

Componente Curricular: IC668 - TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS

Carga Horária: 60 horas

Unidade Responsável: DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Tipo do Componente: DISCIPLINA

Ementa: Técnicas Instrumentais e Ruído Instrumental. Técnicas Eletroanalíticas: Potenciometria e Condutimetria. Espectrometria de Absorção Molecular no UV-VIS. Espectrometrias de Absorção Atômica em Chama e por Emissão em Plasma.

Modalidade: Presencial

Dados do Programa

Ano-Período: 2020.1

Objetivos:

Conhecer os princípios básicos dos métodos instrumentais mais utilizados nas análises-traços de substâncias, assim como identificar os métodos mais adequados em dado problema, verificando a existência de interferentes contornando-os durante as análises

Conteúdo:

PARTE TEÓRICA

I. Técnicas Instrumentais e Ruído Instrumental

1. Conceitos de método e técnica, análise x determinação
2. Componentes de um instrumento – estímulo, resposta do sistema, medida e tradução do sinal, interface instrumento-analista, exemplos
3. Critérios para escolha de uma técnica
4. Figuras de mérito
5. Sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, seletividade
6. Curvas de resposta
7. Relação sinal-ruído
8. Fontes de ruído: ruído químico e instrumental; ruído térmico; ruído de disparo; ruído "flicker"; ruído ambiental; melhorando a relação sinal-ruído
9. Construção de curvas de resposta: o método dos quadrados mínimos

II. Técnicas Eletroanalíticas: Potenciometria

1. Princípio da cela galvânica aplicado à potenciometria
2. Constituição de uma cela potenciométrica
3. Curva de resposta
4. Eletrodos de referência: características; eletrodo de calomelano saturado; eletrodo Ag/AgCl; potenciais; potencial de junção líquida; eletrodos de referência de junção dupla; outros eletrodos de referência (Hg/HgSO₄, Hg/HgO, Cu/CuSO₄, eletrodo para meio não-aquoso)
5. Calomelano saturado versus Ag/AgCl: vantagens e desvantagens
6. Cuidados e manutenção
7. Construção de um eletrodo de referência Ag/AgCl
8. Eletrodos indicadores: metálicos (tipos I, II, III e inertes) e de membrana (cristalina e não cristalina); eletrodo de fluoreto-mecanismo
9. Mecanismo de um eletrodo de membrana (eletrodos íon seletivos)
10. Eletrodo de membrana de vidro: constituição, mecanismo, potencial de fronteira, erro alcalino e erro ácido
11. Definição operacional de pH
12. Eletrodos de membrana líquida
13. Potenciometria direta: curvas de resposta, uso do tampão de ajuste de força iônica total
14. Calibração dos eletrodos: direta e método da adição padrão (a volume constante e a volume variável)
15. Eletrodos alternativos para medida do pH (eletrodo de antimônio e quinidrona)
16. Potenciometria relativa/titulação potenciométrica: métodos das derivadas 1ª e 2ª

III. Técnicas Eletroanalíticas: Condutimetria

1. Resistência elétrica, resistividade, condutância e condutividade
2. Medidas de condutividade em soluções aquosas
3. Cella condutimétrica: tipos, constante de cela, platinização, usos
4. Lei de Kohlrausch
5. Mobilidade independente dos íons
6. Condutância molar iônica na diluição infinita, unidades
7. Ponte de Wheatstone
8. Casos particulares de condutividade – mobilidade dos íons H⁺ e OH⁻ em soluções aquosas
9. Efeito do raio iônico hidratado na mobilidade dos íons e a condutância iônica molar
10. Conceito de número de transporte e mobilidade iônica, exemplos de métodos para a determinação dos números de transporte
11. Principais efeitos da interação entre os íons em solução
12. Efeito eletroforético e de relaxação na velocidade dos íons em solução
13. Aplicações: controle de pureza de amostras de água, determinação de eletrólitos residuais, concentrações de sais e processos químicos em geral, titulações condutimétricas
14. Titulações ácido base: construção detalhada de uma curva de titulação, variação das condutividades parciais de cada íon envolvido no processo
15. Titulação de precipitação
16. Escolha do melhor titulante para a determinação do ponto final

IV. Espectrometria de Absorção Molecular no UV-VIS

1. Fundamentos e aspectos das leis de Lambert e Beer
2. Derivação da Equação de Beer – relação linear entre concentração e absorvância
3. Diagrama em blocos de um espectrômetro de absorção molecular
4. Instrumental – partes de um espectrômetro: fontes (filamento de W, halógena, laser, diodo emissor de luz), seletores de comprimento de onda (filtros, prisma e rede de difração), celas (cubetas de plástico, vidro e quartzo – fibra óptica oca, celas de fluxo contínuo), sensores de imersão; detectores (fotodiodos, válvulas fotomultiplicadoras e detectores de dispositivos de injeção de carga, CID; esquemas ópticos (feixe simples, feixe duplo no espaço e feixe duplo no tempo)
5. Dispersão do espectro, escolha do comprimento de onda de máxima absorvância: definição de absorvância molar específica e varredura espectral
6. Estratégias para aumentar a sensibilidade na determinação absorciométrica
7. Curvas de resposta e método da adição padrão
8. Método da aditividade de absorvâncias
9. Titulações absorciométricas
10. Introdução ao estudo de complexos: Determinação absorciométrica da proporção metal:ligante (método das variações contínuas, método da razão molar, método da razão das inclinações); determinação da constante de formação de um complexo

