

ANÁLISE QUÍMICA

Introdução à Análise Química



Prof. Juarez Denadai

2012

INTRODUÇÃO

Com a finalidade de proporcionar um instrumento de orientação aos alunos de **Análise Química** elaboramos esta Apostila. Dividido em duas partes (Introdução à Análise Química e Métodos de Ensaio Analíticos), a apostila contempla diretrizes, informações e métodos de ensaios para o Controle de Qualidade de Matérias-Primas, Produtos de Processo e Produtos Acabados.

ETAPAS DO PROCESSO PRODUTIVO

As atividades relacionadas ao recebimento, armazenagem, separação e pesagem de matérias-primas, além de suas análises físico-químicas e organolépticas (para fins de controle de qualidade, quando aplicável), ao envase, embalagem, armazenamento e expedição de produto acabado são consideradas comuns na obtenção de todos os produtos, e portanto são apresentadas na forma de um fluxograma geral.

Devido às diferenças verificadas nos processos industriais de cada tipo de produto, as etapas e atividades associadas à produção propriamente dita foram individualmente descritas e representadas em fluxogramas específicos, de forma individual ou agrupada, em função das respectivas similaridades fabris.

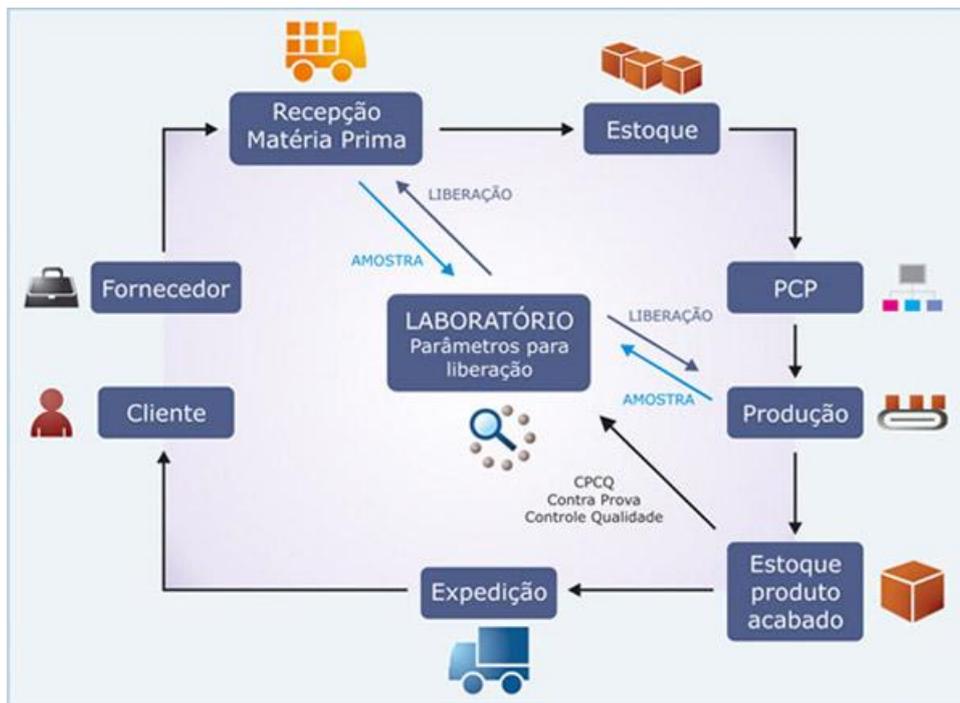
Processo Produtivo

As etapas e respectivas atividades consideradas comuns à maior parte dos processos produtivos envolvidos compõem o diagrama representado na figura 2, assim como as descrições das etapas produtivas na forma de fluxogramas.

Etapas Genéricas do Processo Produtivo

- Recebimento de matérias-primas: verificação do material recebido, por amostragem e análises. Eventuais desconformidades identificadas podem levar à devolução dos compostos aos respectivos fornecedores.
- Armazenagem: estoque de matérias-primas, embalagens para os produtos acabados e demais insumos normalmente recebidos em recipientes retornáveis. Pode haver segregação de produtos, por razões de compatibilidade, bem como necessidade de condições especiais de conservação, como, por exemplo, refrigeração.

