo fica abrigado em um gabinete dotado de janelas. [(a) Reimpresso de R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, 1982, n. 54, p. 973A. Publicado em 1982 pela American Chemical Society. (b) Reimpresso de K. M. Lang, *Amer. Lab.*, 1983, v. 15, n. 3, p. 72. Copyright 1983 da International Scientific Communications, Inc.]

2D-3 A Balança Analítica Mecânica de Prato Único

Componentes

Embora elas sejam consideravelmente diferentes na aparência e nas características de desempenho, todas as balanças mecânicas, de dois pratos e de prato único, têm vários componentes em comum. A Figura 2-4

Os dois **cutelos** de uma balança mecânica são dispositivos de ágata ou safira, em forma de prisma, que mantêm uma posição de mínimo atrito com as duas superfícies planas contidas em **estribos** que também são feitos de ágata ou safira.

O fundamental nessa balança é o **braço** leve que é suportado em uma superfície plana, por um **cutelo** em forma de prisma (A). Ligado à extremidade esquerda do braço está o prato que vai sustentar o objeto a ser pesado e um conjunto completo de pesos mantidos suspensos. Esses pesos podem ser levantados do braço, um de cada vez, por um arranjo mecânico que é acionado por botões de controle localizados no exterior do gabinete da balança. A extremidade à direita do braço segura o contrapeso de maneira que seu tamanho equilibre o prato e os pesos localizados na extremidade esquerda do braço.

Um segundo cutelo (B) está localizado próximo à extremidade esquerda do braço e suporta uma segunda superfície plana, a qual está localizada na parte interna de um **estribo** que une o prato ao braço de suporte. Os dois cutelos e suas superfícies planas são fabricados a partir de materiais extremamente duros (ágata ou safira sintética) e formam dois suportes que permitem movimentos do braço e do prato com mínimo atrito. O desempenho de uma balança mecânica depende de maneira crítica da perfeição desses dois suportes.

As balanças de prato único também são equipadas com uma **trava do braço** e uma **trava do prato**. A trava do braço é um dispositivo mecânico que levanta o braço de forma que o cutelo central não toque mais em sua superfície de sustentação e libere simultaneamente o estribo do contato com o cutelo externo.

► Para evitar danos aos cutelos e superfícies dos suportes, o sistema de travas de uma balança mecânica deve estar ligado em todos os momentos, com exceção da etapa de pesagem.

O objetivo de ambas as travas é o de prevenir danos aos suportes enquanto os objetos são colocados ou removidos do prato. Quando acionada, a trava do braço suporta a maior parte do peso do prato e de seu conteúdo e assim impede as oscilações. Ambas as travas são controladas por uma alavanca montada externamente ao gabinete da balança e devem estar acionadas quando a balança não estiver em uso.

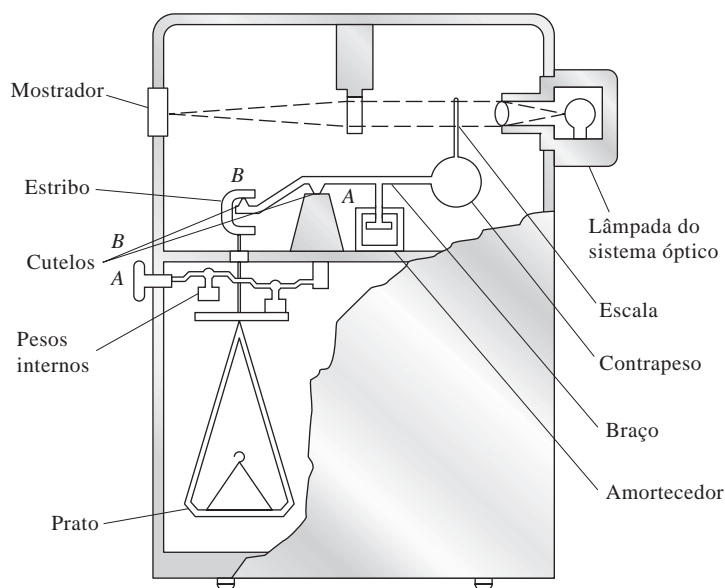


Figura 2-4 Balança analítica mecânica de prato único. (De R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, p. 1982, n. 54, p. 973A. Publicado em 1982 pela American Chemical Society.)

Um **amortecedor** a ar está posicionado próximo à extremidade oposta à do prato. Esse dispositivo consiste em um pistão que se move em um cilindro concêntrico, ligado ao gabinete da balança. O ar que ocupa o cilindro sofre expansão e contração quando o braço se movimenta; o braço retorna rapidamente ao repouso em função dessa oposição ao movimento.

A proteção contra as correntes de ar é necessária para permitir a diferenciação entre pequenas diferenças de massa (<1 mg). Uma balança analítica, portanto, está sempre dentro de um gabinete equipado com portas, para permitir a introdução ou remoção de objetos.

Pesagem com uma Balança de Prato Único

O braço de uma balança adequadamente ajustada apresenta uma posição essen-

cialmente horizontal quando não existem objetos no prato e todos os pesos estão em seus lugares. Quando o prato e as travas estão liberados, o braço fica livre para girar em torno do cutelo. A colocação de um objeto no prato faz que o lado esquerdo do braço se mova para baixo. Os pesos são então sistematicamente removidos, um a um, do braço da balança, até que o desbalanceamento seja menor que 100 mg. O ângulo de deflexão do braço, em relação à sua posição horizontal original, é diretamente proporcional aos pesos que precisam ser removidos para que o braço retorne à sua posição horizontal original. O sistema óptico mostrado na parte superior da Figura 2-4 mede esse ângulo de deflexão e o converte em miligramas. O **retículo**, que é uma pequena tela transparente montada no braço da balança, é marcado com uma escala que varia entre 0 e 100 mg. Um feixe de luz passa através da escala e de uma série de lentes de aumento, as quais por sua vez focalizam uma pequena parte da escala aumentada em uma placa de vidro recoberta localizada na parte frontal da balança. Um vernier torna possível ler essa escala próximo a 0,1 mg.

Precauções no Uso de uma Balança Analítica

A balança analítica é um instrumento delicado que você precisa manusear com cuidado. Consulte seu professor para obter as instruções detalhadas com relação ao processo de pesagem em seu modelo específico de balança. Observe as seguintes regras gerais no trabalho com uma balança analítica, não obstante a marca ou modelo:

1. Centralize tanto quanto possível a carga no prato da balança.
2. Proteja a balança contra a corrosão. Os objetos a serem colocados sobre o prato devem ser limitados a metais inertes, plásticos inertes e materiais vítreos.
3. Observe as precauções especiais (ver Seção 2E-6) para a pesagem de líquidos.
4. Consulte o professor se julgar que a balança precisa de ajustes.
5. Mantenha a balança e seu gabinete meticulosamente limpos. Um pincel feito de pêlos de camelo é útil na remoção de material derramado ou poeira.
6. Sempre deixe que um objeto que tenha sido aquecido retorne à temperatura ambiente antes de pesá-lo.
7. Utilize uma tenaz ou pinça para prevenir a absorção da umidade de seus dedos por objetos secos.

2D-4 Fontes de Erros na Pesagem

Correção do Empuxo⁵

O **erro devido ao empuxo** afetará os dados se a densidade do objeto que está sendo pesado diferir significativamente da das massas-padrão. Esse erro tem sua origem na diferença da força de flutuação exercida pelo meio (ar) no objeto e nas massas. A correção do empuxo para balanças eletrônicas⁶ pode ser feita com as seguintes equações:

$$P_1 = P_2 + P_2 \left(\frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}} - \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{massas}}} \right) \quad (2-1)$$

em que P_1 é a massa corrigida do objeto, P_2 é a massa dos padrões, $d_{\text{obj.}}$ é a densidade do objeto, d_{massas} é a densidade das massas padrão e d_{ar} é a densidade do ar deslocado por eles; d_{ar} tem um valor de 0,0012 g/cm³.

As conseqüências da Equação 2-1 são mostradas na Figura 2-5, na qual o erro relativo devido ao empuxo é representado graficamente em função da densidade dos objetos pesados ao ar utilizando-se massas de aço inoxidável. Observe que esse erro é de menos de 0,1% para objetos que têm uma densidade igual ou superior a 2 g/cm³. Assim, raramente é necessário aplicar uma correção para a massa da maioria dos sólidos. No entanto, o mesmo não se pode dizer dos sólidos de menor densidade, líquidos ou gases, para estes os efeitos do empuxo são significativos e uma correção precisa ser aplicada.

Um **erro devido ao empuxo** é um erro de pesagem que se desenvolve quando o objeto que está sendo pesado apresenta uma densidade significativamente diferente daquela das massas-padrão.

⁵ Para informações adicionais, ver R. Battino; A. G. Williamson, *J. Chem. Educ.*, 1984, n. 64, p. 51.

⁶ As correções do empuxo para balanças mecânicas de prato único são diferentes daquelas das balanças eletrônicas. Para uma discussão detalhada das diferenças nas correções, ver M. R. Winward et al., *Anal. Chem.*, 1977, n. 49, p. 2126.

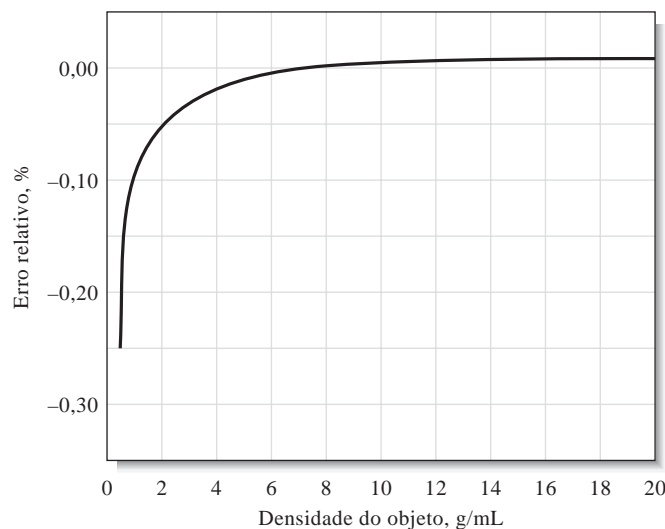


Figura 2-5 Efeito do empuxo em dados de pesagem (densidade dos pesos = 8 g/cm³). Gráfico do erro relativo em função da densidade do objeto que está sendo pesado.

A densidade das massas utilizadas nas balanças de prato único (ou para calibrar balanças analíticas) varia de 7,8 a 8,4 g/cm³, dependendo do fabricante. O uso do valor 8 g/cm³ é adequado na maioria das vezes. Se uma exatidão maior se faz necessária, as especificações da balança a ser utilizada devem ser consultadas para os dados de densidade necessários.

EXEMPLO 2-1

Um frasco vazio pesou 7,6500 g e, após a introdução de um líquido orgânico com uma densidade de 0,92 g/cm³, 9,9700 g. A balança era equipada com massas de aço inoxidável ($d = 8,0$ g/cm³). Corrija a massa da amostra devido ao efeito de empuxo.

A massa aparente do líquido é de $9,9700 - 7,6500 = 2,3200$ g. A mesma força de empuxo age no frasco durante ambas as pesagens; assim, precisamos considerar apenas a força que age nos 2,3200 g do líquido. Substituindo-se 0,0012 g/cm³ da d_{ar} , 0,92 g/cm³ da d_{obj} e 8,0 g/cm³ da d_{massas} na Equação 2-1, constatamos que a massa corrigida é

$$P_1 = 2,3200 + 2,3200 \left(\frac{0,0012}{0,92} - \frac{0,0012}{8,0} \right) = 2,3227 \text{ g}$$

Efeitos da Temperatura

As tentativas de se pesar um objeto cuja temperatura é diferente daquela de seus arredores resultarão em erros significativos. As falhas ocorridas por não se esperar tempo suficiente para que um objeto aquecido retorne à temperatura ambiente são a fonte mais comum desse problema. Os erros devido à diferença de temperatura têm duas fontes. Na primeira, as correntes de convecção dentro do gabinete da balança exercem um efeito de empuxo sobre o prato e o objeto. E na segunda, o ar aquecido aprisionado em um frasco

► Sempre deixe os objetos aquecidos retornarem à temperatura ambiente antes de tentar pesá-los. co fechado pesa menos que o mesmo volume de ar sob temperaturas mais baixas. Ambos os efeitos fazem que a massa aparente do objeto seja menor. Esse erro pode atingir valores tão grandes quanto 10 ou 15 mg para um cadinho de filtração de porcelana ou um pesa-filtro típicos (Figura 2-6). Os objetos aquecidos precisam ser sempre resfriados até a temperatura ambiente antes de serem pesados.

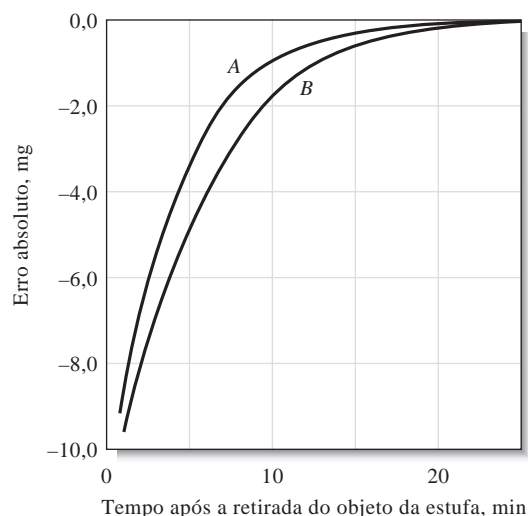


Figura 2-6 Efeito da temperatura sobre os dados de pesagem. Erros absolutos em função do tempo após o objeto ter sido removido de uma estufa a 110 °C. A: cadinho de filtração de porcelana. B: pesa-filtro contendo cerca de 7,5 g de KCl.

Outras Fontes de Erros

Um objeto de porcelana ou de vidro pode adquirir, ocasionalmente, uma carga estática suficiente para fazer que a balança funcione de forma errática; esse problema é particularmente sério quando a umidade relativa é baixa. Descargas espontâneas ocorrem freqüentemente após um curto período. Uma fonte de baixa intensidade de radioatividade (como um pincel de fotógrafo) colocada no gabinete da balança fornecerá íons suficientes para dispersar a carga. Alternativamente, o objeto pode ser limpo com uma camurça levemente umedecida.

A escala óptica de balanças mecânicas de prato único deve ser verificada regularmente quanto à exatidão, particularmente sob condições de carga da balança que necessitem de toda a faixa da escala. Um peso-padrão de 100 mg é utilizado nessa verificação.

2D-5 Balanças Auxiliares

As balanças menos precisas que as analíticas têm uso extensivo no laboratório analítico. Elas oferecem vantagens como rapidez, robustez, grande capacidade e conveniência; devem ser utilizadas sempre que não seja necessária uma elevada sensibilidade.

◀ Utilize balanças auxiliares para pesagens que não demandem grande exatidão.

As balanças auxiliares do tipo de prato superior são particularmente convenientes. Uma balança de prato superior sensível vai acomodar de 150 a 200 g com uma precisão de cerca de 1 mg – uma ordem de grandeza menor que uma balança macroanalítica. Algumas balanças desse tipo toleram cargas tão grandes quanto 25.000 g, com uma precisão de $\pm 0,05$ g. A maioria é equipada com um dispositivo de tara que traz a leitura da balança para o zero, com um frasco vazio colocado sobre o prato. Algumas são totalmente automáticas, não requerem ajustes manuais ou manuseio de massas e fornecem uma leitura digital da massa. As balanças de prato superior modernas são eletrônicas.

A balança de braço triplo, com sensibilidade menor que aquela das balanças típicas de prato superior, também é útil. Trata-se de uma balança de prato único com três décadas de pesos que deslizam sobre escalas individuais calibradas. A precisão de uma balança de braço triplo pode ser uma ou duas ordens de grandeza menor que aquela para uma balança de prato superior, mas é adequada para muitas operações de pesagem. Esse tipo de balança oferece as vantagens de simplicidade, durabilidade e baixo custo.

2E EQUIPAMENTOS E MANIPULAÇÕES ASSOCIADOS À PESAGEM

A massa de muitos sólidos varia com a umidade, devido à sua tendência em absorver apreciáveis quantidades de água. Esse efeito é especialmente pronunciado quando uma grande área superficial fica exposta, como em reagentes químicos ou em uma amostra que tenha sido triturada até se tornar um pó fino. A primeira etapa em uma análise típica, então, envolve a secagem da amostra para que os resultados não sejam afetados pela umidade da atmosfera do ambiente.

Secagem ou ignição até massa constante é um processo no qual um sólido sofre um ciclo envolvendo etapas de aquecimento, resfriamento e pesagem até que seu peso torne-se constante na faixa de 0,2 a 0,3 mg.

Uma amostra, um precipitado ou um frasco são levados à massa constante por meio de um ciclo que envolve o aquecimento (normalmente por uma ou mais horas) sob temperaturas apropriadas, o resfriamento e a pesagem. Esse ciclo é repetido tantas vezes quantas forem necessárias até que se obtenham massas sucessivas que concordem entre si na faixa de 0,2 a 0,3 mg. O estabelecimento de uma massa constante fornece alguma garantia de que o processo químico ou físico que ocorre durante o aquecimento (ou ignição) tenha se completado.

2E-1 Frascos para Pesagem

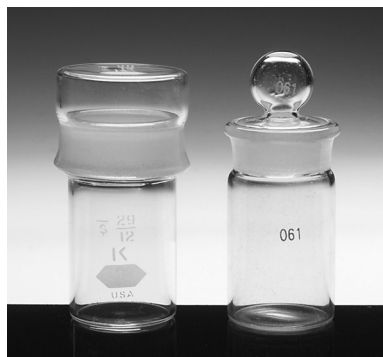


Figura 2-7 Frascos típicos para pesagem.

Os sólidos são convenientemente secos e armazenados em **frascos tipo pesa-filtro**; duas variedades comuns deles são exibidas na Figura 2-7. A porção esmerilhada da tampa do frasco mostrado à esquerda fica do lado de fora e não entra em contato com seu conteúdo; desse modo elimina-se a possibilidade de parte da amostra ficar retida e subsequentemente perdida na superfície esmerilhada do vidro.

Os frascos plásticos para pesagem encontram-se disponíveis; a durabilidade é a principal vantagem destes sobre os frascos de vidro.

2E-2 Dessecadores e Dessecantes

Os sólidos são convenientemente secos e armazenados em frascos tipo pesa-filtro; duas variedades comuns deles são exibidas na Figura 2-7. A porção esmerilhada da tampa do frasco mostrado à esquerda fica do lado de fora e não entra em contato com seu conteúdo; desse modo elimina-se a possibilidade de parte da amostra ficar retida e subsequentemente perdida na superfície esmerilhada do vidro.

A secagem em estufa é a maneira mais comum de se remover umidade de sólidos. Essa abordagem não é apropriada para substâncias que se decompõem ou para aquelas nas quais a água não é removida na temperatura da estufa. Para minimizar a absorção de umidade, os materiais secos são armazenados em **dessecadores**, enquanto se resfriam. A Figura 2-8 apresenta os componentes de um dessecador típico. A base contém um agente químico de secagem, como o cloreto de cálcio anidro, o sulfato de cálcio anidro (Drierita), o perclorato de magnésio anidro (Anidrona ou Deidrita) ou o pentóxido de fósforo. As superfícies de vidro esmerilhado são finamente recobertas com graxa.

Um **dessecador** é um dispositivo para a secagem de substâncias ou objetos.

Quando se remove ou se recoloca a tampa de um dessecador, faz-se uso de um movimento de deslizamento para minimizar a perturbação da amostra. Uma vedação é alcançada por uma pequena rotação e pressão sobre a tampa já posicionada.

Quando se coloca um objeto aquecido em um dessecador, o aumento da pressão devido ao aquecimento do ar aprisionado em seu interior pode ser suficiente para romper a vedação existente entre a tampa e a base. Ao contrário, se a vedação não for rompida, o resfriamento dos objetos aquecidos pode provocar o desenvolvimento de um vácuo parcial. Ambas as condições podem fazer que o conteúdo do dessecador fique fisicamente perdido ou contaminado. Embora vá de encontro à finalidade do uso do dessecador, sempre permita que um resfriamento parcial ocorra antes da colocação da tampa. Também é útil romper a vedação uma ou duas vezes durante o resfriamento para minimizar a formação de vácuo excessivo. Finalmente, mantenha a tampa presa com seus polegares enquanto estiver movendo o dessecador de um lugar para outro.

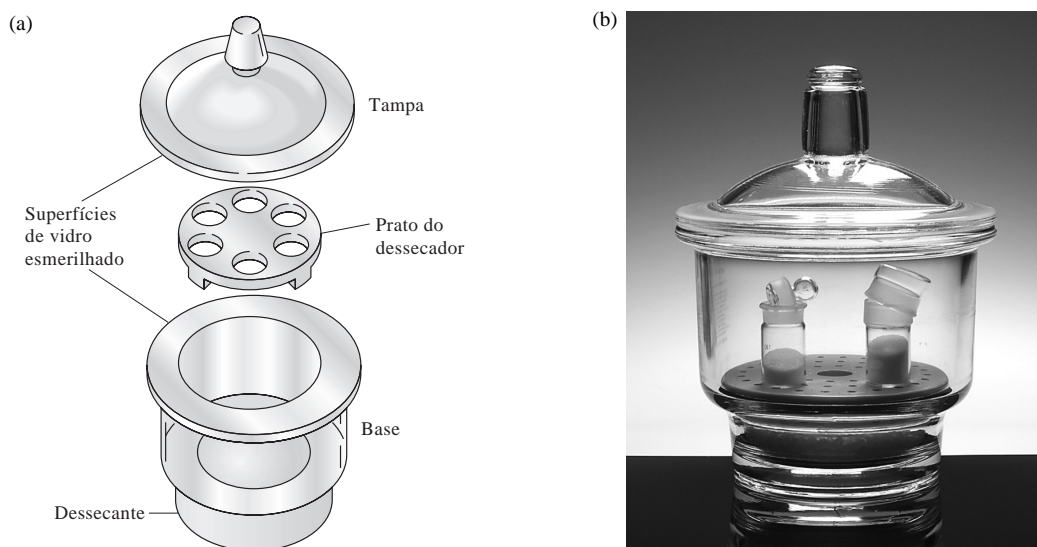


Figura 2-8 (a) Componentes de um dessecador típico. A base contém um agente químico de secagem, que normalmente é coberto com uma tela e um prato de porcelana com furos, para acomodar os pesa-filtros ou cadinhos. (b) Foto de um dessecador contendo pesa-filtros com sólidos secos.

Os materiais altamente higroscópicos devem ser armazenados em frascos contendo tampas justas, como os pesa-filtros; as tampas permanecem no lugar enquanto estiverem no dessecador. A maior parte dos outros sólidos pode ser armazenada destampada de forma segura.

2E-3 Manipulação de Frascos de Pesagem

O aquecimento entre 105 °C e 110 °C por uma hora é suficiente para remover a umidade da superfície da maior parte dos sólidos. A Figura 2-9 mostra a maneira recomendada de secar uma amostra. O pesa-filtro está dentro de um béquer rotulado, que está tampado com um vidro de relógio com friso. Esse arranjo protege a amostra de contaminação acidental e também permite o livre acesso do ar. Os cadinhos contendo precipitados que podem ser liberados da umidade por simples aquecimento podem ser tratados da mesma forma. O béquer que contém o pesa-filtro, ou cadinho, a ser seco precisa ser cuidadosamente marcado para identificação.

Evite tocar os objetos secos com os dedos porque quantidades detectáveis de água ou de gordura contidas na pele podem ser transferidas para o objeto. Ao contrário, use tenazes, pinças com pontas de camurça, luvas de algodão limpas ou tiras de papel para manipular os objetos secos para pesagem. A Figura 2-10 mostra como um pesa-filtro é manipulado com o auxílio de tiras de papel.

2E-4 Pesagem por Diferença

A pesagem por diferença é um método simples para se determinar a massa de uma série de amostras. Primeiro, o pesa-filtro e seu conteúdo são pesados. Uma amostra é transferida do pesa-filtro para outro recipiente; batidas suaves com a ponta dos dedos indicadores mantêm controle sobre a quantidade de amostra removida. Após a transferência, o primeiro frasco e o restante de seu conteúdo são pesados. A massa da



Figura 2-9 Arranjo para a secagem de amostras.



Figura 2-10 Transferência quantitativa de uma amostra sólida. Observe o uso da pinça para segurar o pesa-filtro e de uma tira de papel para segurar a tampa e evitar o contato da pele com o vidro.

amostra é a diferença entre as duas pesagens. É crucial que todo o sólido removido do frasco pesado seja transferido sem perda para o segundo recipiente.

2E-5 Pesagem de Sólidos Higroscópicos

As substâncias higroscópicas absorvem umidade da atmosfera rapidamente e, portanto, necessitam manuseio especial. Você precisa de um pesa-filtro para cada amostra a ser pesada. Coloque a quantidade necessária aproximada de amostra nos pesa-filtros individuais e aqueça-os pelo tempo adequado. Quando o aquecimento estiver terminado, tampe os pesa-filtros rapidamente e deixe-os resfriar em um dessecador. Pese um dos pesa-filtros após abri-lo momentaneamente para liberar qualquer vácuo. Esvazie rapidamente o conteúdo do pesa-filtro no frasco que vai receber a amostra, tampe imediatamente e pese novamente o pesa-filtro, juntamente com qualquer sólido que não tenha sido transferido. Repita o procedimento para cada amostra e determine a massa necessária por diferença.

2E-6 Pesagem de Líquidos

A massa de um líquido é sempre obtida por diferença. Os líquidos que não são corrosivos e relativamente não voláteis podem ser transferidos para frascos previamente pesados com tampas de ajuste perfeito (como os pesa-filtros); a massa do frasco é subtraída da massa total.

Um líquido volátil ou corrosivo deve ser selado em uma ampola de vidro pesada. A ampola é aquecida e o seu gargalo é então imerso na amostra; com o resfriamento, o líquido é sugado para o interior do bulbo. A ampola é então invertida e o gargalo selado com uma pequena chama. A ampola e seu conteúdo, juntamente com qualquer vidro removido durante a vedação, são resfriados até atingirem a temperatura ambiente e pesados. Então a ampola é transferida para um frasco apropriado e é quebrada. Uma correção de volume devido ao vidro da ampola pode ser necessária, se o frasco coletor for do tipo volumétrico.

2F FILTRAÇÃO E IGNIÇÃO DE SÓLIDOS

2F-1 Equipamentos

Cadinhos Simples

Os cadinhos simples servem apenas como frascos. Os cadinhos de porcelana, de óxido de alumínio, de silicatos e de platina mantêm massa constante – dentro dos limites do erro experimental – e são utilizados, principalmente, para converter precipitados em uma forma adequada para a pesagem. O sólido é primeiramente coletado em um filtro de papel. O filtro e seu conteúdo são então transferidos para um cadinho pesado e o papel é calcinado.

Os cadinhos simples de níquel, de ferro, de prata e de ouro são usados como frascos para fusão a altas temperaturas de amostras que não são solúveis em reagentes aquosos. Os ataques por ambos, a atmosfera e o conteúdo podem provocar alterações de massa nesses cadinhos. Mais do que isso, esses ataques vão contaminar a amostra com espécies removidas dos cadinhos. Deve-se utilizar um cadinho cujos produtos vão oferecer a menor interferência em etapas subsequentes da análise.

Cadinhos de Filtração

Os cadinhos de filtração servem não somente como frascos, mas também como filtros. O vácuo é usado para acelerar a filtração; um ajuste adequado entre o cadinho e o frasco de filtração pode ser obtido com qualquer um dos inúmeros tipos de adaptadores de borracha (ver Figura 2-11; um arranjo completo para filtração é mostrado na Figura 2-16). A coleta de um precipitado utilizando-se um cadinho de filtração é, freqüentemente, mais rápida do que com papel.

Os cadinhos de **vidro sinterizado** são produzidos com porosidades fina, média e grossa (marcados como *f*, *m* e *g*). O limite máximo de temperatura para um cadinho de vidro sinterizado é, normalmente, de cerca de 200 °C. Os cadinhos de filtração feitos inteiramente de quartzo podem tolerar temperaturas substancialmente

mais elevadas sem qualquer dano. O mesmo é verdadeiro para os cadinhos com porcelana não vitrificada ou com óxido de alumínio. Os últimos não são tão caros quanto os de quartzo.

Os **cadinhos Gooch** têm o fundo perfurado, que suporta uma camada filtrante fibrosa. O amianto era usado como camada filtrante para os cadinhos Gooch; as restrições atuais ao emprego desse material, em alguns países, praticamente eliminaram seu uso. As camadas filtrantes de lã de vidro na forma de pequenos círculos têm sido utilizadas atualmente no lugar do amianto; e são usadas aos pares para proteger contra a quebra durante a filtração. Elas podem tolerar temperaturas superiores a 500 °C e são bem menos higroscópicas que o amianto.

Filtro de Papel

O papel é um importante meio de filtração. O papel isento de cinzas é produzido a partir de fibras de celulose que foram tratadas com ácidos clorídrico e fluorídrico para remover impurezas metálicas e sílica; a amônia é então utilizada para neutralizar os ácidos. Os sais de amônio residuais presentes em muitos filtros podem ser suficientes para afetar a determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl (ver Seção 37C-11).

Todos os papéis tendem a absorver a umidade da atmosfera e o papel-filtro isento de cinzas não é exceção. Assim sendo, é necessário destruir o papel por ignição se o precipitado coletado tiver de ser pesado. Tipicamente, discos de papel-filtro isento de cinzas de 9 ou 11 cm deixam um resíduo que pesa menos que 0,1 mg, uma quantidade normalmente negligenciável. O papel-filtro isento de cinzas pode ser encontrado em várias porosidades.

Os precipitados gelatinosos, como o hidróxido de ferro(III), entopem os poros de qualquer camada filtrante. Um papel-filtro isento de cinzas de porosidade grosseira é mais eficiente na filtração desses sólidos, mas mesmo assim ocorre o entupimento. Esse problema pode ser minimizado pela mistura de uma dispersão de papel-filtro isento de cinzas com o precipitado antes da filtração. A polpa de papel-filtro encontra-se disponível e é oferecida na forma de tabletes por fornecedores de produtos químicos; se necessária, a polpa pode ser preparada por meio do tratamento de um pedaço de papel isento de cinzas com ácido clorídrico concentrado e enxaguando-se a massa restante para a remoção do ácido.

A Tabela 2-1 resume as características de meios de filtração comuns. Nenhum deles satisfaz a todos os requisitos.

TABELA 2-1

Comparação dos Meios de Filtração para Análise Gravimétrica					
Característica	Papel	Cadinho Gooch, Camada Filtrante de Lã de Vidro	Cadinho de Vidro	Cadinho de Porcelana	Cadinho de Óxido de Alumínio
Velocidade da filtração	Lenta	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
Conveniência e facilidade de preparação	Problemática, inconveniente	Conveniente	Conveniente	Conveniente	Conveniente
Temperatura de ignição máxima, °C	Nenhuma	>500	200–500	1.100	1.450
Reatividade química	Carbono tem propriedades redutoras	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte
Porosidade	Várias disponíveis	Várias disponíveis	Várias disponíveis	Várias disponíveis	Várias disponíveis
Conveniência com precipitados gelatinosos	Satisfatória	Inadequada, o filtro tende a entupir	Inadequada, o filtro tende a entupir	Inadequada, o filtro tende a entupir	Inadequada, o filtro tende a entupir
Custo	Baixo	Baixo	Alto	Alto	Alto

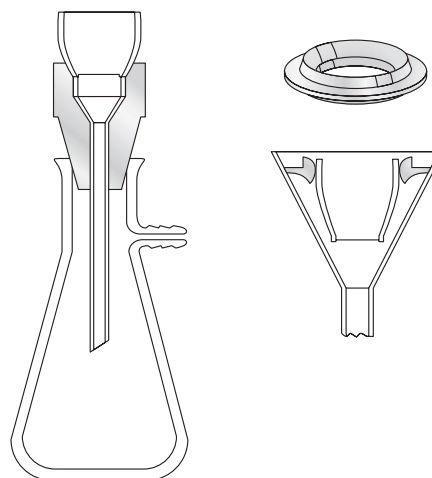


Figura 2-11 Adaptadores para cadinhos de filtração.

Equipamentos de Aquecimento

Muitos precipitados podem ser pesados diretamente após ter adquirido massa constante em uma estufa de secagem a baixa temperatura. Esse forno é eletricamente aquecido, sendo capaz de manter a temperatura constante na faixa de 1 °C (ou superior). As temperaturas de trabalho máximas variam entre 140 °C e 260 °C, dependendo da marca e do modelo; para muitos precipitados, 110 °C é uma temperatura de secagem satisfatória. A eficiência de uma estufa de secagem aumenta grandemente pela circulação forçada de ar. A passagem de ar previamente seco através de uma estufa programada para operar sob pressão reduzida representa uma melhoria adicional.

Os fornos de microondas de laboratório são muito populares atualmente. Onde aplicáveis, eles reduzem significativamente os ciclos de secagem. Por exemplo, as amostras de suspensões, que requerem de 12 a 16 h para a secagem em um forno convencional, podem ser secas entre cinco e seis minutos no forno de microondas.⁷ O tempo necessário para a secagem de precipitados de cloreto de prata, oxalato de cálcio e sulfato de bário, para análises gravimétricas, também é reduzido significativamente.⁸

Uma lâmpada de aquecimento comum pode ser utilizada para secar precipitados que tenham sido recolhidos em papel-filtro isento de cinzas e também para carbonizar o papel. O processo é finalizado de forma conveniente pela calcinação a altas temperaturas em mufla.

Os queimadores são fontes convenientes de calor intenso. A temperatura máxima alcançável depende do *design* do queimador e das propriedades de queima do combustível. Dos três queimadores de laboratório mais comuns, o queimador do tipo Meeker é o que fornece as temperaturas mais elevadas, seguido dos queimadores do tipo Tirril e Bunsen.

Um forno elétrico potente (**mufla**) é capaz de manter temperaturas controladas de 1.100 °C ou mais elevadas. As tenazes longas e as luvas resistentes ao calor são necessárias para a proteção, na transferência de objetos para ou da mufla.

2F-2 Filtração e Ignição de Precipitados

Preparação dos Cadinhos

O cadinho usado na conversão do precipitado de uma forma adequada para pesagem deve manter – dentro dos limites dos erros experimentais – a massa constante durante a secagem ou calcinação. Em primeiro lugar, o cadinho deve ser limpo criteriosamente (os cadinhos de filtração são limpos de maneira conveniente por retrolavagem em um sistema de filtração); depois, deve ser submetido ao mesmo procedimento de aquecimento e resfriamento necessário ao precipitado. Esse processo deve ser repetido até que se atinja a massa constante (página 28), isto é, até que as pesagens consecutivas apresentem diferença menor ou igual a 0,3 mg.

► A retrolavagem de um cadinho de filtração é feita colocando-se o cadinho de cabeça para baixo no adaptador (Figura 2-11) e sugando a água através do cadinho invertido.

niente por retrolavagem em um sistema de filtração); depois, deve ser submetido ao mesmo procedimento de aquecimento e resfriamento necessário ao precipitado. Esse processo deve ser repetido até que se atinja a massa constante (página 28), isto é, até que as pesagens consecutivas apresentem diferença menor ou igual a 0,3 mg.

Filtração e Lavagem de Precipitados

Decantação é o processo de verter um líquido suavemente de forma a não movimentar o sólido contido no fundo do recipiente.

As etapas envolvidas na filtração de um precipitado analítico são **decantação, lavagem e transferência**. Na decantação, a maior quantidade possível de líquido sobrenadante deve passar através do filtro, enquanto o sólido precipitado é mantido essencialmente em repouso no bécquer em que foi formado. Esse procedimento acelera a velocidade de filtração retardando o tempo para que os poros do meio de filtração sejam entupidos pelo precipitado. Um bastão de vidro é usado para direcionar o fluxo do decantado (Figura 2-12). Quando o fluxo cessa, a gota de líquido que permanece no bico do bécquer deve ser recolhida com o bastão de vidro e devolvida para o seu interior, onde se encontra o precipitado. O líquido de lavagem é adicionado ao bécquer, sendo vigorosamente misturado com o precipitado. Deixa-se

⁷ D. G. Kuehn; R. L. Brandvig, et al., *Amer. Lab.*, 1986, v. 18, n. 7, p. 31. Ver também *Anal. Chem.*, 1986, n. 58, 1424A; E. S. Beary, *Anal. Chem.*, 1988, n. 60, p. 742.

⁸ R. Q. Thompson; M. J. Ghadradhi, *Chem. Educ.*, 1993, n. 70, p. 170.

assentar o sólido e, então, esse líquido também é decantado através do filtro. Várias dessas lavagens podem ser necessárias, dependendo do precipitado. A maior parte das lavagens deve ser realizada *antes* que a totalidade do sólido seja transferida; essa técnica resulta em um precipitado lavado de maneira mais eficiente e em uma filtração mais rápida.

O processo de transferência está ilustrado na Figura 2-12b. A totalidade do precipitado é transferida do béquer para o filtro por jatos diretos do líquido de lavagem. Como na decantação e lavagem, um bastão de vidro direciona o fluxo do material para o meio de filtração.

Os últimos traços do precipitado que ficam aderidos à parte interna do béquer são removidos com um **policial**, que consiste em um pequeno pedaço de um tubo de borracha, amassado em uma de suas extremidades. O lado aberto da outra extremidade do tubo é adaptado à ponta de um bastão de vidro e umedecido com o líquido de lavagem antes do seu uso. Qualquer sólido coletado com ele combina-se com a porção principal no filtro. Pequenos pedaços de papel isento de cinzas podem ser utilizados para retirar os últimos traços de precipitado de óxido de ferro hidratado da parede do béquer; esses papéis são calcinados juntamente com o papel no qual a maior parte do precipitado foi previamente recolhida.

Muitos precipitados possuem a exasperada propriedade de **ascensão por capilaridade** ou de se mover sobre uma superfície úmida, contra a força da gravidade. Os filtros nunca são enchidos acima de três quartos de sua capacidade, para prevenir a possível perda de precipitados por ascensão por capilaridade. A adição de uma pequena quantidade de um detergente não iônico, como, por exemplo, o Triton X-100, ao líquido sobrenadante ou líquido de lavagem, pode ajudar a minimizar a ascensão por capilaridade.

Um precipitado gelatinoso precisa ser completamente lavado antes de ser deixado para secar. Esses precipitados encolhem e desenvolvem rachaduras à medida que secam. Adições sucessivas do líquido de lavagem simplesmente passam pelas rachaduras e resultam em pouca ou nenhuma lavagem.

Um precipitado gelatinoso precisa ser completamente lavado antes de ser deixado para secar. Esses precipitados encolhem e desenvolvem rachaduras à medida que secam. Adições sucessivas do líquido de lavagem simplesmente passam pelas rachaduras e resultam em pouca ou nenhuma lavagem.

Ascensão por capilaridade é um processo no qual um sólido se move para cima nas laterais de um recipiente ou papel filtro úmido.

◀ Não permita que um precipitado gelatinoso seque até que ele tenha sido completamente lavado.

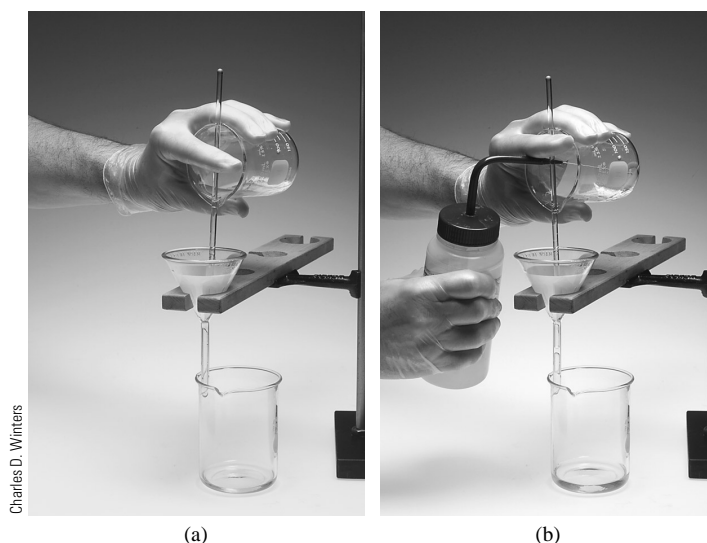


Figura 2-12 (a) Lavagem por decantação. (b) Transferência do precipitado.

2F-3 Instruções para Filtração e Ignição de Precipitados

Preparação do papel-filtro

A Figura 2-13 mostra a seqüência de dobra e fixação de um papel-filtro em um funil de haste de 60°. O papel é dobrado exatamente em sua metade (a), firmemente pressionado, e dobrado novamente (b). Um pequeno pedaço triangular de um dos cantos é rasgado paralelamente à segunda dobra (c). O papel então é aberto de maneira que o quarto inteiro forme um cone (d). O cone é ajustado no funil e a segunda dobra é amassada (e). A fixação se completa pelo umedecimento do cone com água de uma pisseta e com batidas *de leve* dadas com a ponta dos dedos (f). Não deve haver vazamento de ar entre o funil e um cone adequadamente fixado; além disso, a haste do funil será preenchida com uma coluna contínua de líquido.

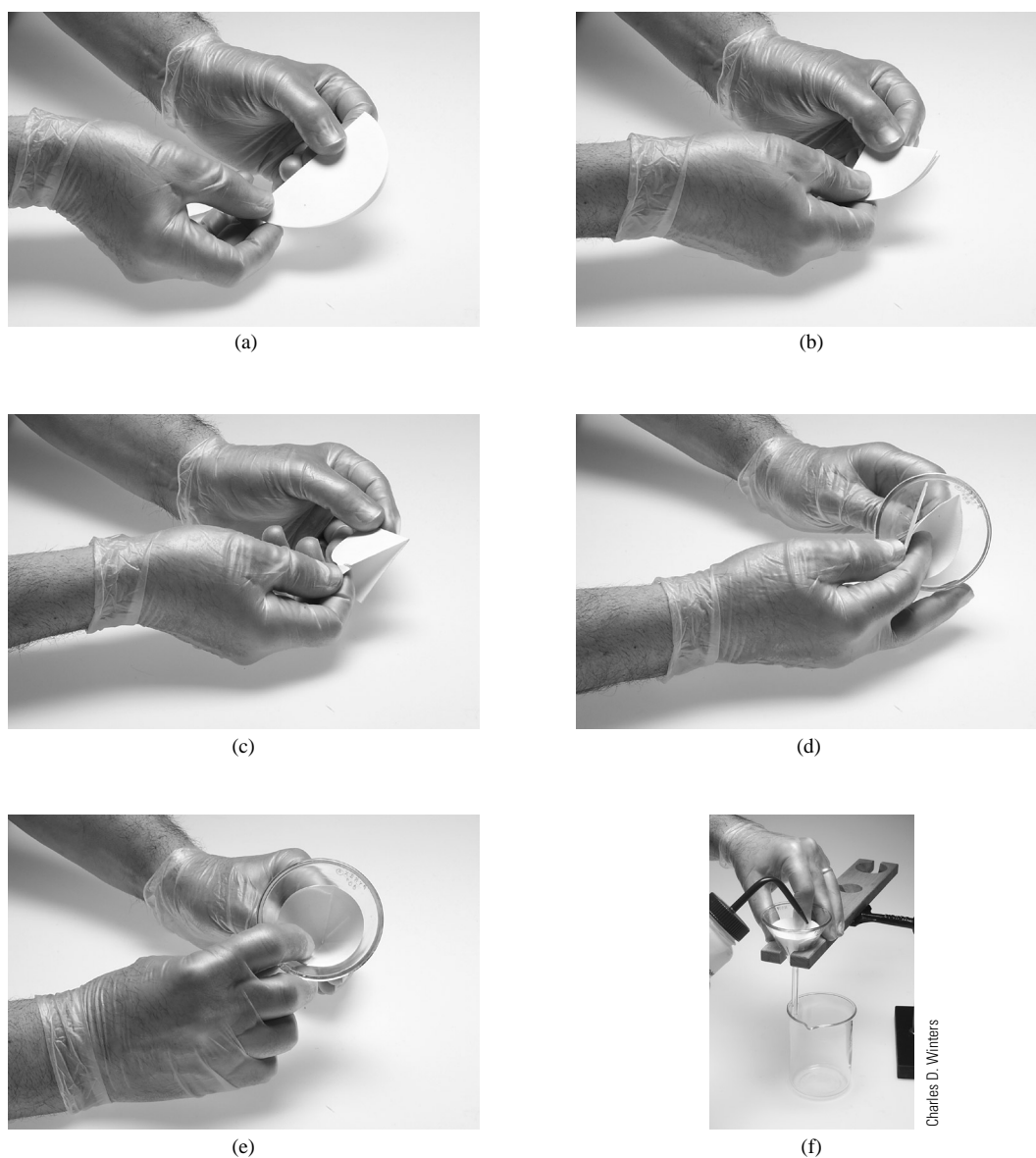


Figura 2-13 Dobra e fixação de um papel-filtro. (a) Dobre o papel exatamente em sua metade e pressione-o firmemente. (b) Dobre o papel uma segunda vez. (c) Rasgue um dos cantos do papel em uma linha paralela à segunda dobra. (d) Abra o papel na metade inteira para formar um cone. (e) Ajuste o cone firmemente no funil. Então (f) umedeça levemente o papel e bata delicadamente para fixar o papel no lugar.

Transferência do Papel e do Precipitado para um Cadinho

Após a filtração e lavagem terem sido completadas, o filtro e seu conteúdo precisam ser transferidos do funil para um cadinho que tenha sido levado a massa constante. O papel-filtro isento de cinzas úmido tem baixa resistência e deve ser manuseado com cuidado durante a transferência. O perigo de rasgar é minimizado consideravelmente se o papel for deixado para secar um pouco antes de ser removido do funil.