V. Espectrometrias de Absorção Atômica em Chama

1. Demonstração do fenômeno da absorção atômica
2. Registro das linhas de emissão do mercúrio e comparação com dados de literatura
3. Histórico: descobertas do século 19
4. Leis de Kirchoff
5. Primeiros espectroscópios
6. Invenção do primeiro espectrômetro de absorção atômica na chama e fundamentação da técnica por Alan Walsh
7. Princípios da absorção atômica
8. Instrumental: descrição detalhada dos dispositivos que constituem um espectrômetro de absorção atômica na chama, como fonte (lâmpada de cátodo oco), atomizador (nebulizador, câmara de nebulização, queimador), monocromador, detector
9. Interferências (espectral, química, física, ionização, absorção não específica) e como suprimi-las
10. Estratégias para aumento de sensibilidade (super lâmpada e armadilha de átomos)
11. Processo de atomização
12. Tipos de chamas
13. Sistemas ópticos (feixe simples e feixe duplo; determinação simultânea; prós e contras)
14. Detectores (válvula fotomultiplicadora e dispositivo semiconductor, CCD)
15. Sensibilidade: efeito da variação da largura da fenda de saída do monocromador, efeito da variação da corrente da lâmpada
16. Curvas de resposta e método da adição padrão; aplicações

VI. Espectrometria de Emissão em Plasma

1. O plasma
2. Formação do plasma por indução
3. Espectros de emissão: linhas atômicas e iônicas
4. Instrumental: diagrama em blocos de um espectrômetro de emissão
5. Fontes: GDL, arco, centelha, DCP, ICP, MIP
6. Formação do plasma ICP: mecanismos, zonas e temperaturas do plasma (zona de indução, zona de pré-aquecimento, zona de emissão inicial, zona analítica e pluma)

7. A tocha do plasma: gás argônio do plasma, argônio de refrigeração e argônio de nebulização
8. Introdução da amostra: nebulizadores (fluxo cruzado, concêntrico, microconcêntrico e ultrasônico) e câmaras de nebulização (passo duplo, cônica e ciclônica), dispositivo para injeção direta
9. Geradores de rádio frequência
10. Sistemas ópticos sequencial e simultâneo, novos sistemas com detectores ccd, cid e scd
11. Sistemas ópticos axial e radial
12. Tratamento de amostras: processos de dissolução via úmida, via fusão em fluxos, uso de micro-ondas
13. Análise em meio orgânico
14. Interpretação de espectros: interferências, tipos e correção
15. Aplicações

PARTE EXPERIMENTAL

I. Técnicas Eletroanalíticas: Potenciometria

1. Construção de eletrodo de referência Ag/AgCl
 - preparação pelos alunos de eletrodos de Ag/AgCl compósitos de junção dupla
2. O potenciômetro
 - características eletrônicas; apresentação de um potenciômetro usado para medidas de pH; apresentação do eletrodo de membrana de vidro combinado; calibração do sistema com soluções tampão
3. Titulação ácido-base
 - titulação de uma solução de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ com solução de NaOH padronizado; determinação do volume do ponto final usando o método das derivadas; determinação da constante de dissociação do ácido acético
4. Potenciômetro alternativo
 - multímetro digital genérico com interface de alta impedância – funcionamento
5. Titulação de oxirredução
 - titulação de uma solução contendo medicamento sulfato ferroso, com KMnO₄ padronizado; uso de um eletrodo inerte de grafite; determinação do volume do ponto final usando o método das derivadas; determinação da massa de sulfato ferroso no medicamento
6. Titulação de precipitação
 - titulação de uma solução de AgNO₃ 0,05 mol L⁻¹ com solução de NaCl padronizado; importância do uso do eletrodo de referência Ag/AgCl de junção dupla; determinação do volume do ponto final usando o método das derivadas; determinação da concentração da solução de AgNO₃ e determinação do K_{ps} do AgCl
6. Titulação de complexação
 - uso de um eletrodo de mercúrio (prata amalgamada) para titulação de cálcio em água usando EDTA; determinação do volume do ponto final usando o método das derivadas; determinação da concentração da solução de cálcio

II. Técnicas Eletroanalíticas: Condutimetria

1. Titulação ácido-base
 - titulação de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ com solução padronizada de NaOH; determinação do volume do ponto final e da concentração do HCl
2. Titulação de solução de sulfato de sódio
 - determinação de sulfato pela titulação de uma solução de sulfato de sódio com soluções de cloreto e acetato de bário; estudo da influência dos íons cloreto e acetato nos perfis das curvas de titulação

III. Espectrometria de Absorção Molecular no UV-VIS

1. Aditividade de absorvâncias
 - estudo das espécies MnO₄⁻ e Cr₂O₇⁻² (varredura espectral, determinação dos comprimentos de onda de máxima absorção, determinação das absorvidades molares específicas nos comprimentos de onda determinados, determinação de MnO₄⁻ e Cr₂O₇⁻² em uma mistura; aplicação na determinação de manganês e cromo em amostra de aço
2. Titulação absorciométrica
 - apresentação de sensor baseado em fibra óptica e em diodo emissor de luz "smd" adaptado a espectrômetro Femto; titulação absorciométrica para determinação de vitamina C em medicamentos utilizando o complexo Fe(SCN)₂⁺
3. Estudo do complexo entre Fe⁺² e o-fenantrolina
 - aplicação do método das variações contínuas; determinação da razão metal:ligante, da absorvidade molar específica do complexo e da constante de complexação

Tipo de material	Descrição
Livro	SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLAR, James. Fundamentals of Analytical Chemistry . . Saunders College Publishing. 1996
Livro	SKOOG, Douglas; LEARY, J.. Principles of Instrumental Analysis . . Saunders College Publishing. 1992
Livro	CHRISTIAN, Gary. Analytical Chemistry . . John Wiley & Sons. 1992