- Pesagem e separação de matérias-primas para produção do lote: para cada produto a ser obtido, as matérias-primas são previamente separadas e pesadas de acordo com as quantidades necessárias, e encaminhadas à produção. Os insumos recebidos a granel e estocados em tanques ou silos podem ser conduzidos ao setor produtivo por linhas de distribuição, dependendo do nível tecnológico da empresa.
- Produção: em função da diversidade de produtos e das peculiaridades verificadas em seus processos produtivos, para essa etapa foram desenvolvidos fluxogramas específicos por tipo ou grupo de produtos que envolvam operações similares.
- Análise: uma vez finalizado, o lote produzido é amostrado e submetido a análises físico-químicas e microbiológicas (quando aplicável), e, após atestada sua adequação, este é encaminhado para envase/embalagem. Nos casos em que o produto acabado não está de acordo com os padrões estabelecidos, o lote poderá ser reprocessado a fim de atender às exigências/padrão de qualidade e reaproveitado na fabricação de outros produtos ou descartado.
- Envase/Embalagem: confirmada a adequação do produto, o mesmo é acondicionado em recipientes apropriados e identificados. Esta etapa engloba o acondicionamento de produtos em frascos (plásticos ou de vidro), sacos, bisnagas ou o empacotamento, no caso de sabonetes, por exemplo. Uma vez embalado, o produto é identificado por rótulo ou impressão.
- Armazenamento de produtos acabados: o produto, já acondicionado em embalagem para comercialização, é encaminhado para a área de armazenamento, onde permanece até que seja enviado ao cliente.
- Expedição: ponto de saída dos produtos acabados para o comércio.



ALGUMAS ÁRES DE ATUAÇÃO DA AQ

Agricultura, Pecuária e Veterinária

Com o crescimento do agronegócio, pecuária e veterinária, o mercado e a fiscalização tornaram-se cada vez mais exigentes. Neste cenário, oferecer produtos com qualidade garantida é fundamental. São realizados:

- Análise de Fertilidade em Solos (macro e micronutrientes, capacidade de troca catiônica, acidez, porcentagem de bases voláteis, etc.);
- Análise de compostos orgânicos em água de irrigação e poços de abastecimento e monitoramento (BTEX, TPH's, PCB's, PAH's, VOC's, Semi-VOC's, Herbicidas, etc.);
- Análise de resíduos de pesticidas em formulações de pesticidas, herbicidas, fungicidas e outros (Organoclorados, Organofosforados, Piretróides, Carbamatos, etc.);
- Análise de contaminantes em leite, manteiga, queijos e outros laticínios;
- Análise de contaminantes e Controle de Qualidade de carnes e produtos cárneos;
- Análise de contaminantes em produtos veterinários;
- Análise completa em rações e produtos destinados a alimentação animal (tabela nutricional, macro e micronutrientes, vitaminas, minerais, conservantes, contaminantes, metais pesados, resíduos de pesticidas, etc.);

- Metais pesados em matérias-primas e produtos acabados;
- Controle microbiológico completo das matérias-primas, produtos e processos produtivos;
- Análises completas em fertilizantes e inoculantes para atendimento a legislações nacionais e internacionais;
- Inspeção de lotes conforme normas e legislação vigente.

Água

Para proteção da saúde (grandes comunidades, indústrias, consumo particular, etc.), é fundamental certificar-se que a água consumida atende aos requisitos físico-químicos e microbiológicos de qualidade definidos pelas legislações. Para proteger o [meio-ambiente](#), deve-se assegurar uma disposição adequada dos resíduos e da eficácia das estações de tratamento no descarte de efluentes pelo monitoramento confiável dos parâmetros críticos. A utilização da água para recreação e outras aplicações especiais ([diálise](#), [farmácias](#), [alimentos](#), [cosméticos](#), etc.) também exige controles confiáveis. São realizadas as análises exigidas pelas bibliografias, legislações de águas em vigor, e requisitos de clientes, verificando o atendimento às especificações pertinentes e garantindo o monitoramento confiável da qualidade da água em suas diversas aplicações.