A Figura 2-14 ilustra o processo de transferência. A porção triplamente dobrada do papel-filtro é retirada do funil (a) para achatá-lo ao longo de sua extremidade superior (b); os cantos são então dobrados para dentro (c); a extremidade superior também é dobrada (d). Finalmente, o papel e seu conteúdo são colocados dentro do cadinho (e) de forma que a massa do precipitado fique próxima ao fundo do cadinho.

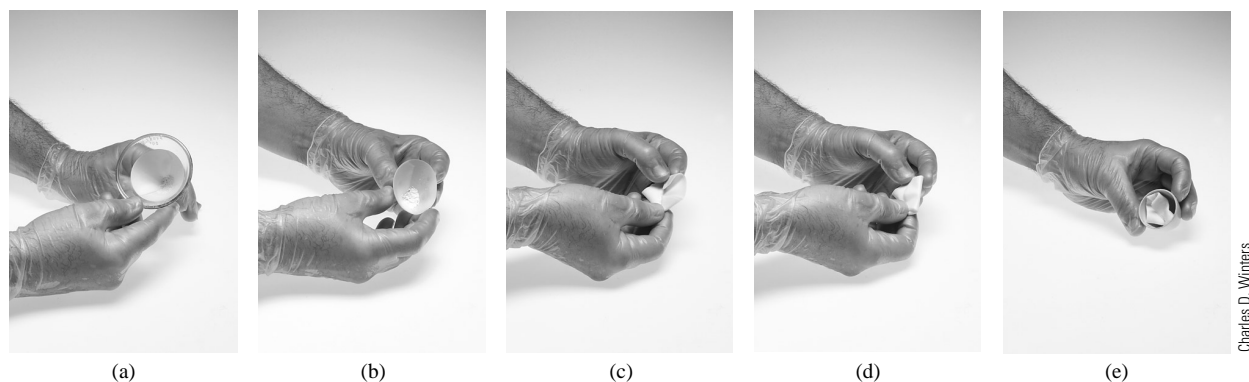


Figura 2-14 Transferência do papel filtro e precipitado de um funil para um cadinho. (a) Puxe a porção triplamente dobrada do cone para o lado oposto do funil. (b) Remova o cone do funil e achate-o ao longo de sua extremidade superior. (c) Dobre os cantos para dentro. (d) Dobre a extremidade superior do cone de forma que mantenha o precipitado dentro do papel. (e) Posicione suavemente o papel dobrado e seu conteúdo dentro do cadinho.

Calcinação de Filtros de Papel

Se uma lâmpada de aquecimento for empregada, o cadinho é colocado em uma superfície limpa, não reativa, como, por exemplo, uma tela metálica coberta com papel-alumínio. Então a lâmpada é posicionada cerca de 1 cm acima da boca do cadinho e ligada. A carbonização ocorre rapidamente sem necessidade de muita atenção. O processo será consideravelmente acelerado se o papel for umedecido com apenas uma gota de uma solução de nitrato de amônio concentrada. O carbono residual é eliminado com um queimador, como descrito no próximo parágrafo.

◀ Deve-se ter um queimador para cada cadinho. Você pode calcinar vários papéis-filtro ao mesmo tempo.

Deve-se prestar muita atenção se um queimador for empregado para calcinar um papel-filtro. O queimador produz temperaturas muito mais elevadas que a lâmpada de aquecimento. Assim sendo, a perda mecânica do precipitado pode ocorrer se a umidade for expelida muito rapidamente nas etapas iniciais do aquecimento, ou se o papel pegar fogo. A redução parcial de alguns precipitados também pode ocorrer, por meio da reação com o carbono aquecido do papel carbonizado; essa redução é um problema sério se a reoxidação após a calcinação for inconveniente. Essas dificuldades podem ser minimizadas posicionando-se o cadinho como ilustrado na Figura 2-15. A posição inclinada permite o acesso irrestrito de ar; uma tampa de cadinho deve estar disponível para extinção de qualquer chama.

O aquecimento deve ter início com uma chama baixa. A temperatura é gradualmente aumentada tão logo a umidade evolva e o papel comece a carbonizar. A quantidade de fumaça liberada indica a intensidade do aquecimento que pode ser tolerada. Pequenas faíscas são normais. Um aumento significativo na fumaça indica que o papel está próximo de entrar em ignição e o aquecimento deve ser momentaneamente interrompido. Qualquer chama deve ser imediatamente extinta com uma tampa de cadinho. (A tampa pode tornar-se escura devido à condensação de produtos carbonáceos; esses produtos precisam ser removidos, em última instância, da tampa por calcinação para se confirmar a ausência de partículas do precipitado.) Quando não houver mais a liberação de fumaça, o aquecimento deve ser aumentado para eliminar o carbono residual. Um aquecimento forte, se necessário, pode ser realizado.

Essa seqüência comum precede a calcinação final do precipitado em uma mufla, na qual uma atmosfera redutora é igualmente indesejável.

Uso de Cadinhos de Filtração

Um sistema de filtração a vácuo (Figura 2-16) é empregado quando um cadinho de filtração pode ser utilizado no lugar do papel. O frasco de contenção (*trap*) isola o frasco com o filtro da fonte de vácuo.

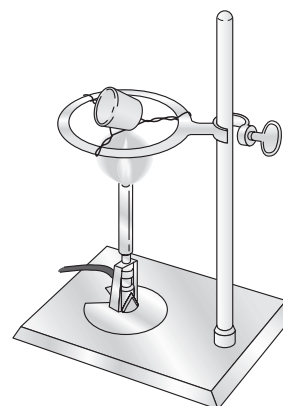


Figura 2-15 Calcinação de um precipitado. Pode-se observar a posição inicial adequada para a carbonização preliminar.

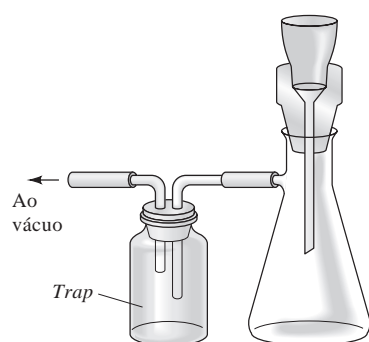


Figura 2-16 Sistema para filtração a vácuo. O *trap* isola o frasco com o filtro da fonte de vácuo.

2F-4 Regras para Manipulação de Objetos Aquecidos

A adoção cuidadosa das seguintes regras vai minimizar a possibilidade de perda acidental de um precipitado:

1. Pratique manipulações pouco familiares antes de colocá-las em uso.
2. *Nunca* coloque um objeto aquecido na bancada; ao contrário, coloque-o sobre uma gaze ou uma placa de cerâmica resistente ao calor.
3. Deixe um cadinho, que tenha sido submetido à chama intensa de um queimador, ou a uma mufla, resfriar momentaneamente (em uma gaze ou placa de cerâmica), antes de transferi-lo para o dessecador.
4. Mantenha tenazes e pinças usadas no manuseio de objetos aquecidos rigorosamente limpas. Particularmente, não deixe que suas pontas toquem a bancada.

2G MEDIDA DE VOLUME

A medida precisa de volumes é tão importante para um método analítico quanto a medida precisa da massa.

2G-1 Unidades de Volume

A unidade de volume é o **litro** (L), definido como um decímetro cúbico. O **mililitro** (mL) corresponde a um milésimo de um litro (0,001 L) e é usado quando o litro representa uma unidade de volume inconvenientemente grande. O microlitro (μL) é 10^{-6} L ou 10^{-3} mL.

O **litro** corresponde a um decímetro cúbico. O **mililitro** é 10^{-3} L.

2G-2 O Efeito da Temperatura na Medida de Volumes

O volume ocupado por uma certa massa de líquido varia com a temperatura, assim como o dispositivo que abriga o líquido, durante a medida. Em sua maioria, os dispositivos de medida volumétricos são feitos de vidro, que felizmente têm um pequeno coeficiente de expansão. Conseqüentemente, as variações no volume de um recipiente de vidro, com a temperatura, não precisam ser consideradas no trabalho analítico corriqueiro.

O coeficiente de expansão para uma solução aquosa diluída (aproximadamente $0,025\%/^{\circ}\text{C}$) é tal que uma variação de 5°C tem um efeito mensurável na confiabilidade de medidas volumétricas normais.

As medidas volumétricas precisam ser relacionadas a alguma temperatura-padrão; esse ponto de referência normalmente é de 20°C . A temperatura ambiente da maioria dos laboratórios é suficientemente próxima a 20°C , para tornar desnecessárias as correções para a temperatura em medidas de volume de soluções aquosas. Em contraste, o coeficiente de expansão para líquidos orgânicos pode requerer correções para diferenças de temperatura de 1°C ou menos.

EXEMPLO 2-2

Uma amostra de $40,00\text{ mL}$ é tomada a partir de uma solução aquosa a 5°C ; que volume ela ocuparia a 20°C ?

$$V_{20^{\circ}} = V_{5^{\circ}} + 0,00025(20 - 5)(40,00) = 40,00 + 0,15 = 40,15\text{ mL}$$

2G-3 Aparatos para Medidas Precisas de Volume

O volume pode ser medido de maneira confiável com uma **pipeta**, uma **bureta**, ou um **frasco volumétrico**.

O equipamento volumétrico é marcado pelo fabricante para indicar não apenas a sua forma de calibração, geralmente TD para dispensar (*to deliver*) ou TC para conter (*to contain*), como também a temperatura na qual a calibração se aplica estritamente. As pipetas e as buretas são normalmente calibradas para dispensar volumes específicos, enquanto os frascos volumétricos são calibrados para conter um dado volume.

Pipetas

As pipetas permitem a transferência de volumes exatamente conhecidos de um recipiente para outro. Tipos comuns de pipetas são mostrados na Figura 2-17; as informações relacionadas ao seu uso são dadas na Tabela 2-2. Uma pipeta **volumétrica** ou de **transferência** (Figura 2-17a) dispensa um volume fixo único, entre 0,5 e 200 mL. Muitas pipetas têm códigos coloridos para cada volume, para conveniência na identificação e manuseio. As **pipetas de medida** (Figura 2-17b e c) são calibradas em unidades convenientes para permitir a liberação de qualquer volume até sua capacidade máxima, variando de 0,1 a 25 mL.

As pipetas volumétricas e graduadas são preenchidas até a marca de calibração pela abertura inferior; a maneira pela qual a transferência se completa depende do seu tipo específico. Como existe uma atração entre a maioria dos líquidos e o vidro, uma pequena quantidade de líquido costuma ficar retida na ponta da pipeta após esta ser esvaziada. Esse líquido residual nunca deve ser assoprado em uma pipeta volumétrica ou em algumas pipetas graduadas; pode ser assoprado em outros tipos de pipeta (Tabela 2-2).

◀ Tipos de materiais de vidro incluem os de Classe A e Classe B. O recipiente Classe A é fabricado com vidros Pyrex, borossilicato ou Kimax (ver tabelas nesta página e nas páginas 38 e 39), para as menores tolerâncias. As tolerâncias da Classe B (econômica) são aproximadamente duas vezes superiores às da Classe A.

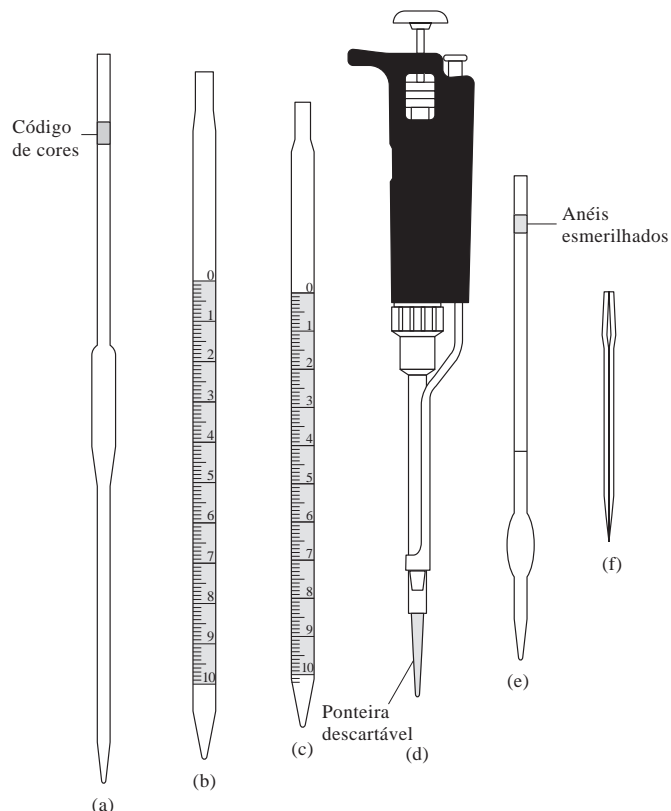


Figura 2-17 Pipetas típicas: (a) pipeta volumétrica, (b) pipeta de Mohr, (c) pipeta sorológica, (d) micropipeta Eppendorf, (e) pipeta de Ostwald-Folin e (f) pipeta lambda.

TABELA 2-2

Características de Pipetas				
Nome	Tipo de Calibração*	Função	Capacidade Disponível, mL	Tipo de Drenagem
Volumétrica	TD	Liberação de volumes fixos	1–200	Livre
Mohr	TD	Liberação de volumes variáveis	1–25	Até a menor linha de calibração
Sorológica	TD	Liberação de volumes variáveis	0,1–10	Soprar a última gota†
Sorológica	TD	Liberação de volumes variáveis	0,1–10	Até a menor linha de calibração
Ostwald-Folin	TD	Liberação de volumes fixos	0,5–10	Soprar a última gota†
Lambda	TC	Conter um volume fixo	0,001–2	Lavar com solvente adequado
Lambda	TD	Liberação de volume fixo	0,001–2	Soprar a última gota†
Eppendorf	TD	Liberação de volumes fixos ou variáveis	0,001–1	Ponteira esvaziada por deslocamento de ar

*TD, para dispensar; TC, para conter.

†Um anel fosco próximo ao topo da pipeta indica que a última gota deve ser assoprada.

Tolerâncias de Pipetas de Transferência Classe A	
Capacidade, mL	Tolerâncias, mL
0,5	±0,006
1	±0,006
2	±0,006
5	±0,01
10	±0,02
20	±0,03
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,08

Faixa de Precisão de Micropipetas Eppendorf Típicas	
Faixa de Volume, μL	Desvio-padrão, μL
1–20	<0,04 a 2 μL <0,06 a 20 μL
10–100	<0,10 a 15 μL <0,15 a 100 μL
20–200	<0,15 a 25 μL <0,30 a 200 μL
100–1.000	<0,6 a 250 μL <1,3 a 1.000 μL
500–5.000	<3 a 1,0 mL <8 a 5,0 mL

As micropipetas portáteis Eppendorf (Figuras 2-17d e 2-18a) dispensam volumes ajustáveis de líquidos na faixa de microlitros. Com essas pipetas, um volume conhecido e ajustável de ar é deslocado da ponteira de plástico descartável pressionando-se o botão localizado na parte superior da pipeta até uma primeira parada. Esse botão opera um pistão provido de uma mola, que força o ar para fora da pipeta. O volume do ar deslocado pode variar em função do ajuste de um micrômetro digital localizado na parte frontal ou superior do dispositivo. A ponteira de plástico é então mergulhada no líquido e a pressão no botão, liberada, provocando a sucção do líquido para dentro da ponteira. Então a ponteira é colocada junto à parede do recipiente de coleta e o botão é novamente pressionado até a primeira parada. Após um segundo, o botão é pressionado até a segunda parada, que esvazia completamente a ponteira. A faixa de volumes e a precisão de pipetas típicas desse tipo são mostradas na margem à direita. A exatidão e precisão de pipetas automáticas dependem de alguma forma da habilidade e experiência dos operadores e, portanto, devem ser calibradas para trabalhos mais importantes.⁹

Inúmeras pipetas *automáticas* estão disponíveis para situações que demandam o escoamento repetido de um volume específico. Além disso, as micropipetas motorizadas, controladas por computador, encontram-se disponíveis hoje em dia (ver Figura 2-18b). Esses dispositivos são programados para funcionar como pipetas, dispensadoras de múltiplos volumes, buretas e meios de diluição de amostras. O volume desejado é digitado em um teclado e exibido em um painel LCD. Um pistão motorizado dispensa o líquido. Volumes máximos variam de 10 a 2.500 μL .

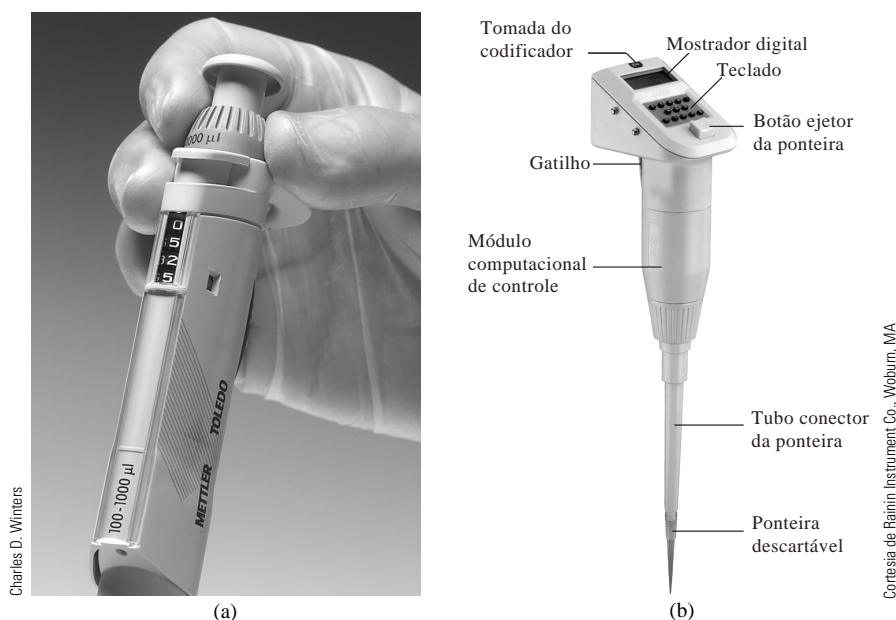


Figura 2-18 (a) Pipeta automática de volume variável, 100–1.000 μL . A 100 μL , a exatidão é de 3,0% e a precisão é de 0,6%. A 1.000 μL , a exatidão é de 0,6% e a precisão é de 0,2%. O volume é ajustado usando-se o botão, como apresentado na foto. O volume mostrado é de 525 μL . (b) Uma pipeta motorizada portátil, operada a bateria e controlada por computador.

⁹ M. Connors; R. Curits, *Amer. Lab. News Ed.*, jun. 1999, p. 21-22.

Buretas

As buretas, assim como as pipetas graduadas, tornam possível o escoamento de qualquer volume até a capacidade máxima do dispositivo. A precisão alcançável com uma bureta é substancialmente maior que a precisão de uma pipeta.

Uma bureta consiste em um tubo calibrado para abrigo do titulante, mais uma válvula pela qual a vazão do titulante é controlada. Essa válvula é a principal fonte de diferenças entre as buretas. A válvula de pinça mais simples é composta por uma bolinha de vidro finamente ajustada, colocada em um tubo de borracha curto, que conecta a bureta e sua ponteira (Figura 2-19a); o líquido escoo pela conta de vidro apenas quando o tubo é deformado.

Uma bureta equipada com uma torneira de vidro depende do uso de um lubrificante aplicado entre as superfícies esmerilhadas da torneira e do cilindro para uma vedação bem eficiente. Algumas soluções, notadamente de bases, provocam o emperramento da torneira quando permanecem na bureta por longos períodos; portanto, uma limpeza completa é necessária após sua utilização. As válvulas feitas em Teflon são encontradas comumente; essas válvulas não são afetadas pelos reagentes mais comuns e não requerem o uso de um lubrificante (Figura 2-19b).

Frascos Volumétricos

Os frascos volumétricos (Figura 2-20) são fabricados com capacidades que variam de 5 mL a 5 L e são geralmente calibrados para conter um volume específico quando preenchidos até uma linha gravada no gargalo do frasco. Eles são utilizados para a preparação de soluções-padrão e para a diluição de amostras, a volumes fixos, antes da tomada de alíquotas com uma pipeta. Alguns também são calibrados para dispensar certos volumes; estes são distinguidos prontamente devido à presença de duas linhas de referência localizadas no gargalo. Se a dispensa do volume indicado for desejada, o frasco é preenchido até a linha superior.

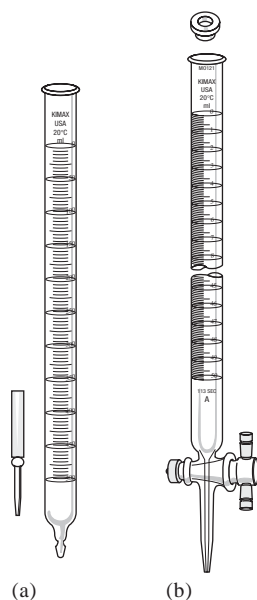


Figura 2-19 Buretas: (a) válvula de conta de vidro, (b) válvula de Teflon.

Tolerâncias de Buretas Classe A	
Volume, mL	Tolerâncias, mL
5	±0,01
10	±0,02
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,20

Tolerâncias de Frascos Volumétricos Classe A	
Capacidade, mL	Tolerâncias, mL
5	±0,02
10	±0,02
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,08
250	±0,12
500	±0,20
1.000	±0,30
2.000	±0,50



Charles D. Winters

Figura 2-20 Frascos volumétricos típicos.

2G-4 Utilização de Equipamentos Volumétricos

A marcação de volumes é realizada pelo fabricante nos equipamentos volumétricos limpos. O mesmo grau de limpeza é necessário, no laboratório, se essas marcas devem manter-se fiéis a seu valor indicado. Somente superfícies limpas de vidro formam um filme uniforme de líquido após um escoamento. A sujeira ou a gordura provocam rupturas nesse filme; a presença de rupturas é uma indicação certa de uma superfície suja.

Limpeza

Um breve banho em uma solução de detergente morna é normalmente suficiente para remover a gordura e a sujeira, responsáveis por rupturas do filme de água. Os banhos prolongados devem ser evitados, porque uma área áspera ou anel áspero tende a se formar na interface detergente/ar. Esse anel não pode ser removido, provocando a quebra do filme e tornando o equipamento inútil.

Após a limpeza, o aparato precisa ser completamente enxaguado com água de torneira e então com três ou quatro porções de água destilada. Raramente é necessário secar um material volumétrico.

Evitando a Paralaxe

A superfície superior de um líquido confinado em um tubo estreito exibe uma curvatura característica, ou **menisco**. É uma prática comum o uso da base do menisco como ponto de referência na calibração e na utilização de equipamentos volumétricos. Esse mínimo pode ser estabelecido mais exatamente segurando-se um cartão opaco, ou um pedaço de papel, atrás da graduação do equipamento (Figura 2-21).

Um **menisco** é a superfície curva de um líquido na sua interface com a atmosfera.

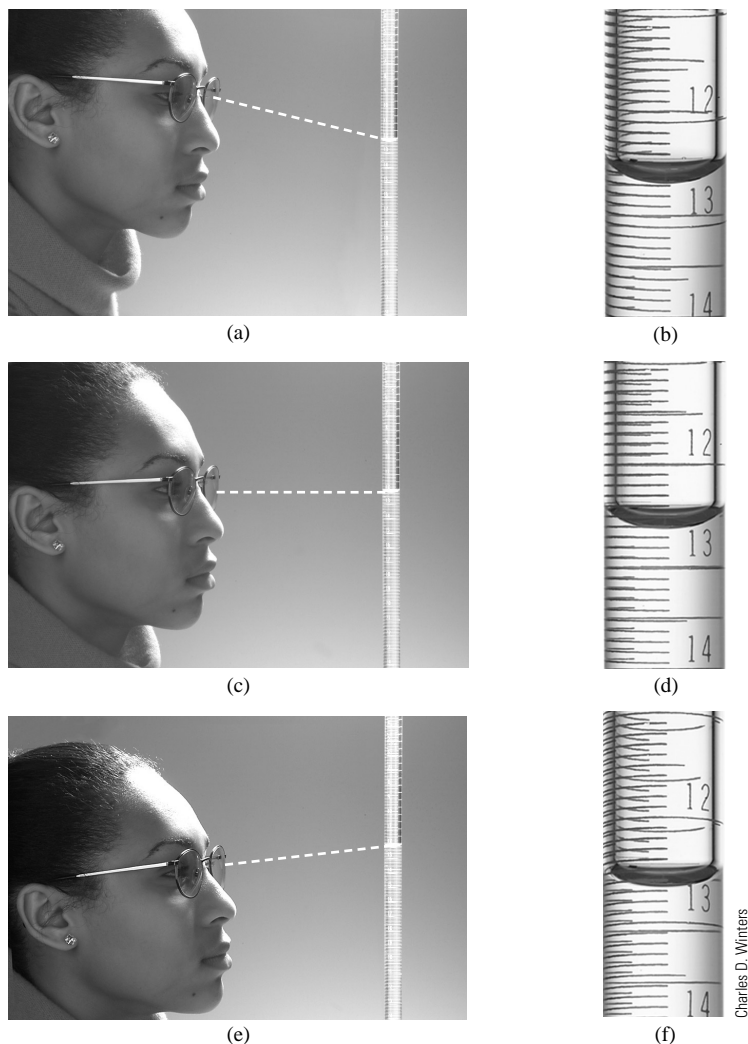


Figura 2-21 Leitura de uma bureta. (a) A estudante olha a bureta de uma posição acima da linha perpendicular a ela e faz uma leitura (b) de 12,58 mL. (c) A estudante olha a bureta de uma posição perpendicular a ela e faz uma leitura (d) de 12,62 mL. (e) A estudante olha a bureta de uma posição abaixo da linha perpendicular a ela e faz uma leitura (f) de 12,67 mL. Para se evitar o problema da paralaxe, as leituras da bureta devem ser feitas consistentemente sobre a linha perpendicular a ela, como mostrado em (c) e (d).

Na leitura de volumes, o olho precisa estar no nível da superfície do líquido, para se evitar o erro devido à **paralaxe**, uma condição que faz que o volume pareça menor que seu valor verdadeiro, se o menisco for visto de cima, e maior, se o menisco for visto de baixo. (Figura 2-21).

A **paralaxe** é o deslocamento aparente do nível de um líquido ou de um ponteiro, à medida que o observador muda de posição. A paralaxe ocorre quando um objeto pode ser visto a partir uma posição que não seja a do ângulo correto para a sua observação.

2G-5 Instruções para Uso de uma Pipeta

As seguintes instruções são especificamente apropriadas para as pipetas volumétricas, mas podem ser modificadas para a utilização com outros tipos de pipetas.

O líquido é sugado para o interior da pipeta pela aplicação de um pequeno vácuo. *A boca jamais deve ser utilizada para a sucção por causa do risco de ingestão acidental do líquido que está sendo pipetado.* Em vez disso, um bulbo de sucção de borracha (Figura 2-22a), ou um tubo de borracha conectado a um sistema de vácuo, deve ser empregado.

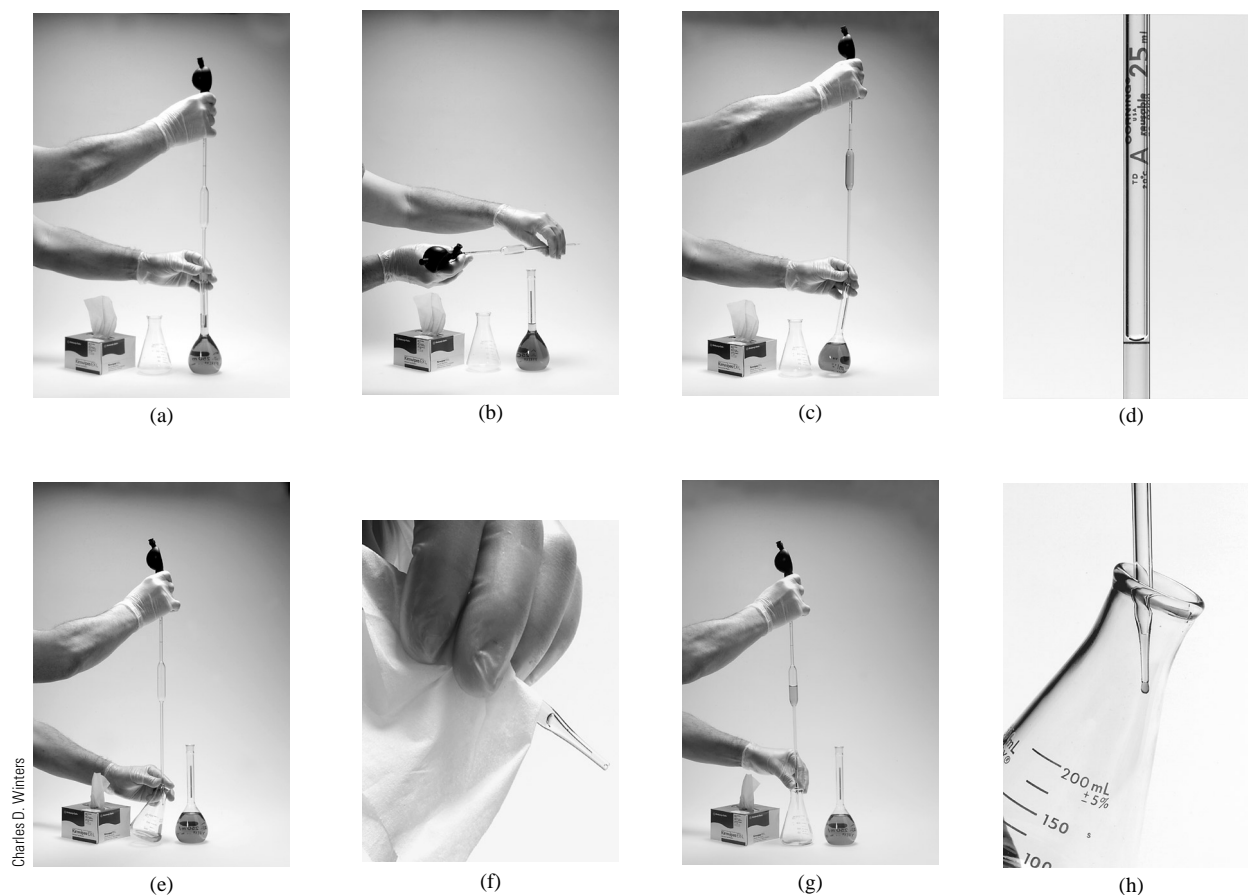


Figura 2-22 Escoamento de uma alíquota. (a) aspire uma quantidade pequena do líquido para o interior da pipeta e (b) umedeça a superfície interior do vidro inclinando e girando a pipeta. Repita esse procedimento mais duas vezes. A seguir, (c) enquanto estiver mantendo a ponta da pipeta junto à superfície interna do frasco volumétrico, deixe que o nível do líquido desça até que a base do menisco esteja alinhada com a linha gravada na haste da pipeta (d). Remova a pipeta do frasco volumétrico e incline-a (e) até que o líquido seja ligeiramente sugado para cima e (f) limpe a ponta da pipeta com um lenço de papel, como indicado pela figura. Então, enquanto estiver segurando a pipeta verticalmente, (g) permita que o líquido escoe para o frasco coletor, até que uma pequena quantidade do líquido permaneça no interior da ponta da pipeta e uma gota permaneça em seu exterior. Finalmente, incline ligeiramente o frasco como mostrado em (h), e toque a ponta da pipeta na parede interna do frasco. Quando essa etapa for completada, uma pequena porção do líquido vai permanecer na pipeta. *Não remova esse líquido remanescente.* A pipeta é calibrada para dispensar de maneira reprodutível o volume indicado, quando essa pequena porção de líquido permanece na sua ponta.

Limpeza

Use um bulbo de borracha para aspirar uma solução de detergente para um nível de 2 a 3 cm acima da marca de calibração da pipeta. Escoe essa solução e então enxágüe a pipeta com várias porções de água corrente. Inspeção se há a quebra do filme; repita essa etapa do ciclo de limpeza, se necessário. Finalmente, encha a pipeta com água destilada até um terço de sua capacidade e gire-a cuidadosamente para que toda a sua superfície interior seja umedecida. Repita essa etapa de enxágüe pelo menos duas vezes.

Medida de uma Alíquota

Uma **alíquota** é uma fração medida do volume de uma amostra líquida. Utilize um bulbo de borracha para aspirar um pequeno volume do líquido a ser amostrado para dentro da pipeta e molhe completamente toda a sua superfície interior. Repita essa etapa com *pelo menos* duas porções adicionais. Então, encha cuidadosamente a pipeta até um nível acima da marca da graduação (Figura 2-22). Rapidamente, substitua o bulbo pelo *dedo indicador* para interromper o escoamento do líquido (Figura 2-22b). Esteja certo de que não haja bolhas no interior do líquido ou espuma em sua superfície. Incline ligeiramente a pipeta e limpe qualquer líquido aderido ao seu exterior (Figura 2-22c). Toque a ponta da pipeta na parede de um frasco de vidro (*não* o recipiente para o qual a alíquota será transferida) e, vagarosamente, deixe que o nível do líquido diminua liberando parcialmente o dedo indicador (Nota 1). Cesse o escoamento assim que a base do menisco coincidir exatamente com a marca graduada. Então coloque a pipeta bem dentro do frasco coletor e deixe o líquido escoar. Quando o escoamento cessar, descanse a ponta da pipeta contra a parede interna do frasco por pelo menos dez segundos (Figura 2-22d). Finalmente, retire a pipeta com um movimento em rotação para remover qualquer líquido aderido à sua ponta. *O pequeno volume remanescente dentro da ponta de uma pipeta volumétrica não deve ser assoprado ou enxaguado para dentro do frasco coletor* (Nota 2).

Notas

1. O líquido pode ser mantido sob um nível constante com maior facilidade se o dedo indicador estiver *ligeiramente* úmido. A umidade excessiva torna o controle impossível.
2. Enxágüe a pipeta completamente após seu uso.

2G-6 Instruções para Uso da Bureta

Uma bureta precisa ser escrupulosamente limpa antes de seu uso; além disso, sua válvula não deve estar vazando.

Limpeza

Limpe perfeitamente o tubo da bureta com detergente e uma escova longa. Enxágüe completamente com água da torneira e então com água destilada. Verifique a ocorrência de quebra no filme de água. Repita o tratamento se necessário.

Lubrificação da Torneira de Vidro

Cuidadosamente, remova toda a graxa antiga da torneira de vidro e seu tambor com uma toalha de papel e seque ambas as partes completamente. Engraxe-a ligeiramente, tomando cuidado para evitar a área adjacente ao furo. Coloque a torneira no tambor e gire-a vigorosamente com uma leve pressão para dentro. Uma quantidade adequada de lubrificante foi empregada quando (1) a área de contato entre a torneira e o tambor mostra-se quase transparente, (2) a vedação ante o líquido é efetiva e (3) não há graxa no orifício da ponta da bureta.

Notas

1. Os filmes de graxa que não são afetados por soluções de limpeza podem ser removidos com solventes orgânicos, como acetona ou benzeno. Uma lavagem completa com detergente deve ser feita após esse tratamento. O uso de lubrificantes de silicone não é recomendado; as contaminações desses preparados são difíceis – se não impossíveis – de ser removidas.

2. Enquanto o fluxo de líquido não for impedido, a obstrução parcial da ponta da bureta com a graxa de torneira não é uma questão séria. A remoção é mais bem realizada com solventes orgânicos. A obstrução durante uma titulação pode ser liberada por aquecimento *brando* da ponta da bureta com um fósforo aceso.
3. Antes de uma bureta ser utilizada novamente após sua remontagem, é aconselhável testar possíveis vazamentos. Simplesmente encha a bureta com água e certifique-se de que a leitura do volume não varie com o tempo.

Preenchimento

Tenha a certeza de que a torneira esteja fechada. Adicione 5 a 10 mL do titulante e, cuidadosamente, gire a bureta para molhar seu interior completamente. Deixe o líquido escoar pela ponta da bureta. *Repita esse procedimento pelo menos mais duas vezes.* Em seguida, encha a bureta bem acima da marca zero. Libere a ponta de bolhas de ar girando rapidamente a torneira e permitindo que pequenas quantidades do titulante sejam escoadas. Finalmente, baixe o nível do líquido bem próximo ou um pouco abaixo da marca zero. Deixe o filme drenar (≈ 1 min) e então registre a leitura do volume inicial, estimando-o o mais próximo de 0,01 mL.

Titulação

A Figura 2-23 ilustra o método preferido para a manipulação de uma torneira; quando você posiciona sua mão como mostrado, seu apoio na torneira tende a mantê-la firmemente fixa. Certifique-se de que a ponta da bureta esteja bem dentro do frasco de titulação. Introduza o titulante em incrementos de cerca de 1 mL. Gire (ou agite) constantemente para garantir uma mistura completa. Diminua o tamanho dos incrementos à medida que a titulação avança; adicione o titulante gota a gota nas proximidades do ponto final (Nota 2). Quando parecer que apenas mais algumas gotas são necessárias para se atingir o ponto final, enxágüe as paredes do recipiente (Nota 3). Deixe o titulante drenar da parede interna da bureta (pelo menos 30 segundos) até completar a titulação. Então, anote o volume final, novamente o mais próximo de 0,01 mL.

◀ Leituras da bureta devem ser estimadas o mais próximo de 0,01 mL.



Figura 2-23 Método recomendado para manipulação da torneira de uma bureta.

Notas

1. Quando não estão familiarizados com uma titulação em particular, muitos analistas preparam uma amostra extra. Nenhum cuidado é tomado com sua titulação, uma vez que sua função é revelar a natureza do ponto final e fornecer uma estimativa grosseira de quanto titulante se faz necessário. Esse sacrifício deliberado de uma amostra frequentemente resulta em uma economia global de tempo.
2. Incrementos menores que uma gota podem ser adicionados permitindo-se a formação de uma gota na ponta da bureta e então tocando a ponta na parede do frasco. Essa gota parcial é combinada com a totalidade do líquido como exposto na Nota 3.
3. Em vez de ser enxaguado, ao se aproximar do final da titulação, o frasco pode ser inclinado e girado para que todo o líquido agregue alguma gota aderida à superfície interna do frasco.

2G-7 Instruções para Uso de Frascos Volumétricos

Antes de ser colocados em uso, os frascos volumétricos precisam ser lavados com detergente e enxaguados completamente. Apenas raramente eles precisam ser secos. Se necessário, no entanto, a secagem é mais bem realizada prendendo-se o frasco na posição invertida. A inserção de um tubo de vidro conectado a uma linha de vácuo acelera o processo.

Pesagem Direta em Frasco Volumétrico

A preparação direta de soluções-padrão requer a introdução de uma massa conhecida do soluto no frasco volumétrico. A utilização de um funil para sólidos (“barquinha”) minimiza a possibilidade de perda do sólido durante a transferência. Enxágüe o funil perfeitamente; recolha a água das lavagens no frasco volumétrico.

O procedimento anterior pode não ser apropriado se for necessário o aquecimento para a dissolução do soluto. Em vez disso, pese o sólido em um béquer ou outro recipiente, adicione o solvente, aqueça para dissolver o soluto e deixe a solução esfriar até a temperatura ambiente. Transfira essa solução quantitativamente para o frasco volumétrico, como descrito na próxima seção.

Transferência Quantitativa de Líquidos para um Frasco Volumétrico

Insira um funil no gargalo do frasco volumétrico; use um bastão de vidro para direcionar o fluxo de líquido do béquer para o funil. Com o bastão, retire a última gota de líquido do béquer. Enxágüe o bastão e o interior do béquer com água destilada e transfira as águas de lavagem para o frasco volumétrico, como antes. Repita o processo de enxágüe *peelo menos* mais duas vezes.

► O soluto deve ser completamente dissolvido antes de se diluir a solução até a marca.

Diluição até a Marca

Após o soluto ter sido transferido, encha o frasco até a metade e agite o conteúdo para apressar a dissolução. Adicione mais solvente e em seguida misture bem. Leve o líquido quase até a marca e deixe drenar por algum tempo (≈ 1 min); em seguida, use um gotejador para fazer qualquer adição final necessária do solvente (ver nota a seguir). Tampe o frasco com firmeza e inverta-o repetidamente para garantir a completa mistura. Transfira o conteúdo para um frasco de armazenamento que esteja seco ou que tenha sido enxaguado com várias pequenas porções da solução do frasco volumétrico.

Nota

Se, como acontece algumas vezes, o nível do líquido exceder a marca de calibração, a solução pode ser aproveitada, corrigindo-se para o excesso de volume. Use uma fita adesiva para marcar a posição do menisco. Após o frasco ter sido esvaziado, preencha-o com água de novo, cuidadosamente, até a marca do fabricante. Use uma bureta para determinar o volume adicional necessário para encher o frasco até que o menisco esteja na marca da fita colada. Esse volume precisa ser adicionado ao volume nominal do frasco quando a concentração da solução for calculada.

2H CALIBRAÇÃO DO MATERIAL DE VIDRO VOLUMÉTRICO

O material de vidro volumétrico é calibrado pela medida da massa do líquido (geralmente água destilada ou deionizada) de densidade e na temperatura conhecidos, que é contida no (ou dispensada do) recipiente volumétrico. A correção para o empuxo precisa ser feita na realização da calibração (Seção 2D-4), uma vez que a densidade da água é bastante diferente daquelas dos pesos.

Os cálculos associados com a calibração, apesar de não serem difíceis, são de alguma forma complexos. Os dados brutos das pesagens são primeiramente corrigidos para o empuxo, com a Equação 2-1. Em seguida, o volume do aparato na temperatura de calibração (T) é obtido pela divisão da densidade do líquido, naquela temperatura, pela massa corrigida. Finalmente, esse volume é corrigido para a temperatura-padrão de 20 °C, assim como no Exemplo 2-2.

A Tabela 2-3 é fornecida para auxiliar nos cálculos do empuxo. As correções para o empuxo, em relação a pesos de aço inoxidável ou latão (a diferença de densidade entre os dois é suficientemente pequena, podendo ser negligenciada) e para as variações no volume da água e recipientes de vidro, foram incorporadas nesses dados. A multiplicação pelo fator adequado, presente na Tabela 2-3, converte a massa de água na temperatura T para (1) o volume correspondente naquela temperatura ou (2) o volume a 20 °C.

TABELA 2-3

Volume Ocupado por 1,000 g de Água, Pesado ao Ar, Empregando-se Massas-padrão de Aço Inoxidável*

Temperatura, T , °C	Volume, mL	
	Em T	Corrigida para 20 °C
10	1,0013	1,0016
11	1,0014	1,0016
12	1,0015	1,0017
13	1,0016	1,0018
14	1,0018	1,0019
15	1,0019	1,0020
16	1,0021	1,0022
17	1,0022	1,0023
18	1,0024	1,0025
19	1,0026	1,0026
20	1,0028	1,0028
21	1,0030	1,0030
22	1,0033	1,0032
23	1,0035	1,0034
24	1,0037	1,0036
25	1,0040	1,0037
26	1,0043	1,0041
27	1,0045	1,0043
28	1,0048	1,0046
29	1,0051	1,0048
30	1,0054	1,0052

*Foram aplicadas as correções para o empuxo (pesos de aço inoxidável) e variações no volume do recipiente.

EXEMPLO 2-3

Uma pipeta de 25 mL dispensa 24,976 g de água pesados empregando-se massas de aço inoxidável a 25 °C. Use os dados da Tabela 2-3 para calcular o volume dispensado pela pipeta a 25 °C e a 20 °C.

$$\text{A } 25 \text{ °C: } V = 24,976 \text{ g} \times 1,0040 \text{ mL/g} = 25,08 \text{ mL}$$

$$\text{A } 20 \text{ °C: } V = 24,976 \text{ g} \times 1,0037 \text{ mL/g} = 25,07 \text{ mL}$$

2H-1 Instruções Gerais para a Calibração

Todo o material volumétrico deve estar cuidadosamente livre de quebras de filme de água antes de ser calibrado. As buretas e as pipetas não precisam ser secas; os frascos volumétricos devem ser completamente escoados e secos à temperatura ambiente. A água usada na calibração deve estar em equilíbrio térmico com o ambiente. Essa condição é mais bem estabelecida pela aspiração prévia da água, anotando sua temperatura em intervalos freqüentes e esperando até que não ocorram mais variações.

Embora uma balança analítica possa ser utilizada para a calibração, a pesagem até as miligramas mais próximas é perfeitamente satisfatória para todos os volumes, com exceção daqueles muito pequenos. Assim, uma balança de prato superior é mais conveniente que uma balança analítica. Os pesa-filtros ou erlenmeyers, bem fechados, podem ser empregados como coletores de líquidos de calibração.

Calibração de uma Pipeta Volumétrica

Determine a massa do recipiente tampado vazio até a miligrama mais próxima. Transfira a porção de água, sob equilíbrio térmico, para o recipiente com a pipeta, pese o recipiente coletor e seu conteúdo (novamente,

até o miligrama mais próximo) e calcule a massa de água dispensada a partir da diferença nas duas massas. Com o auxílio da Tabela 2-3, calcule o volume dispensado. Repita a calibração várias vezes; calcule o volume médio dispensado e seu desvio padrão.

Calibração de uma Bureta

Encha a bureta com a água mantida em equilíbrio térmico e certifique-se de que não haja bolhas aprisionadas na sua ponta. Deixe drenar por cerca de um minuto; então, abaixe o nível do líquido até que a base do menisco alcance a marca de 0,00 mL. Toque a ponta da bureta na parede de um béquer para retirar alguma gota aderida. Espere dez minutos e verifique novamente o volume; se a torneira estiver bem fechada, não deverá ocorrer qualquer variação perceptível. Durante esse intervalo, pese (até o miligrama mais próximo) um erlenmeyer de 125 mL equipado com uma rolha de borracha.

Quando a torneira estiver bem fechada, transfira lentamente (a cerca de 10 mL/min) aproximadamente 10 mL de água para o frasco. Toque a ponta da bureta na parede do frasco. Espere um minuto, registre o volume que foi aparentemente dispensado e encha novamente a bureta. Pese o frasco e seu conteúdo até o miligrama mais próximo; a diferença entre essa massa e o valor inicial representa a massa de água escoada. Use a Tabela 2-3 para converter essa massa para o volume verdadeiro. Subtraia o volume aparente do verdadeiro. Essa diferença é a correção que deve ser aplicada no volume aparente para fornecer o valor verdadeiro. Repita a calibração até que uma concordância ao nível de $\pm 0,02$ mL seja alcançada.