Água Potável (poço, fonte, rede pública, etc.)

- Portaria 518 GM – Ministério da Saúde;
- SS 65 – Fontes Alternativas de Abastecimento. Fornecemos um programa exclusivo para atendimento de todas as exigências da Vigilância Sanitária;
- Decreto Estadual 12.486 de 20/10/1978 - NTA 60 – Norma Técnica Alimentar que define padrões de potabilidade de água para consumo humano;
- RDC 274 e 275 - Regulamento Técnico para Águas Envasadas;
- Controle de águas de abastecimento municipais e locais de acordo com Portarias do Ministério da Saúde e Códigos Sanitários;
- Poços, fontes e abastecimento de acordo com a legislação vigente;
- Águas minerais, avaliação da qualidade e classificação de fontes;
- Osmose Reversa;

Águas de Recreação e Contato Primário (piscinas, clubes, lagoas, etc.)

- NBR 10818: Padrões de Qualidade de Água de Piscina;

- Decreto 8468 de 8 de setembro de 1976 - Classificação e Emissão de Efluentes;
- CONAMA 274 - Balneabilidade;
- Outras normas e legislações de Controle de Qualidade de Águas de Recreação;

Águas Superficiais

Caracterização e monitoramento de lagos, rios, fontes.

Efluentes

Caracterização e monitoramento da qualidade conforme CONAMA, CETESB e outras legislações e referências municipais, estaduais, nacionais e internacionais aplicáveis.

Monitoramento da qualidade de lodo de estações de tratamento.

Estações de Tratamento

Monitoramento e controle de ETA, ETE, STAR e outros.

Piezômetros/Poços de Monitoramento

Monitoramentos de águas subterrâneas e controle analítico de perfurações. Valores orientadores CETESB, lista holandesa, NBR e outras especificações aplicáveis.

Análise de contaminantes e substâncias de interesse em Poços Tubulares (PT), Cacimbas (PC), de Monitoramento (PM), etc.

Amostragens por bailer e bomba LOW FLOW com célula de fluxo.

Alimentos e Processos

Sistemas de controle de qualidade de alimentos são mais do que uma vantagem competitiva: são uma necessidade para a indústria de alimentos comprometida com seus consumidores. Dentre nossas atividades destacam-se:

- Ácido Fólico e Ferro em farinha, pães, etc;
- Rotulagem Nutricional;

- Aditivos Alimentares (Conservantes, Antioxidantes, Acidulantes, etc);
- Vitaminas Hidrossolúveis, Lipossolúveis, Minerais, Metais Pesados, etc.;
- Alimentos *in natura* e processados;
- Rações e Concentrados;
- Bebidas Alcoólicas e Não-Alcoólicas;
- Análises Bromatológicas;
- Análise de Açúcares;
- Análise de Lipídios – Colesterol, Gorduras Trans e outras;
- Resíduos de Pesticidas;
- Contaminantes Metálicos;
- Microscopia (Sujidades);
- Controle Analítico da Microbiologia de Alimentos *in natura* e Processados (*Salmonella*, *Listeria*, *Enterobacter sakazaki*, etc) em insumos, processos e produtos acabados.;
- Controle Higiênico-Sanitário de Superfícies e Equipamentos de Processos Industriais (*swabs*);
- Controle de Contaminação de Manipuladores de Alimentos;
- Inspeção de Lotes conforme normas e legislação vigente (FDA, NBR, Sugar Association of London, etc.)

Postos de Combustíveis

Combustíveis e fontes alternativas de energia são o tema do momento (veja a seção [Mineração e Energia](#) para outros serviços). Para postos de combustíveis, o atendimento à legislação vigente e a fiscalização constante de órgãos ambientais exige o monitoramento periódico da qualidade do solo e dos impactos causados sobre o lençol freático em suas instalações.

São realizadas as determinações exigidas pela legislação, emitindo os laudos analíticos que devem ser apresentados para atendimento pleno à fiscalização.

- Análises em Álcool Anidro Carburante;
- Análise de BTEX;
- Determinação de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH's) em águas, solos e resíduos em geral;
- TPH (Fingerprint, Gasolina, Diesel);
- Outros compostos Voláteis e Semi-Voláteis de interesse.

Cosméticos/ Matérias-Primas/ Higiene

- Análise de princípios ativos de fármacos e farmoquímicos.
- Análise de cosméticos e correlatos.
- Produtos concentrados e intermediários de processo.
- Resolução 481 de 23/09/99 – ANVISA – Controle Microbiológico de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes.
- Resolução 211 de 14/07/2005 – Classificação e Rotulagem de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes para fins de Registro na ANVISA.
- Outras normas, resoluções e bibliografias aplicáveis
- Desenvolvimento de metodologias e comparação dos resultados com especificações fornecidas pelo cliente;
- Inspeção de lotes conforme normas e legislação vigente.

Embalagens

Embalagens são largamente utilizadas na indústria em diversas aplicações tais como alimentos, fármacos, cosméticos e matérias-primas, entre outras.

A complexidade das composições e os diferentes materiais empregados na confecção de embalagens exigem um controle de qualidade criterioso, baseado na aplicação final pretendida e nas normas e legislações vigentes para cada caso.

- Análises de aditivos de embalagens.
- Análises de materiais de embalagens (FTIR, UV, etc.).
- Outros ensaios sob consulta.

Meio-Ambiente e Resíduos

Desenvolvimento sustentável e respeito à vida: estas são algumas das características vitais que as empresas estão desenvolvendo para legar um futuro melhor às próximas gerações.

Resíduos sólidos de processos, águas, efluentes e vários outros tipos de materiais devem ser analisados e caracterizados para que recebam tratamento adequado.

Resíduos Sólidos

Caracterização e classificação conforme NBR 10004:2004 (lixiviação NBR 10005, solubilização 10006 e coleta conforme NBR 10007). Análises para

emissão do CADRI (Certificado de Aprovação de Destinação de Resíduos Industriais) e atendimento a outras normas e especificações públicas e privadas.

Efluentes

Caracterização e monitoramento da qualidade conforme CONAMA, CETESB e outras legislações e referências internacionais, federais e estaduais aplicáveis.

Monitoramento da qualidade de lodo de estações de tratamento.

Estações de tratamento de águas residuais

Monitoramento e controle de ETE, STAR e outros.

Águas superficiais

Caracterização e monitoramento de lagos, rios, fontes.

Piezômetros/Poços de Monitoramento

Monitoramentos de águas subterrâneas e controle analítico de perfurações. Amostragens com bailers e bombas LOW FLOW com célula de fluxo

Solos

Avaliação analítica de passivo ambiental.

Toxicidade aguda e crônica (*Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e outros)

Ensaio de toxicidade em águas, sólidos e outros tipos de amostras.

Mineração e Energia

A atividade de pesquisa de matrizes energéticas e controle de qualidade de combustíveis e outras fontes de energia (eficiência, poder calorífico, viscosidade, etc.) pode ser realizada de modo eficaz por laboratório analítico capacitado, reduzindo os custos das empresas com a realização das análises e eliminando a complexidade da implementação e gerenciamento de laboratórios próprios.

Além disso, o impacto ambiental causado pelas atividades extrativistas de mineração e energia e a necessidade de atendimento à legislação vigente exigem um controle eficaz da qualidade do solo e da água nas áreas envolvidas.