Começando novamente da marca zero, repita a calibração, escoando dessa vez cerca de 20 mL para o frasco coletor. Teste a bureta em intervalos de 10 mL em todo o seu volume. Prepare um gráfico da correção para ser aplicada em função do volume dispensado. A correção associada a qualquer volume escoado pode ser determinada a partir do gráfico.

Calibração de um Frasco Volumétrico

Pese o frasco limpo e seco com precisão de um miligrama. Então, encha até a marca com água em equilíbrio térmico e pese novamente. Com o auxílio da Tabela 2-3, calcule o volume contido.

Calibração de um Frasco Volumétrico em Relação a uma Pipeta

A calibração de um frasco volumétrico em relação a uma pipeta representa um excelente método para a partição de uma amostra em alíquotas. Essas instruções relacionam-se a uma pipeta de 50 mL e a um frasco volumétrico de 500 mL; outras combinações são igualmente convenientes.

Transfira cuidadosamente dez alíquotas de 50 mL da pipeta para o frasco volumétrico de 500 mL seco. Marque a posição do menisco com uma etiqueta adesiva. Cubra com verniz para garantir que seja permanente. A diluição até a etiqueta permite que a mesma pipeta dispense precisamente uma alíquota de um décimo da solução do frasco. Observe que a recalibração é necessária se outra pipeta for utilizada.

21 O CADERNO DE LABORATÓRIO

Um caderno de laboratório é necessário para registrar as medidas e as observações relacionadas a uma análise. O caderno deve ser permanentemente mantido como uma única peça, com páginas numeradas consecutivamente (se necessário, as páginas devem ser numeradas à mão antes que qualquer registro seja feito). A maioria dos cadernos tem amplo espaço; não há a necessidade de congestionar registros.

As primeiras páginas devem ser reservadas para uma tabela de conteúdo, que deve ser atualizada a cada registro feito.

21-1 Manutenção de um Caderno de Laboratório

1. *Registre todos os dados e observações a caneta diretamente no caderno.* A organização é desejável, mas você não deve obtê-la transcrevendo dados para esse caderno de uma folha de papel ou de outro caderno. O risco de perder – ou de transferir incorretamente – algum dado crucial, comprometendo um experimento, é inaceitável.

- Anteceda cada registro ou conjunto de registros com um cabeçalho ou legenda. Uma série de dados de pesagem de cadinhos vazios deve ter o cabeçalho “massas de cadinhos vazios” (ou algo similar), por exemplo, e a massa de cada cadinho deve ser identificada pelo mesmo número ou letra usada para identificá-lo.
 - Coloque a data em cada página do caderno, à medida que ele for sendo usado.
 - Nunca tente apagar ou modificar um registro incorreto. Em vez disso, risque-o com uma linha horizontal única e coloque o registro correto o mais próximo possível. Não escreva sobre números incorretos; com o tempo, isso pode tornar impossível se distinguir entre o registro correto e o incorreto.
 - Nunca remova as páginas do caderno. Desenhe linhas diagonais sobre qualquer página que tenha de ser desconsiderada. Forneça um breve argumento para desconsiderar a página.
- Lembre-se de que você pode descartar um dado experimental apenas se tiver a certeza de ter cometido um erro experimental. Assim sendo, você deve anotar as observações experimentais cuidadosamente em seu caderno, tão logo elas sejam geradas.
- ◀ Uma anotação no caderno de laboratório jamais deve ser apagada; em vez disso, deve ser apenas riscada.

2I-2 Formato do Caderno de Laboratório

O professor deve ser consultado em relação ao formato a ser usado na manutenção do caderno de laboratório.¹⁰ Uma convenção envolve o uso de cada página consecutivamente para o registro de dados e observações, à medida que eles ocorrem. A análise completa é então resumida na página seguinte (isto é, páginas das faces esquerda e direita). Como mostrado na Figura 2-24, a primeira dessas duas páginas deve conter as seguintes anotações:

- O título do experimento (“Determinação Gravimétrica de Cloreto”).
- Um breve enunciado dos princípios nos quais a análise é baseada.
- Um resumo completo dos dados de pesagem, volumétricos e/ou de resposta instrumental, necessários para se calcular os resultados.
- Um comentário sobre o melhor valor do conjunto de resultados e um relato de sua precisão.

A segunda página deve conter os seguintes itens:

- As equações para as principais reações envolvidas na análise.
- Uma equação mostrando como os resultados foram calculados.
- Um resumo das observações que parecem dar sustentação à validade de um resultado específico ou de toda a análise. *Qualquer uma dessas anotações deve ter sido registrada originalmente no caderno no momento em que a observação foi feita.*

08			
<i>Determinação Gravimétrica de Cloreto</i>			
<i>O cloreto presente em uma amostra solúvel foi precipitado como AgCl e pesado como tal.</i>			
<i>Massas das amostras</i>	1	2	3
<i>Massa do frasco com amostra, g</i>	27,6115	27,2185	26,8105
<i>– massa do frasco, g</i>	27,2185	26,8105	26,4517
<i>massa da amostra, g</i>	0,3930	0,4080	0,3588
<i>Massas dos cadinhos vazios</i>	20,7925	22,8311	21,2488
	20,7926	22,8311	21,2482
			21,2483
<i>Massa dos cadinhos com AgCl, g</i>	21,4294	23,4920	21,8324
	21,4297	23,4914	21,8323
	21,4296	23,4915	
<i>Massa de AgCl, g</i>	0,6370	0,6604	0,5840
<i>Porcentagem Cl⁻</i>	40,10	40,04	40,27
<i>Porcentagem média Cl⁻</i>		40,12	
<i>Desvio-padrão relativo</i>		3,0 partes por mil	
		<i>Data de início 10/01/03</i>	
		<i>Data do término 16/01/03</i>	

Figura 2-24 Página de dados do caderno de laboratório.

¹⁰ Ver também Howard M. Kanare, *Writing the Laboratory Notebook*. Washington, DC 20036: The American Chemical Society, 1985.

2J SEGURANÇA NO LABORATÓRIO

O trabalho em um laboratório envolve necessariamente um grau de risco; acidentes podem acontecer e acontecem. A adoção rigorosa das normas apresentadas a seguir vai contribuir na prevenção (ou minimização dos efeitos) de acidentes.

1. De início, conheça a localização do lava-olhos, cobertor antifogo, chuveiro de emergência e extintores de incêndio mais próximos. Aprenda a utilizar adequadamente cada um destes itens e não hesite em usá-los caso haja necessidade.
2. **Use óculos de segurança o tempo todo.** O risco potencial de danos sérios e talvez permanentes faz que seja obrigatório o uso de proteção para os olhos, o tempo todo, por estudantes, professores e visitantes. Os óculos de proteção devem ser colocados antes da entrada no laboratório e utilizados continuamente até a hora da saída. Danos sérios aos olhos têm ocorrido para as pessoas que estão desenvolvendo atividades tão inócuas quanto usar computadores ou escrever no caderno de laboratório; esses acidentes resultam da perda de controle, de terceiros, sobre um dado experimento. Os óculos para a correção da visão não são substitutos adequados para aqueles de proteção, como, por exemplo, os aprovados pela Administração de Segurança e Saúde no Trabalho (Office of Safety and Health Administration — OSHA). As lentes de contato *nunca* devem ser usadas no laboratório porque os vapores podem reagir com elas, tendo um efeito danoso para os olhos.
3. A maior parte dos produtos químicos usados em laboratórios é tóxica; alguns são muito tóxicos e outros – tais como soluções de ácidos e bases concentradas – são altamente corrosivos. Evite o contato desses líquidos com a pele. Caso isso ocorra, lave *imediatamente* a área afetada com grandes quantidades de água. Se uma solução corrosiva for derramada sobre a roupa, remova o traje imediatamente. Tempo é de grande importância; não fique preocupado com constrangimentos.
4. **NUNCA** realize um experimento sem autorização. Experimentos sem autorização são a causa de expulsão em muitas instituições.
5. Nunca trabalhe sozinho no laboratório; certifique-se de que haja sempre alguém à vista.
6. Nunca leve comida ou bebida para o laboratório. Não tome líquidos em recipientes de vidro de laboratório. Não fume no laboratório.
7. Use sempre um bulbo de borracha ou outro dispositivo para aspirar líquidos em uma pipeta. **NUNCA** use a boca para fazer a sucção.
8. Use calçado adequado (não usar sandálias). Prenda os cabelos com uma rede apropriada. Um avental de laboratório vai dar alguma proteção e pode ser necessário.
9. Seja extremamente cuidadoso ao tocar objetos que tenham sido aquecidos. Vidro quente se parece com vidro frio.
10. Sempre dê polimento à ponta de tubos de vidro recentemente cortados. **NUNCA** tente forçar a passagem de tubos de vidro por orifícios de rolhas. Em vez disso, tenha a certeza de que ambos, o tubo e o orifício, estejam úmidos com água contendo sabão. Proteja as mãos com várias camadas de uma toalha enquanto estiver inserindo o tubo de vidro em rolhas.
11. Utilize sempre a capela de exaustão quando os vapores tóxicos ou gases nocivos possam ser envolvidos. Seja cauteloso ao fazer testes para determinar odores; use sua mão para puxar os vapores em direção ao nariz.
12. Notifique imediatamente o professor em caso de ferimento.
13. Descarte as soluções e produtos químicos como orientado. É ilegal despejar soluções contendo metais pesados e solventes orgânicos na pia em muitas localidades; procedimentos alternativos são necessários para o descarte desses resíduos líquidos.

CAPÍTULO 3

Utilização de Planilhas de Cálculo em Química Analítica

Desde a forma como lidamos com nossas finanças, utilizando programas como o Quicken, até a maneira que nos comunicamos com nossos amigos, familiares e colegas, usando o Eudora e o Microsoft Outlook, o microcomputador tem revolucionado praticamente todos os aspectos de nossas vidas. Os físico-químicos usam aplicativos, como o Hyperchem e o Gaussian, para realizar cálculos quânticos. Os químicos biológicos e orgânicos utilizam programas de mecânica molecular, como, por exemplo, o Spartan, para prever e investigar as propriedades de moléculas. Os químicos inorgânicos empregam o ChemDraw para visualizar as moléculas. Alguns programas transcendem a especialização e são utilizados em um amplo espectro de áreas. Na química analítica, e em muitas outras áreas da química e da ciência, as planilhas eletrônicas de cálculos fornecem um meio de armazenagem, análise e organização de dados textuais e numéricos. O Microsoft Excel é um exemplo desse tipo de programa.

A revolução do computador pessoal nos últimos 20 anos tem produzido muitas ferramentas úteis para os estudantes, os químicos e outros cientistas. Um dos maiores exemplos desses aplicativos é a planilha de cálculos, que é versátil, poderosa e fácil de usar. As planilhas eletrônicas são utilizadas na manutenção de registros, cálculos matemáticos, análise estatística, ajustes de curvas, plotagem de gráficos, análise financeira, gerenciamento de dados e uma variedade de outras tarefas, limitadas apenas pela imaginação do usuário. Os programas de planilhas de cálculo no estado da arte têm muitas funções embutidas para auxiliar na realização de tarefas em cálculos envolvendo a química analítica. Neste texto, apresentamos exemplos para ilustrar algumas dessas tarefas e planilhas para a sua realização.¹ Existe uma necessidade crescente de construir e manter bases de dados em química analítica, com informações que têm sido geradas nos laboratórios, obtidas ou importadas da Internet ou enviadas, através de correio eletrônico, por nossos colegas. Essa necessidade geralmente requer a reformatação das tabelas de dados resultantes para atender a nossos propósitos. Neste capítulo, mostramos como processar e apresentar grandes quantidades de dados usando funções embutidas numéricas, estatísticas e de gráficos do Excel.

¹ Para mais informações sobre o uso de planilhas de cálculos em química, ver F. J. Holler; S. R. Crouch, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2003.

3A

MANUTENÇÃO DE REGISTROS E REALIZAÇÃO DE CÁLCULOS

EXERCÍCIO COM
PLANILHA
ELETRÔNICA 1



Os programas de planilhas de cálculos mais populares incluem o Microsoft Excel, Lotus 1-2-3 e Quattro Pro. Em função de sua ampla disponibilidade e utilidade geral, optamos por ilustrar nossos exemplos usando o Microsoft Excel para PC. Embora a sintaxe e os comandos para outros aplicativos de planilhas sejam de alguma forma diferentes daqueles do Excel, os conceitos gerais e princípios de operação são similares. Os exemplos que apresentamos podem ser desenvolvidos por meio de qualquer aplicativo de planilha de cálculos; as instruções em si necessitam ser modificadas se for utilizado outro aplicativo que não seja o Excel.² Em nossos exemplos, vamos considerar que o Excel esteja configurado com as opções mais frequentes, da mesma forma como foi entregue pelo fabricante, a menos que especifiquemos o contrário.

Na prática, aprendemos melhor fazendo do que lendo o que deve ser feito. Embora os fabricantes de *softwares* tenham feito grandes esforços para aprimorar a redação de manuais para seus produtos, é bem verdade que, geralmente, quando sabemos o suficiente para ler um manual de um programa eficientemente, não precisamos mais do manual. Com isso em mente, temos planejado uma série de exercícios envolvendo planilha de cálculos, que estão envolvidos no contexto da química analítica. Introduzimos comandos e sintaxes apenas quando são necessários a uma tarefa específica, de forma que, se você precisar de informações mais detalhadas, consulte as janelas de ajuda do Excel ou a documentação de seu programa. No Excel, a ajuda está disponível com um toque do botão do mouse, clicando-se em **Ajuda/Ajuda do Microsoft Excel** ou pressionando-se a tecla F1. Além disso, a última versão do Microsoft Office, que inclui o Excel, apresenta um menu no canto esquerdo superior do monitor que permite que você digite questões e obtenha ajuda suscetível ao contexto.

3A-1 Iniciando

Neste livro, vamos considerar que você esteja familiarizado com o Windows. Se você precisar de ajuda com o Windows, consulte o guia *Iniciando* ou a ajuda on-line disponível no Windows. Na maioria das versões do Windows, por exemplo, você pode conseguir ajuda abrindo o menu **Iniciar** e clicando em **Ajuda**. Para ilustrar o uso de planilhas de cálculo, vamos usar o Excel para exercer a função da página do caderno de laboratório, exibida na Figura 2-24. Para começar, devemos iniciar o Excel clicando duas vezes no seu ícone, mostrado à margem, na área de trabalho do computador. Alternativamente, em versões recentes do Windows e do Microsoft Office, clicar em **Iniciar/Programas/Microsoft Excel** na barra de ferramentas. A janela mostrada na Figura 3-1 então será aberta.



Microsoft Excel

A janela contém uma **planilha** que consiste em uma grade de células dispostas em linhas e colunas. As linhas são denominadas 1, 2, 3 e assim por diante, e as colunas, A, B, C e assim por diante, na margem da planilha. Cada célula tem uma localização única, especificada por seu endereço. Por exemplo, a **célula ativa**, que é circundada por uma linha escura na Figura 3-1, tem o endereço A1. O endereço da célula ativa é sempre apresentado no quadro logo acima da primeira coluna da planilha mostrada na **barra de fórmulas**. Você pode verificar essa forma de identificação da célula ativa clicando em várias células da planilha.

Digitação de Textos na Planilha de Cálculos

As células podem conter texto, números ou fórmulas. Vamos começar digitando algum texto na planilha. Clique na célula A1, e digite **Determinação Gravimétrica de Cloreto** seguido pela tecla Enter

² D. Diamond; V. C. A. Hanratty, *Spreadsheet Applications in Chemistry Using Microsoft Excel*. Nova York: John Wiley & Sons, 1997; Freiser, H., *Concepts & Calculations in Analytical Chemistry: A Spreadsheet Approach*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992; R. de Levie, *Principles of Quantitative Chemical Analysis*. Nova York: McGraw-Hill, 1997; R. de Levie, *A Spreadsheet Workbook for Quantitative Chemical Analysis*. Nova York: McGraw-Hill, 1992.

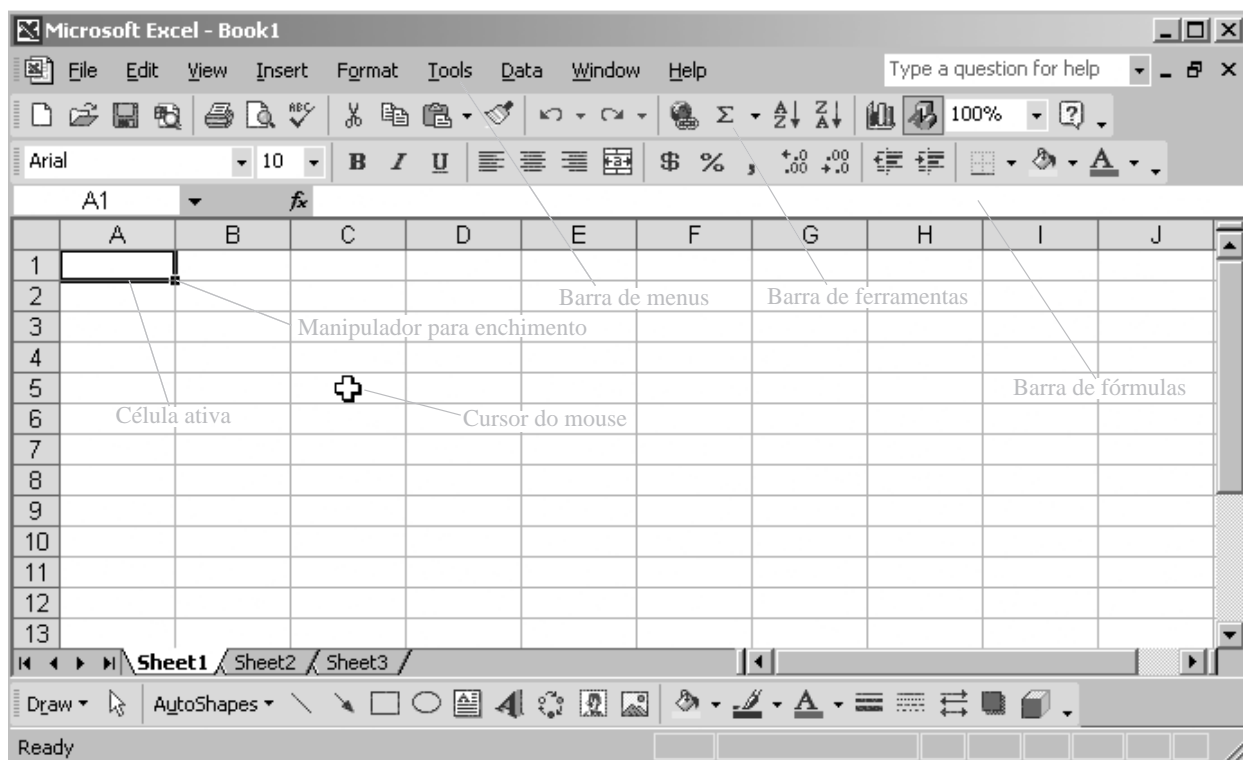


Figura 3-1 Janela de abertura do Microsoft Excel. Observe a localização da barra de menus, da barra de ferramentas, da célula ativa e do cursor do mouse.

[↵]. Observe que a célula ativa agora é a A2, assim você pode digitar **Amostras** [↵]. À medida que você digita, os dados aparecem na barra de fórmulas. Se você cometer um erro, apenas dê um clique no mouse posicionado na barra de fórmulas e faça as correções necessárias, usando as teclas *backspace* ou *delete*. Continue a digitar nas células da coluna A como mostrado a seguir.

Massa do frasco com amostra, g[↵]
 Massa do frasco sem amostra, g[↵]
 Massa da amostra, g[↵]
 [↵]
 Massas dos cadinhos, com AgCl, g[↵]
 Massas dos cadinhos, vazios, g[↵]
 Massa do AgCl, g[↵]
 [↵]
 % de cloreto[↵]
 % média de cloreto[↵]
 Desvio padrão, % de cloreto[↵]
 DPR, partes por mil[↵]

Quando você terminar de digitar o texto, a planilha deverá ser semelhante àquela mostrada na Figura 3-2.

Mudando a Largura de uma Coluna

Observe que as legendas que você digitou na coluna A são maiores que ela. Você pode alterar a largura dela colocando o cursor do mouse no limite entre as colunas A e B, no topo da coluna, como mostrado na Figura 3-3a, e arrastando o limite para a direita até que todo o texto seja inserido nela, conforme apresentado na Figura 3-3b.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras			
3	Massa do frasco com amostra, g			
4	Massa do frasco sem amostra, g			
5	Massa da amostra, g			
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g			
8	Massas dos cadinhos, vazios, g			
9	Massa do AgCl, g			
10				
11	% de cloreto			
12	% média de cloreto			
13	Desvio padrão, % de cloreto			
14	DPR, partes por mil			
15				

Figura 3-2 Aparência da planilha após a digitação dos textos identificadores.

► Fórmulas do Excel sempre começam com o sinal de igual [=].

Inserindo Números na Planilha

Agora vamos digitar alguns dados numéricos na planilha. Clique na célula B2 e digite

1[↵]
27,6115[↵]
27,2185[↵]

Na célula B5, queremos calcular a diferença entre os dados das células B3 e B4, então, digitamos

=b3-b4[↵]

A expressão que você acabou de digitar é chamada **fórmula**. No Excel, a fórmula começa com o sinal de igual [=] seguido pela expressão numérica desejada. Observe que a diferença entre os conteúdos das células B3 e B4 é mostrada na célula B5. Agora, continue digitando os dados até que a planilha se pareça com aquela representada na Figura 3-4.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras			
3	Massa do frasco com amostra, g			
4	Massa do frasco sem amostra, g			
5	Massa da amostra, g			
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g			
8	Massas dos cadinhos, vazios, g			
9	Massa do AgCl, g			
10				
11	% de cloreto			
12	% média de cloreto			
13	Desvio padrão, % de cloreto			
14	DPR, partes por mil			
15				
16				

(a)

	A	B	C
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto		
2	Amostras		
3	Massa do frasco com amostra, g		
4	Massa do frasco sem amostra, g		
5	Massa da amostra, g		
6			
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g		
8	Massas dos cadinhos, vazios, g		
9	Massa do AgCl, g		
10			
11	% de cloreto		
12	% média de cloreto		
13	Desvio padrão, % de cloreto		
14	DPR, partes por mil		
15			
16			

(b)

Figura 3-3 Alterando a largura da coluna. (a) Posicione o cursor do mouse no limite entre as colunas A e B e arraste para a direita até a posição mostrada em (b).

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras	1	2	3
3	Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Massa do frasco sem amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Massa da amostra, g	0,3930		
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g			
8	Massas dos cadinhos, vazios, g			
9	Massa do AgCl, g			

Figura 3-4 Amostra de registro de dados.

Preenchimento de Células Usando o Autopreenchimento

As fórmulas das células C5 e D5 são idênticas à fórmula da célula B5, exceto as células de referência para os dados, que são diferentes. Na célula C5, queremos calcular a diferença entre os conteúdos nas células C3 e C4, e na célula D5, queremos obter a diferença entre D3 e D4. Poderíamos digitar as fórmulas nas células C5 e D5, como fizemos para a célula B5, mas o Excel proporciona uma maneira fácil de duplicá-las, e automaticamente altera para nós as células de referência para os valores apropriados. Para duplicar uma fórmula já existente nas células adjacentes, simplesmente dê um clique na célula contendo a fórmula, que em nosso exemplo é a célula B5, então clique no comando autopreenchimento (ver Figura 3-1) e arraste o canto do retângulo para a direita, de forma que ele englobe as células onde você deseja que a fórmula seja duplicada. Tente isto agora. Clique na célula B5, em seguida, clique no autopreenchimento e arraste para a direita, preenchendo as células C5 e D5. Quando você liberar o botão do mouse, a planilha deve se parecer com aquela mostrada na Figura 3-5. Agora dê um clique na célula B5 e veja a fórmula na barra de fórmulas. Compare-a com aquelas das células C5 e D5.

Queremos realizar as mesmas operações nos dados das linhas 7, 8 e 9 apresentados na Figura 3-6. Então, digite os dados restantes na planilha agora.

Mais uma vez, clique na célula B9 e digite a seguinte fórmula:

$$=b7-b8[↵]$$

Novamente, clique na célula B9, depois, no autopreenchimento e o arraste pelas colunas C e D para copiar a fórmula para as células C9 e D9. A massa do cloreto de prata agora deve ser calculada para os três cadinhos.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras	1	2	3
3	Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Massa do frasco sem amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588

Figura 3-5 Utilização do autopreenchimento para copiar as fórmulas para células adjacentes de uma planilha. Neste exemplo, damos um clique na célula B5, em seguida, no autopreenchimento e arrastamos o retângulo para a direita para preencher as células C5 e D5. As fórmulas nas células B5, C5 e D5 são idênticas, mas as células de referência nas fórmulas referem-se aos dados das colunas B, C e D, respectivamente.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras	1	2	3
3	Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Massa do frasco sem amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g	21,4296	23,4915	21,8323
8	Massas dos cadinhos, vazios, g	20,7926	22,8311	21,2483
9	Massa do AgCl, g			

Figura 3-6 Inserção de dados na planilha em preparação para os cálculos da massa de cloreto de prata seco nos cadinhos.

3A-2 Realização de Cálculos Complexos com o Excel

Como aprenderemos no Capítulo 12, a equação para encontrar a % de cloreto na amostra é

$$\begin{aligned} \% \text{ cloreto} &= \frac{\text{massa de AgCl}}{\text{massa molar do AgCl}} \times \frac{\text{massa molar do Cl}}{\text{massa da amostra}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{massa de AgCl}}{143,321 \text{ gramas/mol}} \times \frac{35,4527 \text{ g/mol}}{\text{massa da amostra}} \times 100\% \end{aligned}$$

Nossa tarefa neste momento é traduzir essa equação para uma fórmula do Excel e digitá-la na célula B11, como mostrado:

$$=B9*35,4527*100/143,321/B5[-]$$

Uma vez que você tenha digitado a fórmula, dê um clique na célula B11 e arraste o autopreenchimento para copiar a fórmula para as células C11 e D11. A % de cloreto para as amostras 2 e 3 deverá aparecer neste instante na planilha, como exemplificado na Figura 3-7.

Vamos completar e documentar a planilha no Capítulo 6, após termos explorado alguns dos cálculos importantes de análise estatística. Agora, clique em **Arquivo/Salvar Como...** na barra de menus, digite um nome de arquivo como **cloreto_grav**, e grave a planilha em um disquete ou outro meio de recuperação e edição posterior. O Excel automaticamente incluirá a extensão de arquivo **.xls** no nome do arquivo, para que apareça como **cloreto_grav.xls** no disco.

Na construção dessa planilha, aprendemos algumas operações básicas, incluindo a digitação de textos na planilha, alteração da largura da coluna com o mouse, duplicação de células com o autopreenchimento e digitação de fórmulas na planilha.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto							
2	Amostras	1	2	3				
3	Massa do frasco com amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105				
4	Massa do frasco sem amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517				
5	Massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588				
6								
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g	21,4296	23,4915	21,8323				
8	Massas dos cadinhos, vazios, g	20,7926	22,8311	21,2483				
9	Massa do AgCl, g	0,6370	0,6604	0,5840				
10								
11	% de cloreto	40,0946	40,0393	40,2624				
12	% média de cloreto							
13	Desvio padrão, % de cloreto							
14	DPR, partes por mil							
15								
16								

Figura 3-7 Completando o cálculo da porcentagem de cloreto. Digite a fórmula na célula B11, dê um clique no manipulador de preenchimento e arraste para a direita até a célula D11.

3B CÁLCULO ENVOLVENDO MASSA MOLAR USANDO O EXCEL

EXERCÍCIO COM PLANILHA ELETRÔNICA 2

Neste exercício, vamos aprender como importar dados a partir de uma fonte externa, como manipular os dados para obter os valores numéricos desejados para as massas molares dos elementos, como encontrar os valores apropriados das massas molares dos elementos e, finalmente, como calcular as massas molares dos compostos. As funções do Excel necessárias para realizar essas tarefas nos servirão como bom exemplo de realização de uma variedade de outras manipulações de dados e cálculos.

3B-1 Importação de Dados a partir de Páginas da Web³

O desenvolvimento da Internet, que resultou em uma alta capacidade de armazenamento e recuperação de dados textuais e numéricos, tem tornado muito fácil o acesso aos valores mais atualizados de massas molares, constantes universais da natureza e dados originais da literatura científica.

A vantagem potencialmente mais relevante da importação direta de dados numéricos é a eliminação dos erros humanos decorrentes da transcrição. Mais do que isso, se você necessita de mais que alguns poucos valores, a importação dos mesmos poupa um tempo considerável. Se apenas alguns valores precisam ser importados, a maneira mais fácil de introduzir dados em uma planilha de cálculos é usar os recursos básicos de edição de todos os programas do Windows. Por exemplo, você pode simplesmente selecionar o conjunto de números ou caracteres desejado, clicar em **Editar/Copiar** (ou no atalho do teclado **[Ctrl-c]**) e então posicionar o cursor no local desejado na planilha e clicar em **Editar/Colar** **[Ctrl-v]** ou **Editar/Colar Especial...** Você pode testar essa função usando seu navegador na Internet para surfar no *site* de buscas www.google.com.br, procurando por documentos que contenham as palavras-chave “iupac atomic weights”, e navegando no *site* da União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied chemistry – Iupac). Esse *site* tem uma página que contém uma tabela com os pesos atômicos mais atualizados.⁴ Utilize seu *mouse* para destacar e selecionar toda a tabela, incluindo as cinco legendas acima das colunas e digite **[Ctrl-c]**. Essa ação copia os dados da tabela para a área de transferência do seu computador. Então, mude para o Excel, clique na célula A1 em uma nova planilha e dê um clique na opção **Editar/Colar Especial...** e uma janela similar àquela mostrada na Figura 3-8 deverá aparecer.

Clique em **HTML** para destacar o texto e então **OK** e sua planilha deve se parecer com a que está simulada na Figura 3-9. HTML refere-se à linguagem de formatação de hipertexto, usada para codificar muitas páginas da *Web*. Quando você copiou os dados das tabelas, instruções ocultas em HTML foram incluídas para permitir que o Excel organize os dados na sua planilha praticamente da mesma forma que apareciam originalmente no *site*. Se a sua versão do programa não tem o comando **Editar/Colar Especial.../HTML**, então clique na célula A1, apenas cole a tabela **[Ctrl-v]** e você poderá obter resultados similares.

Observe que o texto está confinado em células, o que torna a tabela de dados difícil de ser lida. Você pode alterar manualmente a largura das colunas, como discutido previamente, mas

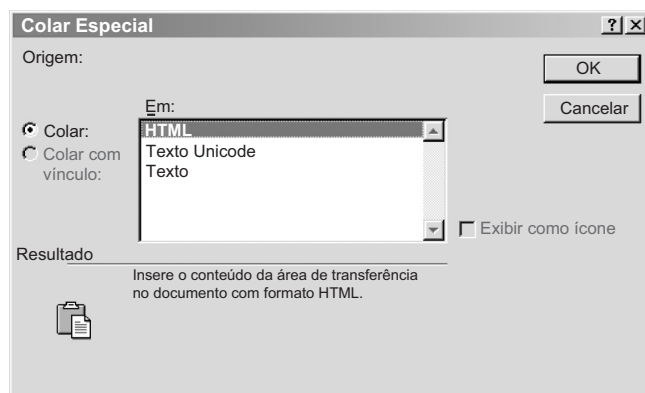


Figura 3-8 Opção do Windows para o comando **Editar/Colar Especial...** no Excel.

◀ Digite **[Alt-tab]** para migrar entre programas.

◀ A importação de dados freqüentemente minimiza erros de digitação e pode poupar bastante tempo.

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	

Figura 3-9 Tabela com dados de pesos atômicos do *site* da Iupac copiadas para o Excel como HTML (linguagem de formatação de hipertexto). A tabela está selecionada e é um pouco difícil de ser lida, uma vez que ainda não foi formatada no Excel.

³ NRT: Atenção, as conclusões e as interpretações sobre valores numéricos a partir deste ponto do capítulo supõem que o caractere decimal seja o ponto (“.”). Sua planilha pode ser configurada para reconhecer a vírgula (“,”) para a mesma função. Neste caso, as interpretações do Excel não serão as mesmas aqui descritas.

⁴ T. B. Coplen, *Pure Appl. Chem.*, 2001, n. 73, p. 667-683.

existe outra forma melhor, mais automática, de melhorar a aparência e a legibilidade da tabela. A tabela de dados já deverá ter sido selecionada, então clique em **Formatar/Células...** e, em seguida, na indicação **Alinhamento**, depois, clique duas vezes para reverter a seleção no botão **Retorno Automático de texto** e, após isto, clique em **OK**. Finalmente, clique em **Formatar/Coluna/AutoAjuste da seleção**, e sua planilha deve estar formatada e legível, como representada na Figura 3-10. Role a planilha para baixo e observe que cada coluna está agora com a largura exata para acomodar o número máximo de caracteres na coluna e que nenhuma célula tem seu texto confinado. O texto nas células está alinhado à esquerda e dados numéricos estão alinhados à direita.

3B-2 Lidando com Sequência de Caracteres (*Strings*)

Geralmente, o Excel é capaz de reconhecer o tipo de dados que foi inserido ou importado para as suas células. Por exemplo, na célula A2, o programa reconheceu o número 1 e então esse número está alinhado à direita na célula. De fato, todos os números atômicos contidos na coluna A são reconhecidos corretamente como dados numéricos. Na célula C2 o Excel reconhece que a célula contém apenas caracteres alfabéticos, que estão alinhados à esquerda. Observe também que a célula E2 tem um pequeno triângulo no canto superior esquerdo, indicando que há um problema com a célula. Se você clicar na célula E2, uma pequena caixa contendo um ponto de exclamação aparece, e se posicionar o cursor sobre a caixa, surge outra caixa informando-lhe que existe alguma confusão no tipo de dado contido na célula. O Excel interpreta os dados (1, 2, 3) como datas. Não vamos utilizar os dados presentes na coluna E, dessa forma vamos ignorar os erros desse tipo nessa coluna. Números sem vírgulas na coluna E são interpretados como valores numéricos.

Vamos então focalizar nos pesos atômicos contidos na coluna D e observar algumas características importantes dos dados. De agora em diante, e em todo o livro, vamos nos referir a **massas atômicas**, em vez de pesos atômicos. Primeiro, o Excel interpretou os dados da coluna D como texto, em vez de dados numéricos. Isso acontece porque existe um dígito entre parênteses ao final de cada linha. Esse dígito é a incerteza na última posição da massa atômica. Por exemplo, podemos escrever a massa atômica do hidrogênio como 1.00794 ± 0.00007 em vez de 1.00794(7). Como vamos aprender, no Capítulo 6, as incertezas em massas atômicas podem ser empregadas para calcular incertezas em quaisquer resultados que sejam originados de massas atômicas, tais como massas molares de compostos. Embora seja uma tarefa relativamente simples cortar (**[Ctrl-x]** ou **Editar/Recortar**) e colar a incerteza em outra célula, esta poderia apenas ser apagada de cada uma das células, caso não se precise dela. Para ver como o Excel interpreta as massas atômicas sem as incertezas nos parênteses, clique em D2, copie os dados, depois, clique na célula G2 e cole os dados para essa célula. Então clique na barra de fórmulas, use a tecla **[Backspace]** ou **[Delete]** para remover os caracteres "(7)", e pressione a tecla **[Enter]**. Observe que neste instante o Excel interpreta a massa atômica do hidrogênio como um dado numérico e o número 1.00794 fica alinhado à direita na célula. Seria simples, mas ao mesmo tempo tedioso, realizar essas operações em todas as 113 massas atômicas contidas na tabela; além disso, haveria muitas chances de apagar-se um caractere por engano e criar erros na tabela. Felizmente, o Excel tem muitas funções internas que nos permitem tratar de situações como esta encontrada aqui.

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	

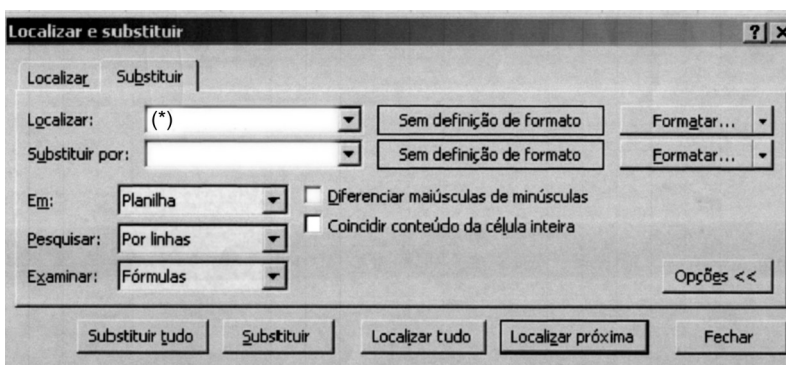
Figura 3-10 Tabela de pesos atômicos com formato da Iupac.

Localizar e Substituir

Uma maneira de remover as incertezas expressas nos parênteses na tabela de massas atômicas é usar a função **Localizar/Substituir** do Excel. Vamos ilustrar essa abordagem com alguns dos dados. Copie as massas atômicas do hidrogênio até o cobre, incluindo as incertezas, na coluna F, células F2:F30. Agora selecione as células F2:F30. Vá para o menu **Editar** e escolha **Substituir**. Isso deve levar à janela **Localizar e Substituir** mostrada a seguir. Tenha certeza de que a pasta **Substituir** esteja selecionada, como indicado.

Digite (*) na caixa **Localizar:** e deixe a caixa **Substituir por:** em branco. Nesse caso o asterisco é um “coringa”. A escolha de (*) faz — à medida que você pesquise o texto — qualquer coisa, que esteja incluída entre parênteses, ser localizada e substituída, neste caso, por nada. Na caixa **Pesquisar,** escolha **Por colunas.** Agora clique em **Substituir tudo.** Observe que os caracteres entre parênteses e os próprios parênteses foram removidos dos 29 registros. Agora apague os 29 registros na coluna F, uma vez que não vamos explorar essa abordagem além disso.

Embora a função **Localizar/Substituir** funcione bem para esses dados, ela não é geralmente tão útil como uma função embutida para a manipulação de seqüências de caracteres alfanuméricos. Essas funções são chamadas **funções de seqüências.** Usaremos funções de seqüências para remover as incertezas entre parênteses dos dados contidos na coluna D e para produzir uma coluna numérica de massas atômicas.



A função LOCALIZAR

A função da planilha do Excel, denominada **LOCALIZAR(localizar_texto;no_texto;núm_inicial)**, permite localizar a posição de algum caractere alfanumérico que especificamos no texto da seqüência. Por exemplo, em nossa tabela de massas atômicas, seria útil reconhecer onde os parênteses estão em cada uma das seqüências de caracteres (*strings*) da coluna D. Considere, uma vez mais, a massa atômica do hidrogênio, representada na célula D2, como a seqüência de caracteres “1.00794(7)”. Colocamos a seqüência entre aspas porque o Excel reconhece os caracteres entre aspas como seqüências. Se contarmos os caracteres na seqüência da esquerda para a direita, veremos que o parêntese da esquerda está na oitava posição e o parêntese da direita está na décima. O Excel nos permite localizar automaticamente a posição do parêntese da esquerda usando a função **LOCALIZAR(“(”,”1.00794(7)”,1)**, na qual a seqüência “(” é a função **localizar_texto**; a seqüência “1.00794(7)” refere-se à seqüência **no_texto**; e o número 1 refere-se a **núm_inicial**, que é a posição do caractere na seqüência na qual gostaríamos que o Excel iniciasse a contagem. Se o **núm_inicial** for omitido, ele é considerado como o primeiro caractere da seqüência. Teste a função clicando na célula G2 e digitando

```
=LOCALIZAR (“(”,”1.00794(7)”,1) [↵]
```

que produz o número 8 na célula G2, indicando que o parêntese da esquerda ocorre na oitava posição de caractere da massa atômica. Agora clique na célula G3, e digite

```
=LOCALIZAR (“)”,”1.00794(7)”,1) [↵]
```

Uma **seqüência de caracteres** é um grupo de caracteres alfabéticos e/ou numéricos.

◀ A função **LOCALIZAR** detecta um caractere ou seqüência de caracteres em outra seqüência e revela sua localização. A fórmula **=LOCALIZAR (“&”, “Lei & Ordem”)** produz o número 5 porque “&” é a quinta posição na seqüência “Lei & Ordem”.

e o número 10 aparece na célula G3, indicando a posição do parêntese à direita. Podemos usar a função LOCALIZAR para encontrar a posição de qualquer caractere em qualquer seqüência. Agora, em vez de digitar a seqüência, podemos utilizar sua referência de célula, que, no caso da massa atômica do hidrogênio, é D2. Clique na célula G2 e digite

=LOCALIZAR("(" ,D2) [↵]

e uma vez mais o número 8 aparece na célula. Observe que o comando **núm_inicial** foi omitido, uma vez que desejamos iniciar a busca com o primeiro caractere na seqüência. Novamente, use o autopreenchimento para copiar a célula G2 para as células G3:G10 e sua planilha deverá se parecer com aquela mostrada na Figura 3-11. Após ter observado os resultados da localização dos parênteses nas células G3:G10 e verificado que os números resultantes correspondem às posições dos parênteses à esquerda nas células D2:D10, pressione a tecla **Delete** para limpar a coluna G.

	A	B	C	D	E	F	G
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes		
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3		8
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2		9
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4		7
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)			9
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3		7
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2		8
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2		8
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2		8
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)			11

Figura 3-11 Planilha mostrando os resultados da utilização da função LOCALIZAR para encontrar a posição do parêntese à esquerda em cada uma das massas atômicas das células D2 até D10.

A Função EXT.TEXTO

Agora que aprendemos como encontrar caracteres contidos em seqüências, podemos usar a função **EXT.TEXTO(texto,núm_inicial,núm_caract)** do Excel para extrair os dados numéricos das seqüências da coluna D. A variável **texto** é a seqüência de caracteres de interesse; **núm_inicial** é a posição do caractere onde gostaríamos que a extração tivesse início; e **núm_caract** é o número de caracteres que queremos extrair da seqüência. Em nosso exemplo, a posição inicial é sempre 1, porque todas as seqüências começam com o primeiro dígito da massa atômica. O número de caracteres será determinado pela função LOCALIZAR, que encontrará o parêntese à esquerda para nós, como anteriormente. Podemos fazer um teste clicando na célula F2 e digitando

=EXT.TEXTO(D2,1,LOCALIZAR("(" ,D2)) [↵]

► A função EXT.TEXTO produz uma seqüência a partir de uma segunda seqüência pela especificação da posição do primeiro caractere da seqüência procurada e do número de caracteres desejado. Por exemplo, =EXT.TEXTO("Oh, Irmão, Onde Está Você?", 5,5) fornece a seqüência de caracteres "Irmão". Observe que os espaços são contados como caracteres.

Você poderá observar que a massa atômica do hidrogênio aparece na célula F2, mas ainda não a temos da maneira correta, porque o parêntese à esquerda aparece ao final da seqüência. Essa dificuldade é facilmente resolvida digitando-se -1 ao final da função LOCALIZAR, que subtrai um da posição do caractere do parêntese à esquerda, para fornecer a posição do último caractere da massa atômica. Clique na célula F2, então clique na barra de fórmulas ao final da função LOCALIZAR e altere o conteúdo da célula para o seguinte:

=EXT.TEXTO(D2,1,LOCALIZAR("(" ,D2)-1) [↵]

Agora a massa atômica do hidrogênio aparece como 1.00794 na célula. Tudo o que resta a fazer é clicar no autopreenchimento da célula F2 e arrastá-lo até o final da tabela para extrair as massas atômicas das seqüências. Sua planilha por enquanto deve estar parecida com aquela representada na Figura 3-12. Observe a coluna F e verá que algumas massas atômicas ainda não são mostradas corretamente. A massa atômica do lítio surge como [6.941 e as outras (elementos 43, 61, 84-89 e 93-114) aparecem com a notação #VALOR!, que indica um erro, uma vez que não há parêntese nas seqüências.

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	1.00794
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	4.002602
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	[6.941
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		9.012182
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	10.811
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	12.0107
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2	14.0067
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2	15.9994
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)		18.9984032

Figura 3-12 Extração de massas atômicas de seqüências de caracteres. A maioria das massas atômicas aparece corretamente, na coluna F, exceto para o lítio e para vários outros que contêm colchetes.

Neste momento, você pode apenas copiar os valores das seqüências a partir da coluna D, colá-los na coluna F e editar individualmente as seqüências para que não apareçam parênteses, colchetes ou incertezas na coluna D. Os problemas no final desse capítulo pedem que você indique as fórmulas que permitam efetuar essas conversões automaticamente. O Excel tem funções que permitem a você realizar as verificações de resultados das funções para que, na ocorrência de erros, possa fazer as correções automaticamente. Vamos deixar a discussão dessas funções para mais tarde.

3B-3 Utilização de PROCV para Localizar Dados em uma Planilha

O objetivo final deste exercício é calcular a massa molar de compostos de uma maneira relativamente simples e automática. Uma vez que temos os símbolos para todos os elementos na coluna B de nossa planilha e as massas atômicas correspondentes dos elementos na coluna D, poderia ser bastante útil se houvesse uma maneira de procurar uma dada massa atômica especificando-se apenas o seu símbolo. O Excel fornece uma forma conveniente de resolver essa tarefa. A função **PROCV (valor_procurado;matriz_tabela;núm_índice_coluna;procurar_intervalo)** localiza o **valor_procurado** na primeira coluna de uma seção de uma planilha especificada pela **matriz_tabela** e retorna o conteúdo correspondente na coluna indicada pelo **núm_índice_coluna**. Vamos agora usar essa função para procurar a massa atômica do flúor. Comece clicando na célula G1 e digitando

```

Elemento[→]
Nº Átomos[→]
Massa At.[↵]
=PROCV("F",B2:F114,5,FALSO)[↵]

```

Sua planilha deve ficar parecida com aquela mostrada na Figura 3-13, com a massa molar do flúor indicada na célula I2. O Excel procurou a

◀ PROCV("massa", A1:B5,2,FALSO) varre a primeira coluna da matriz, entre a célula A1 e B5 (ver a seguir), buscando a seqüência de caracteres "massa" e retorna o valor na coluna 2 correspondente à seqüência. Neste exemplo, obtemos 0,357. Se uma equivalência exata não for encontrada, ocorre um erro.