- Análise de BTEX;

- Determinação de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH's) em águas, solos e resíduos em geral;
- TPH (Fingerprint, Gasolina, Diesel);
- Pesticidas Organoclorados, Organofosforados, entre outros.
- Outros compostos Voláteis e Semi-Voláteis;
- Poços: análise de contaminantes e substâncias de interesse em Poços Tubulares (PT), Cacimbas (PC), de Monitoramento (PM), etc.;
- Amostragem de *sites* de interesse por LOW-FLOW (bomba de baixa vazão) e outros métodos oficiais;
- Avaliação do passivo ambiental nas áreas de trabalho.
- Métodos quantitativos e qualitativos ASTM para controle de qualidade de combustíveis (sob consulta);

Materiais

- Análises em metais, madeiras, tintas, plásticos, borrachas, papéis, combustíveis, embalagens e vários outros tipos de materiais.
- RoHS/WEEE (Diretiva Européia – As determinações de interesse definidas nesta diretiva são: chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, bifelinas polibromadas e difenil-eter polibromados. São realizados todos os ensaios necessários para o controle de qualidade do seu produto, visando o atendimento a esta diretiva e sua aceitação no mercado internacional.
- **Análises químicas de ligas metálicas** (sob consulta)
 - Ligas ferrosas (ferros fundidos e aços em geral).
 - Ligas não-ferrosas (alumínio, cobre, níquel, cobalto).
- **Análises de produtos químicos**
 - Ensaios em sais, ácidos, solventes e outros produtos.
 - Análises em matérias primas e produtos acabados.
- **Materiais não metálicos**
 - Análises mediante metodologias específicas.

CONTROLE DE QUALIDADE

QUALIDADE

A questão moderna da qualidade de bens e serviços está vinculada à satisfação e à proteção do consumidor. Assim, a legislação brasileira estabelece padrões de qualidade para matérias-primas, produtos de processo e produtos acabados e institui, entre outras normas, as Boas Práticas de Fabricação.

As normas mais utilizadas para a implementação do Sistema de Gestão da Qualidade nos laboratórios de ensaios analíticos são:

- ABNT NBR ISO/IEC 17025: “Requisitos gerais para competência de laboratório de ensaio e calibração” – especifica os requisitos gerais para a competência em realizar ensaios incluindo amostragem. É aplicável a ensaios utilizando métodos normalizados, métodos não normalizados e métodos desenvolvidos pelo laboratório.
- Boas Práticas de Laboratório: The Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Principles of Good Laboratory Practice - Good Laboratory Practice (GLP) Handbook, sistema da qualidade relativo à organização e às condições sob as quais os estudos em laboratório e de campo são planejados, realizados, monitorados, registrados, relatados e arquivados.

Os ensaios de Controle de Qualidade têm por objetivo avaliar as características físicas, químicas e microbiológicas das matérias-primas, embalagens, produtos em processo e produtos acabados. Assim, a verificação da conformidade das especificações deve ser vista como um requisito necessário para a garantia da qualidade, segurança e eficácia do produto e não somente como uma exigência regulatória.

O Controle de Qualidade é o conjunto de atividades destinadas a verificar e assegurar que os ensaios necessários e relevantes sejam executados e que o material não seja disponibilizado para uso e venda até que o mesmo cumpra com a qualidade preestabelecida.

O Controle de Qualidade não deve se limitar às operações laboratoriais, mas abranger todas as decisões relacionadas à qualidade do produto.

É de responsabilidade das empresas fabricantes e importadoras submeter as matérias-primas, produtos de processo e produtos acabados ao Controle de Qualidade. Para isso, devem disponibilizar recursos para garantir que todas as atividades a ele relacionadas sejam realizadas adequadamente e por pessoas devidamente treinadas. O pessoal que realiza as tarefas específicas deve ser qualificado com base na sua formação, experiência profissional, habilidades pessoais e treinamento.

É fundamental que esse processo seja permanentemente auditado, de maneira a corrigir possíveis distorções e garantir a sua melhoria contínua.