	A	B
1	volume	2
2	temperatura	300
3	massa	0.357
4	mol	0,5
5	constante dos gases	0.0821

massa atômica do flúor (especificada pelo símbolo “F” como o **valor procurado**) na região retangular da planilha especificada pela variável **matriz_tabela**, que, neste exemplo, é B2:F114. Essa região, ou **matriz**, contém os símbolos atômicos na primeira coluna da matriz (coluna B na planilha) e as massas atômicas extraídas na quinta coluna (coluna F na planilha).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes		Element	No. Atoms	At. Mass
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	1.00794			18.9984032
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	4.002602			
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	6.941			
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		9.012182			
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	10.811			
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	12.0107			
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2	14.0067			
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2	15.9994			
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)		18.9984032			

Figura 3-13 Usando VLOOKUP para procurar e mostrar a massa atômica de flúor.

Assim, **núm_índice_coluna** é definido como 5 na função, para indicar que queremos a massa atômica na quinta coluna da matriz. O Excel considera que o valor procurado está contido na primeira coluna da matriz. A variável lógica **procurar_intervalo**, que aqui é definida como FALSO, diz ao Excel que a combinação entre o símbolo atômico que está sendo procurado e o resultado precisa ser *exata*. Se essa variável for definida com VERDADEIRA, o PROCV localizará uma combinação aproximada. Se nenhuma combinação for localizada, isso resultará em erro. Tente vários símbolos de elementos diferentes na função PROCV na célula I2 e observe os resultados.

Agora vamos generalizar a função **procurar** para que possamos encontrar a massa atômica de qualquer elemento simplesmente digitando seu símbolo em uma célula. Clique na célula I2, depois, na barra de fórmulas e edite o conteúdo para ler o seguinte:

=PROCV(G2,B2:F114,5,FALSO)[↵]

G	H	I
Element	No. Atoms	At. Mass
Fe		55.845
S		32.065

Figura 3-14 Massas atômicas de dois elementos quaisquer podem ser procuradas digitando-se seus símbolos nas células G2 e G3.

A condição de erro #N/L então aparece na célula I2, uma vez que a célula G2 está vazia e assim não contém nenhum símbolo de elemento. Clique na célula G2 e digite **Fe**. A massa atômica do ferro agora aparece na célula I2. Teste digitando vários outros símbolos de elementos na célula G2 e observe os resultados. Quando notar que a função **procurar** está funcionando adequadamente, clique na célula I2 e copie seu conteúdo para a célula I3, usando o autopreenchimento. Então digite vários símbolos de elementos na célula G3 e sua planilha ficará parecida com a mostrada na Figura 3-14.

3B-4 Realização de Cálculos

A última etapa de nosso exercício é a criação de fórmulas que vão calcular a massa molar de um composto a partir da massa atômica procurada pelas funções na célula G2 e G3. Vamos nos ater a compostos binários, no momento, e deixar casos mais complexos para os problemas contidos no final do capítulo. Vamos calcular a massa molar do NaCl. Comece clicando na célula G2 e digite

**Na [→]
1 [↵]
1 [←]
C1 [↵]**

Sua planilha, nesse instante, deve mostrar as massas atômicas do Na e do Cl nas células I2 e I3, respectivamente, e o número 1 nas células H2 e H3, para indicar o número de átomos de cada elemento da fórmula do NaCl. Agora clique na célula J1 e digite o seguinte:

**Massa [↵]
=H2*I2[↵]**

Copie a fórmula de J2 para J3 usando o autopreenchimento e digite a seguinte equação na célula J4.

=J2+J3[↵]

Essa fórmula soma os conteúdos das células J2 e J3, que contêm a massa total do Na e do Cl, e mostra a massa molar do NaCl na célula J4. Sua planilha, novamente, deve mostrar-se como a exibida na Figura 3-15. Teste essa planilha com vários compostos binários da tabela de massas molares ao final deste livro-texto. Verifique as massas molares da planilha em relação àquelas que você encontrar na tabela. Observe que o Excel não tem uma maneira automática de verificar os algarismos significativos; assim, as massas molares calculadas usando sua planilha precisam ser arredondadas para refletir apenas aqueles dígitos que são significativos. No Capítulo 6, vamos explorar os métodos que lidam com algarismos significativos em resultados calculados. Para finalizar esta atividade, dê um nome descritivo de arquivo à sua planilha e grave-a em um disco para uso futuro.

Neste capítulo, começamos a explorar o uso de planilhas de cálculo eletrônicas na química analítica. Examinamos várias das operações básicas do uso de planilhas, incluindo a inserção de dados, importação de dados, manuseio de seqüências de caracteres e cálculos básicos. Em outras planilhas contidas neste livro, evoluiremos nas técnicas que adquirirmos e aprenderemos muito mais sobre o Excel, o que será útil em nosso estudo da química analítica e suas áreas correlatas.

G	H	I	J
Elemento	Nº de Áts.	Massa At.	Massa
Na	1	22,989770	22,98977
Cl	1	35,453	35,453
			58,44277

Figura 3-15 Cálculos da massa molar do NaCl. A planilha é genérica para compostos binários. Digite o símbolo do primeiro elemento na célula G1 e o número de átomos do elemento na célula H1. Digite o símbolo e o número de átomos do segundo elemento nas células G2 e H2. A massa molar do composto é mostrada na célula J4.

► Nossa planilha funciona apenas para dois elementos. O que deve ser alterado para fazer que ela se estenda para mais que dois elementos? Existe algum modo de implementar a planilha para um número qualquer de elementos? Você pode notar que, à medida que se acrescenta mais ferramentas à caixa de ferramentas do Excel, podem existir maneiras melhores e mais sofisticadas para se calcular massas molares.

EXERCÍCIOS NA WEB

Direcione seu navegador para um programa de busca e localize uma tabela HTML da densidade da água em função da temperatura, expressa pelo menos a intervalos de um grau, em um intervalo de 15 °C a 30 °C. Utilize as palavras-chave como “tabela densidade temperatura água g/mL”. Copie e cole a tabela na planilha, como HTML, para que os dados sejam mostrados em uma matriz de células. Grave a planilha em um arquivo para recuperação posterior no Problema 3-10.

www
www
www

QUESTÕES E PROBLEMAS

- *3-1. Descreva o uso das seguintes funções do Excel, após ler sobre eles no menu de ajuda do programa.
- (a) RAIZ QUADRADA
 - (b) SOMA
 - (c) PI
 - (d) FATORIAL
 - (e) EXP
 - (f) LOG
- 3-2. Use o menu de ajuda do Excel para procurar o uso da função CONT.NUM. Utilize a função para determinar o número de dados em cada coluna da planilha da Figura 3-7. A função CONT.NUM é bastante útil para a determinação do número de dados registrados em uma dada área da planilha.
- 3-3. Prepare uma planilha similar àquela mostrada na Figura 3-7 para a determinação gravimétrica de níquel usando dimetilgloxima. Ver Seção 37B-3 para detalhes. Use a tabela do Problema 3-9 para calcular a massa molar do Ni(DMG)_2 se estiver disponível.
- *3-4. Escreva uma fórmula no Excel usando as funções LOCALIZAR e EXT.TEXTO para eliminar os colchetes e as incertezas da massa atômica do lítio na tabela da Iupac e para mostrar os caracteres numéricos do peso atômico.
- 3-5. Desenvolva uma fórmula no Excel, para os elementos 43, 61, 84 a 89 e 93 a 114, que removerá automaticamente os colchetes da tabela de massas atômicas da Iupac para eliminar o erro #VALOR! descrito na seção 3B-2.
- *3-6. Desenvolva uma fórmula no Excel usando as funções LOCALIZAR e EXT.TEXTO que mostrarão automaticamente as incertezas nas massas atômicas da tabela da Iupac.
- 3-7. Utilize a planilha da Figura 3-15 para calcular as massas molares dos seguintes compostos.
- (a) HCl
 - (b) NH_3
 - (c) ZnS
 - (d) AgCl
 - (e) PbCl_2
 - (f) Bi_2O_3
 - (g) Al_2O_3
- 3-8. Modifique a planilha do Excel na Figura 3-15 para calcular a massa molar de compostos contendo (a) três elementos e (b) cinco elementos.
- 3-9. Modifique a planilha na Figura 3-15 para calcular as massas molares dos seguintes compostos.
- (a) Na_2SO_4
 - (b) $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$
 - (c) CaC_2O_4
 - (d) KMnO_4
 - (e) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
 - (f) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 3-10. **Exercício Desafiador.** A Equação 2-1 permite o cálculo da correção do empuxo do ar para os dados de massa. Suponha que esteja calibrando uma pipeta de 100 mL por meio da pesagem de alíquotas de água em uma balança analítica e deseja preparar uma planilha para corrigir suas massas de água, para o empuxo, a várias temperaturas. A coluna final da sua planilha deve conter o erro percentual na pesagem, em função da temperatura. Como ponto de partida, use a tabela de densidades da água que você obteve na Seção Exercícios na Web, neste capítulo. Alternativamente, você pode procurar os dados no *CRC Handbook of Chemistry and Physics* ou outra fonte de referência e digite-os na sua planilha. Use a lei dos gases ideais para calcular a densidade do ar a temperaturas de 15 °C a 30 °C, em intervalos de um grau. Considere que o ar tenha 78% de nitrogênio e 22% de oxigênio, que a densidade das massas-padrão usados para calibrar sua balança seja de 8,0 g/cm³ e a pressão atmosférica, de 1 atm.
- (a) Seus resultados indicam que é necessário fazer correções devido ao empuxo do ar quando se calibra uma pipeta? Justifique.

*As respostas para as questões e os problemas marcados com asteriscos são fornecidas no final do livro.

- (b) A temperatura é uma variável importante na correção para o empuxo durante a calibração de uma pipeta? Explique.
- (c) Que outro papel sua tabela de densidade da água, em função da temperatura, desempenha na calibração de uma pipeta?
- (d) Se você fez dez réplicas de determinações da massa de água dispensada por uma pipeta de 100 mL e a massa *aparente* média da água dispensada a 19 °C foi de 99,736 g, qual o volume corrigido da pipeta?
- (e) Qual o volume da pipeta corrigido para o empuxo do ar em suas pesagens?
- (f) Um fator adicional que determina o volume de líquido dispensado por uma

pipeta é a expansão e a contração do vidro, à medida que a temperatura se altera. O volume do recipiente de vidro a uma dada temperatura T é dado por $V_T = V_{20}[1 + a(T - 20\text{ °C})]$, em que V_{20} é o volume do recipiente a 20 °C e a é coeficiente de expansão cúbico do vidro. O coeficiente de expansão cúbico varia com o tipo de vidro, mas para o vidro típico de borossilicato, $a = 0,000010\text{ mL/mL/°C}$. Adicione uma coluna à sua planilha que corrija a expansão do vidro com a temperatura e comente sobre esse efeito em relação a outros efeitos que você tenha investigado.

- (g) Qual o volume verdadeiro da pipeta de 100 mL?

CAPÍTULO 4

Cálculos Empregados na Química Analítica



O número de Avogadro é uma das constantes físicas mais importantes e é fundamental no estudo da química. Um esforço global está sendo feito para determinar esse número com exatidão de 1 parte em 100 milhões. Várias esferas de silício ultrapuro têm sido fabricadas especificamente para essa tarefa, e reivindica-se que elas sejam as mais perfeitas do mundo. O diâmetro de 10 cm da esfera é uniforme em 40 nm. Medindo-se o diâmetro, a massa, a massa molar do silício e a distância entre os átomos de silício, é possível calcular o número de Avogadro. Uma vez determinado, esse número pode ser usado para fornecer um novo padrão de massa – o quilograma de silício. Para mais informações, ver o Problema 4-39 e os Exercícios na Web.

Neste capítulo, vamos descrever vários métodos empregados para calcular os resultados de uma análise quantitativa. Começaremos apresentando o sistema SI de unidades e a distinção entre massa e peso. Então, vamos discutir o mol, a medida da quantidade de uma substância química. Em seguida, consideraremos as várias formas pelas quais a concentração é expressa. Finalmente, vamos tratar a estequiometria química. Provavelmente, você já se deparou com a maior parte do material contido neste capítulo em disciplinas de química geral.

4A | ALGUMAS UNIDADES IMPORTANTES

4A-1 Unidades SI

► SI é o acrônimo para a expressão em francês *Système International d'Unités*.

A unidade **ångstrom**, Å, que não pertence ao sistema internacional, é uma unidade de comprimento amplamente utilizada para expressar o comprimento de onda de radiações muito curtas, como raios X ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$). Assim sendo, a radiação deste tipo situa-se na faixa de 0,1 a 10 Å.

Os cientistas ao redor do mundo adotam um sistema padronizado de medidas, conhecido como **Sistema Internacional de Unidades (SI)**. Esse sistema está baseado nas sete unidades fundamentais apresentadas na Tabela 4-1. Inúmeras outras unidades úteis, como volt, hertz, coulomb e joule, têm sua origem a partir das unidades básicas.

Para expressar quantidades medidas pequenas ou grandes, em termos de poucos dígitos, são usados prefixos juntamente com as unidades básicas e outras unidades. Como mostrado na Tabela 4-2, esses prefixos multiplicam as unidades por várias potências de 10. Por exemplo, o comprimento de onda da radiação amarela usado na determinação de sódio por fotometria de chama é de cerca de $5,9 \times 10^{-7} \text{ m}$, que pode ser expresso de forma

mais compacta como 590 nm (nanômetros); o volume de um líquido injetado em uma coluna cromatográfica é frequentemente de cerca de 50×10^{-6} L, ou 50 μ L (microlitros); ou a quantidade de memória de um disco rígido de 20×10^9 bytes, ou 20 Gbytes (gigabytes).

Na química analítica, frequentemente determinamos a quantidade de espécies químicas a partir de medidas da massa. Para essas medidas, as unidades métricas de quilogramas (kg), gramas (g), miligramas (mg) ou microgramas (μ g) são empregadas. Volumes de líquidos são medidos em unidades SI de litros (L), mililitros (mL) e algumas vezes microlitros (μ L).

TABELA 4-1

Unidades Básicas SI		
Quantidade Física	Nome da Unidade	Abreviatura
Massa	quilograma	kg
Comprimento	metro	m
Tempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Quantidade de substância	mol	mol
Corrente elétrica	ampère	A
Intensidade luminosa	candela	cd

O litro, a unidade SI para volume, é definido exatamente como 10^{-3} m³. O mililitro é definido como 10^{-6} m³, ou 1 cm³.

4A-2 A Distinção entre Massa e Peso

É importante entender a diferença entre massa e peso. **Massa** é uma medida invariável da quantidade de matéria contida em um objeto. **Peso** é a força da atração entre um objeto e sua vizinhança, principalmente a Terra. Uma vez que a atração gravitacional varia dependendo da localização, o peso de um objeto depende de onde ele é avaliado. Por exemplo, um cadinho *pesa* menos em Denver que em Atlantic City (ambas as cidades estão aproximadamente na mesma latitude) porque a força atrativa entre o cadinho e a Terra é menor na altitude elevada de Denver. De maneira similar, o cadinho *pesa* mais em Seattle que no Panamá (ambas as cidades estão no nível do mar) porquanto a Terra é um tanto achatada nos pólos e a força de atração aumenta significativamente com a latitude. A massa do cadinho, entretanto, permanece constante a despeito de onde você a tenha medido.

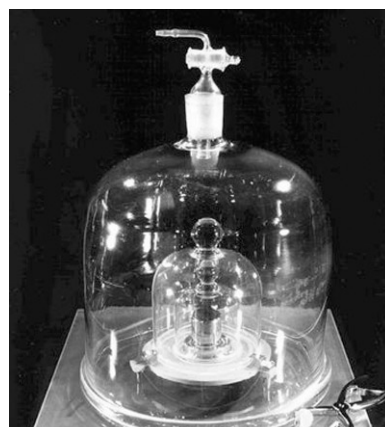
O peso e a massa estão relacionados pela conhecida expressão

$$p = mg$$

em que p é peso de um objeto, m é a sua massa e g é a aceleração da gravidade.

Uma análise química sempre está baseada na massa. Assim, os resultados nunca dependerão da localização. Uma balança é usada para comparar a massa de um objeto com a massa de um ou mais padrões. Como g afeta a ambos, igualmente, o objeto de massa desconhecida e os pesos-padrão, a massa do objeto é idêntica à massa do padrão com a qual está sendo comparada.

A distinção entre massa e peso é frequentemente esquecida no uso comum e o processo de comparar as massas é normalmente chamado *pesagem*. Mais do que isso, os objetos com massa conhecida, assim como os resultados das pesagens, são frequentemente chamados *pesos*. Tenha sempre em mente, contudo, que dados analíticos são baseados na massa em vez do peso. Portanto, ao longo deste livro usaremos massa em lugar de peso para descrever as quantidades de substâncias ou objetos. Por outro lado, devido a ausência de uma palavra mais apropriada, usaremos “*pesar*” para o ato de determinar a massa de um objeto. Igualmente, com frequência utilizaremos “*pesos*” para expressar as massas-padrão usadas na pesagem.



Por mais de um século, o quilograma tem sido definido como a massa de um único padrão de platina-irídio, mantido em um laboratório em Sèvres, na França. Infelizmente, o padrão é bastante impreciso em relação a outros padrões, tais como o metro, que é definido como a distância que a luz viaja em 1/299792458 segundo. Um consórcio mundial de metrologistas está trabalhando na determinação do número de Avogadro com 1 parte em 100 milhões, e esse número poderá então ser usado para definir o quilograma padrão como 1000/12 para o número de Avogadro de átomos de carbono. Para obter mais informações sobre esse projeto, ver a foto de abertura deste capítulo e o Problema 4-39.

A **massa**, m , é a medida invariável da quantidade de matéria. O **peso**, p , é a força de atração gravitacional entre a matéria e a Terra.

TABELA 4-2

Prefixos para as Unidades		
Prefixo	Abreviatura	Multiplicador
yotta-	Y	10^{24}
zetta-	Z	10^{21}
exa-	E	10^{18}
peta-	P	10^{15}
tera-	T	10^{12}
giga-	G	10^9
mega-	M	10^6
kilo-	k	10^3
hecto-	h	10^2
deca-	da	10^1
deci-	d	10^{-1}
centi-	c	10^{-2}
mili-	m	10^{-3}
micro-	μ	10^{-6}
nano-	n	10^{-9}
pico-	p	10^{-12}
femto-	f	10^{-15}
atto-	a	10^{-18}
zepto-	z	10^{-21}
yocto-	y	10^{-24}

4A-3 O Mol

O **mol** é a unidade SI para a quantidade de espécies químicas. Está sempre associado com a fórmula química e representa o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$) de partículas representadas por aquela fórmula. A **massa molar** (\mathcal{M}) de uma substância é a massa em gramas de 1 mol da substância. Massas molares são calculadas pela soma das massas atômicas de todas as substâncias que estão contidas na fórmula química. Por exemplo, a massa molar do formaldeído, CH_2O , é

$$\mathcal{M}_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ mol C}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{12,0 \text{ g}}{\text{mol C}} + \frac{2 \text{ mol H}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{1,0 \text{ g}}{\text{mol H}} + \frac{1 \text{ mol O}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{16,0 \text{ g}}{\text{mol O}} = 30,0 \text{ g/mol CH}_2\text{O}$$

e para a glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, é

$$\mathcal{M}_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{6 \text{ mol C}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{12,0 \text{ g}}{\text{mol C}} + \frac{12 \text{ mol H}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{1,0 \text{ g}}{\text{mol H}} + \frac{6 \text{ mol O}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{16,0 \text{ g}}{\text{mol O}} = 180,0 \text{ g/mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Assim, 1 mol de formaldeído tem uma massa de 30,0 g e 1 mol de glicose tem uma massa de 180,0 g.

DESTAQUE 4-1

Unidade de Massa Atômica e o Mol

As massas dos elementos listados na tabela ao final deste livro são *massas relativas* em termos de *unidades de massa atômica* (*uma*) ou *daltons*. A unidade de massa atômica está baseada em uma escala relativa cuja referência é o isótopo do carbono ^{12}C , ao qual foi atribuída exatamente a massa de 12 *uma*. Assim, a *uma* é, por definição, 1/12 da massa de um átomo neutro de ^{12}C . Então, a *massa molar* \mathcal{M} do ^{12}C é definida como a massa em *gramas* de $6,022 \times 10^{23}$ átomos do isótopo de carbono-12, ou exatamente 12 g.



Um **mol** de uma espécie química é $6,022 \times 10^{23}$ átomos, moléculas, íons, elétrons, pares iônicos ou partículas subatômicas.

Da mesma forma, a massa molar de outro elemento qualquer é a massa em gramas de $6,022 \times 10^{23}$ átomos do elemento e é numericamente igual à massa atômica do elemento em unidades *uma*. Assim, a massa atômica do oxigênio de ocorrência natural é 15,9994 *uma*; sua massa molar é 15,9994 g.



Charles D. Winters

Aproximadamente um mol de diversos elementos. No sentido horário a partir da esquerda acima temos 64 g de pequenas esferas de cobre, 27 g de folhas de alumínio amassadas, 207 g de chumbo de espingarda, 24 g de limalha de magnésio, 52 g de pedaços de cromo e 32 gramas de enxofre em pó. Os beakers na foto têm um volume de 50 ml.

4A-4 O Milimol

Algumas vezes é mais conveniente fazer os cálculos com milimols (mmol) do que com o mol; o milimol é 1/1.000 do mol. A massa em gramas de um milimol, a massa milimolar ($m\mathcal{M}$), também é 1/1.000 da massa molar.

4A-5 Cálculos da Quantidade de uma Substância em Mols ou Milimols

Os dois exemplos que seguem ilustram como o número de mols e milimols de uma espécie pode ser determinado a partir da sua massa em gramas ou da massa de uma espécie quimicamente relacionada.

EXEMPLO 4-1

Quantos mols e milimols de ácido benzóico ($\mathcal{M} = 122,1$ g/mol) estão contidos em 2,00 g do ácido puro?

Se usarmos HBz para simbolizar o ácido benzóico, podemos escrever que 1 mol de HBz tem uma massa de 122,1 g. Assim,

$$\begin{aligned} \text{quantidade de HBz} = n_{\text{HBz}} &= 2,00 \text{ g}_{\text{HBz}} \times \frac{1 \text{ mol HBz}}{122,1 \text{ g}_{\text{HBz}}} \quad (4-1) \\ &= 0,0164 \text{ mol HBz} \end{aligned}$$

Para obtermos o número de milimols, dividimos pela massa milimolar (0,1221 g/mmol). Isto é,

$$\text{quantidade de HBz} = 2,00 \text{ g}_{\text{HBz}} \times \frac{1 \text{ mmol HBz}}{0,1221 \text{ g}_{\text{HBz}}} = 16,4 \text{ mmol HBz}$$

◀ DESAFIO. Mostre que a relação interessante e útil que se segue está correta: 1 mol de unidades de massa atômica = $6,022 \times 10^{23}$ *uma* = 1 g.

◀ O número de mols n_X de uma espécie X de massa molar \mathcal{M}_X é dado por

$$n_X = \frac{\text{massa}_X}{\mathcal{M}_X}$$

quantidade de

$$\begin{aligned} X &= n_X = \frac{\text{g X}}{\text{g X/mol X}} \\ &= \text{g X} \times \frac{\text{mol X}}{\text{g X}} \end{aligned}$$

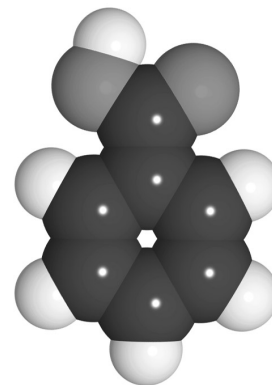
O número de milimols é dado por

quantidade de

$$\begin{aligned} X &= n_X = \frac{\text{g X}}{\text{g X/mmol X}} \\ &= \text{g X} \times \frac{\text{mmol X}}{\text{g X}} \end{aligned}$$

Na realização de cálculos deste tipo, você deve incluir todas as unidades, assim como fazemos em todo este capítulo. Essa prática frequentemente revela erros na montagem das equações.

◀ 1 mmol = 10^{-3} mol



Modelo molecular do ácido benzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. O ácido benzóico ocorre largamente na natureza, particularmente em frutos vermelhos. É amplamente utilizado como conservante em alimentos, gorduras e sucos de frutas, como agente fixador no tingimento de tecidos e como padrão em calorimetria e análise ácido-base.

EXEMPLO 4-2

Quantos gramas de Na^+ (22,99 g/mol) estão contidos em 25,0 g de Na_2SO_4 (142,0 g/mol)?

A fórmula química nos diz que 1 mol de Na_2SO_4 contém 2 mols de Na^+ . Isto é,

$$\text{quantidade de Na}^+ = n_{\text{Na}^+} = n^{\circ} \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}$$

Para obtermos o número de mols de Na_2SO_4 , procedemos como no Exemplo 4-1:

$$\text{quantidade de Na}_2\text{SO}_4 = n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 25,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}$$

Combinando esta equação com a primeira, temos

$$\text{quantidade de Na}^+ = n_{\text{Na}^+} = 25,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}$$

Para obtermos a massa de sódio em 25,0 g de Na_2SO_4 , multiplicamos o número de mols de átomos de Na^+ pela massa molar do Na^+ , 22,99 g. Isto é,

$$\text{massa Na}^+ = n^{\circ} \text{ mol Na}^+ \times \frac{22,99 \text{ g Na}^+}{\text{mol Na}^+}$$

Substituindo a equação anterior temos a quantidade em gramas de Na^+ :

$$\text{massa de Na}^+ = 25,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{22,99 \text{ g Na}^+}{\text{mol Na}^+} = 8,10 \text{ g Na}^+$$

DESTAQUE 4-2

O Método da Análise Dimensional para o Exemplo 4-2

Alguns estudantes e professores acham mais fácil escrever a solução do problema de forma que as unidades presentes no denominador de cada termo seguinte eliminem as unidades presentes no numerador do anterior, até que a resposta seja obtida. Esse método tem sido denominado **método da análise dimensional**. Nesse caso, no Exemplo 4-2 as unidades da resposta são g Na^+ e as unidades dadas são g Na_2SO_4 . Assim, podemos escrever

$$25,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}{142,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}$$

Primeiro, elimina-se o mol do Na_2SO_4

$$25,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}{142,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}$$

e então elimina-se o mol do Na^+ . Isto é,

$$25,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}{142,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{22,99 \text{ g Na}^+}{\text{mol Na}^+} = 8,10 \text{ g Na}^+$$

4B SOLUÇÕES E SUAS CONCENTRAÇÕES**4B-1 Concentrações de Soluções**

Os químicos expressam as concentrações de espécies em solução de várias maneiras. As mais importantes são descritas nesta seção.

Concentração Molar

A **concentração molar** c_X de uma solução contendo a espécie química X é dada pelo número de mols da espécie que está contida em 1 L de solução (*e não em 1 L do solvente*). A unidade da concentração molar é a **molaridade**¹, M, que tem as dimensões mol L⁻¹. A molaridade também expressa o número de milimols de um soluto por mililitro de solução.

$$c_X = \frac{n^\circ \text{ mol do soluto}}{n^\circ \text{ L da solução}} = \frac{n^\circ \text{ mmol do soluto}}{n^\circ \text{ mL da solução}} \quad (4-2)$$

EXEMPLO 4-3

Calcular a concentração molar de etanol em uma solução aquosa que contém 2,30 g de C₂H₅OH (46,07 g/mol) em 3,50 L de solução.

Uma vez que a molaridade é o número de mols do soluto por litro da solução, ambas as quantidades serão necessárias. O número de litros é dado por 3,50, assim o que precisamos é converter o número de gramas de etanol para o correspondente número de mols.

$$\begin{aligned} \text{quantidade de C}_2\text{H}_5\text{OH} = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= 2,30 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46,07 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \\ &= 0,04992 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \end{aligned}$$

Para obtermos a concentração molar, $c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, dividimos pelo volume. Assim,

$$\begin{aligned} c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= \frac{2,30 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46,07 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{3,50 \text{ L}} \\ &= 0,0143 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH/L} = 0,0143 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Concentração Molar Analítica A **concentração molar analítica** de uma solução fornece o número *total* de mols de um soluto em 1 L de solução (ou o número total de milimols em 1 mL). Isto é, a molaridade analítica específica a receita pela qual a solução pode ser preparada. Por exemplo, uma solução de ácido sulfúrico que tem uma concentração analítica de 1,0 mol L⁻¹ pode ser preparada pela dissolução de 1,0 mol, ou 98 g, de H₂SO₄ em água, diluindo para exatamente 1,0 L.

Concentração Molar de Equilíbrio A **concentração molar de equilíbrio** expressa a concentração molar de uma espécie em particular, em uma solução, no equilíbrio. Para determinar a concentração molar de uma espécie, é necessário conhecer como o soluto se comporta quando é dissolvido em um solvente. Por exemplo, a concentração molar da espécie do H₂SO₄ em uma solução, com uma concentração analítica de 1,0 mol L⁻¹ é 0,0 mol L⁻¹ porque o ácido sulfúrico está totalmente dissociado em uma mistura dos íons H⁺, HSO₄⁻ e SO₄²⁻; essencialmente nenhuma molécula de H₂SO₄ está presente na solução. As concentrações de equilíbrio, e desta forma as concentrações molares das espécies, desses três íons são 1,01, 0,99 e 0,01 mol L⁻¹, respectivamente.

As concentrações molares de equilíbrio são freqüentemente simbolizadas colocando-se colchetes ao redor da fórmula química da espécie

A **concentração molar analítica** é o número total de mols de um soluto, a despeito do seu estado químico, em 1 L de solução. A molaridade analítica descreve como uma solução de uma dada molaridade pode ser preparada.

A **concentração molar de equilíbrio** é a concentração molar de uma espécie em particular, em uma solução.

◀ Alguns químicos preferem distinguir entre concentração de uma espécie e concentração analítica de uma forma diferente. Eles usam **concentração molar** para concentração de uma espécie e **concentração formal (F)** para concentração analítica.

Aplicando-se essa convenção ao nosso exemplo, podemos dizer que a concentração formal de H₂SO₄ é 1,0 F, enquanto sua concentração molar é 0,0 M.

¹ NRT: Nesta tradução não se empregará a unidade M e as concentrações molares serão expressas em mol L⁻¹, conforme recomendações da iupac.

► Neste exemplo a *concentração molar analítica* do H_2SO_4 é dada por $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$ porque estas são as duas únicas espécies contendo sulfato presentes em solução.

cie, assim para nossa solução de H_2SO_4 , com uma concentração analítica de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, podemos escrever

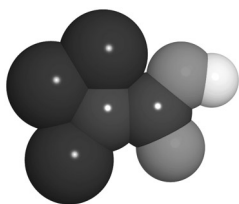
$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{SO}_4] &= 0,00 \text{ mol L}^{-1} & [\text{H}^+] &= 1,01 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 0,99 \text{ mol L}^{-1} & [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,01 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

EXEMPLO 4-4

Calcular as concentrações molares analítica e de equilíbrio para as espécies do soluto presentes em uma solução aquosa que contém 285 mg de ácido tricloroacético, Cl_3CCOOH (163,4 g/mol), em 10 mL (o ácido é 73% ionizável em água).

Como no Exemplo 4-3, calculamos o número de mols de Cl_3CCOOH , o qual designamos como HA, e dividimos pelo volume da solução, 10,0 mL, ou 0,01000 L. Assim,

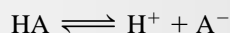
$$\begin{aligned} \text{quantidade de HA} &= n_{\text{HA}} = 285 \text{ mg-HA} \times \frac{1 \text{ mg-HA}}{1.000 \text{ mg-HA}} \times \frac{1 \text{ mol HA}}{163,4 \text{ g-HA}} \\ &= 1,744 \times 10^{-3} \text{ mol HA} \end{aligned}$$



Modelo molecular do ácido tricloroacético, Cl_3CCOOH . A forte acidez, particular ao ácido tricloroacético, é frequentemente atribuída ao efeito indutivo dos três átomos de cloro ligados ao final da molécula, em oposição ao próton ácido. A densidade eletrônica é removida para longe do grupo carboxilato, assim o ânion tricloroacetato, que é formado quando o ácido se dissocia, é estabilizado. O ácido é empregado na precipitação de proteínas e em preparações dermatológicas usadas na remoção de tecidos indesejados.

Então, a concentração molar analítica, c_{HA} é

Nessa solução, 73% do HA se dissocia, dando H^+ e A^- :



Então a molaridade da espécie HA é 27% de c_{HA} . Assim,

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} \times (100 - 73)/100 = 0,174 \times 0,27 = 0,047 \text{ mol L}^{-1}$$

A molaridade da espécie A^- é igual a 73% da concentração analítica de HA. Isto é,

$$[\text{A}^-] = \frac{73 \text{ mol A}^-}{100 \text{ mol HA}} \times 0,174 \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} = 0,127 \text{ mol L}^{-1}$$

Como 1 mol de H^+ é formado para cada mol de A^- , também podemos escrever

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 0,127 \text{ mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 4-5

Descreva a preparação de 2,00 L de BaCl_2 $0,108 \text{ mol L}^{-1}$, a partir do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (244,3 g/mol).

Para determinar o número de gramas do soluto a ser dissolvido e diluído para 2,00 L, observamos que 1 mol do diidratado gera 1 mol de BaCl_2 . Portanto, para produzir essa solução vamos precisar de

$$2,00 \text{ L} \times \frac{0,108 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{L}} = 0,216 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Então, a massa de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é

$$0,216 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times \frac{244,3 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 52,8 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Dissolvem-se 52,8 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água e dilui-se para 2,00 L.

◀ O número de mols da espécie A em uma solução de A é dado por

$$n^{\circ} \text{ mol A} = n_A = c_A \times V_A = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \text{L}$$

em que V_A é o volume da solução em litros.

EXEMPLO 4-6

Descreva a preparação de 500 mL de uma solução de Cl^- $0,0740 \text{ mol L}^{-1}$, preparada a partir de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (244,3 g/mol) sólido.

$$\begin{aligned} \text{massa BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &= \frac{0,0740 \text{ mol Cl}^-}{\text{L}} \times 0,500 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol Cl}^-} \\ &\quad \times \frac{244,3 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 4,52 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Dissolvem-se 4,52 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água e dilui-se para 0,500 L ou 500 mL.

Concentração Porcentual

Com freqüência os químicos expressam concentrações em termos de porcentagem (partes por cem). Infelizmente, essa prática pode ser uma fonte de ambigüidade, pois a composição porcentual de uma solução pode ser expressa de várias maneiras. Três métodos comuns são:

$$\text{porcentual em massa (m/m)} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100\%$$

$$\text{porcentual em volume (m/v)} = \frac{\text{volume do soluto}}{\text{volume da solução}} \times 100\%$$

$$\text{porcentual em massa/volume (m/v)} = \frac{\text{massa do soluto, g}}{\text{volume de solução, mL}} \times 100\%$$

◀ Porcentual em massa é às vezes chamado porcentual em peso, e abreviado como p/p.

Note que o denominador em cada uma das expressões refere-se à *solução*, em vez do solvente. Observe também que as duas primeiras expressões não dependem das unidades empregadas (contanto, obviamente, que haja consistência entre o numerador e o denominador). Na terceira expressão, as unidades precisam ser definidas, uma vez que o numerador e o denominador têm diferentes unidades, que não podem ser canceladas. Das três expressões, apenas o porcentual em massa tem a virtude de ser independente da temperatura.

O porcentual em massa é freqüentemente empregado para expressar a concentração de reagentes aquosos comerciais. Por exemplo, o ácido nítrico é vendido como uma solução a 70%, o que significa que o reagente contém 70 g de HNO_3 por 100 g de solução (ver Exemplo 4-10).

O porcentual em volume é comumente usado para especificar a concentração de um soluto preparado pela diluição de um composto líquido puro em outro líquido. Por exemplo, uma solução aquosa de metanol a 5% descreve *geralmente* uma solução preparada pela diluição de 5,0 mL de metanol puro em água suficiente para perfazer 100 mL.

O porcentual em massa/volume é geralmente empregado para indicar a composição de soluções aquosas diluídas de reagentes sólidos. Por exemplo, o nitrato de prata a 5% aquoso normalmente refere-se a uma solução preparada pela dissolução de 5 g de nitrato de prata em água suficiente para perfazer 100 mL de solução.

► Você sempre deve especificar o tipo de porcentual quando relata a concentração desta forma.

O erro potencial resultante de uma opção incorreta é considerável. Por exemplo, uma solução de hidróxido de sódio comercial a 50% (m/m) contém 763 g do reagente por litro, o que corresponde a 76,3% (m/v) de hidróxido de sódio.

Para evitar incertezas, sempre especifique explicitamente o tipo de composição porcentual que está em discussão. Se essa informação inexistente, o usuário precisa decidir intuitivamente qual dos vários tipos está

Partes por Milhão e Partes por Bilhão

► Uma regra útil para o cálculo envolvendo partes por milhão consiste em lembrar que para soluções aquosas diluídas, cujas densidades são aproximadamente 1,00 g/mL, 1 ppm = 1,00 mg/L. Isto é,

$$c_{\text{ppm}} = \frac{\text{massa do soluto (mg)}}{\text{volume da solução (L)}} \quad (4-3)$$

$$c_{\text{ppb}} = \frac{\text{massa do soluto (g)}}{\text{massa da solução (g)}} \times 10^9 \text{ ppb} \\ = 1,00 \mu\text{g/L}$$

Para soluções muito diluídas, uma maneira conveniente de expressar a concentração é em partes por milhão:

$$c_{\text{ppm}} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

em que c_{ppm} é a concentração em partes por milhão. Obviamente, a unidade da massa no numerador e no denominador precisa concordar. Para soluções ainda mais diluídas 10^9 ppb em vez de 10^6 ppm é empregada na equação anterior para fornecer o resultado em partes por bilhão (ppb). O termo *partes por mil* (ppmil) também é encontrado, especialmente em oceanografia.

EXEMPLO 4-7

Qual é a molaridade do K^+ em uma solução que contém 63,3 ppm de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (329,3 g/mol)?

Uma vez que a solução é tão diluída, é razoável considerar que sua densidade é 1,00 g/mL. Portanto, de acordo com a Equação 4-2,

$$63,3 \text{ ppm } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 63,3 \text{ mg } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{L}$$

$$\frac{n^\circ \text{ mol } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{\text{L}} = \frac{63,3 \text{ mg } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{1.000 \text{ mg } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} \\ \times \frac{1 \text{ mol } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{329,3 \text{ g } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} \\ = 1,922 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,922 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{K}^+] = \frac{1,922 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{\text{L}} \times \frac{3 \text{ mol } \text{K}^+}{1 \text{ mol } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} \\ = 5,77 \times 10^{-4} \frac{\text{mol } \text{K}^+}{\text{L}} = 5,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Razões de Volumes Solução-Diluyente

A composição de uma solução diluída é especificada, algumas vezes, em termos do volume de uma solução mais concentrada e do volume do solvente usado na sua diluição. O volume do primeiro é separado daquele do último por dois pontos. Assim, uma solução de HCl 1:4 contém quatro volumes de água para cada volume de ácido clorídrico concentrado. Esse método de notação é freqüentemente ambíguo, uma vez que a concentração da solução original não é sempre óbvia para o leitor. Mais do que isto, sob certas circunstâncias 1:4 significa diluir um volume com três volumes. Em função dessas incertezas, você deve evitar o uso das razões solução-diluyente.

p-Funções

Freqüentemente os cientistas expressam a concentração de uma espécie em termos de **p-função** ou **p-valor**. O p-valor é o logaritmo negativo (na base 10) da concentração molar da espécie. Assim, para a espécie X,

$$pX = -\log [X]$$

Conforme mostrado nos exemplos que se seguem, p-valores oferecem a vantagem de permitir que as concentrações, que variam de dez ou mais ordens de grandeza, sejam expressas em termos de números pequenos positivos.

◀ A p-função mais bem conhecida é o pH, que é o logaritmo negativo da $[H^+]$.

EXEMPLO 4-8

Calcular o p-valor para cada íon presente em uma solução que é $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em NaCl e $5,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em HCl.

$$pH = -\log [H^+] = -\log (5,4 \times 10^{-4}) = 3,27$$

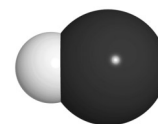
Para obtermos pNa, escrevemos

$$pNa = -\log (2,00 \times 10^{-3}) = -\log 2,00 \times 10^{-3} = 2,699$$

A concentração total de Cl^- é dada pela soma das concentrações dos dois solutos:

$$\begin{aligned} [Cl^-] &= 2,00 \times 10^{-3} \text{ M} + 5,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \\ &= 2,00 \times 10^{-3} \text{ M} + 0,54 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 2,54 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$pCl = -\log 2,54 \times 10^{-3} = 2,595$$



Modelo molecular do HCl. O cloro de hidrogênio é um gás que consiste em moléculas diatômicas heteronucleares. O gás é extremamente solúvel em água; quando uma solução do gás é preparada, e somente então, as moléculas se dissociam para formar o ácido clorídrico aquoso, o qual consiste em íons H_3O^+ e Cl^- .

Observe que no Exemplo 4-8, e no seguinte, os resultados são arredondados de acordo com as regras listadas na página 125.

EXEMPLO 4-9

Calcular a concentração molar de Ag^+ em uma solução com pAg de 6,372.

$$pAg = -\log [Ag^+] = 6,372$$

$$\log [Ag^+] = -6,372$$

$$[Ag^+] = 4,246 \times 10^{-7} \approx 4,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

4B-2 Densidade e Gravidade Específica de Soluções

Densidade e gravidade específica são termos muitas vezes encontrados na literatura analítica. A **densidade** de uma substância é a sua massa por unidade de volume, enquanto sua **gravidade específica** é a razão da sua massa e da massa de um volume igual de água a 4 °C. A densidade apresenta unidades de quilogramas por litro ou miligramas por mililitro no sistema métrico. A gravidade específica é adimensional e, assim sendo, não está vinculada a qualquer sistema específico de unidades. Por essa razão, a gravidade específica é largamente utilizada na descrição de itens comerciais (ver Figura 4-1). Uma vez que a densidade da água é aproximadamente 1,00 g/mL e

Densidade é a massa de uma substância por unidade de volume. Em unidades SI, a densidade é expressa em unidades kg/L ou, alternativamente, em g/mL.

Gravidade específica é a razão da massa de uma substância pela massa de um volume igual de água.

como empregamos o sistema métrico em todo este livro, a densidade e a gravidade específica são usadas com o mesmo significado. As gravidades específicas de alguns ácidos e bases concentrados são fornecidas na Tabela 4-3.

EXEMPLO 4-10

Calcular a concentração molar de HNO_3 (63,0 g/mol) em uma solução com uma gravidade específica de 1,42 e 70,5% em HNO_3 (m/m).

Vamos, primeiro, calcular a quantidade em gramas do ácido por litro da solução concentrada

$$\frac{\text{g HNO}_3}{\text{L reagente}} = \frac{1,42 \text{ kg reagente}}{\text{L reagente}} \times \frac{10^3 \text{ g reagente}}{\text{kg reagente}} \times \frac{70,5 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g reagente}} = \frac{1.001 \text{ g HNO}_3}{\text{L reagente}}$$

Então

$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{1.001 \text{ g HNO}_3}{\text{L reagente}} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63,0 \text{ g HNO}_3} = \frac{15,9 \text{ mol HNO}_3}{\text{L reagente}} \approx 16 \text{ mol L}^{-1}$$

2.5 L **9535-03**
Hydrochloric Acid,
36.5-38.0%
 Acide Hydrochlorique
'BAKER ANALYZED'® A.C.S. Reagent
HCl **FW 36.46**
LOT

Meets A.C.S. Specifications
 Meets Reagent Specifications for testing USP/NF monographs

Appearance	Passes Test
Assay (as HCl) (by acid-base titm)	36.5 - 38.0 %
Color (APHA)	10 max.
Extractable Organic Substances	5 ppm max.
Free Chlorine (as Cl)	1 ppm max.
Residue after Ignition	3 ppm max.
Specific Gravity at 60°/60°F	1.185 - 1.192
Bromide (Br)	0.005 % max.
Trace Impurities (in ppm)	
Phosphate (PO ₄)	1 max.
Sulfate (SO ₄)	0.5 max.
Sulfite (SO ₃)	0.8 max.
Ammonium (NH ₄)	3 max.
Trace Impurities (in ppb)	
Aluminum (Al)	100 max.
Arsenic and Antimony (as As)	5 max.
Boron (B)	50 max.
Calcium (Ca)	200 max.
Chromium (Cr)	100 max.
Copper (Cu)	100 max.
Gold (Au)	100 max.
Heavy Metals (as Pb)	100 max.
Iron (Fe)	100 max.
Lead (Pb)	50 max.
Magnesium (Mg)	300 max.
Manganese (Mn)	300 max.
Mercury (Hg)	5 max.
Nickel (Ni)	100 max.
Potassium (K)	300 max.
Sodium (Na)	300 max.
Tin (Sn)	300 max.
Titanium (Ti)	300 max.
Zinc (Zn)	100 max.

Water CAS No: 7732-18-5
Hydrogen Chloride CAS No: 7647-01-0

SAF-T-DATA™ System

HEALTH 3 SEVERE	FLAMMABILITY 0 NONE	REACTIVITY 2 MODERATE	CONTACT 3 SEVERE
------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-------------------------------

LABORATORY PROTECTIVE EQUIPMENT

GOGGLES & SHIELD	LAB COAT & APRON	VENT HOOD	PROPER GLOVES
------------------	------------------	-----------	---------------

STORAGE COLOR: WHITE

DOT Name: HYDROCHLORIC ACID UN1789
CAS NO: 7647-01-0
 J. T. Baker NEUTRASORB® or TEAM® 'Low Na+' acid neutralizers are recommended for spills of this product.
MADE IN USA

tyco
Specialty Products

J.T. Baker

011021691
G34

Figura 4-1 Rótulo de um frasco de ácido clorídrico de grau reagente. Observe que a gravidade específica do ácido em uma faixa de temperatura de 60° a 80 °F é indicada no rótulo. (Etiqueta fornecida por Mallinckrodt Baker, Inc., Phillipsburg, NJ 08865.)

TABELA 4-3

Gravidades Específicas de Ácidos e Bases Comerciais Concentrados		
Reagente	Concentração, % (m/m)	Gravidade Específica
Ácido acético	99,7	1,05
Amônia	29,0	0,90
Ácido clorídrico	37,2	1,19
Ácido fluorídrico	49,5	1,15
Ácido nítrico	70,5	1,42
Ácido perclórico	71,0	1,67
Ácido fosfórico	86,0	1,71
Ácido sulfúrico	96,5	1,84

EXEMPLO 4-11

Descreva a preparação de 100 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ a partir da solução concentrada, com uma gravidade específica de 1,18 e 37% (m/m) em HCl (36,5 g/mol).

Procedendo como no Exemplo 4-10, primeiro calculamos a concentração molar do reagente concentrado. Então calculamos o número de mols do ácido que precisamos para a solução diluída. Finalmente, dividimos o segundo valor pelo primeiro para obter o volume de ácido concentrado requerido. Assim, para obter a concentração molar da solução concentrada, escrevemos

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1,18 \times 10^3 \text{ g-reagente}}{\text{L reagente}} \times \frac{37 \text{ g-HCl}}{100 \text{ g-reagente}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g-HCl}} = 12,0 \text{ mol L}^{-1}$$

O número de mols de HCl requerido é dado por

$$n^{\circ} \text{ mol HCl} = 100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1.000 \text{ mL}} \times \frac{6,0 \text{ mol HCl}}{\text{L}} = 0,600 \text{ mol HCl}$$

Finalmente, para obter o volume do reagente concentrado, escrevemos

$$\begin{aligned} \text{vol. reagente concentrado} &= 0,600 \text{ mol HCl} \times \frac{1 \text{ L reagente}}{12,0 \text{ mol HCl}} \\ &= 0,0500 \text{ L ou } 50,0 \text{ mL} \end{aligned}$$

Assim, dilui-se 50 mL do reagente concentrado para 600 mL.

A solução para o Exemplo 4-11 baseia-se na relação útil que se segue, a qual será utilizada inúmeras vezes:

$$V_{\text{conc}} \times c_{\text{conc}} = V_{\text{dil}} \times c_{\text{dil}} \quad (4-4)$$

em que os dois termos à esquerda são o volume e a concentração molar do ácido concentrado que está sendo utilizado para preparar uma solução diluída de volume e concentração dadas pelos termos correspondentes à direita. Essa equação baseia-se no fato que o número de mols do soluto presente na solução diluída deve ser igual a número de mols no reagente concentrado. Observe que o volume pode ser expresso em mililitros ou litros desde que as mesmas unidades sejam empregadas para ambas as soluções.

◀ A Equação 4-4 pode ser usada com as unidades L e mol/L ou mL e mmol/L. Assim,

$$\begin{aligned} L_{\text{conc}} \times \frac{\text{mol}_{\text{conc}}}{L_{\text{conc}}} &= L_{\text{dil}} \times \frac{\text{mol}_{\text{dil}}}{L_{\text{dil}}} \\ \text{mL}_{\text{conc}} \times \frac{\text{mmol}_{\text{conc}}}{\text{mL}_{\text{conc}}} &= \text{mL}_{\text{dil}} \times \frac{\text{mmol}_{\text{dil}}}{\text{mL}_{\text{dil}}} \end{aligned}$$

4C ESTEQUIOMETRIA QUÍMICA

A **estequiometria** de uma reação é a relação entre o número de mols de reagentes e produtos, como especificada por uma equação balanceada.

A **estequiometria** é definida como a relação quantitativa existente entre as espécies químicas que reagem entre si. Esta seção fornece uma breve revisão da estequiometria e suas aplicações em cálculos que envolvem a química.

4C-1 Fórmulas Empíricas e Fórmulas Moleculares

Uma **fórmula empírica** fornece a razão mais simples de números inteiros de átomos que fazem parte de um composto químico. Em contraste, a **fórmula molecular** especifica o número de átomos presentes em uma molécula. Duas ou mais substâncias podem ter a mesma fórmula empírica, mas fórmulas moleculares diferentes.

Por exemplo, CH_2O representa tanto a fórmula empírica quanto a fórmula molecular do formaldeído; também é a fórmula empírica para diversas substâncias, como o ácido acético, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, gliceraldeído, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, e glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, assim como para mais de 50 outras substâncias que contêm seis ou menos átomos de carbono. A fórmula empírica é obtida a partir da composição porcentual de um composto. A fórmula molecular requer, adicionalmente, o conhecimento da massa molar da espécie.

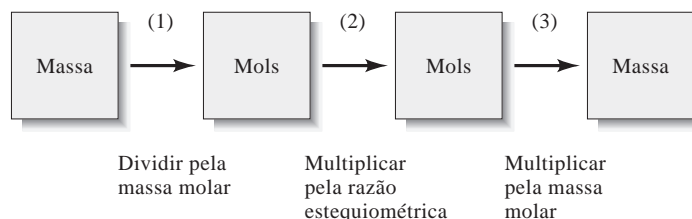
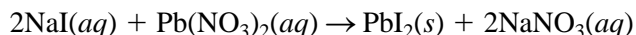


Figura 4-2 Fluxograma para a realização de cálculos estequiométricos. (1) Quando a massa de um reagente é dada, primeiramente, ela é convertida em número de mols, usando a massa molar. (2) Então, a razão estequiométrica fornecida pela equação química da reação é utilizada para encontrar o número de átomos do outro reagente que se combina com a substância original, ou o número de mols do produto que são formados. (3) Finalmente, a massa do outro reagente ou do produto é calculada a partir da sua massa molar.

Uma **fórmula estrutural** fornece informações adicionais. Por exemplo, os produtos químicos etanol e dimetil éter têm a mesma fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Suas fórmulas estruturais, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e CH_3OCH_3 , revelam diferenças estruturais entre estes compostos que não são mostradas em sua fórmula molecular usual.

4C-2 Cálculos Estequiométricos

Uma equação química balanceada fornece as razões de combinação, ou estequiometria – em unidades de mols – de reagentes e seus produtos. Assim, a equação

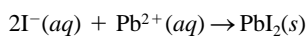


► Normalmente o estado físico da substância, que aparece na equação, indicado pelas letras (*g*), (*l*), (*s*) e (*aq*), refere-se aos estados gasoso, líquido, sólido e solução aquosa, respectivamente.

indica que 2 mols de iodeto de sódio aquoso se combinam com 1 mol de nitrato de chumbo aquoso para produzir 1 mol de iodeto de chumbo sólido e 2 mols de nitrato de sódio aquoso.²

O Exemplo 4-12 demonstra como os pesos em gramas, de reagentes e produtos, estão relacionados em uma reação química. Da mesma

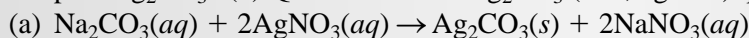
² Nesse caso, é vantajoso mostrar a reação em termos dos compostos químicos. Se desejarmos focalizar nossa atenção sobre as espécies que efetivamente reagem, a reação iônica líquida seria preferível:



maneira, como mostrado na Figura 4-2, os cálculos desse tipo constituem um processo de três etapas envolvendo (1) transformação da massa conhecida de uma substância, em gramas, para o correspondente número de mols, (2) multiplicação por um fator que considera a estequiometria e (3) nova conversão dos dados em mols para a unidade métrica requerida para a resposta.

EXEMPLO 4-12

(a) Qual a massa de AgNO_3 (169,9 g/mol) necessária para converter 2,33 g de Na_2CO_3 (106,0 g/mol) para Ag_2CO_3 ? (b) Qual a massa de Ag_2CO_3 (275,7 g/mol) que será formada?



$$\begin{aligned} \text{Etapa nº 1.} \quad n^\circ \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 &= n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2,33 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \\ &= 0,02198 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

Etapa nº 2. A equação balanceada mostra que

$$\begin{aligned} n^\circ \text{ mol AgNO}_3 &= n_{\text{AgNO}_3} = 0,02198 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{2 \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \\ &= 0,04396 \text{ mol AgNO}_3 \end{aligned}$$

Aqui a razão estequiométrica é (2 mol AgNO_3) / (1 mol Na_2CO_3).

$$\begin{aligned} \text{Etapa nº 3.} \quad \text{massa AgNO}_3 &= 0,04396 \text{ mol AgNO}_3 \times \frac{169,9 \text{ g AgNO}_3}{\text{mol AgNO}_3} \\ &= 7,47 \text{ g AgNO}_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (b) \quad n^\circ \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3 &= n^\circ \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 = 0,02198 \text{ mol} \\ \text{massa Ag}_2\text{CO}_3 &= 0,02198 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3 \times \frac{275,7 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mol Ag}_2\text{CO}_3} \\ &= 6,06 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

EXEMPLO 4-13

Qual a massa de Ag_2CO_3 (275,7 g/mol) formada quando 25,0 mL de AgNO_3 0,200 mol L^{-1} são misturados com 50,0 mL de Na_2CO_3 0,0800 mol L^{-1} ?

A mistura dessas duas soluções resultará em uma (e apenas uma) das três alternativas que seguem:

- (a) Um excesso de AgNO_3 permanecerá após a reação ter se completado.
- (b) Um excesso de Na_2CO_3 permanecerá após a reação ter se completado.
- (c) Não existirá excesso de qualquer reagente (isto é, o número de mols de Na_2CO_3 é exatamente igual a duas vezes o número de mols de AgNO_3).

Como primeiro passo, precisamos estabelecer qual das situações se aplica, calculando as quantidades de reagentes (em unidades químicas) disponíveis inicialmente.

As quantidades iniciais são

$$\begin{aligned} \text{quantidade de AgNO}_3 &= n_{\text{AgNO}_3} = 25,0 \text{ mL AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ L AgNO}_3}{1.000 \text{ mL AgNO}_3} \\ &\quad \times \frac{0,200 \text{ mol AgNO}_3}{\text{L AgNO}_3} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3 \end{aligned}$$

(continua)

$$\begin{aligned} n^{\circ} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 &= n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 50,0 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ L Na}_2\text{CO}_3}{1.000 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3} \\ &\times \frac{0,0800 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{L Na}_2\text{CO}_3} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

Como cada íon CO_3^{2-} reage com dois íons Ag^+ , $2 \times 4,00 \times 10^{-3} = 8,00 \times 10^{-3}$ mol AgNO_3 é necessário para reagir com o Na_2CO_3 . Uma vez que temos AgNO_3 em quantidade insuficiente, a situação (b) prevalece e a quantidade de Ag_2CO_3 produzida será limitada pela quantidade de AgNO_3 disponível. Assim,

$$\begin{aligned} \text{massa Ag}_2\text{CO}_3 &= 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol AgNO}_3} \times \frac{275,7 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mol Ag}_2\text{CO}_3} \\ &= 0,689 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

EXEMPLO 4-14

Qual será a concentração molar analítica de Na_2CO_3 na solução produzida quando 25,0 mL de AgNO_3 0,200 mol L^{-1} são misturados com 50,0 mL de Na_2CO_3 0,0800 mol L^{-1} ?

No exemplo anterior, vimos que a formação de $5,00 \times 10^{-3}$ mol de AgNO_3 vai requerer $2,50 \times 10^{-3}$ mol de Na_2CO_3 . O número de mols de Na_2CO_3 que não reage é dado por

$$\begin{aligned} n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 - \\ &5,00 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol AgNO}_3} \\ &= 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

Por definição, a molaridade é o número de mols de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$. Assim,

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,50 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{(50,0 + 25,0) \text{ mL}} \times \frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0200 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Neste capítulo, revimos muitos dos conceitos químicos básicos e dos conhecimentos necessários para um estudo efetivo da química analítica. Nos capítulos restantes deste livro você irá desenvolver seus conhecimentos alicerçando-se firmemente sobre esses fundamentos, à medida que você passe a explorar os métodos de análise química.

EXERCÍCIOS NA WEB

Este capítulo se iniciou com um destaque a respeito de esferas de silício praticamente perfeitas, que estão sendo utilizadas para se determinar o número de Avogadro. Use seu navegador na Web para se conectar em <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item material suplementar para estudantes, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção *Chapter 4* e clique no link para o Australian National Measurement Laboratory. Leia o artigo sobre o número de Avogadro e o quilograma de silício. Que fatores limitam a exatidão na determinação deste número? Quais as incertezas atuais e definitivas na medida da massa molar do silício, no número de átomos por célula unitária, na massa, no volume e nos parâmetros do cristal de silício?

XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- 4-1. Defina
- *(a) milimol.
 - (b) massa molar.
 - *(c) massa milimolar.
 - (d) partes por milhão.
- 4-2. Qual a diferença entre concentração molar de uma espécie e concentração molar analítica?
- *4-3. Dê dois exemplos de unidades com origem em unidades fundamentais SI.
- 4-4. Simplifique as seguintes quantidades usando uma unidade com o prefixo apropriado:
- *(a) $3,2 \times 10^5$ Hz.
 - (b) $4,56 \times 10^{-8}$ g.
 - *(c) $8,43 \times 10^5$ μ mol.
 - (d) $6,5 \times 10^6$ s.
 - *(e) $8,96 \times 10^4$ nm.
 - (f) 72.000 g.
- *4-5. Quantos íons Na^+ estão contidos em 5,43 g de Na_3PO_4 ?
- 4-6. Quantos íons K^+ estão contidos em 6,76 mol de K_3PO_4 ?
- *4-7. Encontre o número de mols das espécies indicadas em
- (a) 4,96 g de B_2O_3 .
 - (b) 333 mg de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
 - (c) 8,75 g de Mn_3O_4 .
 - (d) 167,2 mg de CaC_2O_4 .
- 4-8. Encontre o número de milimols das espécies indicadas em
- (a) 57 mg de P_2O_5 .
 - (b) 12,92 g de CO_2 .
 - (c) 40,0 g de NaHCO_3 .
 - (d) 850 mg de MgNH_4PO_4 .
- *4-9. Encontre o número de milimols do soluto em
- (a) 2,00 L de KMnO_4 $3,25 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .
 - (b) 750 mL de KSCN 0,0555 mol L^{-1} .
 - (c) 250 mL de uma solução que contém 5,41 ppm de CuSO_4 .
 - (d) 3,50 L de KCl 0,333 mol L^{-1} .
- 4-10. Encontre o número de milimols do soluto em
- (a) 175 mL de HClO_4 0,320 mol L^{-1} .
 - (b) 15,0 L de K_2CrO_4 $8,05 \times 10^{-3}$.
 - (c) 5,00 L de uma solução aquosa que contém 6,75 ppm de AgNO_3 .
 - (d) 851 mL de KOH 0,0200 mol L^{-1} .
- *4-11. Qual a massa em miligramas de
- (a) 0,777 mol de HNO_3 ?
 - (b) 500 mmol de MgO ?
 - (c) 22,5 mol de NH_4NO_3 ?
 - (d) 4,32 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (548,23 g/mol)?
- 4-12. Qual a massa em gramas de
- (a) 7,1 mol de KBr ?
 - (b) 20,1 mmol de PbO ?
 - (c) 3,76 mol de MgSO_4 ?
 - (d) 9,6 mmol de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?
- 4-13. Qual a massa em miligramas do soluto em
- *(a) 26,0 mL de sucrose (342 g/mol) 0,250 mol L^{-1} ?
 - *(b) 2,92 L de H_2O_2 $4,76 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ?
 - (c) 656 mL de uma solução que contém 4,96 ppm de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?
 - (d) 6,75 mL de KNO_3 0,0619 mol L^{-1} ?
- 4-14. Qual a massa em gramas do soluto em
- *(a) 450 mL de H_2O_2 0,164 mol L^{-1} ?
 - *(b) 27,0 mL de ácido benzóico (122 g/mol) $8,75 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ?
 - (c) 3,50 L de uma solução que contém 21,7 ppm de SnCl_2 ?
 - (d) 21,7 mL de KBrO_3 0,0125 mol L^{-1} ?
- 4-15. Calcule o p-valor para cada um dos seguintes íons indicados:
- *(a) Na^+ , Cl^- e OH^- em uma solução que é 0,0335 mol L^{-1} em NaCl e 0,0503 mol L^{-1} em NaOH .
 - (b) Ba^{2+} , Mn^{2+} e Cl^- em uma solução que é $7,65 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em BaCl_2 e 1,54 mol L^{-1} em MnCl_2 .
 - *(c) H^+ , Cl^- e Zn^{2+} em uma solução que é 0,600 mol L^{-1} em HCl e 0,101 mol L^{-1} em ZnCl_2 .
 - (d) Cu^{2+} , Zn^{2+} e NO_3^- em uma solução que é $4,78 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} em $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e 0,104 mol L^{-1} em $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.
 - *(e) K^+ , OH^- e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em uma solução que é $2,62 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} em $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ e $4,12 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} em KOH .
 - (f) H^+ , Ba^{2+} e ClO_4^- em uma solução que é $3,35 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ e $6,75 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em HClO_4 .
- 4-16. Calcule a concentração molar iônica do H_3O^+ em uma solução que tem um pH de

- *(a) 4,76.
 (b) 4,58.
 *(c) 0,52.
 (d) 13,62.
 *(e) 7,32.
 (f) 5,76.
 *(g) -0,31.
 (h) -0,52.
- 4-17.** Calcule as p-funções para cada íon em uma solução que é
 *(a) 0,0200 mol L⁻¹ em NaBr.
 (b) 0,0100 mol L⁻¹ em BaBr₂.
 *(c) $3,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em Ba(OH)₂.
 (d) 0,040 mol L⁻¹ em HCl e 0,020 mol L⁻¹ em NaCl.
 *(e) $6,7 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em CaCl₂ e $7,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em BaCl₂.
 (f) $4,8 \times 10^{-8}$ M em Zn(NO₃)₂ e $5,6 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ em Cd(NO₃)₂.
- 4-18.** Converta as p-funções dadas a seguir para concentrações molares
 *(a) pH = 9,67.
 (b) pOH = 0,135.
 *(c) pBr = 0,034.
 (d) pCa = 12,35.
 *(e) pLi = -0,221.
 (f) pNO₃ = 7,77.
 *(g) pMn = 0,0025.
 (h) pCl = 1,020.
- *4-19.** A água do mar contém uma média de $1,08 \times 10^3$ ppm de Na⁺ e 270 ppm de SO₄²⁻. Calcule
 (a) as concentrações molares de Na⁺ e SO₄²⁻, uma vez que a densidade média da água do mar é de 1,02 g/mL.
 (b) pNa e pSO₄ para a água do mar.
- 4-20.** O soro sanguíneo humano contém em média 18 mg de K⁺ e 365 mg de Cl⁻ por 100 mL. Calcule
 (a) a concentração molar de cada uma dessas espécies; use 1,00 g/mL como a densidade do soro sanguíneo.
 (b) pK e pCl para o soro sanguíneo humano.
- *4-21.** Uma solução foi preparada dissolvendo-se 5,76 g de KCl · MgCl₂ · 6H₂O (277,85 g/mol) em água suficiente para perfazer 2,000 L. Calcule
 (a) a concentração molar analítica do KCl · MgCl₂ nessa solução.
 (b) a concentração molar de Mg²⁺.
 (c) a concentração molar de Cl⁻.
 (d) o percentual em peso/volume de KCl · MgCl₂ · 6H₂O.
 (e) o número de milimols de Cl⁻ em 25,0 mL dessa solução.
 (f) ppm de K⁺.
 (g) pMg para a solução.
 (h) pCl para a solução.
- 4-22.** Uma solução foi preparada dissolvendo-se 1.210 mg de K₃Fe(CN)₆ (329,2 g/mol) em água suficiente para perfazer 775 mL. Calcule
 (a) a concentração molar analítica de K₃Fe(CN)₆.
 (b) a concentração molar de K⁺.
 (c) a concentração molar de Fe(CN)₆³⁻.
 (d) o percentual em peso/volume de K₃Fe(CN)₆.
 (e) o número de milimols de K⁺ em 50,0 mL dessa solução.
 (f) ppm de Fe(CN)₆³⁻.
 (g) pK para a solução.
 (h) pFe(CN)₆ para a solução.
- *4-23.** Uma solução de Fe(NO₃)₃ (241,86 g/mol) a 6,42% (p/p) tem uma densidade de 1,059 g/mL. Calcule
 (a) a concentração molar analítica de Fe(NO₃)₃ nessa solução.
 (b) a concentração molar de NO₃⁻ nessa solução.
 (c) a massa em gramas de Fe(NO₃)₃ contida em cada litro dessa solução.
- 4-24.** Uma solução de NiCl₂ (129,61 g/mol) a 12,5% (m/m) tem uma densidade de 1,149 g/mL. Calcule
 (a) a concentração molar de NiCl₂ nessa solução.
 (b) a concentração molar de Cl⁻ nessa solução.
 (c) a massa em gramas de NiCl₂ contida em cada litro dessa solução.
- *4-25.** Descreva a preparação de
 (a) 500 mL de etanol (C₂H₅OH, 46,1 g/mol) a 4,75% (m/v).
 (b) 500 g de etanol aquoso a 4,75% (m/m).
 (c) 500 mL de etanol aquoso a 4,75% (m/m).

- 4-26. Descreva a preparação de
- 2,50 L de glicerol ($C_3H_8O_3$, 92,1 g/mol) aquoso a 21,0% (m/v).
 - 2,50 kg de glicerol aquoso a 21,0% (m/m).
 - 2,50 L de glicerol aquoso a 21,0% (v/v).
- *4-27. Descreva a preparação de 750 mL de H_3PO_4 6,00 mol L^{-1} a partir do reagente comercial com 86% (m/m) de H_3PO_4 e uma gravidade específica de 1,71.
- 4-28. Descreva a preparação de 900 mL de HNO_3 3,00 mol L^{-1} a partir do reagente comercial com 70,5% (m/m) de HNO_3 e uma gravidade específica de 1,42.
- *4-29. Descreva a preparação de
- 500 mL de $AgNO_3$ 0,0750 mol L^{-1} a partir do reagente sólido.
 - 1,00 L de HCl 0,285 mol L^{-1} , a partir de uma solução 6,00 mol L^{-1} do reagente.
 - 400 mL de uma solução com 0,0810 mol L^{-1} em K^+ , a partir do reagente sólido $K_4Fe(CN)_6$.
 - 600 mL de $BaCl_2$ a 3,00% (m/v) a partir de uma solução de $BaCl_2$ 0,400 mol L^{-1} .
 - 2,00 L de $HClO_4$ 0,120 mol L^{-1} a partir do reagente comercial [71,0% $HClO_4$ (m/m), gr esp 1,67].
 - 9,00 L de uma solução com 60,0 ppm de Na^+ , a partir do Na_2SO_4 sólido.
- 4-30. Descreva a preparação de
- 5,00 L de $KMnO_4$ 0,0500 mol L^{-1} a partir do reagente sólido.
 - 4,00 L de $HClO_4$ 0,250 mol L^{-1} , a partir de uma solução 8,00 mol L^{-1} do reagente.
 - 400 mL de uma solução com 0,0250 mol L^{-1} de I^- , a partir do reagente sólido MgI_2 .
 - 200 mL de $CuSO_4$ a 1,00% (m/v) a partir de uma solução de $CuSO_4$ 0,365 mol L^{-1} .
 - 1,50 L de $NaOH$ 0,215 mol L^{-1} a partir do reagente comercial [50% $NaOH$ (m/m), gr esp 1,525].
- 1,50 L de uma solução com 12,0 ppm de K^+ , a partir do $K_4Fe(CN)_6$ sólido.
- *4-31. Que massa de $La(IO_3)_3$ (663,6 g/mol) sólido é formada quando 50,0 mL de La^{3+} 0,250 mol L^{-1} são misturados com 75,0 mL de IO_3^- 0,302 mol L^{-1} ?
- 4-32. Que massa de $PbCl_2$ (278,10 g/mol) sólido é formada quando 200 mL de Pb^{2+} 0,125 mol L^{-1} são misturados com 400 mL de Cl^- 0,175 mol L^{-1} ?
- *4-33. Exatamente 0,2220 g de Na_2CO_3 puro foram dissolvidos em 100,0 mL de HCl 0,0731 mol L^{-1} .
- Que massa em gramas de CO_2 foi liberada?
 - Qual é a concentração molar do reagente presente em excesso (HCl ou Na_2CO_3)?
- 4-34. Exatamente 25,0 mL de uma solução de Na_3PO_4 0,3757 mol L^{-1} foram misturados com 100,0 mL de $HgNO_3$ 0,5151 mol L^{-1} .
- Que massa de Hg_3PO_4 sólido foi formada?
 - Qual é a concentração molar da espécie que não reagiu (Na_3PO_4 ou $HgNO_3$) após a reação ter sido completada?
- *4-35. Exatamente 75,00 mL de uma solução de Na_2SO_3 0,3132 mol L^{-1} foram tratados com 150,0 mL de $HClO_4$ 0,4025 mol L^{-1} e fervidos para remover o SO_2 formado.
- Qual foi a massa em gramas de SO_2 que foi liberada?
 - Qual a concentração da espécie que não reagiu (Na_2SO_3 ou $HClO_4$) após a reação ter sido completada?
- 4-36. Qual a massa de $MgNH_4PO_4$ que precipitou quando 200,0 mL de uma solução de $MgCl_2$ a 1,000% (m/v) foi tratada com 40,0 mL de Na_3PO_4 0,1753 mol L^{-1} e um excesso de NH_4^+ ? Qual era a concentração molar do excesso de reagente (Na_3PO_4 ou $MgCl_2$) após a reação ter sido completada?
- *4-37. Que volume de $AgNO_3$ 0,01000 mol L^{-1} seria necessário para precipitar todo o I^- presente em 200,0 mL de uma solução que continha 24,32 ppmil de KI ?

4-38. Exatamente 750,0 mL de uma solução que continha 480,4 ppm de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ foram misturados com 200,0 mL de uma solução que era $0,03090 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

- (a) Que massa de BaSO_4 sólido foi formada?
 (b) Qual era a concentração molar da espécie que não reagiu [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$]?

4-39. **Exercício Desafiador.** De acordo com Kenny et al.,³ o número de Avogadro N_A pode ser calculado com base na seguinte equação, usando medidas realizadas em uma esfera fabricada a partir de um monocristal ultrapuro de silício.

$$N_A = \frac{nM_{\text{Si}}(4/3)\pi r^3}{ma^3}$$

em que

N_A = número de Avogadro

n = número de átomos por célula unitária no retículo cristalino do silício

M_{Si} = massa molar do silício

r = raio da esfera do silício

m = massa da esfera

a = parâmetro do retículo cristalino =

$$d(220) \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}$$

- (a) Derive a equação para o número de Avogadro.
 (b) A partir dos dados coletados por Kenny et al., descritos na tabela a seguir, calcule a densidade do silício e sua incerteza. Você pode querer adiar o cálculo da incerteza até que tenha estudado o Capítulo 6.

Variável	Valor	Incerteza
Raio da esfera, m	0,046817226	0,0000000015
Massa da esfera, kg	1,001132893	0,0000000075
Massa molar, kg	0,028085521	0,0000000004
Distância do retículo $d(220)$, m	$192015,585 \times 10^{-15}$	$0,010 \times 10^{-15}$
Átomos/célula unitária	7,99999992	0,00000001

- (c) Calcule o número de Avogadro e sua incerteza.
 (d) Qual das variáveis na tabela tem influência mais significativa no valor que você calculou? Por quê?
 (e) Que métodos experimentais foram utilizados para fazer as medidas mostradas na tabela?
 (f) Comente sobre as variáveis experimentais que podem contribuir para a incerteza em cada medida.
 (g) Sugira maneiras por meio das quais a determinação do número de Avogadro poderia ser aprimorada.
 (h) Procure os valores aceitos e suas incertezas (1998 ou anterior) para o número de Avogadro no *site* do NIST em constantes físicas fundamentais e compare com seus valores calculados. Qual é o erro em seu valor, para o número de Avogadro? Utilize o *Google* para localizar o *site* do NIST.
 (i) Que inovações tecnológicas ocorridas nas últimas décadas têm levado à disponibilidade corriqueira de silício na forma ultrapura?

³ M. J. Kenny, et al., *IEEE Trans. Instrument. Meas.*, 2001, n. 50, p. 587.

CAPÍTULO 5

Erros em Análises Químicas

Algumas vezes os erros podem ser catastróficos, como o famoso acidente de trem ocorrido na estação de Montparnasse, em Paris. Um trem vindo de Granville, França, em 22 de outubro de 1895, atingiu a plataforma e as paredes da estação por causa de uma falha nos freios. A locomotiva caiu 30 pés, na rua abaixo, matando uma mulher. Felizmente, ninguém no trem ficou seriamente ferido, embora os passageiros tenham sido bastante sacudidos.

Raramente os erros cometidos em uma análise química são tão drásticos, mas podem ter efeitos igualmente sérios, conforme será mostrado neste capítulo. Entre outras aplicações, os resultados analíticos são normalmente utilizados no diagnóstico de doenças, na avaliação de resíduos e poluentes perigosos, na solução de grandes crimes e no controle de qualidade de produtos industrializados. Os erros nesses resultados podem ter consequências pessoais e sociais sérias. Este capítulo descreve os vários tipos de erros encontrados nas análises químicas e os métodos que podemos utilizar para detectá-los.

As medidas invariavelmente envolvem erros e incertezas. Apenas alguns deles ocorrem devido a equívocos cometidos pelo analista. Mais comumente, os **erros** são causados por padronizações ou calibrações malfeitas ou variações aleatórias e incertezas nos resultados. Calibrações freqüentes, padronizações e análises de amostras conhecidas podem ser usadas, algumas vezes, para minimizar todos esses fatores, exceto os erros e as incertezas aleatórios. No limite, entretanto, os erros envolvidos nas medidas são uma parte inerente do mundo quantitativo em que vivemos. Por conta disso, é impossível realizar uma análise química que seja totalmente livre de erros ou incertezas. Apenas podemos desejar minimizar os erros e estimar sua grandeza com uma exatidão aceitável.¹ Neste capítulo e nos dois seguintes, exploramos a natureza dos erros experimentais e seus efeitos sobre os resultados das análises químicas.

O termo **erro** tem dois significados ligeiramente diferentes. Em primeiro lugar, os erros referem-se às diferenças existentes entre um valor medido e o valor “verdadeiro” ou “conhecido”. Em segundo, o erro geralmente denota a incerteza estimada, associada a uma medida ou a um experimento.

O efeito de erros em dados analíticos é descrito na Figura 5-1, que apresenta resultados para as determinações quantitativas de ferro. Seis porções iguais de uma solução aquosa contendo uma concentração “conhecida”² de 20,00 ppm de ferro(III) foram analisadas exatamente da mesma forma. Observe que os resultados variaram entre um valor mínimo de 19,4 ppm e um máximo de 20,3 ppm de ferro. O valor médio, ou a **média**, \bar{x} , dos dados é 19,78 ppm, que arredondamos para 19,8 ppm (ver Seção 6D-1

¹ Infelizmente, muitas pessoas não entendem essas verdades. Por exemplo, quando perguntado por um advogado de defesa em um conhecido caso de homicídio qual a margem de erro em um teste sanguíneo, o assistente do promotor público respondeu que os seus laboratórios de análise não tinham os percentuais de erros porque “eles não tinham cometido nenhum erro” (*San Francisco Chronicle*, 29 jun. 1994, p. 4).

² Embora as concentrações verdadeiras nunca possam ser exatamente “conhecidas”, em muitas situações temos bastante certeza do valor, como, por exemplo, quando este se refere a um padrão de referência de elevada qualidade.

O símbolo **ppm** representa partes por milhão, isto é, 20,00 partes de ferro(III) em um milhão de partes da solução.

► As incertezas nas medidas fazem os resultados de réplicas variarem.

tude provável do erro envolvido em uma medida pode ser freqüentemente avaliada. Assim, é possível definir os limites entre os quais o valor verdadeiro de uma grandeza mensurável está inserido, com um dado nível de probabilidade.

Embora nem sempre seja fácil estimar a confiabilidade de dados experimentais, é importante fazê-lo sempre que coletamos resultados no laboratório, porque os dados com qualidade desconhecida são inúteis. Por outro lado, os resultados que não se mostram especialmente exatos podem ser interessantes se os limites das incertezas forem conhecidos.

Infelizmente, não há um método simples e amplamente aplicável para a determinação da confiabilidade dos dados com certeza absoluta. Geralmente, a estimativa da qualidade de resultados experimentais requer tanto esforço quanto a própria coleta dos dados. A confiabilidade pode ser avaliada de várias maneiras. Experimentos planejados para revelar a presença de erros podem ser realizados. Padrões de composição conhecida podem ser analisados e os resultados podem ser comparados com as composições conhecidas. Alguns minutos na biblioteca, dedicados à consulta da literatura química, podem ser benéficos. A calibração de equipamentos normalmente aumenta a qualidade dos dados. Finalmente, testes estatísticos podem ser aplicados aos dados. Como nenhuma dessas opções é perfeita, em última instância precisamos fazer julgamentos acerca da provável exatidão de nossos resultados. Esses julgamentos tendem a tornar-se mais críticos e menos otimistas com a experiência. A garantia de qualidade de métodos analíticos e as maneiras de validar e relatar resultados são discutidas posteriormente na Seção 8D-3.

Uma das primeiras questões a serem respondidas, antes do início de uma análise, é “Qual o maior erro que posso tolerar neste resultado?”. A resposta para esta pergunta geralmente determina o método escolhido e o tempo requerido para completar a análise.

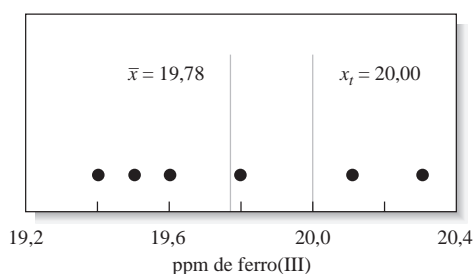


Figura 5-1 Resultados de seis réplicas de determinações de ferro em amostras aquosas de uma solução padrão contendo 20,00 ppm de ferro(III).

Por exemplo, os experimentos para determinar se a concentração de mercúrio em uma amostra de água de rio excede a um certo valor podem ser feitos freqüentemente de forma mais rápida que aqueles para determinar a sua concentração específica exatamente. Aumentar a exatidão de uma determinação por um fator de dez vezes pode tomar horas, dias ou até mesmo semanas de trabalho árduo. Ninguém pode se dar ao luxo de perder tempo gerando dados mais confiáveis que o necessário para o trabalho que se quer realizar.

5A ALGUNS TERMOS IMPORTANTES

Réplicas são amostras com aproximadamente o mesmo tamanho das que são submetidas a análises *exatamente* da mesma forma.

Uma vez que uma única análise não fornece informações sobre a variabilidade dos resultados, geralmente os químicos utilizam entre duas e cinco porções (**réplicas**) de uma amostra para realizar um procedimento analítico completo. Os resultados individuais obtidos para um conjunto de medidas raramente são iguais (ver Figura 5-1), assim sendo, normalmente consideramos que o “melhor” resultado é o valor central

do conjunto. Justificamos o esforço extra requerido para analisar várias amostras de duas formas. Em primeiro lugar, o valor central de um conjunto deveria ser mais confiável que quaisquer dos resultados individuais. Normalmente, a média ou a mediana é usada como valor central do conjunto de réplicas de medidas. Em segundo, uma análise da variabilidade dos dados nos permite estimar as incertezas associadas ao resultado central.

5A-1 A Média e a Mediana

A medida mais amplamente usada como valor central é a **média**, \bar{x} . A média, também chamada **média aritmética**, ou simplesmente a **média**, é obtida pela divisão da soma das réplicas de medidas pelo número de medidas do conjunto:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (5-1)$$

em que x_i representa os valores individuais de x que perfazem o conjunto de N réplicas de medidas.

A **mediana** é o resultado central quando as réplicas de dados são organizadas de acordo com uma seqüência crescente ou decrescente de valores. Existe um número igual de valores que são maiores e menores que a mediana. Para um número ímpar de resultados, a mediana pode ser avaliada diretamente. Para um número par de resultados, a média do par central é usada (ver Exemplo 5-1).

Em casos ideais, a média e a mediana são idênticas, mas quando o número de medidas do conjunto é pequeno, normalmente seus valores diferem, como mostrado no Exemplo 5-1.

A **média** de dois ou mais resultados é o valor médio obtido a partir deles.

◀ O símbolo $\sum x_i$ significa a soma de todos os valores x_i para as réplicas.

A **mediana** é o valor central em um conjunto de dados que tenham sido organizados em ordem de magnitude. A mediana é usada de forma vantajosa quando um conjunto de dados contém um valor crítico, um resultado que difere significativamente dos outros do conjunto. Um valor crítico pode ter um efeito significativo na média do conjunto, mas não tem efeito sobre a mediana.

EXEMPLO 5-1

Calcule a média e a mediana para os dados mostrados na Figura 5-1.

$$\begin{aligned} \text{média} = \bar{x} &= \frac{19,4 + 19,5 + 19,6 + 19,8 + 20,1 + 20,3}{6} \\ &= 19,78 \approx 19,8 \text{ ppm de Fe} \end{aligned}$$

Como o conjunto contém um número par de medidas, a mediana é a média do par central:

$$\text{mediana} = \frac{19,6 + 19,8}{2} = 19,7 \text{ ppm de Fe}$$

5A-2 Precisão

A **precisão** descreve a reprodutibilidade das medidas – em outras palavras, a proximidade entre os resultados que foram obtidos *exatamente da mesma forma*. Geralmente, a precisão de uma medida é prontamente determinada simplesmente pela repetição da medida em réplicas da amostra.

A **precisão** é a proximidade dos resultados em relação aos demais, obtidos exatamente da mesma forma.

Três termos são amplamente empregados para descrever a precisão de um conjunto de dados de réplicas: **desvio-padrão**, **variância** e o **coeficiente de variação**. Os três são uma função de quanto um resultado individual x_i difere da média, o que é denominado **desvio em relação à média**, d_i .

► Observe que os desvios em relação à média são calculados desconsiderando-se o sinal.

$$d_i = |x_i - \bar{x}| \quad (5-2)$$

A relação entre o desvio da média e os três termos relacionados à precisão é apresentada na Seção 6B.

5A-3 Exatidão

A **exatidão** é a proximidade de um valor medido em relação ao valor verdadeiro ou aceito.

► O termo “absoluto” tem um significado diferente aqui do que em matemática. Um valor absoluto em matemática significa a magnitude de um número ignorando-se o seu sinal. Da maneira que o utilizamos, o erro absoluto é a diferença entre um resultado experimental e um valor aceito, incluindo-se o seu sinal.

O **erro absoluto** de uma medida é a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro. O sinal do erro absoluto lhe diz se o valor em questão é mais alto ou mais baixo. Se o resultado da medida for menor, o sinal é negativo; se for maior, o sinal é positivo.

A **exatidão** indica a proximidade da medida do valor verdadeiro, ou aceito, e é expressa pelo *erro*. A Figura 5-2 ilustra as diferenças entre exatidão e precisão. Observe que a exatidão mede a concordância entre um resultado e o valor aceito. A *precisão*, por outro lado, descreve a concordância entre os vários resultados obtidos da mesma forma. Podemos determinar a precisão medindo as réplicas da amostra. A exatidão é com frequência mais difícil de ser determinada porque o valor verdadeiro é geralmente desconhecido. Então, um valor aceito precisa ser utilizado em seu lugar. A exatidão é expressa em termos do erro absoluto ou erro relativo.

Erro Absoluto

O **erro absoluto** E , na medida de uma quantidade x , é dado pela equação

$$E = x_i - x_v \quad (5-3)$$

em que x_v é o valor verdadeiro, ou aceito, da quantidade. Se retornarmos aos dados mostrados na Figura 5-1, o erro absoluto do resultado imediatamente à esquerda do valor verdadeiro de 20,00 ppm é de $-0,2$ ppm de

Fe; o resultado 20,10 ppm apresenta um erro de $+0,1$ ppm de Fe.

Observe que mantemos o sinal quando expressamos o erro absoluto. O sinal negativo, no primeiro caso, mostra que o resultado experimental é menor que o valor aceito, enquanto o sinal positivo, no segundo caso, indica que o resultado experimental é maior que o valor aceito.

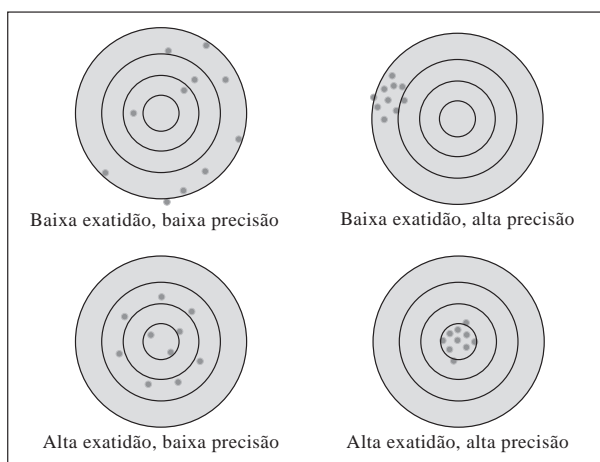


Figura 5-2 Ilustração da exatidão e precisão utilizando a distribuição de dardos como modelo. Observe que temos resultados muito precisos (superior à direita) com uma média que não é exata e uma média exata (inferior à esquerda) com dados que são imprecisos.

Os **erros aleatórios**, ou **indeterminados**, afetam a precisão dos resultados.

e observe que a dispersão dos dados, e conseqüentemente o erro aleatório, para os analistas 1 e 3 são significativamente inferiores, quando comparados com os dos analistas 2 e 4. Em geral, o erro aleatório de uma medida é refletido por sua precisão. Os erros aleatórios são discutidos em detalhes no Capítulo 6.

Os **erros sistemáticos**, ou **determinados**, afetam a exatidão dos resultados.

Um segundo tipo de erro, denominado **erro sistemático** (ou **determinado**), faz que a média de um conjunto de dados seja diferente do valor aceito. Por exemplo, a média dos resultados mostrados na Figura 5-1 tem um erro sistemático de cerca de $-0,2$ ppm de Fe. Os resultados dos analistas 1 e 2, na Figura 5-3, têm erros sistemáticos pequenos, mas os dados dos analistas 3 e 4 revelam erros sistemáticos de cerca de $-0,7\%$ e $-1,2\%$ para o nitrogênio. Geralmente, os erros sistemáticos presentes em uma série de réplicas de medidas fazem que os resultados sejam muito baixos ou muito altos. Um exemplo de um erro sistemático é a perda despercebida do analito durante o aquecimento de uma amostra.

Um valor **anômalo** é um resultado ocasional que ocorre em uma série de réplicas de medidas, que difere significativamente do restante dos resultados.

Um terceiro tipo de erro sistemático é o **erro grosseiro**. Os erros grosseiros diferem dos erros indeterminado e determinado. Ocorrem, normalmente, apenas de forma ocasional, são freqüentemente grandes e podem causar resultados tanto altos quanto baixos. Esses erros são, com freqüência, resultado de erros humanos. Por exemplo, se uma parte de um precipitado for perdida antes da pesagem, os resultados analíticos serão mais baixos. Tocar um pesa-filtro com os dedos quando sua massa vazia já foi determinada fará a leitura da massa de um sólido pesado no frasco contaminado ser mais alta. Os erros grosseiros levam à ocorrência de valores **anômalos**, resultados que diferem marcadamente de todos os outros dados de um conjunto de réplicas de medidas. Não há evidência da ocorrência de erros grosseiros nas Figuras 5-1 e 5-3. Se um dos resultados exibidos na Figura 5-1 fosse, por exemplo, de $21,2$ ppm de Fe, esse poderia ser um valor anômalo.

Vários testes estatísticos podem ser realizados para determinar se um resultado é anômalo (ver Seção 7D).

5B ERROS SISTEMÁTICOS

Os erros sistemáticos têm um valor definido e uma causa identificável e são da mesma ordem de grandeza para réplicas de medidas realizadas de maneira semelhante. Esses erros levam à ocorrência de um viés em um conjunto de resultados. Observe que o viés afeta todos os dados de um conjunto na mesma direção e que ele apresenta um sinal positivo ou negativo.

5B-1 Fontes de Erros Sistemáticos

O **viés** representa o erro sistemático associado a uma análise. Tem um sinal negativo se o resultado for mais baixo e um sinal positivo no caso oposto.

Existem três tipos de erros sistemáticos: (1) **Erros instrumentais** – causados pelo comportamento não ideal de um instrumento, por calibrações falhas ou pelo uso de condições inadequadas. (2) **Erros de método** – surgem do comportamento químico ou físico não ideal de sistemas analíticos. (3) **Erros pessoais** – resultam da falta de cuidado, falta de atenção ou limitações pessoais do analista.

Erros Instrumentais

Todos os dispositivos de medida são fontes potenciais de erros instrumentais sistemáticos. Por exemplo, pipetas, buretas e frascos volumétricos podem conter ou dispensar quantidades levemente diferentes

daquelas indicadas em suas graduações. Essas dificuldades têm origem na utilização de recipientes volumétricos de vidro em temperaturas diferentes daquelas nas quais foram calibrados, devido a deformações nas paredes dos recipientes, decorrentes do aquecimento durante a secagem, em decorrência de erros ocorridos na calibração original ou ainda por causa da presença de contaminantes na superfície interna dos frascos. A calibração elimina a maioria dos erros dessa natureza.

Os instrumentos eletrônicos estão sujeitos a erros instrumentais sistemáticos. Esses erros podem ter inúmeras origens. Por exemplo, os erros podem surgir devido ao decréscimo da voltagem de uma bateria, em decorrência do seu tempo de uso. Os erros também podem ocorrer se os instrumentos não forem calibrados freqüentemente, ou se forem calibrados incorretamente. O analista também pode utilizar um instrumento sob condições nas quais os erros sejam maiores. Por exemplo, um pH metro usado em um meio fortemente ácido tende a apresentar um erro ácido, como será discutido no Capítulo 20. As variações de temperatura provocam alterações em inúmeros componentes eletrônicos, o que pode levar à ocorrência de modificações nas respostas e a erros. Alguns instrumentos são suscetíveis ao ruído induzido por fontes de corrente alternada (ca), e esse ruído pode influenciar a precisão e a exatidão. Em muitos casos, erros desse tipo são detectáveis e corrigíveis.

Erros de Método

O comportamento químico ou físico não ideal de reagentes e de reações nos quais uma análise está baseada, muitas vezes, introduz erros de método sistemáticos. Essas fontes de não idealidade incluem a lentidão de algumas reações, a incompletude de outras, a instabilidade de algumas espécies, a falta de especificidade da maioria dos reagentes e a possível ocorrência de reações laterais que interferem no processo de medida. Por exemplo, um erro de método comum na análise volumétrica resulta do pequeno excesso de reagente necessário para provocar a mudança de cor do indicador que acusa o final da reação. A exatidão dessa análise é então limitada pelo próprio fenômeno que torna a titulação possível.

Outro exemplo de erro de método é ilustrado na Figura 5-3, na qual os resultados dos analistas 3 e 4 mostram um viés negativo, que pode ser conseqüência da natureza química da amostra, o ácido nicotínico. O método analítico empregado envolve a decomposição de amostras orgânicas em ácido sulfúrico concentrado a quente, que converte o nitrogênio presente na amostra em sulfato de amônio. Um catalisador, como o óxido de mercúrio ou um sal de selênio ou cobre, é muitas vezes adicionado para apressar a decomposição. A quantidade de amônia existente no sulfato de amônio é então determinada na etapa de medida. Os experimentos têm mostrado que os compostos contendo o anel piridina, como o ácido nicotínico (ver a estrutura na página 87), são decompostos de forma incompleta pelo ácido sulfúrico. Com os compostos desse tipo, o sulfato de potássio é utilizado para aumentar a temperatura de ebulição. As amostras contendo ligações N–O ou N–N precisam ser pré-tratadas ou submetidas a condições redutoras.³ Sem essas precauções, são obtidos resultados mais baixos. É muito provável que os erros negativos ($\bar{x}_3 - x_v$) e ($\bar{x}_4 - x_v$), apontados na Figura 5-3, sejam erros sistemáticos, que podem ter sido causados pela decomposição incompleta das amostras.

Os erros inerentes a um método são, freqüentemente, difíceis de ser detectados e, conseqüentemente, são os mais sérios entre os três tipos de erros sistemáticos.

◀ Dos três tipos de erros sistemáticos encontrados em uma análise química, os erros de método são geralmente os mais difíceis de se identificar e corrigir.

Erros Pessoais

Muitas medidas demandam julgamentos pessoais. Os exemplos incluem a estimativa da posição de um ponteiro entre duas divisões de uma escala, a cor de uma solução no ponto final de uma titulação ou o nível de um líquido em relação à escala graduada de uma pipeta ou bureta (ver Figura 6-5, página 121). Julgamentos desse tipo são muitas vezes objeto de erros sistemáticos, unidirecionais. Por exemplo, uma pessoa pode estimar a posição de um ponteiro de maneira consistentemente mais alta, outra pode ser ligeiramente lenta no disparo de um cronômetro e uma terceira pode ser menos sensível a mudanças de cor.

³ J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 17, p. 17.4. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

► O daltonismo é um bom exemplo de uma limitação que pode causar um erro pessoal em uma análise volumétrica. Um famoso químico analítico daltônico convocava sua esposa para ir ao laboratório para ajudá-lo a detectar mudanças de cor no ponto final de titulações.

► Mostradores digitais e de computadores de pHmetros, balanças de laboratório e outros instrumentos eletrônicos eliminam o viés numérico, uma vez que não há julgamento envolvido na tomada de uma leitura. Entretanto, muitos deles produzem resultados com mais algarismos significativos que o necessário. O arredondamento de algarismos não significativos também pode ser uma causa de vieses (ver Seção 6D-1).

► Para preservar a integridade de dados coletados, as pessoas que realizam as medidas precisam tomar cuidado constantemente com as tendências ou vieses de origem pessoal.

nem de acordo com o tamanho da amostra tomada para a análise. Nos erros proporcionais, o erro absoluto varia com a dimensão da amostra, mas o erro relativo permanece constante independentemente da variação do tamanho da amostra.

Erros Constantes

O efeito de um erro constante torna-se mais crítico à medida que a grandeza da quantidade medida diminui. O efeito de perdas pela solubilidade nos resultados de uma análise gravimétrica, mostrados no Exemplo 5-2, ilustra esse comportamento.

EXEMPLO 5-2

Suponha que 0,50 mg de um precipitado seja perdido como resultado de ele ter sido lavado com 200 mL do líquido de lavagem. Se o precipitado pesa 500 mg, o erro relativo devido à perda pela solubilidade é de $-(0,50/500) \times 100\% = -0,1\%$. A perda da mesma quantidade de um precipitado pesando 50 mg resulta em um erro relativo de $-1,0\%$.

Os **erros constantes** são independentes do tamanho da amostra que está sendo analisada. Os **erros proporcionais** diminuem ou aumentam na mesma proporção do tamanho da amostra.

Um analista que é insensível a mudanças de cor tende a usar excesso de reagente em uma análise volumétrica. Os procedimentos analíticos sempre devem ser ajustados para que qualquer limitação física conhecida do analista não provoque erros pequenos e irrelevantes.

Uma fonte universal de erros pessoais é o *prejulgamento*, ou tendência. A maior parte de nós, não importa quão honestos sejamos, tem a tendência de estimar leituras de escalas na direção da melhoria da precisão em um conjunto de resultados. Alternativamente, podemos ter uma noção preconcebida do valor verdadeiro de uma medida. De forma inconsciente, fazemos que os resultados se mantenham próximos a esse valor. O viés numérico é outra fonte de erros pessoais que varia consideravelmente de pessoa para pessoa. O viés numérico mais freqüente encontrado na estimativa da posição de um ponteiro em uma escala é a preferência pelos números 0 e 5. Também é comum o prejulgamento favorecendo números pequenos em relação aos maiores e os números pares, em relação aos ímpares.

5B-2 O Efeito de Erros Sistemáticos em Resultados Analíticos

Os erros sistemáticos podem ser tanto **constantes** como **proporcionais**. A magnitude de um erro constante permanece essencialmente a mesma quando a grandeza da quantidade medida varia. Nos erros constantes, o erro absoluto permanece constante em relação ao tamanho da amostra, mas o erro relativo varia com o aumento ou diminuição do tamanho da amostra. Os erros proporcionais aumentam ou diminuem

O excesso de reagente requerido para provocar a mudança de cor durante uma titulação é outro exemplo de erro constante. Esse volume, geralmente pequeno, permanece o mesmo a despeito do volume total de reagente necessário para a titulação. De novo, o erro relativo dessa fonte torna-se mais crítico à medida que o volume necessário para titulação diminui. Uma maneira de reduzir o efeito do erro constante é aumentar o tamanho da amostra até que o erro se torne aceitável.

Erros Proporcionais

Uma causa comum de erros proporcionais é a presença de interferentes ou contaminantes na amostra. Por exemplo, um método amplamente utilizado na determinação de cobre baseia-se na reação do cobre(II) com iodeto de potássio, para formar iodo (ver as Seções 20B-2, 37H-3 e 37H-4)⁴. A quantidade de iodo é então medida, sendo proporcional à quantidade de cobre. O ferro(III), se estiver presente, também libera iodo do iodeto de potássio. A menos que sejam tomadas as medidas que previnam essa interferência, os resultados mais altos para a porcentagem de cobre serão observados, uma vez que o iodo será produzido devido à presença de cobre(II) e ferro(III) na amostra. A dimensão desse erro é determinada pela fração da contaminação devido ao ferro, a qual é independente do tamanho da amostra tomada para a análise. Se a quantidade de amostra for duplicada, por exemplo, a quantidade de iodo liberada por ambos, cobre e o contaminante ferro, também será duplicada. Assim, o valor da porcentagem de cobre obtida é independente da dimensão da amostra.

5B-3 Detecção de Erros Sistemáticos Instrumentais e Pessoais

Alguns erros sistemáticos instrumentais podem ser determinados e corrigidos pela calibração. A calibração periódica de equipamentos é sempre desejável devido à variação, com o tempo, da resposta da maioria dos instrumentos, resultante do desgaste, da corrosão ou da manutenção inadequada. Muitos erros sistemáticos instrumentais envolvem interferências nas quais as espécies presentes na amostra afetam a resposta do analito. Uma simples calibração não corrige esses efeitos. Em vez disso, os métodos descritos na Seção 8C-3 podem ser usados quando interferências como essas ocorrerem.

A maioria dos erros pessoais pode ser minimizada por meio de cuidado e disciplina. Um bom costume consiste em verificar sistematicamente as leituras de instrumentos, os registros no caderno de laboratório e os cálculos em geral. Os erros devido a limitações do analista podem ser evitados pela escolha cuidadosa do método analítico.

◀ Após registrar uma leitura no caderno de laboratório, muitos cientistas costumam fazer uma segunda leitura e então verificam esta última em relação àquela que foi registrada, para assegurar a correção do registro.

5B-4 Detecção de Erros Sistemáticos de Método

O viés em um método analítico é particularmente difícil de ser detectado. Podemos adotar um ou mais entre os procedimentos a seguir para reconhecer e tentar livrar um método analítico de um erro sistemático.

Análise de Amostras Padrão

A melhor maneira de estimar a tendência de um método analítico é pela análise de **materiais de referência padrão**, ou seja, materiais que contêm um ou mais analitos em níveis de concentração conhecidos. Os materiais de referência padrão são obtidos de várias formas.

Os materiais padrão podem ser preparados por meio de síntese. Aqui, quantidades cuidadosamente medidas dos componentes puros de um material são misturadas de forma que produza uma amostra homogênea cuja composição seja conhecida a partir das quantidades tomadas. A composição global de um material padrão sintético precisa ser muito próxima da composição da amostra que será analisada. Cuidados extremos precisam ser tomados para garantir que a concentração do analito seja exatamente conhecida. Infelizmente, um padrão sintético pode não revelar interferências inesperadas, assim a exatidão da determinação pode não ser conhecida. Além disso, essa estratégia muitas vezes não é prática.

Os materiais de referência padrão podem ser adquiridos a partir de inúmeras fontes governamentais e industriais. Por exemplo, o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia norte-americano, o NIST (antigo Bureau Nacional de Padrões) oferece mais de 1.300 materiais de referência padrão, incluindo rochas e minerais, misturas de gases, vidros, misturas de hidrocarbonetos, poeira urbana, água de chuva e sedimentos

Os **Materiais de referência padrão (MRP)** (Standard reference materials — SRMs) são substâncias vendidas pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) e certificados quanto a conter as concentrações especificadas para um ou mais analitos.

⁴ Para acessar as seções 37H e 37H-4, consulte a página do livro no site <http://www.thomsonlearning>, clicando em material **suplementar para estudantes** e, a seguir, em *Chapter 37*.



Standard reference materials from NIST.

de rios.⁵ As concentrações de um ou mais componentes desses materiais foram determinadas por uma das três maneiras que seguem: (1) pela análise por meio de um método de referência previamente validado; (2) pela análise por dois ou mais métodos de medida independentes e confiáveis; ou (3) pela análise por intermédio de uma rede de laboratórios cooperados, que são tecnicamente competentes, com um conhecimento completo acerca do material a ser testado. Várias outras casas comerciais também oferecem materiais analisados para testes de métodos.⁶

Muitas vezes, a análise de materiais de referência padrão fornece resultados que diferem do valor aceito. Trata-se então de estabelecer se essa diferença ocorre devido a desvios sistemáticos ou erros aleatórios. Na Seção 7B-1 demonstraremos um teste estatístico que pode ajudá-lo a responder esta questão.

Análise Independente

Caso as amostras padrão não estejam disponíveis, um segundo método analítico, independente e confiável, pode ser usado em paralelo ao método que está sendo avaliado. O método independente deve diferir o máximo possível daquele que está sendo estudado. Isso minimiza a possibilidade de algum fator comum da amostra ter o mesmo efeito em ambos os métodos. Nesse caso, novamente, um teste estatístico precisa ser utilizado para determinar se qualquer diferença resulta de erros aleatórios associados aos dois métodos, ou devido à tendência do método em estudo (ver Seção 7B-2).

► No uso de MRP muitas vezes é difícil distinguir o desvio sistemático de erros aleatórios comuns.

Determinação do Branco

Uma solução do **branco** contém o solvente e todos os reagentes usados na análise. Quando viável, os brancos também podem conter constituintes adicionados para simular a matriz da amostra.

O termo **matriz** refere-se ao conjunto de todos os constituintes de uma amostra.

Um **branco** contém os reagentes e solventes usados na determinação, mas não o analito. Por vezes, vários dos constituintes da amostra são adicionados para simular o ambiente do analito, freqüentemente denominado **matriz da amostra**. Em uma determinação em branco, todas as etapas da análise são desenvolvidas no material denominado branco. Os resultados são então aplicados na correção das medidas feitas com a amostra. Determinações em branco revelam erros que ocorrem devido a interferentes presentes nos reagentes e frascos usados na análise. Os brancos também são usados para corrigir dados de titulações, em função do volume do reagente necessário para provocar a mudança de cor do indicador.

Variações no Tamanho da Amostra

O Exemplo 5-2, na página 90, demonstra que, com o aumento da grandeza da medida, o efeito de um erro constante diminui. Assim, os erros constantes podem muitas vezes ser detectados pela variação do tamanho da amostra.

EXERCÍCIO COM PLANILHA



CÁLCULO DE UMA MÉDIA

Neste exercício com uma planilha de cálculos, aprendemos a calcular a média de um conjunto de dados. Primeiro, definem-se as fórmulas envolvidas no cálculo da média, e, então, usamos funções embutidas do Excel para realizar a tarefa.

⁵ Ver U.S. Department of Commerce, *NIST Standard Reference Materials Catalog*, 1998-99 ed., NIST Special Publication 260-98-99. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1998. Para uma descrição dos programas de materiais de referência do NIST, ver R. A. Alvarez, et al., *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, p. 1226A; ver também <http://www.nist.gov>.

⁶ Por exemplo, na área de ciências clínicas e biológicas, ver Sigma Chemical Co., 3050 Spruce St., St. Louis: MO 63103, ou Bio-Rad Laboratories, 1.000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547.

Inserindo os Dados

Iniciamos o Excel com uma planilha em branco. Na célula B1, inserimos a legenda **Dados** [↵]. Agora inserimos na coluna B, sob a legenda, os dados x_i mostrados no Exemplo 5-1. Clique na célula A11 e digite

Total [↵]
N [↵]
Média [↵]

Sua planilha agora deve estar parecida com a que segue.

	A	B	C	D
1		Dados		
2		19,4		
3		19,5		
4		19,6		
5		19,8		
6		20,1		
7		20,3		
8				
9				
10				
11	Total			
12	N			
13	Média			
14				
15				

Encontrando a Média

Clique na célula B11 e digite

=SOMA(B2:B7) [↵]

Esta fórmula calcula a soma dos valores constantes nas células B2 até B7 e mostra o resultado na célula B11. Agora, na célula B12, digite

=CONT.NÚM(B2:B7) [↵]

A função CONT.NÚM conta o número de células que contêm números na faixa B2:B7 e mostra o resultado na célula B12. Uma vez que encontramos a soma dos valores e o número N de dados, podemos calcular a média, \bar{x} , digitando a seguinte fórmula na célula B13:

=B11/B12 [↵]

Neste ponto do exercício, sua planilha deve estar parecida com a seguinte.

	A	B	C	D
1		Dados		
2		19,4		
3		19,5		
4		19,6		
5		19,8		
6		20,1		
7		20,3		
8				
9				
10				
11	Total	118,7		
12	N	6		
13	Média	19,78333		
14				
15				

Na Seção 6D-3 discutiremos como arredondar dados, como a média, para manter apenas os algarismos significativos.

Usando Funções Embutidas do Excel

O Excel tem funções embutidas para calcular muitas das quantidades de interesse. Agora, veremos como usá-las para calcular a média. Clique na célula C13 e digite

=MÉDIA(B2:B7) [↵]

Observe que a média determinada usando a função embutida MÉDIA, é idêntica ao valor expresso na célula B13, é idêntica ao valor determinado pela digitação da fórmula. Antes de prosseguir ou finalizar sua seção no Excel, grave seus dados em um disco como **média.xls**.

Encontrando os Desvios em Relação à Média

Com as definições dadas na Equação 5-2, neste instante podemos usar o Excel para determinar o desvio de cada valor em relação à média, em sua planilha. Clique na célula C2 e digite

=ABS(B2-\$B\$13) [↵]

Esta fórmula calcula o valor absoluto **ABS()** da diferença entre o nosso primeiro valor apresentado em B2 e o valor médio em B13. A fórmula é um pouco diferente daquelas que tínhamos utilizado previamente. Digitamos o sinal cifrão, \$, antes do B e do 13 na segunda célula de referência. Esse tipo de célula de referência é chamado **referência absoluta**. Isso significa que não importa onde copiemos o conteúdo da célula C2, a célula de referência sempre será a célula B13. O outro tipo de célula de referência que consideramos aqui é a **referência relativa**, exemplificada por B2. A razão para usarmos uma referência relativa para B2 e uma referência absoluta para B13 é que queremos copiar a fórmula da célula C2 nas células C3–C7, e queremos que a média **\$B\$13** seja subtraída de cada um dos dados sucessivos constantes na coluna B. Agora copiamos a fórmula e damos um clique na célula C2, depois clicamos no auto-preenchimento e arrastamos o retângulo até a célula C7. Quando você liberar o botão do mouse, sua planilha deverá estar parecida com esta mostrada abaixo.

	A	B	C	D
1		Dados		
2		19,4	0,383333	
3		19,5	0,283333	
4		19,6	0,183333	
5		19,8	0,016667	
6		20,1	0,316667	
7		20,3	0,516667	
8				
9				
10				
11	Total	118,7		
12	N	6		
13	Média	19,78333	19,78333	
14				
15				

Agora, clique na célula C3 e observe que ela contém a fórmula **=ABS(B3-\$B\$13)**. Compare esta fórmula com aquela da célula C2 e nas células C4 a C7. A célula de referência absoluta **\$B\$13** aparece em todas as células. Como você pode ver, cumprimos nossa tarefa de calcular o desvio em relação à média para todos os dados. Agora editaremos a fórmula na célula C13 para encontrar o desvio médio dos dados.

Editando Fórmulas

Para editar a fórmula para calcular o desvio médio dos dados, clique em C13 e então clique na fórmula na barra de fórmulas. Use as teclas de setas, [←] e [→], e [Backspace] o [Delete] para substituir os Bs das fórmulas por Cs, para lermos =MÉDIA(C2:C7). Finalmente, pressione [↵] e o desvio médio aparecerá na célula C13. Digite a legenda **Desvio** na célula C1 para que sua planilha se pareça com a seguinte.

	A	B	C	D
1		Dados	Desvio	
2		19,4	0,383333	
3		19,5	0,283333	
4		19,6	0,183333	
5		19,8	0,016667	
6		20,1	0,316667	
7		20,3	0,516667	
8				
9				
10				
11	Total	118,7		
12	N	6		
13	Média	19,78333	0,283333	
14				
15				

Grave o arquivo clicando no ícone salvar na barra de ferramentas, ou no menu Arquivo/Salvar, ou pressionando [Ctrl+B].

Neste exercício, aprendemos a calcular a média, usando ambas a função MÉDIA, embutida no Excel, e a nossa própria fórmula. No Capítulo 6 vamos usar a função DESVPAD e outras funções para completar nossa análise dos dados da determinação gravimétrica de cloreto, que iniciamos no Capítulo 2. Agora você pode fechar o Excel digitando Arquivo/Sair ou prosseguindo para o Capítulo 6 para continuar com os exercícios com planilhas de cálculos.



EXERCÍCIOS NA WEB

Métodos estatísticos são extremamente importantes, não somente em química mas em todos os aspectos da vida. Os jornais, as revistas, a televisão e a rede mundial de computadores (*World Wide Web*) nos bombardeiam com estatísticas freqüentemente confusas e desorientadoras. Vá ao endereço <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item *material suplementar para estudantes*, clique no menu do Capítulo *Resource*, escolha *Web Works* e localize a seção do *Chapter 5*. Ali você irá encontrar uma conexão para um *site* da Web que contém uma apresentação interessante de estatísticas para escritores. Use as conexões para observar as definições de média e mediana. Você irá encontrar alguns bons exemplos que utilizam salários para esclarecer a distinção entre as duas medidas da tendência central, mostra a utilidade de comparar as duas e explicita a importância de utilizar a medida apropriada para um conjunto de dados em particular. Para os nove salários fornecidos, qual é maior, a média ou mediana? Por que elas são tão diferentes neste caso?

XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- 5-1. Explique a diferença entre
- *(a) Erro constante e proporcional.
 - (b) Erro aleatório e sistemático.
 - *(c) Média e mediana.
 - (d) Erro absoluto e relativo.
- *5-2. Sugira algumas fontes de erros aleatórios na medida da largura de uma mesa de 3 m com uma régua de 1 m.
- *5-3. Cite três tipos de erros sistemáticos.
- 5-4. Descreva pelo menos três erros sistemáticos que podem ocorrer na pesagem de um sólido em uma balança analítica.
- *5-5. Descreva pelo menos três maneiras pelas quais um erro sistemático pode ocorrer durante o uso de uma pipeta para transferir um volume conhecido de um líquido.
- 5-6. Como os erros sistemáticos de método podem ser eliminados?
- *5-7. Que tipos de erros sistemáticos são detectados por meio da variação do tamanho da amostra?
- 5-8. Um método de análise gera massas de ouro que são mais baixas por um fator de 0,4 mg. Calcule o erro relativo percentual provocado por essa incerteza se a massa de ouro na amostra for
- *(a) 700 mg.
 - (b) 450 mg.
 - *(c) 250 mg.
 - (d) 40 mg.
- 5-9. O método descrito no Problema 5-8 deve ser utilizado na análise de minérios que têm cerca de 1,2% em ouro. Que massa mínima deve ter uma amostra se o erro relativo resultante da perda de 0,4 mg não puder exceder
- *(a) -0,2%? (b) -0,5%?
 - *(c) -0,8%? (d) -1,2%?
- 5-10. A mudança de cor de um indicador químico necessita de um volume adicional de 0,04 mL em uma titulação. Calcule o erro relativo percentual se o volume total da titulação for
- *(a) 50,00 mL. (b) 10,0 mL.
 - *(c) 25,0 mL. (d) 40,0 mL.
- 5-11. Uma perda de 0,4 mg de Zn ocorre durante uma análise envolvendo este elemento. Calcule o erro percentual relativo devido a essa perda se o peso de Zn na amostra for
- *(a) 40 mg. (b) 175 mg.
 - *(c) 400 mg. (d) 600 mg.
- 5-12. Encontre a média e a mediana para cada um dos conjuntos de dados que seguem. Determine o desvio em relação à média para cada ponto dos conjuntos e encontre o desvio médio para cada conjunto. Use uma planilha eletrônica de cálculo, se desejar.
- *(a) 0,0110 0,0104 0,0105
 - (b) 24,53 24,68 24,77 24,81 24,73
 - *(c) 188 190 194 187
 - (d) $4,52 \times 10^{-3}$ $4,47 \times 10^{-3}$
 $4,63 \times 10^{-3}$ $4,48 \times 10^{-3}$
 $4,53 \times 10^{-3}$ $4,58 \times 10^{-3}$
 - *(e) 39,83 39,61 39,25 39,68
 - (f) 850 862 849 869 865
- 5-13. **Problema desafiador.** Richards e Willard⁷ determinaram a massa atômica do lítio e coletaram os seguintes dados.
- | Experimento | Massa Molar, g/mol |
|-------------|--------------------|
| 1 | 6,9391 |
| 2 | 6,9407 |
| 3 | 6,9409 |
| 4 | 6,9399 |
| 5 | 6,9407 |
| 6 | 6,9391 |
| 7 | 6,9406 |
- (a) Encontre a massa atômica média determinada por esses pesquisadores.
 - (b) Encontre a mediana para a massa atômica.
 - (c) Considerando que o valor atualmente aceito para a massa atômica do lítio seja o valor verdadeiro, calcule o erro absoluto e o erro relativo percentual do valor determinado por Richards e Willard.
 - (d) Encontre na literatura química pelo menos três valores para a massa atômica do lítio que tenham sido determinados desde 1910 e ordene-os cronologicamente.

⁷ T. W. Richards; H. H. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, v. 32, p. 4.

logicamente em uma tabela ou planilha de cálculo juntamente com os valores, a partir de 1817, da tabela contida no artigo de Richards e Willard. Construa um gráfico de massa atômica em função do ano, para ilustrar como a massa atômica do lítio tem mudado ao longo dos dois últimos séculos. Sugira possíveis razões pelas quais o valor mudou abruptamente perto de 1830.

- (e) Os experimentos incrivelmente detalhados descritos por Richards e Willard sugerem que é improvável que a massa atômica do lítio varie muito. Discuta esta afirmativa à luz dos seus cálculos no item c.
- (f) Que fatores têm levado a alterações na massa atômica desde 1910?
- (g) Como você determinaria a exatidão de uma massa atômica?

CAPÍTULO 6

Erros Aleatórios em Análises Químicas

As distribuições probabilísticas a serem discutidas neste capítulo são fundamentais para o uso da estatística no julgamento da confiabilidade de dados e para o teste de várias hipóteses. O quincunce é um dispositivo mecânico que produz uma distribuição normal de probabilidade. A cada dez minutos, 30 mil bolas caem do centro superior da máquina, que tem um conjunto regular de pinos com os quais as bolas colidem aleatoriamente. Cada vez que uma bola bate em um pino, ela tem 50% de chance de cair para a esquerda ou para a direita. Após cada bola passar pelo arranjo de pinos, ela cai em um dos compartimentos verticais da caixa transparente. A altura da coluna de bolas em cada um é proporcional à probabilidade de cada bola cair em um dado compartimento.

Todas as medidas contêm erros aleatórios. Neste capítulo, vamos considerar as fontes de erros aleatórios, a determinação de sua grandeza e seus efeitos nos resultados calculados de uma análise química. Também vamos introduzir a convenção dos algarismos significativos e ilustrar seu uso na expressão de resultados analíticos.

6A A NATUREZA DOS ERROS ALEATÓRIOS

Os erros aleatórios, ou indeterminados, existem em todas as medidas. Jamais podem ser totalmente eliminados e são, muitas vezes, a maior fonte de incertezas em uma determinação. Os erros aleatórios são provocados por muitas variáveis incontroláveis que são parte inevitável de toda análise. A maioria dos fatores contribuintes do erro aleatório não pode ser claramente identificada. Mesmo que possamos identificar as fontes de incertezas, geralmente é impossível medi-las, porque a maioria delas é tão pequena que não podem ser detectadas individualmente. O efeito cumulativo das incertezas individuais, entretanto, faz que as réplicas de medidas fltuem aleatoriamente em torno da média do conjunto de dados. Por exemplo, o espalhamento dos dados das Figuras 5-1 e 5-3 é resultado direto do acúmulo de pequenas incertezas aleatórias. Representamos novamente os dados para nitrogênio Kjeldahl contidos na Figura 5-3 na forma de um gráfico de três dimensões mostrado na Figura 6-1 para melhor visualizar a precisão e a exatidão de cada analista. Observe que o erro aleatório nos resultados dos analistas 2 e 4 é muito maior que aqueles apresentados nos resultados dos analistas 1 e 3. Os resultados do analista 3 indicam uma boa precisão, mas uma baixa exatidão. Os resultados do analista 1 apontam uma excelente precisão e uma boa exatidão.

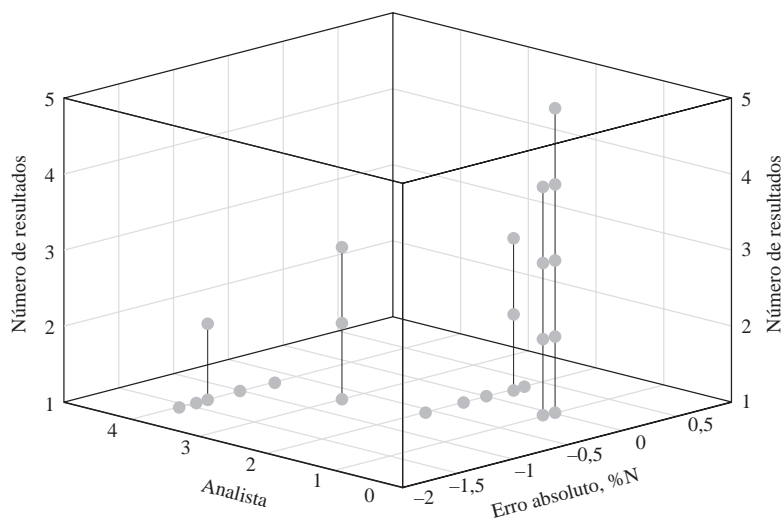


Figura 6-1 Gráfico tridimensional mostrando o erro absoluto na determinação de nitrogênio Kjeldahl por quatro analistas. Observe que os resultados do analista 1 são ambos precisos e exatos. Os resultados do analista 3 são precisos, mas o erro absoluto é grande. Os resultados dos analistas 2 e 4 são ambos imprecisos e inexatos.

6A-1 Fontes de Erros Aleatórios

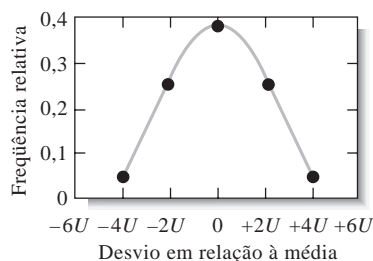
Podemos ter uma idéia qualitativa de como pequenas incertezas não detectáveis produzem um erro aleatório detectável da seguinte maneira. Imagine uma situação na qual apenas quatro erros aleatórios se combinem para gerar um erro global. Vamos considerar que cada erro tenha uma probabilidade igual de ocorrer e que cada um possa fazer que o resultado final seja alto ou baixo por uma quantidade fixa $\pm U$.

A Tabela 6-1 mostra todas as possíveis maneiras pelas quais os quatro erros podem se combinar para dar os erros indicados em relação ao valor médio. Observe que apenas uma combinação leva a um desvio de $+4 U$, quatro combinações dão um desvio de $+2 U$ e seis fornecem um desvio de $0 U$. Os erros negativos apresentam a mesma relação. Esta razão de 1:4:6:4:1 é a medida da probabilidade de um desvio de cada magnitude. Se fizermos um número suficientemente alto de medidas, podemos esperar uma frequência de distribuição como aquela apresentada na Figura 6-2a. Observe que o eixo y, no gráfico, é a frequência relativa da ocorrência das cinco combinações possíveis.

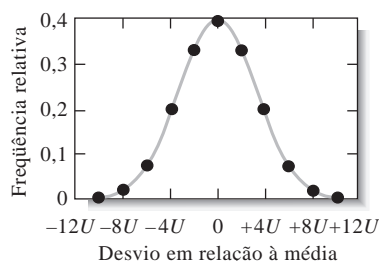
TABELA 6-1

Combinações Possíveis de Quatro Incertezas de Mesma Dimensão			
Combinações das Incertezas	Magnitude do Erro Aleatório	Número de Combinações	Frequência Relativa
$+ U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+ 4U$	1	$1/16 = 0,0625$
$- U_1 + U_2 + U_3 + U_4$			
$+ U_1 - U_2 + U_3 + U_4$			
$+ U_1 + U_2 - U_3 + U_4$	$+ 2U$	4	$4/16 = 0,250$
$+ U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$- U_1 - U_2 + U_3 + U_4$			
$+ U_1 + U_2 - U_3 - U_4$			
$+ U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$- U_1 + U_2 - U_3 + U_4$	0	6	$6/16 = 0,375$
$- U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$+ U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$+ U_1 - U_2 - U_3 - U_4$			
$- U_1 + U_2 - U_3 - U_4$			
$- U_1 - U_2 + U_3 - U_4$	$- 2U$	4	$4/16 = 0,250$
$- U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$- U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$- 4U$	1	$1/16 = 0,0625$

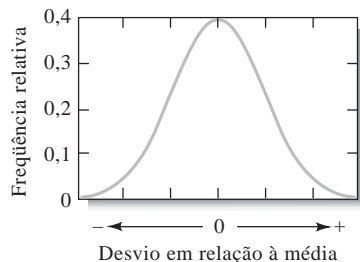
► Em nosso exemplo, todas as incertezas têm a mesma magnitude. Essa restrição não é necessária para derivar a equação para uma curva gaussiana.



(a)



(b)



(c)

Figura 6-2 Frequência de distribuição para as medidas contendo (a) quatro incertezas aleatórias; (b) dez incertezas aleatórias; (c) um número muito alto de incertezas aleatórias.

A **faixa** de um conjunto de réplicas de medidas é a diferença entre o resultado mais alto e o mais baixo.

como na Tabela 6-3. Nesse caso agrupamos o número de dados que se encontram em séries de faixas adjacentes de 0,003 mL e calculamos o percentual de medidas contidas em cada faixa. Observe que 26% dos resultados ocorrem na faixa de volume entre 9,981 e 9,983 mL. Este é o grupo que contém os valores médio e mediano de 9,982 mL. Observe também que mais da metade dos resultados estão na faixa de $\pm 0,004$ mL dessa média.

A Figura 6-2b exibe a distribuição teórica para dez incertezas com a mesma dimensão. Novamente, vemos que a ocorrência de maior frequência é de um desvio zero em relação à média. No outro extremo, um desvio máximo de $10 U$ ocorre apenas cerca de uma vez em 500 medidas.

Quando o mesmo procedimento é aplicado a um número muito grande de erros individuais, isso resulta em uma curva com forma de sino como a mostrada na Figura 6-2c. Esse gráfico é chamado **curva gaussiana**, ou **curva normal de erro**.

6A-2 Distribuição de Resultados Experimentais

A partir da experiência envolvendo um grande número de determinações, observamos que a distribuição de réplicas de dados da maioria dos experimentos analíticos quantitativos se aproxima da curva gaussiana mostrada na Figura 6-2c. Como exemplo, considere os dados contidos na planilha de cálculos da Tabela 6-2, para a calibração de uma pipeta de 10 mL.¹ Nesse experimento, um pequeno frasco e sua tampa foram pesados. Dez mililitros de água foram então transferidos para o frasco com a pipeta e este foi fechado. O frasco, a tampa e a água foram pesados novamente. A temperatura da água também foi medida para se determinar sua densidade. A massa de água foi então calculada tomando-se a diferença entre as duas massas. A massa de água, dividida pela sua densidade, representa o volume dispensado pela pipeta. O experimento foi repetido 50 vezes.

Na Tabela 6-2, a média pode ser calculada com a função **=MÉDIA()** do Excel, como descrito no Exercício com Planilha de Cálculo na Seção 5B-4. Observe que, uma vez que os dados se encontram em diferentes colunas, utilizamos a fórmula **=MÉDIA(B3:B19,E3:E19,H3:H18)** nos cálculos. A mediana é calculada usando a função **=MED()**. A função desvio padrão, no Excel, está descrita na Seção 6B-3. O valor máximo pode ser encontrado com a função **=MÁXIMO()** e o valor mínimo através da função **=MÍNIMO()**. A faixa é o valor máximo menos o valor mínimo. Os dados da Tabela 6-2 são aqueles típicos obtidos por um analista experiente a partir da pesagem até o miligrama mais próximo (que corresponde a 0,001 mL) em uma balança de prato superior, sendo cuidadoso no sentido de evitar erros sistemáticos. Mesmo assim, os resultados variaram entre 9,969 mL e 9,994 mL. Esse **espalhamento** dos dados em uma faixa de 0,025 mL resulta diretamente do acúmulo de todas as incertezas aleatórias envolvidas no experimento.

A informação contida na Tabela 6-2 é mais facilmente visualizada se os dados forem rearranjados em grupos de distribuição de frequência,

¹ Ver Seção 37A-4 sobre um experimento de calibração de uma pipeta, na página do livro no site <http://www.thomsonlearning.com.br>, clicando em material suplementar para estudante e, a seguir, em *Chapter 37*.

TABELA 6-2

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Réplicas de Dados de Calibração de uma Pipeta de 10 mL*							
2	Tentativa	Volume, mL		Tentativa	Volume, mL		Tentativa	Volume, mL
3	1	9,988		18	9,975		35	9,976
4	2	9,973		19	9,980		36	9,990
5	3	9,986		20	9,994		37	9,988
6	4	9,980		21	9,992		38	9,971
7	5	9,975		22	9,984		39	9,986
8	6	9,982		23	9,981		40	9,978
9	7	9,986		24	9,987		41	9,986
10	8	9,982		25	9,978		42	9,982
11	9	9,981		26	9,983		43	9,977
12	10	9,990		27	9,982		44	9,977
13	11	9,980		28	9,991		45	9,986
14	12	9,989		29	9,981		46	9,978
15	13	9,978		30	9,969		47	9,983
16	14	9,971		31	9,985		48	9,980
17	15	9,982		32	9,977		49	9,984
18	16	9,983		33	9,976		50	9,979
19	17	9,988		34	9,983			
20	*Dados listados na ordem da obtenção							
21	Média	9,982		Máximo	9,994			
22	Mediana	9,982		Mínimo	9,969			
23	Desvio padrão	0,0056		Faixa	0,025			

Os dados da distribuição de frequência da Tabela 6-3 estão representados como um gráfico de barras, ou **histograma** (indicado pela letra A na Figura 6-3). Podemos imaginar, com o aumento do número de medidas, que o histograma aproxima-se do formato de uma curva contínua, apontada como a curva B na Figura 6-3. Este gráfico mostra uma curva gaussiana, ou curva de erro normal, que se aplica a um conjunto infinitamente grande de dados. A curva gaussiana tem a mesma média (9,982 mL), a mesma precisão e a mesma área sob a curva que o histograma.

Um **histograma** é um gráfico de barras como o que está representado no gráfico A na Figura 6-3.

As variações em medidas de réplicas, como aquelas indicadas na Tabela 6-2, resultam de numerosos erros aleatórios pequenos e individualmente indetectáveis que são atribuídos a variáveis incontroláveis associadas ao experimento. Esses pequenos erros normalmente tendem a cancelar uns aos outros, tendo assim um efeito mínimo sobre o valor médio. Ocasionalmente, entretanto, ocorrem na mesma direção, para produzir um grande erro líquido positivo ou negativo.

TABELA 6-3

Distribuição de Frequência dos Dados da Tabela 6-2		
Faixa de Volume, mL	Números na Faixa	% na Faixa
9,969–9,971	3	6
9,972–9,974	1	2
9,975–9,977	7	14
9,978–9,980	9	18
9,981–9,983	13	26
9,984–9,986	7	14
9,987–9,989	5	10
9,990–9,992	4	8
9,993–9,995	1	2
	Total = 50	Total = 100%

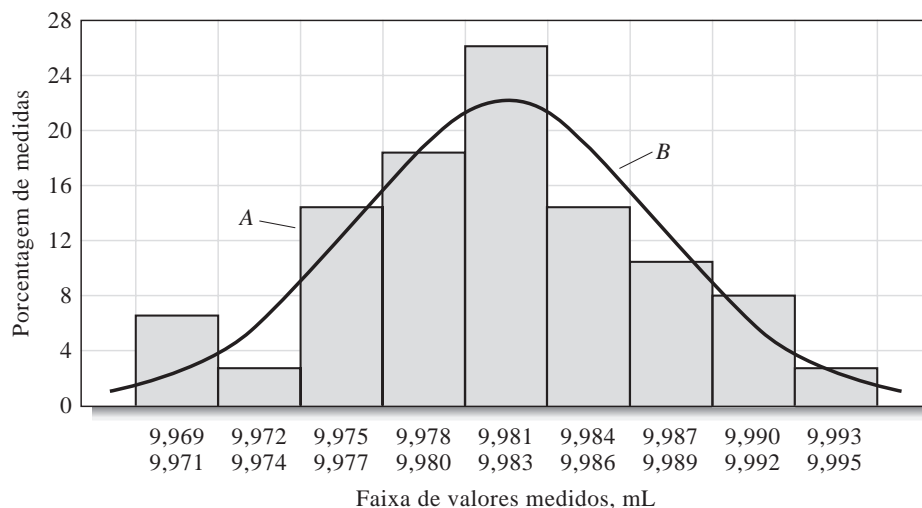


Figura 6-3 Histograma (A) mostrando a distribuição de 50 resultados contidos na Tabela 6-3 e uma curva gaussiana (B) para os dados, tendo a mesma média e desvio padrão que os dados do histograma.

Uma **curva gaussiana** ou curva normal de erro é aquela que apresenta uma distribuição simétrica dos dados em torno da média de um conjunto infinito de dados como aquele exibido na Figura 6-2c.

As fontes de incertezas aleatórias na calibração de uma pipeta incluem (1) julgamentos visuais, tais como o nível de água em relação à marca na pipeta e ao nível de mercúrio no termômetro; (2) variações no tempo de escoamento e no ângulo da pipeta, durante seu escoamento; (3) flutuações na temperatura, que afetam o volume da pipeta, a viscosidade do líquido e o desempenho da balança; e (4) vibrações e correntes de ar que causam pequenas variações nas leituras da balança.

Indubitavelmente, existem muitas outras fontes de incertezas aleatórias nesse processo de calibração que não listamos aqui. Mesmo o processo simples de calibração de uma pipeta é afetado por muitas variáveis pequenas e incontroláveis. A influência cumulativa dessas variáveis é responsável pela distribuição dos resultados em torno da média.

DESTAQUE 6-1

Jogando Moedas: Uma Atividade para Ilustrar uma Distribuição Normal

Se você jogar uma moeda dez vezes, quantas vezes vai tirar cara? Tente e registre seus resultados. Repita o experimento. Seus resultados são os mesmos? Peça a um amigo ou colega de sua classe para que ele faça o mesmo experimento e organize os resultados. A tabela a seguir contém os resultados obtidos por estudantes de várias turmas de química analítica durante o período de 1980 a 1998.

Número de caras	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Frequência	1	1	22	42	102	104	92	48	22	7	1

Some seus resultados àqueles contidos na tabela e construa um histograma similar ao mostrado na Figura 6D-1. Encontre a média e o desvio padrão (ver Seção 6B-3) para seus resultados e compare-os com os valores indicados no gráfico. A curva contínua na figura é aquela de erro normal para um número infinito de tentativas, com a mesma média e desvio padrão daqueles do conjunto de dados. Observe que a média de 5,06 é muito próxima do valor 5 que você iria prever com base nas leis da probabilidade. À medida que o número de tentativas aumenta, o formato do histograma se aproxima daquele da curva contínua e a média se aproxima de 5.

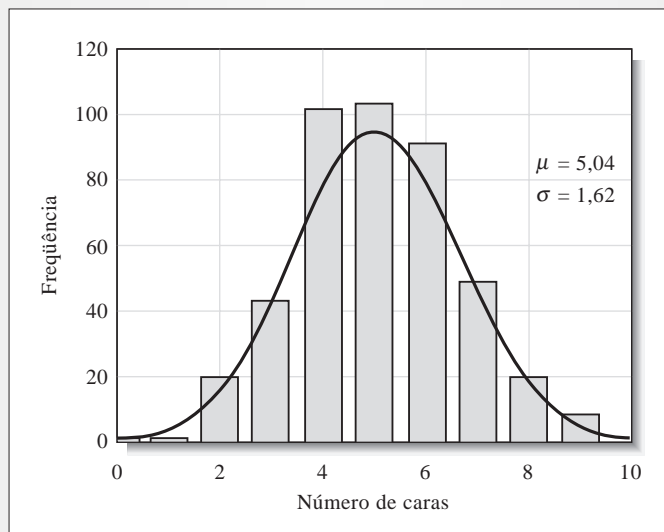


Figura 6D-1 Resultados de um experimento de jogar moedas realizado por 395 estudantes durante um período de 18 anos.

6B TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE ERROS ALEATÓRIOS

Podemos utilizar métodos estatísticos para avaliar os erros aleatórios discutidos na seção anterior. Normalmente baseamos as análises estatísticas na premissa de que os erros aleatórios contidos em resultados analíticos seguem uma distribuição gaussiana, ou normal, como aquela ilustrada na curva *B* da Figura 6-3, ou na Figura 6-2c. Os dados analíticos podem obedecer a outras distribuições que não a distribuição gaussiana. Por exemplo, os experimentos que produzem somente um resultado correto, ou um errado, fornecem dados que obedecem a uma distribuição binomial. Os experimentos envolvendo radioatividade ou contagem de fótons produzem resultados que seguem a distribuição de Poisson. Contudo, freqüentemente utilizamos a distribuição gaussiana para representar de forma aproximada essas distribuições. A aproximação se torna melhor no limite de um grande número de experimentos. Assim baseamos essa discussão inteiramente em erros aleatórios normalmente distribuídos.

◀ A análise estatística revela apenas a informação que já está presente em um conjunto de dados. Isto é, *nenhuma nova informação é criada* com a utilização de tratamentos estatísticos. Os métodos estatísticos permitem, contudo, categorizar e caracterizar os dados de diferentes maneiras e tomar decisões inteligentes e objetivas acerca da qualidade e interpretação dos dados.

6B-1 Amostras e Populações

Tipicamente, em um estudo científico, inferimos informações sobre uma **população** ou **universo** a partir de observações feitas em um subconjunto, ou **amostra**. A população é a coleção de medidas de interesse e precisa ser cuidadosamente definida pelo analista. Em alguns casos, a população é finita e real, enquanto em outros é hipotética ou conceitual em sua natureza.

Uma **população** é a coleção de todas as medidas de interesse para o analista, enquanto uma **amostra** é um subconjunto de medidas selecionadas a partir da população.

Como um exemplo de uma população real, considere uma unidade de produção de tabletes de multivitaminas que gera centenas de milhares de tabletes. Não teríamos, normalmente, o tempo e os recursos necessários para testar todos os tabletes objetivando o controle de qualidade. Assim sendo, selecionamos uma amostra de tabletes para análise de acordo com princípios de amostragem estatísticos (ver Seção 8B). Então inferimos as características da população a partir daquelas da amostra.

Em muitos dos casos encontrados na química analítica, a população é conceitual. Considere, por exemplo, a determinação de cálcio em um reservatório de água de uma cidade, para medida da dureza da água. Aqui, a população é o número de medidas muito grande, quase infinito, que poderia ser feito se analisássemos todo o reservatório de água. Da mesma forma, na determinação da glicose no sangue de um paciente diabético, hipoteticamente poderíamos fazer um número extremamente grande de medidas se usássemos todo o sangue. O subconjunto da população selecionado para análise em ambos os casos é a amostra. Novamente, inferimos características da população a partir daquelas da amostra selecionada.

► Não confunda *amostra estatística* com *amostra analítica*. Quatro amostras analíticas analisadas no laboratório representam uma única amostra estatística. Essa é uma duplicação infeliz do termo amostra.

As leis da estatística têm sido desenvolvidas para as populações; muitas vezes essas leis precisam ser substancialmente modificadas quando aplicadas a pequenas amostras, uma vez que poucos dados não representam a população inteira. Na discussão que segue, primeiro descrevemos a estatística gaussiana das populações. Então, mostramos como essas relações podem ser modificadas e aplicadas para amostras pequenas de dados.

6B-2 Propriedades das Curvas Gaussianas

► A equação de uma curva gaussiana tem a forma

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

A Figura 6-4a apresenta duas curvas gaussianas com as quais construímos um gráfico da frequência relativa y de vários desvios da média *versus* o desvio em relação à média. Como mostrado na margem, as curvas como estas podem ser descritas por uma equação que contém apenas dois parâmetros, a **média da população** μ e o **desvio padrão da população**, σ .

O termo **parâmetro** refere-se a quantidades, como μ e σ , que definem uma população ou a distribuição. Isso está em contraste em relação a quantidades, como os valores dados x que são as variáveis. O termo **estatística** refere-se à estimativa de um parâmetro que é feita a partir de uma amostra de dados, como discutido a seguir. A média da amostra e o seu desvio padrão são exemplos de estatísticas que estimam os parâmetros μ e σ , respectivamente.

A Média da População μ e a Média da Amostra \bar{x}

Os estatísticos consideram útil saber diferenciar entre a **média da amostra** e a **média da população**. A média da amostra \bar{x} é a média aritmética de uma amostra limitada retirada de uma população de dados. A média da amostra é definida como a soma dos valores medidos dividida pelo número de medidas, como dado na Equação 5-1, na página 85. Naquela equação, N representa o número de medidas do conjunto da

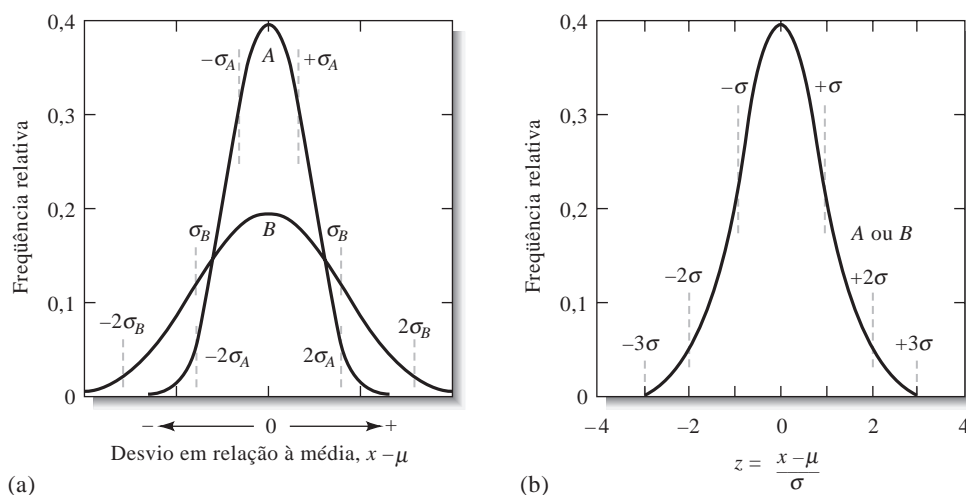


Figura 6-4 Curvas normais de erro. O desvio padrão para a curva B é duas vezes o da curva A ; isto é, $\sigma_B = 2\sigma_A$. (a) A abscissa é o desvio padrão em relação à média, em unidades de medida. (b) A abscissa é o desvio em relação à média em unidades de σ . Assim, as duas curvas A e B aqui são idênticas.

amostra. A média da população μ , em contraste, é a verdadeira média para a população. Também é definida pela Equação 5-1, com o adendo que N representa o número total de medidas da população. Na ausência de erros sistemáticos, a média da população também é o valor verdadeiro para a quantidade medida. Para enfatizar a diferença entre as duas médias, particularmente quando N for pequeno, \bar{x} difere de μ porque um pequeno número de dados pode não representar exatamente sua população. Na maioria dos casos não conhecemos μ e precisamos inferir seu valor a partir de \bar{x} . A diferença provável entre \bar{x} e μ decresce rapidamente à medida que o número de medidas que perfazem a amostra aumenta; normalmente, uma vez que N atinge 20 a 30, essa diferença é desprezível. Observe que a média da amostra \bar{x} é uma função estatística que estima o parâmetro da população μ .

O Desvio Padrão da População (σ)

O **desvio padrão da população** σ , que é uma medida da *precisão* de uma população de dados, é fornecido pela equação

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (6-1)$$

em que N é o número de dados que compõem a população.

As duas curvas mostradas na Figura 6-4a referem-se a duas populações de dados que diferem apenas em seus desvios padrão. O desvio padrão para o conjunto de dados que origina a curva mais larga, porém mais baixa, B , é o dobro daquele para as medidas que originam a curva A . A largura de cada curva é uma medida da precisão dos dois conjuntos de dados. Portanto, a precisão do conjunto de dados que gera a curva A é duas vezes melhor que aquela dos dados representados pela curva B .

A Figura 6-4b mostra outro tipo de curva de erro normal na qual o eixo x agora é uma nova variável z , definida como

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \quad (6-2)$$

Observe que z é o desvio da média de um dado, relativo a um desvio padrão. Isto é, quando $x - \mu = \sigma$, z é igual a um; quando $x - \mu = 2\sigma$, z é igual a dois; e assim por diante. Uma vez que z é o desvio em relação à média com respeito ao desvio padrão, um gráfico de frequência relativa *versus* z gera uma única curva gaussiana que descreve qualquer população de dados não importando o seu desvio padrão. Dessa forma, a Figura 6-4b é a curva de erro normal para ambos os dados usados para representar em gráfico as curvas A e B mostradas na Figura 6-4a.

A equação para a curva de erro gaussiana é

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (6-3)$$

◀ A média da amostra \bar{x} é obtida a partir de

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

em que N é o número de medidas para o conjunto da amostra.

A mesma equação é usada para calcular a média da população μ

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

na qual N , agora, é o número total de medidas para a população.

◀ Quando não existem erros sistemáticos, a média da população μ é o valor verdadeiro da quantidade medida.

◀ A quantidade $(x_i - \mu)$, na Equação 6-1, é o desvio dos dados x_i em relação à média μ da população; compare com a Equação 6-4, que serve para uma amostra de dados.

◀ A quantidade z representa o desvio de um resultado da média da população em relação ao desvio padrão (em unidades de desvio padrão). É comumente dado como uma variável em tabelas estatísticas, uma vez que é uma quantidade adimensional.

O quadrado do desvio padrão σ^2 também é importante devido ao fato de que essa grandeza toma parte na expressão matemática da curva gaussiana de erro. Essa quantidade é chamada **variância** (ver Seção 6B-5).

Uma curva de erro normal tem várias propriedades: (a) A média ocorre no ponto central de frequência máxima, (b) existe uma distribuição simétrica de desvios positivos e negativos em torno do máximo e (c) existe um decaimento exponencial na frequência à medida que a magnitude do desvio aumenta. Dessa forma, pequenas incertezas são observadas muito mais freqüentemente que as maiores.

Áreas sob uma Curva Gaussiana

O Destaque 6-2 mostra que, não obstante sua largura, 68,3% da área sob uma curva gaussiana, para uma população, estão contidos em um desvio padrão ($\pm 1\sigma$) em relação à média μ . Assim sendo, aproximadamente 68,3% dos valores que constituem a população situam-se entre esses limites. Além disso, aproximadamente 95,4% de todos os dados estão dentro do intervalo de $\pm 2\sigma$ em relação à média e 99,7% estão dentro do intervalo $\pm 3\sigma$. As linhas tracejadas verticais encontradas na Figura 6-4 revelaram as áreas limitadas pelos intervalos $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ e $\pm 3\sigma$.

Por conta das relações de áreas como essas, o desvio padrão para uma população de dados torna-se uma ferramenta útil de previsão. Por exemplo, podemos afirmar que existem 68,3% de chances de que a incerteza aleatória de qualquer medida não seja superior a $\pm 1\sigma$. De maneira similar, existem 95,4% de chances de que o erro seja menor que $\pm 2\sigma$ e assim por diante. O cálculo da área sob uma curva gaussiana é descrito no Destaque 6-2.

DESTAQUE 6-2

Cálculo da Área sob uma Curva Gaussiana

Freqüentemente nos referimos à área sob uma curva. No contexto da estatística, é importante que sejamos capazes de determinar a área sob uma curva gaussiana entre limites definidos. A área sob a curva, entre um par de limites, fornece a probabilidade de o valor medido ocorrer entre os dois limites. Surge assim uma questão de ordem prática: Como determinamos a área sob a curva?

A Equação 6-3 descreve a curva gaussiana em termos da média da população μ , e o desvio padrão σ , ou das variáveis z . Suponha que queiramos saber a área sob a curva entre -1σ e $+1\sigma$ em relação à média. Em outras palavras, queremos a área entre $\mu - \sigma$ e $\mu + \sigma$.

Podemos realizar essa operação usando cálculos, uma vez que a integral de uma equação fornece a área sob a curva descrita pela equação. Nesse caso, queremos encontrar a integral definida entre $-\sigma$ e $+\sigma$.

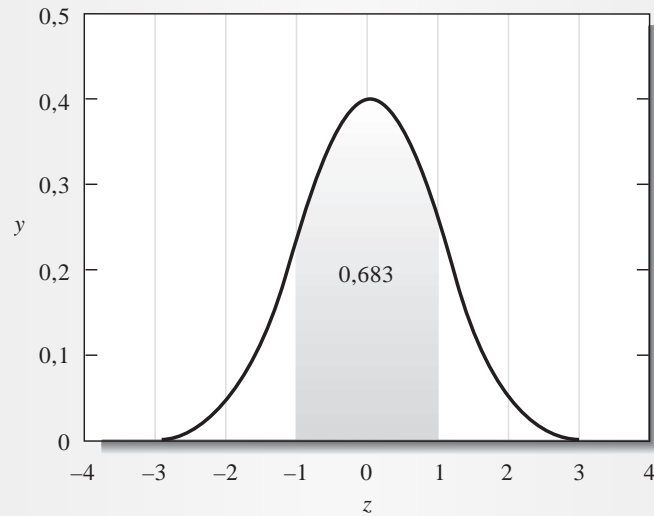
$$\text{área} = \int_{-\sigma}^{\sigma} \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} dx$$

É mais fácil utilizar a forma da Equação 6-3, com a variável z , assim nossa equação torna-se

$$\text{área} = \int_{-1}^1 \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dz$$

Uma vez que não há uma solução definida, a integral precisa ser avaliada numericamente. O resultado é

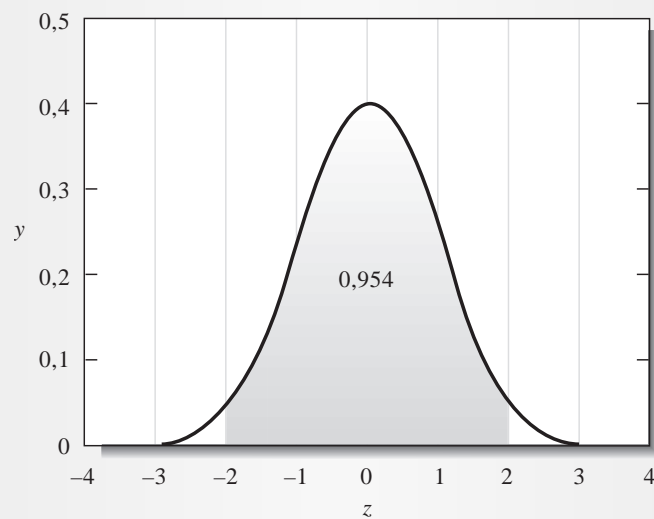
$$\text{área} = \int_{-1}^1 \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dz = 0,683$$



Curva mostrando a área de 0,683.

Da mesma forma, se queremos saber a área sob a curva gaussiana 2σ em ambos os lados da média, calculamos a seguinte integral:

$$\text{área} = \int_{-2}^2 \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dz = 0,954$$

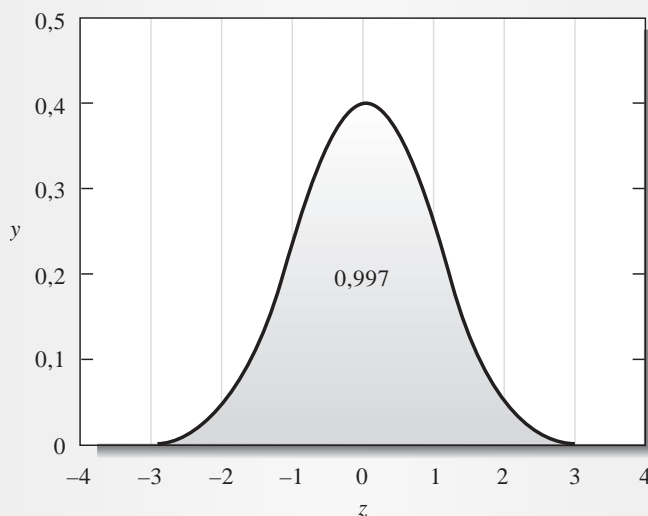


Curva mostrando a área de 0,954.

Para $\pm 3\sigma$, temos

$$\text{área} = \int_{-3}^3 \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dz = 0,997$$

(continua)



Curva mostrando a área de 0,997.

Finalmente, é importante saber a área sob toda a curva gaussiana, assim encontramos a seguinte integral:

$$\text{área} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dz = 1$$

A partir das integrais podemos ver que as áreas sob uma curva gaussiana para um, dois e três desvios padrão em relação à média são, respectivamente, 68,3%, 95,4% e 99,7% da área total sob a curva.

6B-3 O Desvio Padrão da Amostra: Uma Medida da Precisão

A Equação 6-1 precisa ser modificada quando for aplicada a uma pequena amostra de dados. Assim, o **desvio padrão da amostra** s é dado pela equação

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N - 1}} \quad (6-4)$$

A Equação 6-4 é aplicada para pequenos conjuntos de dados. Ela diz “Encontre os desvios em relação à média d_i , eleve-os ao quadrado, some-os, divida a soma por $N - 1$ e extraia a raiz quadrada”. A quantidade $N - 1$ é chamada **número de graus de liberdade**. Geralmente, as calculadoras científicas trazem a função desvio padrão embutida. Muitas podem calcular tanto o desvio padrão da população σ , quanto o desvio padrão da amostra s . Para qualquer conjunto pequeno de dados, você deve empregar o desvio padrão da amostra, s .

em que a quantidade $(x_i - \bar{x})$ representa o desvio d_i do valor x_i em relação à média \bar{x} . Observe que a Equação 6-4 difere da Equação 6-1 em duas maneiras. Primeiro, a média da amostra, \bar{x} , aparece no lugar da média da população, μ , no numerador. Segundo, N , que está na Equação 6-1, é substituído pelo **número de graus de liberdade** ($N - 1$). Quando $N - 1$ é usado no lugar de N , s representa uma estimativa imparcial do desvio padrão da população σ . Se essa substituição não for feita, o valor de s calculado será menor, em termos percentuais, que o verdadeiro desvio padrão σ ; isto é, s apresentará uma tendência de ser menor (ver Destaque 6-3).

A **variância da amostra** s^2 também é importante em cálculos estatísticos. É uma estimativa da variância da população σ^2 , como será discutido na Seção 6B-5.

DESTAQUE 6-3**O Significado do Número de Graus de Liberdade**

O número de graus de liberdade indica o número de resultados *independentes* que fazem parte do cálculo do desvio padrão. Quando μ for desconhecido, duas quantidades precisam ser extraídas de um conjunto de réplicas de resultados: \bar{x} e s . Um grau de liberdade é utilizado para estabelecer \bar{x} , porque, mantidos os sinais, a soma dos desvios individuais precisa ser igual a zero. Dessa forma, quando $N - 1$ desvios tiverem sido calculados, o último deles será conhecido. Conseqüentemente, só $N - 1$ desvios fornecem uma medida *independente* da precisão do conjunto. A não utilização de $N - 1$ no cálculo do desvio padrão s , para uma amostra pequena, resulta, em média, em valores de s menores que os desvios padrão σ verdadeiros.

Uma Expressão Alternativa para o Desvio Padrão de Amostras

Para calcular s em uma calculadora que não tenha a tecla de desvio padrão, a seguinte forma rearranjada da Equação 6-4 é mais fácil de ser empregada, em vez da aplicação direta daquela equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}}{N - 1}} \quad (6-5)$$

O Exemplo 6-1 ilustra o uso da Equação 6-5 para calcular s .

EXEMPLO 6-1

Os seguintes resultados foram obtidos para réplicas da determinação de chumbo em uma amostra de sangue: 0,752; 0,756; 0,752; 0,751 e 0,760 ppm de Pb. Calcule a média e o desvio padrão para esse conjunto de dados.

Para utilizar a Equação 6-5, calculamos $\sum x_i^2$ e $(\sum x_i)^2/N$.

Amostra	x_i	x_i^2
1	0,752	0,565504
2	0,756	0,571536
3	0,752	0,565504
4	0,751	0,564001
5	0,760	0,577600
	$\sum x_i = 3,771$	$\sum x_i^2 = 2,844145$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{3,771}{5} = 0,7542 \approx 0,754 \text{ ppm Pb}$$

$$\frac{(\sum x_i)^2}{N} = \frac{(3,771)^2}{5} = \frac{14,220441}{5} = 2,8440882$$

Substituindo os valores na Equação 6-5 chega-se a

$$s = \sqrt{\frac{2,844145 - 2,8440882}{5 - 1}} = \sqrt{\frac{0,0000568}{4}} = 0,00377 \approx 0,004 \text{ ppm Pb}$$

► Toda vez que você subtrai dois números grandes, aproximadamente iguais, a diferença sempre terá, geralmente, uma incerteza relativamente alta.

Observe no Exemplo 6-1 que a diferença entre $\sum x_i^2$ e $(\sum x_i)^2/N$ é muito pequena. Se tivéssemos arredondado esses números antes da subtração, um erro sério poderia ter ocorrido no cálculo do valor de s . Para evitar esse tipo de erro, *nunca arredonde um cálculo de desvio padrão antes de chegar ao final*. Além disso, e pela mesma razão, nunca use a

Equação 6-5 para calcular o desvio padrão de números contendo cinco dígitos ou mais. Em vez disso, use a Equação 6-4.² Muitas calculadoras e computadores com a função desvio padrão empregam uma versão interna da Equação 6-5 nos cálculos. Você deve estar sempre alerta para erros de arredondamento nos cálculos de desvio padrão de valores que tenham cinco ou mais algarismos significativos.

► À medida que $N \rightarrow \infty$, $\bar{x} \rightarrow \mu$, e $s \rightarrow \sigma$

Quando você realizar cálculos estatísticos, lembre-se de que, por causa da incerteza existente em \bar{x} , o desvio padrão da amostra pode diferir significativamente do desvio padrão da população. À medida que

N torna-se maior, \bar{x} e s tornam-se estimativas melhores para μ e σ .

Erro Padrão da Média

Os valores de probabilidade para uma distribuição gaussiana calculados como áreas no Destaque 6-2 referem-se aos erros prováveis para uma *única* medida. Assim, existe uma probabilidade de 95,4% de que um único resultado de uma população estará contido no intervalo $\pm 2\sigma$ da média μ . Se uma série de réplicas de resultados, cada uma contendo N medidas, é tomada aleatoriamente a partir de uma população de resultados, a média de cada conjunto mostrará um menor espalhamento à medida que N aumenta. O desvio

O erro padrão da média, s_m , é o desvio padrão de um conjunto de dados dividido pela raiz quadrada do número de dados do conjunto.

padrão de cada média é conhecido como **erro padrão da média** e é dado pelo símbolo s_m . O erro padrão é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de dados N empregado para calcular a média, como dado pela Equação 6-6.

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (6-6)$$

A Equação 6-6 nos diz que a média de quatro medidas é mais precisa por $\sqrt{4} = 2$ do que medidas individuais do conjunto de dados. Por essa razão, o cálculo da média dos resultados é frequentemente utilizado para melhorar a precisão. Entretanto, a melhoria alcançada a partir do cálculo da média é limitada, de certa forma, devido à dependência da raiz quadrada vista na Equação 6-6. Por exemplo, para melhorar a precisão por um fator de 10 são necessárias pelo menos 100 vezes mais medidas. É melhor, se possível, diminuir s em vez de se calcular a média de mais resultados, uma vez que s_m é diretamente proporcional a s , mas apenas inversamente proporcional à *raiz quadrada de N* . Algumas vezes o desvio padrão pode ser diminuído, sendo mais preciso em operações individuais, pela mudança do procedimento e pelo uso de ferramentas de medida mais precisas.

EXERCÍCIO COM PLANILHA DE CÁLCULO



CÁLCULO DO DESVIO PADRÃO

Neste exercício, vamos calcular o desvio, a variância e o desvio padrão relativo para dois conjuntos de dados. Iniciamos com a planilha eletrônica de cálculo e os dados do Exercício com Planilha do Capítulo 5. O desvio padrão s é dado pela equação

² Na maioria dos casos, os dois ou três primeiros dígitos de um conjunto de dados são idênticos uns aos outros. Como uma alternativa, então, para a utilização da Equação 6-4, esses dígitos idênticos podem ser deixados de lado e os dígitos remanescentes podem ser usados na Equação 6-5. Por exemplo, o desvio padrão para os dados contidos no Exemplo 6-1 pode ser baseado em 0,052; 0,056; 0,052 e assim por diante (ou mesmo 52; 56; 52 etc.).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

e a variância é s^2 .

Obtenção da Variância

Se você está continuando o Exercício com Planilha de Cálculo do Capítulo 5, comece com os dados presentes no monitor de seu computador. Caso contrário, recupere o arquivo **média.xls** a partir de seu disco, clicando em Arquivo/Abrir. Faça que a célula D1 seja a célula ativa e digite

Desvio^2[↵]

A célula D2 agora deve ser a célula ativa e sua planilha deve se parecer com a que segue:

	A	B	C	D	E
1		Dados	Desvio	Desvio^2	
2		19,4	0,383333		
3		19,5	0,283333		
4		19,6	0,183333		
5		19,8	0,016667		
6		20,1	0,316667		
7		20,3	0,516667		
8					
9					
10					
11	Total	118,7			
12	N	6			
13	Média	19,78333	0,283333		
14					

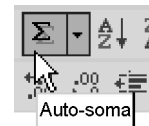
Agora digite

=C2^2[↵]

e o quadrado do desvio mostrado na célula C2 aparece na célula D2. Copie essa fórmula nas outras células da coluna D de uma só vez, clicando na célula D2, depois, no autopreenchimento e arrastando-o até a célula D7. Você calculou os quadrados dos desvios de cada um dos dados em relação ao valor da média contido na célula B13.

Um Atalho para Realização de um Somatório

Para encontrar a variância, precisamos obter a soma dos quadrados dos desvios, então clicamos na célula D11 e então no ícone Auto-soma mostrado.



SOMA					
	A	B	C	D	E
1		Dados	Desvio	Desvio^2	
2		19,4	0,383333	0,146944	
3		19,5	0,283333	0,080278	
4		19,6	0,183333	0,033611	
5		19,8	0,016667	0,000278	
6		20,1	0,316667	0,100278	
7		20,3	0,516667	0,266944	
8					
9					
10					
11	Total	118,7		=SOMA(D2:D10)	
12	N	6			
13	Média	19,78333	0,283333		
14					

A caixa selecionada mostrada anteriormente agora envolve a coluna de dados das células D2–D10, que aparecem como argumentos da função SOMA na célula D11 e na barra de fórmulas. Observe que o Excel considera que você queira somar todos os dados numéricos anteriores da célula ativa e completa automaticamente a fórmula. Quando você digita [↵], a soma dos quadrados dos desvios aparece na célula D11. Uma vez que as células D8–D10 estão em branco, elas contribuem com valor zero na soma, e assim não há problema em deixar as referências às células D8–D10 na fórmula. Tenha cuidado, entretanto, porque as referências a células em branco podem significar dificuldades sob certas circunstâncias. Você sempre pode redefinir a caixa para incluir apenas os dados de interesse.

A etapa final envolvida no cálculo da variância consiste em dividir a soma dos quadrados dos desvios pelo número de graus de liberdade, que é $N - 1$. Podemos digitar a fórmula para a realização desse último cálculo na célula D12. Antes de prosseguir, pressione F12 para obter a legenda **Variância**. Agora clique em D12 e digite

$$=D11/(B12-1)[↵]$$

A variância é calculada e aparece na célula. Observe que você precisa incluir a diferença $B12 - 1$ entre parênteses para que o Excel calcule o número de graus de liberdade antes que a divisão seja realizada. Se não tivéssemos incluído o número de graus de liberdade, $B12 - 1$, entre parênteses, o Excel teria dividido D11 por B12 e então subtraído 1, o que seria incorreto. Para ilustrar este ponto, suponha $D11 = 12$ e $B12 = 3$. Se tirarmos os parênteses, $D11/B12 - 1 = 3$, mas se o deixarmos, $D11/(B12 - 1) = 6$. A ordem das operações matemáticas no Excel é extremamente importante. Lembre-se de que, da mesma forma que em álgebra, o Excel realiza a exponenciação antes da multiplicação e da divisão, e também realiza a multiplicação e a divisão antes da adição e da subtração. Como neste exemplo, podemos alterar a ordem das operações pelo uso adequado dos parênteses. A ordem utilizada no Excel para avaliar várias operações matemáticas e lógicas é mostrada abaixo, à esquerda.

Ordem das Operações

Ordem	Operador	Descrição
1	–	Negação
2	%	Porcentagem
3	^	Exponenciação
4	* e /	Multiplicação e divisão
5	+ e –	Adição e subtração
6	=, <, >, <=, >=, <>	Comparação

Obtenção do Desvio Padrão

A próxima etapa é calcular o desvio padrão por intermédio da raiz quadrada da variância. Clique em D13 e digite

$$=RAIZ(D12)[↵]$$

Então clique em F13 e digite

$$\text{Desvio padrão}[↵]$$

Sua planilha deve ser similar à que segue.

	A	B	C	D	E	F	G
1		Dados	Desvio	Desvio ²			
2		19,4	0,383333	0,146944			
3		19,5	0,283333	0,080278			
4		19,6	0,183333	0,033611			
5		19,8	0,016667	0,000278			
6		20,1	0,316667	0,100278			
7		20,3	0,516667	0,266944			
8							
9							
10							
11	Total	118,7		0,628333			
12	N	6		0,125667		Variância	
13	Média	19,78333	0,283333	0,354495		Desvio padrão	
14							

Observe que deixamos as células E12 e E13 em branco deliberadamente. Agora vamos utilizar as funções variância e desvio padrão embutidas no Excel para verificar nossas fórmulas.

As Funções Estatísticas Embutidas do Excel

Clique na célula E12 e então digite

=VAR(

Agora clique na célula B2 e arraste o mouse até a célula B7 e a planilha ficará parecida como a que segue:

SOMA							
	A	B	C	D	E	F	G
1		Dados	Desvio	Desvio ²			
2		19,4	0,383333	0,146944			
3		19,5	0,283333	0,080278			
4		19,6	0,183333	0,033611			
5		19,8	0,016667	0,000278			
6		20,1	0,316667	0,100278			
7		20,3	0,516667	0,266944			
8			6R x 1C				
9							
10							
11	Total	118,7		0,628333			
12	N	6		0,125667	=VAR(B2:B7)	Variância	
13	Média	19,78333	0,283333	0,354495		Desvio padrão	
14							

Observe que as células de referência B2:B7 aparecem na célula E12 e na barra de fórmulas. Neste instante, solte o botão do mouse e pressione [↵] e a variância aparece na célula E12. Se você realizou essas operações corretamente, os valores mostrados nas células B12 e E12 são idênticos.

Agora a célula ativa deve ser a E13. Caso contrário, clique nela e digite

=DESPPAD(

e, em seguida, clique e arraste-a para destacar as células B2:B7, como você fez previamente. Libere o botão do mouse, pressione [↵] e o desvio padrão aparece na célula E13. Os valores calculados contidos nas células D13 e E13 devem ser iguais. É importante observar que as funções do Excel DESVPAD e VAR calculam o **desvio padrão da amostra** e a **variância da amostra** e não as funções estatísticas correspondentes da população. Essas funções embutidas são muito convenientes, uma vez que sua amostra geralmente será suficientemente pequena para que você queira calcular dados estatísticos da amostra, em vez da população. O Excel também apresenta as funções DESVPAD e VAR para calcular valores de desvio padrão e variância para uma população inteira, respectivamente, mas elas não devem ser usadas para amostras de dados.

Até este momento prestamos pouca atenção ao número de casas decimais apresentados nas células. Para controlar o número de casas decimais contido em uma célula ou em um conjunto de células, selecione as células-alvo e clique no botão Aumentar casas decimais indicado. Agora selecione as células D13:E13 e faça uma tentativa. Clique então no ícone Diminuir casas decimais para reverter o processo. O Excel não reconhece quantos algarismos significativos deve mostrar em uma célula; você mesmo deve controlar esse aspecto. Novamente diminua o número de casas decimais até que um único algarismo significativo seja mostrado. Observe que o Excel convenientemente arredonda os dados.



O Coeficiente de Variação ou Desvio Padrão Relativo do Porcentual

Nosso objetivo final neste exercício é calcular o coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo ao porcentual (DPR%) (ver Seção 6B-5 para uma explicação desse termo). Como mostrado na Equação 6-9, na página 177, o CV é dado por

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

Clique na célula E14 e digite

$$=E13*100/B13[↵]$$

Agora clique na célula F13 e digite a legenda **CV, %**[↵]. Sua planilha neste instante deve ser semelhante àquela que segue. Observe que multiplicamos a razão entre E13 e B13 por 100 para que o desvio padrão relativo seja expresso como porcentagem. Mova a vírgula para indicar apenas os algarismos significativos no CV.

	A	B	C	D	E	F	G
1		Dados	Desvio	Desvio ²			
2		19,4	0,383333	0,146944			
3		19,5	0,283333	0,080278			
4		19,6	0,183333	0,033611			
5		19,8	0,016667	0,000278			
6		20,1	0,316667	0,100278			
7		20,3	0,516667	0,266944			
8							
9							
10							
11	Total	118,7		0,628333			
12	N	6		0,125667	0,125667	Variância	
13	Média	19,78333	0,283333	0,4	0,4	Desvio padrão	
14					1,791887	CV, %	
15							

Construímos uma planilha de uso geral que você pode utilizar para realizar cálculos estatísticos básicos. Para completar esta parte do exercício, selecione um local conveniente, construa uma fórmula para mostrar o número de graus de liberdade e então adicione uma legenda em uma célula adjacente para identificar essa importante variável. Grave o arquivo para usos futuros em problemas e cálculos de laboratório. Agora utilize a planilha para verificar os cálculos do Exemplo 6-1. Para apagar os dados de sua planilha, apenas clique e arraste-o para selecionar as células B2:B7 e pressione [**Delete**]. Alternativamente, você pode simplesmente clicar em B2 e começar a digitar os dados. Termine cada parte dos dados com [↵]. Assegure-se de apagar os dados nas células B7:D7.

Como um exercício final, recupere a planilha que criamos no Capítulo 3 para a determinação gravimétrica de cloreto, a qual denominamos **cloreto_grav.xls**. Insira fórmulas nas células B12–B14 para calcular a média, o desvio padrão e o DPR em partes por mil do percentual de cloreto nas amostras. Neste exemplo multiplique o desvio padrão relativo por 1.000 na célula B14. Ajuste a vírgula nos resultados para mostrar o número de algarismos significativos apropriados. Grave sua planilha para que possa utilizá-la como um modelo para a realização de cálculos de laboratório.

	A	B	C	D
1	Determinação Gravimétrica de Cloreto			
2	Amostras	1	2	3
3	Massa do frasco mais amostra, g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Massa do frasco menos amostra, g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Massa da amostra, g	0,3930	0,4080	0,3588
6				
7	Massas dos cadinhos, com AgCl, g	21,4296	23,4915	21,8323
8	Massas dos cadinhos, vazios, g	20,7926	22,8311	21,2483
9	Massa do AgCl, g	0,6370	0,6604	0,5840
10				
11	% de cloreto	40,0947	40,0393	40,2625
12	% média de cloreto	40,1322		
13	Desvio padrão, % de cloreto	0,12		
14	DPR, partes por mil	2,90		
15				

6B-4 Confiabilidade de s como uma Medida da Precisão

No Capítulo 7 vamos descrever vários testes estatísticos que são usados para testar hipóteses, a fim de produzir intervalos de confiança para resultados e para rejeitar dados anômalos. A maioria desses testes baseia-se no desvio padrão da amostra. A probabilidade de que esses testes estatísticos forneçam resultados corretos aumenta à medida que a confiabilidade de s se torna maior. À medida que N contido na Equação 6-4 aumenta, para valores maiores que 20, s se torna uma estimativa melhor do desvio padrão da população, σ , e essas quantidades podem ser consideradas idênticas para a maioria dos propósitos. Por exemplo, se as 50 medidas presentes na Tabela 6-2 (página 101) são divididas em 10 subgrupos de cinco, o valor de s varia muito de um grupo para outro (0,0023 – 0,0079 mL), embora a média dos valores de s calculados seja aquela do conjunto inteiro (0,0056 mL). Em contraste, os valores de s calculados para dois subconjuntos com 25 dados cada um são quase idênticos (0,0054 e 0,0058 mL).

◀ **DESAFIO:** Construa uma planilha contendo os dados da Tabela 6-2 e mostre que s é uma estimativa melhor de σ à medida que N se torna maior. Mostre também que s é aproximadamente igual a σ para $N > 20$.

O aprimoramento rápido da confiabilidade de s , com o aumento de N , torna viável a obtenção de uma boa aproximação de σ , quando o método de medida não demanda muito tempo e quando uma quantidade suficiente de amostra está disponível. Por exemplo, se o pH de um grande número de soluções deve ser medido durante uma investigação, é útil avaliar s em uma série de experimentos preliminares. Essa medida é simples, requerendo apenas que um par de eletrodos lavados e secos seja imerso na solução teste e que o pH seja medido. Para determinar s , 20 a 30 porções de uma solução tampão de pH fixo podem ser medidas com todas as etapas do procedimento sendo seguidas exatamente. Normalmente, é válido considerar que os erros aleatórios nesse teste sejam os mesmos que aqueles das medidas subsequentes. O valor de s , calculado a partir da Equação 6-4, é uma boa estimativa do valor para a população, σ .

Combinação de Dados para Melhorar a Confiabilidade de s

Se dispomos de vários subconjuntos de dados, podemos ter uma estimativa melhor do desvio padrão da população pela combinação dos dados do que usando apenas um conjunto de dados. Novamente, precisamos supor as mesmas fontes de erros aleatórios para todas as medidas. Essa consideração é geralmente válida se as amostras possuem composição similar e tenham sido analisadas exatamente da mesma forma. Também precisamos considerar que as amostras sejam aleatoriamente retiradas da mesma população e tenham assim um mesmo valor para σ .

A estimativa combinada de σ , a qual chamamos s_{comb} , é uma média ponderada das estimativas individuais. Para calcular s_{comb} , os desvios em relação à média de cada um dos subconjuntos são elevados ao quadrado; os quadrados dos desvios de todos os subconjuntos são então somados e divididos pelo número de graus de liberdade apropriados. O s combinado é obtido pela extração da raiz quadrada do número resultante. Um grau de liberdade é perdido para cada um dos subconjuntos. Assim, o número de graus de liberdade para o s combinado é igual ao número total de medidas menos o número de subconjuntos.

A Equação 6-7, no Destaque 6-4, fornece a equação completa para a obtenção de s_{comb} para t conjuntos de dados. O Exemplo 6-2 ilustra a aplicação desse tipo de cálculo.

DESTAQUE 6-4

Equação para Cálculo do Desvio Padrão Combinado

A equação para calcular o desvio padrão combinado a partir de vários conjuntos de dados tem a forma

$$s_{\text{comb}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_t}} \quad (6-7)$$

em que N_1 é o número de resultados contidos no conjunto 1, N_2 é aquele do conjunto 2 e assim por diante. O termo N_t é o número total de conjuntos de dados que estão sendo combinados.

EXEMPLO 6-2

Os níveis de glicose são monitorados rotineiramente em pacientes que sofrem de diabetes. As concentrações de glicose em um paciente com níveis levemente elevados de glicose foram determinadas em meses diferentes por meio de um método analítico espectrofotométrico. O paciente foi submetido a uma dieta com baixos teores de açúcar para reduzir os níveis de glicose. Os seguintes resultados foram obtidos durante um estudo para determinar a eficiência da dieta. Calcule a estimativa do desvio padrão combinado para o método.

Tempo	Concentração de Glicose, mg/L	Glicose Média, mg/L	Soma dos Quadrados dos Desvios da Média	Desvio padrão
Mês 1	1.108, 1.122, 1.075, 1.099, 1.115, 1.083, 1.100	1.100,3	1.687,43	16,8
Mês 2	992, 975, 1.022, 1.001, 991	996,2	1.182,80	17,2
Mês 3	788, 805, 779, 822, 800	798,8	1.086,80	16,5
Mês 4	799, 745, 750, 774, 777, 800, 758	771,9	2.950,86	22,2

Número total das medidas = 24

Soma total dos quadrados = 6907,89

Para o primeiro mês, a soma dos quadrados mostrada na penúltima coluna foi calculada como segue:

$$\begin{aligned} \text{Soma dos quadrados} &= (1.108 - 1.100,3)^2 + (1.122 - 1.100,3)^2 \\ &+ (1.075 - 1.100,3)^2 + (1.099 - 1.100,3)^2 + (1.115 - 1.100,3)^2 \\ &+ (1.083 - 1.100,3)^2 + (1.100 - 1.100,3)^2 = 1.687,43 \end{aligned}$$

As outras somas dos quadrados foram obtidas de maneira similar. Então, o desvio padrão combinado é

$$s_{\text{comb}} = \sqrt{\frac{6.907,89}{24 - 4}} = 18,58 \approx 19 \text{ mg/L}$$

Observe que o valor combinado é uma estimativa melhor de σ do que qualquer valor individual de s mostrado na última coluna.

Observe também que um grau de liberdade é perdido para cada um dos quatro conjuntos de dados. Entretanto, como ainda permanecem 20 graus de liberdade, o valor calculado de s pode ser considerado uma boa estimativa de σ .

6B-5 Variância e Outras Medidas da Precisão

Normalmente os químicos usam o desvio padrão da amostra para relatar a precisão dos seus dados. Muitas vezes encontramos três outros termos no trabalho analítico.

Variância (s^2)

A **variância** da amostra s^2 é igual ao quadrado do desvio padrão da amostra.

A **variância** é o quadrado do desvio padrão. A **variância da amostra** s^2 é uma estimativa da variância da população σ^2 e é dada por

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} = \frac{\sum_{i=1}^N (d_i)^2}{N - 1} \quad (6-8)$$

Observe que o desvio padrão possui as mesmas unidades dos dados, enquanto a variância tem as unidades dos dados elevada ao quadrado. As pessoas que realizam trabalhos científicos tendem a empregar o desvio padrão, em vez da variância, como uma medida da precisão. É mais fácil relacionar medidas e suas precisões se ambos têm as mesmas unidades. A vantagem de usar a variância é que as mesmas são aditivas em muitas situações, como veremos mais tarde neste capítulo.

Desvio Padrão Relativo (DPR) e Coeficiente de Variação (CV)

Freqüentemente os cientistas representam o desvio padrão em termos relativos em vez de absolutos. Calculamos o desvio padrão relativo pela divisão do desvio padrão pelo valor da média do conjunto de dados. O desvio padrão relativo, DPR, é algumas vezes dado pelo símbolo s_r .

$$\text{DPR} = s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

O resultado é por vezes expresso em partes por mil (ppmil) ou em termos percentuais, multiplicando essa razão por 1.000 ppmil ou por 100%. Por exemplo,

$$\text{DPR em ppmil} = \frac{s}{\bar{x}} \times 1.000 \text{ ppmil}$$

O desvio relativo multiplicado por 100% é chamado **coeficiente de variação (CV)**.

$$\text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (6-9)$$

◀ A União Internacional de Química Pura e Aplicada (Iupac) recomenda que o símbolo s_r seja usado para expressar o desvio padrão relativo de amostras e σ_r para o desvio padrão relativo de populações. Em equações nas quais é enfadonho usar o DPR, vamos utilizar o s_r e o σ_r .

O coeficiente de variação, CV, é o desvio padrão relativo em termos percentuais.

Desvios padrão relativos fornecem, muitas vezes, uma imagem mais clara da qualidade dos dados que os desvios padrão absolutos. Como um exemplo, suponha que uma determinação de cobre tenha um desvio padrão de 2 mg. Se a amostra tiver um valor médio de 50 mg de cobre, o CV para essa amostra é de 4% $\left(\frac{2}{50} \times 100\%\right)$. Para uma amostra contendo apenas 10 mg, o CV é de 20%.

Espalhamento ou Faixa (w)

O intervalo de **faixa**, é outro termo que algumas vezes é utilizado para descrever a precisão de um conjunto de réplicas de resultados. É a diferença entre o valor mais elevado e o valor mais baixo do conjunto. Dessa forma, a faixa dos dados na Figura 5-1 é $(20,3 - 19,4) = 0,9$ ppm de Fe. A faixa dos resultados relativos ao mês 1, no Exemplo 6-2, é $1.122 - 1.075 = 47$ mg/L de glicose.

EXEMPLO 6-3

Para o conjunto de dados contido no Exemplo 6-1, calcule (a) a variância, (b) o desvio padrão relativo em partes por mil, (c) o coeficiente de variação e (d) a faixa.

No Exemplo 6-1, encontramos

$$\bar{x} = 0,754 \text{ ppm Pb} \quad \text{e} \quad s = 0,0038 \text{ ppm Pb}$$

(a) $s^2 = (0,0038)^2 = 1,4 \times 10^{-5}$

(b) $\text{DPR} = \frac{0,0038}{0,754} \times 1.000 \text{ ppmil} = 5,0 \text{ ppmil}$

(c) $\text{CV} = \frac{0,0038}{0,754} \times 100\% = 0,50\%$

(d) $f = 0,760 - 0,751 = 0,009 \text{ ppm Pb}$

6C

DESVIO PADRÃO DE RESULTADOS CALCULADOS

Muitas vezes precisamos estimar o desvio padrão de um resultado que tenha sido calculado a partir de dois ou mais dados experimentais, cada qual com um desvio padrão da amostra conhecido. Como apontado na Tabela 6-4, a maneira pela qual essas estimativas são feitas depende do tipo de cálculo envolvido. As relações apresentadas nessa tabela estão desenvolvidas no Apêndice 9.

6C-1 Desvio Padrão de uma Soma ou Diferença

Considere a soma

$$\begin{array}{r} + 0,50 \quad (\pm 0,02) \\ + 4,10 \quad (\pm 0,03) \\ - 1,97 \quad (\pm 0,05) \\ \hline 2,63 \end{array}$$

em que os números entre parênteses representam os desvios padrão absolutos. Se os três desvios padrão individuais tivessem coincidentemente o mesmo sinal, o desvio padrão da soma seria tão grande quanto $+0,02 + 0,03 + 0,05 = +0,10$ ou $-0,02 - 0,03 - 0,05 = -0,10$. Por outro lado, é possível que os três desvios padrão pudessem se combinar para dar um valor acumulado igual a zero: $-0,02 - 0,03 + 0,05 = 0$ ou $+0,02 + 0,03 - 0,05 = 0$. Provavelmente, entretanto, o desvio padrão da soma estará contido entre esses dois extremos. A variância de uma soma ou diferença é igual à soma das variâncias individuais.³ O valor mais provável para o desvio padrão de uma soma ou diferença pode ser encontrado extraindo-se a raiz quadrada da soma dos quadrados dos desvios padrão absolutos individuais. Assim, para o cálculo

► A variância de uma soma ou diferença é igual à soma das variâncias dos números que fazem parte da soma ou da diferença.

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c)$$

A variância de y , s_y^2 é dada por

$$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

TABELA 6-4

Propagação de Erros em Cálculos Aritméticos		
Tipo de Cálculo	Exemplo*	Desvio padrão de y^\dagger
Adição ou subtração	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$ (1)
Multiplicação ou divisão	$y = a \times b/c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$ (2)
Exponenciação	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x \left(\frac{s_a}{a}\right)$ (3)
Logaritmo	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0,434 \frac{s_a}{a}$ (4)
Antilogaritmo	$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2,303 s_a$ (5)

* a , b e c são variáveis experimentais com desvios padrão de s_a , s_b e s_c , respectivamente.

†Essas relações são derivadas no Apêndice 9. Os valores para s_y/y são valores absolutos se y for um número negativo.

³ Ver P. R. Bevington; e D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1992, p. 41-50.

Assim, o desvio padrão s_y do resultado é

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \quad (6-10)$$

em que s_a , s_b e s_c são os desvios padrão dos três termos que compõem o resultado. Substituindo os desvios padrão do exemplo, temos

$$s_y = \sqrt{(0,02)^2 + (0,03)^2 + (0,05)^2} = 0,06$$

e a soma deve ser igual a 2,64 ($\pm 0,06$).

Para uma soma ou uma diferença, o *desvio padrão absoluto da resposta* é a raiz quadrada da soma dos quadrados dos *desvios padrão absolutos* dos números utilizados para calcular a soma ou a diferença.

6C-2 Desvio Padrão de um Produto ou Cociente

Considere o seguinte cálculo em que os números entre parênteses são, novamente, os desvios padrão absolutos:

$$\frac{4,10(\pm 0,02) \times 0,0050(\pm 0,0001)}{1,97(\pm 0,04)} = 0,010406(\pm ?)$$

Nessa situação o desvio padrão de dois dos números presentes nos cálculos é maior que o próprio resultado. Evidentemente, necessitamos de uma abordagem diferente para a multiplicação e divisão. Como mostrado na Tabela 6-4, o *desvio padrão relativo* de um produto ou cociente é determinado pelos *desvios padrão relativos* dos números que compõem o resultado calculado. Por exemplo, no caso de

$$y = \frac{a \times b}{c} \quad (6-11)$$

obtemos o desvio padrão relativo s_y/y do resultado pela soma dos quadrados dos desvios padrão relativos de a , b e c e extraindo a raiz quadrada da soma:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad (6-12)$$

Aplicando essa equação ao exemplo numérico, temos

$$\begin{aligned} \frac{s_y}{y} &= \sqrt{\left(\frac{0,02}{4,10}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,0050}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{1,97}\right)^2} \\ &= \sqrt{(0,0049)^2 + (0,0200)^2 + (0,0203)^2} = 0,0289 \end{aligned}$$

Para multiplicações ou divisões, o *desvio padrão relativo da resposta* é a raiz quadrada da soma dos quadrados dos *desvios padrão relativos* dos números que são multiplicados ou divididos.

Para completar o cálculo, precisamos encontrar o desvio padrão do resultado,

$$s_y = y \times (0,0289) = 0,0104 \times (0,0289) = 0,000301$$

◀ Para encontrar o desvio padrão absoluto em um produto ou um cociente, primeiro encontre o desvio padrão relativo do resultado e então multiplique pelo resultado.

e podemos escrever a resposta e sua incerteza como 0,0104 ($\pm 0,0003$). Observe que se y é um número negativo, devemos tratar s_y/y como um valor absoluto.

O Exemplo 6-4 demonstra o cálculo do desvio padrão do resultado para um cálculo mais complexo.

EXEMPLO 6-4

Calcule o desvio padrão do resultado de

$$\frac{[14,3(\pm 0,2) - 11,6(\pm 0,2)] \times 0,050(\pm 0,001)}{[820(\pm 10) + 1030(\pm 5)] \times 42,3(\pm 0,4)} = 1,725(\pm ?) \times 10^{-6}$$

Primeiro, precisamos calcular o desvio padrão da soma e da diferença. Para a diferença, no numerador,

$$s_a = \sqrt{(0,2)^2 + (0,2)^2} = 0,283$$

e para a soma, no denominador,

$$s_b = \sqrt{(10)^2 + (5)^2} = 11,2$$

Então, podemos reescrever a equação como

$$\frac{2,7(\pm 0,283) \times 0,050(\pm 0,001)}{1850(\pm 11,2) \times 42,3(\pm 0,4)} = 1,725 \times 10^{-6}$$

Agora a equação contém apenas produtos e cocientes, e aplica-se à Equação 6-12. Assim,

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0,283}{2,7}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,050}\right)^2 + \left(\frac{11,2}{1850}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{42,3}\right)^2} = 0,017$$

Para se obter o desvio padrão absoluto, escrevemos

$$s_y = y \times 0,017 = 1,725 \times 10^{-6} \times 0,017 = 0,185 \times 10^{-6}$$

e arredondamos a resposta para $1,7(\pm 0,2) \times 10^{-6}$.

6C-3 Desvio Padrão em Cálculos Envolvendo Exponenciais

Considere a relação

$$y = a^x$$

em que o expoente x pode ser considerado livre de incertezas. Como mostrado na Tabela 6-4 e no Apêndice 9, o desvio padrão relativo em y é resultante de uma incerteza em a e é dado por

$$\frac{s_y}{y} = x \left(\frac{s_a}{a} \right) \quad (6-13)$$

Assim, o desvio padrão relativo do quadrado de um número é duas vezes o desvio padrão relativo do número, o desvio padrão relativo da raiz cúbica de um número é um terço daquele do número e assim por diante. Os Exemplos 6-5 e 6-6 ilustram esses cálculos.

EXEMPLO 6-5

O desvio padrão na medida do diâmetro d de uma esfera é $\pm 0,02$ cm. Qual é o desvio padrão no cálculo do volume V de uma esfera se $d = 2,15$ cm?

A partir da equação do volume de uma esfera, temos

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{2,15}{2}\right)^3 = 5,20 \text{ cm}^3$$

Aqui podemos escrever

$$\frac{s_V}{V} = 3 \times \frac{s_d}{d} = 3 \times \frac{0,02}{2,15} = 0,0279$$

O desvio padrão absoluto em V então é

$$s_V = 5,20 \times 0,0279 = 0,145$$

Assim,

$$V = 5,2 (\pm 0,1) \text{ cm}^3$$

EXEMPLO 6-6

O produto de solubilidade K_{ps} para o sal de prata AgX é $4,0 (\pm 0,4) \times 10^{-8}$. A solubilidade molar do AgX em água é

$$\text{Solubilidade} = (K_{ps})^{1/2} = (4,0 \times 10^{-8})^{1/2} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Qual é a incerteza na solubilidade calculada do AgX em água? Substituindo $y = \text{solubilidade}$, $a = K_{ps}$, e $x = 1/2$ na Equação 6-13, teremos

$$\frac{s_a}{a} = \frac{0,4 \times 10^{-8}}{4,0 \times 10^{-8}}$$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{1}{2} \times \frac{0,4}{4,0} = 0,05$$

$$s_y = 2,0 \times 10^{-4} \times 0,05 = 0,1 \times 10^{-4}$$

$$\text{solubilidade} = 2,0 (\pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

É importante observar que a propagação de erros quando se eleva um número a uma potência é diferente da propagação de um erro na multiplicação. Por exemplo, considere a incerteza no quadrado de $4,0 (\pm 0,2)$. Aqui, o erro relativo no resultado ($16,0$) é dado pela Equação 6-13:

$$\frac{s_y}{y} = 2 \left(\frac{0,2}{4} \right) = 0,1, \text{ ou } 10\%$$

O resultado então é $y = 16 (\pm 2)$.

Considere agora a situação na qual y é o produto de dois números *medidos independentemente* que por acaso têm valores idênticos de $a_1 = 4,0 (\pm 0,2)$ e $a_2 = 4,0 (\pm 0,2)$. Aqui, o erro relativo do produto $a_1 a_2 = 16,0$ é dado pela Equação 6-12:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0,2}{4}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{4}\right)^2} = 0,07, \quad \text{ou } 7\%$$

O resultado agora é $y = 16 (\pm 1)$. A razão para a diferença entre esse resultado e o anterior é que, para as medidas que são independentes umas das outras, o sinal associado ao erro pode ser o mesmo ou diferente daquele do outro erro. Se forem os mesmos, o erro é idêntico àquele encontrado no primeiro caso, no qual o

► O desvio padrão relativo para $y = a^3$ não é o mesmo que o desvio padrão relativo para produto de três medidas independentes $y = abc$, em que $a = b = c$.

sinal *deve* ser o mesmo. Por outro lado, se um sinal for positivo e o outro, negativo, o erro relativo tende a ser cancelado. Assim, o erro provável para o caso de medidas independentes está contido em algum lugar entre o máximo (10%) e zero.

6C-4 Desvio Padrão de Logaritmos e Antilogaritmos

Os dois últimos registros contidos na Tabela 6-4 mostram que para $y = \log a$

$$s_y = 0,434 \frac{s_a}{a} \quad (6-14)$$

e para $y = \text{antilog } a$

$$\frac{s_y}{y} = 2,303 s_a \quad (6-15)$$

Assim, o desvio padrão *absoluto* de um logaritmo de um número é determinado pelo desvio padrão *relativo* do número; de modo oposto, o desvio padrão *relativo* do antilogaritmo de um número é determinado pelo desvio padrão *absoluto* do número. O Exemplo 6-7 ilustra esses cálculos.

EXEMPLO 6-7

Calcule os desvios padrão absolutos para os resultados dos seguintes cálculos. O desvio padrão absoluto para cada quantidade é dado entre parênteses.

- (a) $y = \log[2,00(\pm 0,02) \times 10^{-4}] = -3,6990 \pm ?$
- (b) $y = \text{antilog}[1,200(\pm 0,003)] = 15,849 \pm ?$
- (c) $y = \text{antilog}[45,4(\pm 0,3)] = 2,5119 \times 10^{45} \pm ?$

- (a) Tomando como base a Equação 6-14, vemos que precisamos multiplicar o desvio padrão *relativo* por 0,434:

$$s_y = 0,434 \times \frac{0,02 \times 10^{-4}}{2,00 \times 10^{-4}} = 0,004$$

Assim,

$$y = \log[2,00(\pm 0,02) \times 10^{-4}] = -3,699 (\pm 0,004)$$

(b) Aplicando a Equação 6-15, temos

$$\frac{s_y}{y} = 2,303 \times (0,003) = 0,0069$$

$$s_y = 0,0069y = 0,0069 \times 15,849 = 0,11$$

Dessa forma,

$$y = \text{antilog}[1,200(\pm 0,003)] = 15,8 \pm 0,1$$

(c) $\frac{s_y}{y} = 2,303 \times (0,3) = 0,69$

$$s_y = 0,69y = 0,69 \times 2,5119 \times 10^{45} = 1,7 \times 10^{45}$$

Assim,

$$y = \text{antilog}[45,4(\pm 0,3)] = 2,5(\pm 1,7) \times 10^{45} = 3(\pm 2) \times 10^{45}$$

O Exemplo 6-7c demonstra que um erro absoluto grande está associado com o antilogaritmo de um número com poucos dígitos além da vírgula. Essa incerteza elevada se deve ao fato de os números à esquerda da vírgula servirem apenas para localizar a casa decimal (a característica). O erro grande no antilogaritmo resulta da incerteza relativamente elevada na *mantissa* do número (isto é, $0,4 \pm 0,3$).

6D APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS CALCULADOS

Um resultado numérico não tem qualquer utilidade para os usuários dos dados, a menos que eles saibam alguma coisa sobre sua qualidade. Portanto, é sempre essencial indicar a melhor estimativa da confiabilidade de seus dados. Uma das melhores maneiras de indicar a confiabilidade é fornecer o intervalo de confiança em um nível de 90% ou 95%, como descrevemos na Seção 7A-2. Outro método consiste em relatar o desvio padrão absoluto ou o coeficiente de variação dos dados. Nesse caso, é uma boa idéia indicar o número de dados que foram utilizados para se obter o desvio padrão para que o usuário tenha alguma noção da confiabilidade de s . Um indicador menos satisfatório, porém mais comum, da qualidade de dados é a **convenção do algarismo significativo**.

6D-1 Algarismos Significativos

Muitas vezes indicamos a provável incerteza associada a uma medida experimental pelo arredondamento do resultado para que ele contenha apenas **algarismos significativos**. Por definição, os algarismos significativos em um número são todos os dígitos conhecidos como certos *mais o primeiro dígito incerto*. Por exemplo, quando se lê a escala de uma bureta de 50 mL, cuja seção está mostrada na Figura 6-5, você pode facilmente dizer que o nível de líquido é maior que 30,2 mL e menor que 30,3 mL. Você também pode estimar a posição do líquido entre as graduações de cerca de 0,02 mL. Então, usando a convenção do algarismo significativo você deve descrever o volume dispensado como 30,24 mL, que tem quatro algarismos significativos. Observe que os primeiros três dígitos são certos e o último dígito (4) é o incerto.

Os **algarismos significativos** em um número são todos os dígitos certos mais o primeiro dígito incerto.

O zero pode ou não ser significativo, dependendo da sua posição em um número. Um zero cercado por outros dígitos é sempre significativo (tal como em 30,24 mL) porque é lido diretamente e com certeza a partir de uma escala ou mostrador de um instrumento. Por outro lado, zeros que apenas localizam a casa

► Regras para a determinação do número de algarismos significativos:

1. Desconsidere todos os zeros iniciais.
2. Desconsidere todos os zeros finais, *a menos que eles sejam seguidos pela vírgula.*
3. Todos os algarismos remanescentes, incluindo algarismos entre dígitos diferentes de zero, são significativos.



Figura 6-5 Seção de uma bureta mostrando o nível do líquido e o menisco.

► Expresse os dados em notação científica para evitar confusão quanto aos zeros terminais serem ou não significativos.

► Como expressa a regra prática ou empírica, para a adição e a subtração, o resultado deve conter o mesmo número de casas decimais do número com o *menor* número de casas decimais.

► Quando estiver somando e subtraindo números descritos em notação científica, expresse os números na mesma potência de 10. Por exemplo,

$$\begin{array}{r} 2,432 \times 10^6 = 2,432 \times 10^6 \\ +6,512 \times 10^4 = +0,06512 \times 10^6 \\ -1,227 \times 10^5 = -0,1227 \times 10^6 \\ \hline 2,37442 \times 10^6 \\ \text{(arredondar para } 2,374 \times 10^6) \end{array}$$

decimal para nós não são significativos. Se escrevermos 30,24 mL como 0,03024 L, o número de algarismos significativos é o mesmo. A única função do zero antes do 3 é localizar as casas decimais, assim ele não é significativo. Zeros terminais ou finais podem ser ou não significativos. Por exemplo, se o volume de um béquer é expresso como 2,0 L, a presença do zero nos diz que o volume é conhecido até alguns décimos de um litro, então tanto o 2 quanto o zero são algarismos significativos. Se esse mesmo volume for expresso como 2.000 mL, a situação torna-se confusa. Os dois últimos zeros não são significativos porque a incerteza ainda é de alguns décimos de um litro, ou algumas centenas de mililitros. Para seguir a convenção dos algarismos significativos em um caso como este, use a notação científica e expresse o volume como $2,0 \times 10^3$ mL.

6D-2 Algarismos Significativos em Cálculos Numéricos

Determinar o número de algarismos significativos apropriados em um resultado de uma combinação aritmética de dois ou mais números requer cuidado.⁴

Somas e Diferenças

Para a adição e a subtração, o número de algarismos significativos pode ser encontrado por meio da inspeção visual. Por exemplo, na expressão

$$3,4 + 0,020 + 7,31 = 10,730 \quad (\text{arredonde para } 10,7)$$

a segunda e a terceira casas decimais na resposta não podem ser significativas, porque em 3,4 a incerteza se encontra na primeira casa decimal. Dessa forma, o resultado deve ser arredondado para 10,7. Observe que o resultado contém três algarismos significativos, embora dois dos números envolvidos tenham apenas dois algarismos significativos.

Produtos e Cocientes

Uma regra prática que às vezes é sugerida para a multiplicação e a divisão consiste em arredondar a resposta para que contenha o mesmo número de algarismos significativos que o número original com o menor número de algarismos significativos. Infelizmente, muitas vezes esse procedimento gera arredondamentos incorretos. Por exemplo, considere os dois cálculos

$$\frac{24 \times 4,52}{100,0} = 1,08 \quad \text{e} \quad \frac{24 \times 4,02}{100,0} = 0,965$$

Pela regra prática, a primeira resposta deveria ser arredondada para 1,1 e a segunda para 0,96. Se, entretanto, considerarmos uma incerteza unitária no último dígito de cada número presente no primeiro cociente, as incertezas relativas associadas a cada um desses números são 1/24,

⁴ Para uma discussão extensiva da propagação de algarismos significativos, ver L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, 1985, v. 62, p. 693.

1/452 e 1/1.000. Como a primeira incerteza relativa é muito maior que as outras duas, a incerteza relativa no resultado também é 1/24, a incerteza absoluta então se torna

$$1,08 \times \frac{1}{24} = 0,045 \approx 0,04$$

Pelo mesmo argumento a incerteza absoluta da segunda resposta é dada por

$$0,965 \times \frac{1}{24} = 0,040 \approx 0,04$$

Portanto, o primeiro resultado deve ser arredondado para três algarismos significativos, ou 1,08, mas o segundo deve ser arredondado para dois, isto é, 0,96.

◀ O elo fraco na multiplicação e na divisão é o número de algarismos significativos no número com o menor número de algarismos significativos. Utilize essa regra prática com cautela.

Logaritmo e antilogaritmo

Seja especialmente cuidadoso no arredondamento de resultados de cálculos envolvendo logaritmos. As seguintes regras se aplicam na maior parte das situações.⁵ Essas regras são ilustradas no Exemplo 6-8.

1. Em um logaritmo de um número, mantenha tantos dígitos nas casas decimais, à direita, quanto existam no número original.
2. Em um antilogaritmo de um número, mantenha tantos dígitos quanto existam nas casas decimais no número original.

◀ O número de algarismos significativos na mantissa, ou os dígitos à direita da vírgula de um logaritmo, é o mesmo número de algarismos significativos no número original. Assim, $\log(9,57 \times 10^4) = 4,981$. Como 9,57 tem três algarismos significativos, existem três dígitos à direita da vírgula no resultado.

EXEMPLO 6-8

Arredonde as seguintes respostas para que apenas dígitos significativos sejam mantidos: (a) $\log 4,000 \times 10^{-5} = -4,3979400$ e (b) $\text{antilog } 12,5 = 3,162277 \times 10^{12}$.

(a) Seguindo a regra número 1, mantemos quatro dígitos à direita da vírgula:

$$\log 4,000 \times 10^{-5} = -4,3979$$

(b) Seguindo a regra número 2, podemos manter apenas um dígito:

$$\text{antilog } 12,5 = 3 \times 10^{12}$$

6D-3 Arredondamento de Dados

Sempre arredonde de forma apropriada os resultados calculados a partir de uma análise química. Por exemplo, considere as seguintes réplicas de resultados: 61,60; 61,46; 61,55 e 61,61. A média para esse conjunto de dados é 61,555 e o desvio padrão é 0,069. Quando arredondamos a média, o resultado deve ser 61,55 ou 61,56? Uma boa regra a ser seguida quando se arredonda um número 5 é sempre arredondar para o número par mais próximo. Dessa forma eliminamos a tendência de arredondar em uma única direção. Em outras palavras, existe a mesma chance de que o número par mais próximo seja o mais alto ou o menor a cada ocasião em que se efetua o arredondamento. Dessa maneira, podemos expressar o resultado como $61,56 \pm 0,07$. Caso haja

◀ No arredondamento de um número terminado em 5, sempre arredonde de forma que o resultado termine com um número par. Assim, 0,635 é arredondado para 0,64 e 0,625 para 0,62.

⁵ D. E. Jones, *J. Chem Educ.*, 1971, v. 49, p. 753.

qualquer razão para duvidar da confiabilidade da estimativa do desvio padrão, podemos expressar o resultado como $61,6 \pm 0,1$.

Devemos observar que *raramente é justificável manter mais que um algarismo significativo no desvio padrão*, uma vez que o desvio padrão também contém erros. Para certos propósitos específicos, tais como o relato de incertezas de constantes físicas em artigos de pesquisa, pode ser útil manter dois algarismos significativos e certamente não há nada de errado em incluir um segundo dígito no desvio padrão. Contudo, é importante reconhecer que a incerteza geralmente está contida no primeiro dígito.⁶

6D-4 Expressão de Resultados de Cálculos Químicos

São encontrados dois casos quando se relatam resultados de cálculos químicos. Se os desvios padrão do valor que compõe o cálculo final são conhecidos, então aplicamos os métodos de propagação de erros contidos na Seção 6C e arredondamos os resultados para conter algarismos significativos. Muitas vezes, entretanto, você é solicitado a realizar cálculos com dados cuja precisão é indicada apenas pela convenção dos algarismos significativos. Nesse segundo caso, considerações baseadas no bom senso precisam ser feitas quanto à incerteza de cada número. A partir dessas considerações, a incerteza no resultado final então é estimada usando os métodos apresentados na Seção 6C. Finalmente, o resultado é arredondado para que contenha apenas os algarismos significativos.

É especialmente importante postergar o arredondamento até que o cálculo seja completado. Pelo menos um dígito extra, depois dos algarismos significativos, deve ser mantido durante todos os cálculos de maneira que se evitem os *erros no arredondamento*. Algumas vezes esse dígito extra é chamado dígito “guarda”. As calculadoras modernas geralmente mantêm vários dígitos extras que não são significativos e o usuário precisa ser cuidadoso no arredondamento apropriado de resultados finais para que apenas os algarismos significativos sejam incluídos. O Exemplo 6-9 ilustra esse procedimento.

EXEMPLO 6-9

Uma amostra de 3,4842 g de uma mistura sólida contendo ácido benzóico, C_6H_5COOH (122,123 g/mol), foi dissolvida e titulada com base até o ponto final na presença de fenolftaleína. O ácido consumiu 41,36 mL de NaOH 0,2328 mol L^{-1} . Calcule a porcentagem de ácido benzóico (HBz) na amostra.

Como mostrado na Seção 13C-3, o cálculo toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \%HBz &= \frac{41,36 \text{ mL} \times 0,2328 \frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} \times \frac{1 \text{ mmol HBz}}{\text{mmol NaOH}} \times \frac{122,123 \text{ g HBz}}{1.000 \text{ mmol HBz}}}{3,842 \text{ g amostra}} \times 100\% \\ &= 33,749\% \end{aligned}$$

Dado que todas as operações são de multiplicação ou divisão, a incerteza relativa da resposta é determinada pelas incertezas relativas dos dados experimentais. Vamos estimar quais são essas incertezas.

1. A posição do nível de líquido na bureta pode ser estimada como $\pm 0,02$ mL (Figura 6-5). No entanto, as leituras iniciais e finais precisam ser feitas, assim, o desvio padrão do volume s_V será

$$s_V = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,028 \text{ mL} \quad \text{(Equação 6-10)}$$

⁶ Para mais detalhes sobre este tópico, direcione seu navegador para o endereço http://www.chem.uky.edu/courses/che226/download/CI_for_sigma.html.

A incerteza relativa no volume s_V/V então fica

$$\frac{s_V}{V} = \frac{0,028}{41,36} \times 1.000 \text{ ppmil} = 0,68 \text{ ppmil}$$

2. Geralmente a incerteza absoluta para uma massa obtida em uma balança analítica será da ordem de $\pm 0,0001$ g. Dessa forma, a incerteza relativa do denominador s_D/D é

$$\frac{0,0001}{3,4842} \times 1.000 \text{ ppmil} = 0,029 \text{ ppmil}$$

3. Normalmente podemos considerar que a incerteza absoluta associada com a concentração molar de uma solução de um reagente é $\pm 0,0001$ e assim a incerteza relativa na concentração molar do NaOH, s_M/M , é

$$\frac{s_M}{M} = \frac{0,0001}{0,2328} \times 1.000 \text{ ppmil} = 0,43 \text{ ppmil}$$

4. A incerteza relativa na massa molar do HBz é várias ordens de grandeza menor que qualquer incerteza associada com os três dados experimentais e, portanto, sem conseqüência. Observe, contudo, que devemos manter dígitos suficientes no cálculo para que a massa molar seja dada, pelo menos, com um dígito a mais (o dígito guarda) que qualquer um dos dados experimentais. Assim, usamos 122,123 no cálculo da massa molar (aqui estamos mantendo dois dígitos extras).
5. Nenhuma incerteza está associada com 100% e o 1.000 mmol de HBz, uma vez que esses números são exatos.

Substituindo as três incertezas relativas na Equação 6-12, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{s_y}{y} &= \sqrt{\left(\frac{0,028}{41,36}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{3,4842}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,2328}\right)^2} \\ &= \sqrt{(0,68)^2 + (0,029)^2 + (0,43)^2} \\ &= 8,02 \times 10^{-4} \\ s_y &= 8,02 \times 10^{-4} \times y = 8,02 \times 10^{-4} \times 33,749 = 0,027 \end{aligned}$$

Assim, a incerteza no resultado calculado é 0,03% de HBz e devemos relatar o resultado como 33,75% de HBz, ou melhor, 33,75 ($\pm 0,03$)% de HBz.

Devemos enfatizar que as decisões sobre o arredondamento são uma parte importante de *todo cálculo* e que essas decisões *não podem* ser baseadas no número de dígitos exibidos em uma leitura na tela de um computador ou no mostrador de uma calculadora.

◀ Não há relação entre o número de dígitos mostrados em uma tela de computador ou calculadora e o verdadeiro número de algarismos significativos.

EXERCÍCIOS NA WEB

O National Institute of Standards and Technology – NIST (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) mantém páginas na *Web* contendo dados estatísticos para testar programas computacionais (software). Dirija seu navegador na *Web* para o endereço <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para**

XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX

estudantes, clique no menu do *Chapter Resources*, selecione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 6*. Ali você encontrará uma conexão com o *site* do NIST. Navegue no *site* verificando quais tipos de dados estão disponíveis para os testes. Empregamos dois dos conjuntos de dados do NIST nos Problemas 6-21 e 6-22. Encontre o *site* de diagnóstico de software para “Healthcare Standards Roadmap Project”. Descreva por que o projeto é necessário e a abordagem do NIST.

QUESTÕES E PROBLEMAS

6-1. Defina

- *(a) Intervalo ou faixa.
- (b) Coeficiente de variação.
- *(c) Algarismos significativos.
- (d) Distribuição gaussiana.

6-2. Diferencie entre

- *(a) Desvio padrão de uma amostra e variância de uma amostra.
- (b) Média da população e média da amostra.
- *(c) Exatidão e precisão.
- (d) Erro sistemático e aleatório.

6-3. Faça a distinção entre

- *(a) O significado da palavra “amostra” como é usada nos contextos químico e estatístico.
- (b) O desvio padrão da amostra e o desvio padrão da população.

6-4. O que é o erro padrão de uma média? Por que o desvio padrão da média é menor que o desvio padrão dos dados em um conjunto?

*6-5. A partir de uma curva de erro gaussiana, qual a probabilidade de um resultado de uma população estar contido entre 0 e $+1\sigma$ em relação à média? Qual a probabilidade de o resultado ocorrer entre $+1\sigma$ e $+2\sigma$ em relação à média?

6-6. A partir de uma curva de erro normal, encontre a probabilidade de um resultado estar fora dos limites de $\pm 2\sigma$ em relação à média. Qual a probabilidade de um resultado ter um desvio mais negativo que -2σ em relação à média?

6-7. Considere os seguintes conjuntos de réplicas de medidas:

*A	B	*C	D	*E	F
3,5	70,24	0,812	2,7	70,65	0,514
3,1	70,22	0,792	3,0	70,63	0,503
3,1	70,10	0,794	2,6	70,64	0,486
3,3		0,900	2,8	70,21	0,497
2,5			3,2		0,472

Para cada conjunto de dados, calcule (a) a média; (b) a mediana; (c) a faixa; (d) o desvio padrão; e (e) o coeficiente de variação.

6-8. Os valores aceitos como verdadeiros para os conjuntos dados do Problema 6-7 são os que seguem: *conjunto A, 3,0; conjunto B, 70,05; *conjunto C, 0,830; conjunto D, 3,4; *conjunto E, 70,05; e conjunto F, 0,525. Para a média de cada conjunto, calcule (a) o erro absoluto e (b) o erro relativo em partes por mil.

6-9. Estime o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação dos resultados dos seguintes cálculos. Arredonde cada resultado de maneira que contenham apenas algarismos significativos. Os números entre parênteses representam os desvios padrão absolutos.

$$*(a) y = 5,75(\pm 0,03) + 0,833(\pm 0,001) - 8,021(\pm 0,001) = -1,438$$

$$(b) y = 18,97(\pm 0,04) + 0,0025(\pm 0,0001) + 2,29(\pm 0,08) = 21,2625$$

$$*(c) y = 66,2(\pm 0,3) \times 1,13(\pm 0,02) \times 10^{-17} = 7,4806 \times 10^{-16}$$

$$(d) y = 251(\pm 1) \times \frac{860(\pm 2)}{1,673(\pm 0,006)} = 129,025,70$$

$$*(e) y = \frac{157(\pm 6) - 59(\pm 3)}{1,220(\pm 1) + 77(\pm 8)} = 7,5559 \times 10^{-2}$$

$$(f) y = \frac{1,97(\pm 0,01)}{243(\pm 3)} = 8,106996 \times 10^{-3}$$

6-10. Estime o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação para os resultados dos seguintes cálculos. Arredonde cada resultado de maneira a incluir apenas os algarismos significativos. Os números entre parênteses expressam os desvios padrão absolutos.

$$*(a) y = 1,02(\pm 0,02) \times 10^{-8} - 3,54(\pm 0,2) \times 10^{-9}$$

$$(b) y = 90,31(\pm 0,08) - 89,32(\pm 0,06) + 0,200(\pm 0,004)$$

$$*(c) y = 0,0020(\pm 0,0005) \times 20,20(\pm 0,02) \times 300(\pm 1)$$

$$(d) y = \frac{163(\pm 0,03) \times 10^{-14}}{1,03(\pm 0,04) \times 10^{-16}}$$

$$*(e) y = \frac{100(\pm 1)}{2(\pm 1)}$$

$$(f) y = \frac{2,45(\pm 0,02) \times 10^{-2} - 5,06(\pm 0,06) \times 10^{-3}}{23,2(\pm 0,7) + 9,11(\pm 0,08)}$$

6-11. Calcule o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação para os resultados dos seguintes cálculos. Arredonde cada resultado de maneira que se inclua apenas os algarismos significativos. Os números entre parênteses expressam os desvios padrão absolutos.

$$*(a) y = \log[2,00(\pm 0,03) \times 10^{-4}]$$

$$(b) y = \log[4,42(\pm 0,01) \times 10^{37}]$$

$$*(c) y = \text{antilog}[1,200(\pm 0,003)]$$

$$(d) y = \text{antilog}[49,54(\pm 0,04)]$$

6-12. Calcule o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação para os resultados dos seguintes cálculos. Arredonde cada resultado de maneira que se inclua apenas os algarismos significativos. Os números entre parênteses expressam os desvios padrão absolutos.

$$*(a) y = [4,73(\pm 0,03) \times 10^{-4}]^3$$

$$(b) y = [2,145(\pm 0,002)]^{1/4}$$

***6-13.** O diâmetro interno de um tanque na forma de um cilindro aberto foi medido. Os resultados para quatro réplicas de medidas foram 5,4; 5,2; 5,5 e 5,2 m. As medidas da altura do tanque geraram os resultados 9,8; 9,9 e 9,6 m. Calcule o volume do tanque em litros e o desvio padrão para o resultado.

6-14. Em uma determinação volumétrica de um analito A, os dados obtidos e seus desvios padrão são os seguintes:

Leitura inicial da bureta 0,23 mL 0,02 mL

Leitura final da bureta 8,76 mL 0,03 mL

Massa da amostra 50,0 mg 0,2 mg

A partir desses dados, encontre o coeficiente de variação para o resultado final para a % de A que pode ser obtida usando-se a equação a seguir (o equivalente grama pode ser tratado como não tendo incerteza)

$$\% A = \text{volume do titulante}$$

$$\times \text{equivalente grama}$$

$$\times 100/\text{massa da amostra}$$

***6-15.** No Capítulo 28, vamos discutir sobre a espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (ICP). Nesse método, o número de átomos excitados a um nível específico de energia é uma função da temperatura. Para um elemento com energia de excitação E em joules (J), o sinal de emissão S medido no ICP pode ser escrito como

$$S = k' e^{-E/kT}$$

em que k' é a constante praticamente independente da temperatura, T é a temperatura absoluta em Kelvin (K) e k é a constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Para um ICP de temperatura média de 6.000 K e para o cobre (Cu) com energia de excitação de $6,12 \times 10^{-19} \text{ J}$, com qual precisão deve-se controlar a temperatura para que o coeficiente de variação no sinal de emissão seja 1% ou menos.

6-16. No Capítulo 24 vamos mostrar que a espectrometria de absorção molecular quantitativa baseia-se na lei de Beer, que pode ser escrita como

$$-\log T = \epsilon bc_X$$

em que T é a transmitância de uma solução contendo o analito X , b é a espessura da solução absorvente, c_X é a concentração molar de X e ϵ é uma constante determinada experimentalmente. Por meio da medida de uma série de soluções padrão de X , ϵb teve seu valor determinado como $2.505(\pm 12) \text{ mol L}^{-1}$, no qual o número entre parênteses representa o desvio padrão absoluto.

Uma solução de X de concentração desconhecida foi medida em uma célula idêntica àquela usada para determinar ϵb . As réplicas dos resultados foram $T = 0,273$; $0,276$; $0,268$ e $0,274$. Calcule (a) a concentração molar do analito c_X ; (b) o desvio padrão absoluto para c_X ; e (c) o coeficiente de variação para c_X .

***6-17.** As análises de várias preparações alimentares envolvendo a determinação de potássio geraram os seguintes dados:



Amostra	Porcentagem de K^+
1	5,15, 5,03, 5,04, 5,18, 5,20
2	7,18, 7,17, 6,97
3	4,00, 3,93, 4,15, 3,86
4	4,68, 4,85, 4,79, 4,62
5	6,04, 6,02, 5,82, 6,06, 5,88

As preparações foram aleatoriamente extraídas da mesma população.

- Encontre a média e o desvio padrão s para cada amostra.
- Obtenha o valor combinado s_{comb} .
- Por que esta é uma melhor estimativa de σ que o desvio padrão de qualquer amostra?

- 6-18.** Seis garrafas de vinho da mesma variedade foram analisadas para se determinar o conteúdo de açúcar residual, gerando os seguintes resultados:

Garrafa	Porcentagem de (m/v) Açúcar Residual
1	0,99, 0,84, 1,02
2	1,02, 1,13, 1,17, 1,02
3	1,25, 1,32, 1,13, 1,20, 1,12
4	0,72, 0,77, 0,61, 0,58
5	0,90, 0,92, 0,73
6	0,70, 0,88, 0,72, 0,73

- Avalie o desvio padrão s para cada conjunto de dados.
- Combine os dados para obter um desvio padrão absoluto para o método.

- *6-19.** Nove amostras de preparações ilícitas de heroína foram analisadas em duplicata por um método baseado em cromatografia gasosa. As amostras podem ser consideradas como tendo sido retiradas aleatoriamente da mesma população. Combine os dados que seguem para estabelecer uma estimativa de σ para o procedimento.

Amostra	Heroína, %	Amostra	Heroína, %
1	2,24, 2,27	6	1,07, 1,02
2	8,4, 8,7	7	14,4, 14,8
3	7,6, 7,5	8	21,9, 21,1
4	11,9, 12,6	9	8,8, 8,4
5	4,3, 4,2		

- 6-20.** Calcule uma estimativa combinada de σ a partir da seguinte análise espectrofotométrica de NTA (ácido nitrilotriacético) em águas do Rio Ohio:

Amostra	NTA, ppb
1	12; 17; 15; 8
2	32; 31; 32
3	25; 29; 23; 29; 26

- 6-21.** Dirija seu navegador na Web para o endereço <http://thomsonlearning.com.br>. Acesse a

página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu do *Chapter Resources*, selecione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 6*. Encontre a conexão com a página do NIST para medidas da velocidade da luz. Após ter lido a página, clique na conexão denominada Data file (ASCII Format). A página que você vê contém 100 valores para a velocidade da luz medida por E. N. Dorsey, *Transactions of the American Philosophical Society*, 1944, n. 34, p. 1-110, Tabela 22. Uma vez que você tenha os dados na tela, utilize seu mouse para selecionar somente os 100 valores para a velocidade da luz e clique em **Editar/Copiar** para colocar os valores na memória de transferência. Então, inicie o Excel com uma planilha em branco e clique em **Editar/Colar** para colocar os dados na coluna A. Agora, determine a média e o desvio padrão e compare seus valores com aqueles apresentados quando você clica sobre **“Certified Values”** na página da Web do NIST. Esteja seguro de ter aumentado o número de algarismos a serem mostrados na sua planilha, de forma que você possa comparar todos os resultados. Comente sobre quaisquer diferenças entre seus resultados e os valores certificados. Sugira as possíveis fontes para as diferenças.

- 6-22.** Dirija seu navegador na Web para o endereço <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu do *Chapter Resources*, selecione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 6*. Encontre a conexão com a página do NIST que contém a massa atômica da prata determinada por L. J. Powell, T. J. Murphy e J. W. Gramlich, “The absolute Isotopic Abundance & Atomic Weight of a Reference Sample of Silver” *NBS Journal of Research*, 1982, n. 87, p. 9-19. A página que você vê apresenta 48 valores para a massa atômica da prata: 24 determinados por um instrumento e 24 determinados por outro.

- Vamos primeiramente importar os dados. Uma vez que você tenha os dados na tela, clique em **Arquivo/Salvar**

- como..., e Ag_Atomic_Wtt.dat irá aparecer como nome do Arquivo. Clique em **Salvar**. Então, inicie o Excel, clique em **Arquivo/Abrir** estando seguro de que Todos os arquivos(*.*) esteja selecionado no campo Arquivos tipo: Selecione Ag_Atomic_Wtt.dat e clique em **Abrir**. Logo após, o aplicativo de Importação aparecerá, clique em **Delimitado** e então em **Próximo**. Na próxima janela, esteja certo de que somente Espaço está sendo verificado e role para baixo até o final do arquivo para certificar-se de que o Excel traça linhas verticais para separar as duas colunas de dados de massa atômica; então clique em **Terminar**. Os dados devem aparecer na planilha. Os dados constantes das primeiras 60 linhas aparecerão um pouco desorganizados, porém, a partir da linha 61 os dados de massa atômica deverão aparecer em duas colunas da planilha.
- (b) Determine agora a média e o desvio padrão dos dois conjuntos de dados. Determine, também, o coeficiente de variação para cada conjunto de dados.
- (c) Em seguida determine o desvio padrão combinado dos dois conjuntos de dados e compare seu valor com aquele para o desvio padrão residual certificado apresentado quando você clica em **Certified Values** na página do NIST na Web. Esteja certo de aumentar o número de algarismos a serem mostrados em sua planilha de forma que você possa comparar todos os resultados.
- (d) Compare sua soma dos quadrados dos desvios das duas médias com o valor fornecido pelo NIST para a soma dos quadrados certificada (dentro do mesmo instrumento). Comente sobre qualquer diferença que você encontre entre seus resultados e os valores certificados e sugira possíveis razões para essas diferenças.
- (e) Compare os valores médios dos dois conjuntos de dados para a massa atômica da prata com o valor atualmente aceito. Assumindo que o valor aceito atualmente é o valor verdadeiro, determine o erro absoluto e o erro relativo porcentual.

CAPÍTULO 7

Tratamento e Avaliação Estatística de Dados

As conseqüências da ocorrência de erros em testes estatísticos muitas vezes são comparadas com as conseqüências de erros cometidos em procedimentos judiciais. Na sala do júri, podemos cometer dois tipos de erro. Uma pessoa inocente pode ser condenada ou uma pessoa culpada pode ser absolvida. Em nosso sistema judiciário, consideramos um erro mais sério condenar uma pessoa inocente do que absolver um culpado.

Similarmente, em testes estatísticos utilizados para se determinar se duas quantidades são iguais, dois tipos de erros podem ser cometidos. Um erro tipo I ocorre quando rejeitamos a hipótese de que duas quantidades são iguais quando elas são estatisticamente idênticas. Um erro tipo II ocorre quando aceitamos que elas são iguais sem que sejam estatisticamente idênticas. As características destes erros em testes estatísticos e as maneiras pelas quais podemos minimizá-los estão entre os assuntos deste capítulo.

Os cientistas empregam cálculos estatísticos para aprimorar seus julgamentos relacionados à qualidade de medidas experimentais. Neste capítulo consideramos várias das aplicações mais comuns dos testes estatísticos no tratamento de resultados analíticos. Essas aplicações incluem:

1. Definir o intervalo numérico ao redor da média de um conjunto de réplicas de resultados analíticos na qual se espera que a média da população possa estar contida, com uma certa probabilidade. Esse intervalo – chamado **intervalo de confiança (IC)** – relaciona-se ao desvio padrão da média.
2. Determinar o número de réplicas de medidas necessário para assegurar que uma média experimental esteja contida em uma certa faixa, com um dado nível de probabilidade.
3. Estimar a probabilidade de (a) uma média experimental e um valor verdadeiro ou (b) duas médias experimentais serem diferentes; isto é, se a diferença é real ou simplesmente o resultado de um erro aleatório. Esse teste é particularmente importante para se detectar a presença de erros sistemáticos em um método e para determinar se duas amostras são provenientes da mesma fonte.
4. Determinar, dentro de um dado nível de probabilidade, se a precisão de dois conjuntos de resultados é diferente.
5. Comparar as médias de mais de duas amostras para determinar se as diferenças nas médias são reais ou resultado de erros aleatórios. Esse processo é conhecido como **análise de variância**.
6. Decidir com uma certa probabilidade se um valor aparentemente crítico, contido em um conjunto de réplicas de medidas, é o resultado de um erro grosseiro que, portanto, pode ser rejeitado, ou se é parte legítima de uma população que precisa ser mantida no cálculo da média do conjunto de resultados.

7A INTERVALOS DE CONFIANÇA

Na maioria das situações encontradas em análises químicas, o valor verdadeiro da média μ não pode ser determinado, porque um número imenso de medidas (aproximadamente infinito) seria necessário. Com a estatística, entretanto, podemos estabelecer um intervalo ao redor da média \bar{x} determinada experimentalmente, no qual se espera que a média da população μ esteja contida com um certo grau de probabilidade. Esse intervalo é conhecido como o **intervalo de confiança** e os limites são chamados **limites de confiança**. Por exemplo, podemos dizer que é 99% provável que a média verdadeira da população de um conjunto de medidas envolvendo potássio esteja contida no intervalo $7,25\% \pm 0,15\%$ de K. Assim, a média deve estar contida no intervalo de $7,10\%$ a $7,40\%$ de K, com 99% de probabilidade.

O **intervalo de confiança** para a média é a faixa de valores entre os quais se espera que a média da população μ esteja contida com uma certa probabilidade.

A amplitude do intervalo de confiança, que é calculado a partir do desvio padrão da amostra, depende do quão bem o desvio padrão s da amostra estima o desvio padrão σ da população. Se s for uma boa aproximação de σ , o intervalo de confiança pode ser significativamente mais estreito do que se a estimativa de σ for baseada apenas em poucos valores medidos.

7A-1 Determinação do Intervalo de Confiança quando σ é Conhecido ou s é uma Boa Estimativa de σ

A Figura 7-1 mostra uma série de cinco curvas normais de erro. Em cada uma delas, a frequência relativa está representada em forma de gráfico em função da quantidade z (ver Equação 6-2, página 105), que é o desvio da média *dividido pelo desvio padrão da população*. As áreas sombreadas mostradas em cada gráfico estão contidas entre os valores de $-z$ e $+z$, que são indicados à esquerda e à direita das curvas. Os números contidos nas áreas sombreadas representam o percentual da área total sob a curva, que está incluída entre os valores de z . Por exemplo, como mostrado na curva (a), 50% da área da curva gaussiana estão localizados entre $-0,67\sigma$ e $+0,67\sigma$. Prosseguindo para as curvas (b) e (c), vemos que 80% da área total estão contidos entre $-1,28\sigma$ e $+1,28\sigma$ e 90% estão localizados entre $-1,64\sigma$ e $+1,64\sigma$. Relações como estas nos permitem definir uma faixa de valores ao redor de um resultado medido entre os quais é provável que o valor verdadeiro esteja inserido com uma certa probabilidade, *desde que tenhamos uma estimativa razoável de σ* . Por exemplo, se temos um resultado x a partir de um conjunto de dados, com um desvio padrão de σ , podemos considerar que, em 90 de 100 vezes, a média verdadeira μ estará contida no intervalo $x \pm 1,64\sigma$ (ver Figura 7-1c). A probabilidade é chamada **nível de confiança** (NC). Nesse exemplo da Figura 7-1c, o nível de confiança é de 90% e o intervalo de confiança varia de $-1,64\sigma$ a $+1,64\sigma$. A probabilidade de um resultado estar *fora* do intervalo de confiança é, muitas vezes, denominada **nível de significância**.

O **nível de confiança** é a probabilidade de que a média verdadeira esteja localizada em um certo intervalo. Muitas vezes é expresso em termos percentuais.

Se fizermos uma única medida x a partir de uma distribuição σ conhecida, podemos dizer que a média verdadeira deve estar inserida no intervalo $x \pm z\sigma$, com uma probabilidade dependente de z . Essa probabilidade é de 90% para $z = 1,64$; 95% para $z = 1,96$ e 99% para $z = 2,58$, como mostrado na Figura 7-1c, d e e. Encontramos uma expressão geral para o intervalo de confiança para a média verdadeira que está baseada na medida de um valor único de x por meio do rearranjo da Equação 6-2. (Lembre-se de que z pode ter valores positivos ou negativos.) Assim,

$$\text{IC para } \mu = x \pm z\sigma \quad (7-1)$$

Raramente estimamos a média verdadeira a partir de uma única medida. Em vez disso, usamos a média experimental \bar{x} de N medidas como uma estimativa melhor de μ . Nesse caso, substituímos x na Equação 7-1 por \bar{x} e σ pelo erro padrão da média, σ/\sqrt{N} . Isto é,