São responsabilidades do Controle de Qualidade:

- a) Participar da elaboração, atualização e revisão de especificações e métodos analíticos para matérias-primas, materiais de embalagem, produtos em processo e produtos acabados, bem como dos procedimentos relacionados à área produtiva que garantam a qualidade dos produtos.
- b) Aprovar ou reprovar matéria-prima, material de embalagem, semi-elaborado, a granel e produto acabado.
- c) Manter registros completos dos ensaios e resultados de cada lote de material analisado, de forma a emitir um laudo analítico sempre que necessário.
- d) Executar todos os ensaios necessários.
- e) Participar da investigação das reclamações e devoluções dos produtos acabados.
- f) Assegurar a correta identificação dos reagentes e materiais.
- g) Investigar os resultados fora de especificação, de acordo com os procedimentos internos definidos pela instituição e em conformidade com as normas de Boas Práticas de Fabricação.
- h) Verificar a manutenção das instalações e dos equipamentos.
- i) Certificar-se da execução da qualificação dos equipamentos do laboratório, quando necessária.
- j) Garantir a rastreabilidade de todos os processos realizados.
- k) Promover treinamentos iniciais e contínuos do pessoal da área de Controle da Qualidade.

MÉTODOS DE ENSAIO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS

O laboratório de Controle de Qualidade deve utilizar métodos e procedimentos apropriados para os ensaios que realiza. Todas as etapas destinadas a garantir a

qualidade e integridade dos produtos, tais como amostragem, manuseio, transporte, armazenamento preparação dos itens para ensaio, devem estar incluídas nesse processo.

Validação, segundo a NBR ISO/IEC 17025, é a confirmação, por exame e fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos específicos para determinado uso pretendido estão sendo atendidos.

A qualidade dos produtos pode ser controlada por meio de métodos de ensaios de referência (compêndios oficiais ou os descritos nesta Apostila) ou métodos desenvolvidos pelas empresas. A confiabilidade dos resultados deve ser comprovada e demonstrar que o procedimento conduz efetivamente ao objetivo desejado.

A validação deve ser suficientemente abrangente para atender às necessidades de uma determinada aplicação ou área de aplicação. O laboratório deve registrar os resultados obtidos, o procedimento utilizado para a validação e uma declaração de que o método é ou não adequado para o uso pretendido (NBR ISO/IEC 17025).

ESPECIFICAÇÕES DE CONTROLE DE QUALIDADE

Especificações são documentos que descrevem atributos de matérias-primas, materiais de embalagem, produtos a granel, semi-acabados e acabados.

As especificações de Controle de Qualidade são estabelecidas pela empresa atendendo à regulamentação e às normas vigentes, tais como as Listas Restritiva, de Corantes, de Conservantes e de Filtros Solares e os pareceres da Catec, entre outras, de modo a assegurar a qualidade, a segurança e a eficácia do produto. Os compêndios, as farmacopéias, os fornecedores de matérias-primas, as pesquisas e as tendências mercadológicas podem ser considerados como referências.

As especificações devem estar devidamente autorizadas e datadas, e devem ser revisadas periodicamente, por profissional competente, em relação aos ensaios preestabelecidos para cada produto.

De modo geral, um documento de especificação pode conter:

- a) Identificação do material ou produto.
- b) Fórmula ou referência à mesma.
- c) Forma cosmética e detalhes da embalagem.
- d) Referências utilizadas na amostragem e nos ensaios de controle.
- e) Requisitos qualitativos e quantitativos, com os respectivos limites de aceitação.
- f) Referências do método de ensaio utilizado.
- g) Condições e precauções a serem tomadas no armazenamento, quando for o caso.
- h) Prazo de validade.
- i) Data de possíveis reavaliações de controle.
- j) Outras informações relevantes para a empresa.

AMOSTRAGEM

Amostragem é o processo definido de coleta que seja representativa de um todo, de acordo com um plano definido pelo tipo e pela quantidade de um determinado material ou produto. A rigor, é uma metodologia estatística sistemática para obter informações sobre alguma característica de uma população, através do estudo de uma fração representativa (isto é, amostra) da população. Existem várias técnicas de amostragem que podem ser empregadas (tais como amostragem aleatória simples, amostragem estratificada, amostragem sistemática, amostragem seqüencial, amostragem por lotes), sendo a escolha da técnica determinada pelo propósito da amostragem e pelas condições sob as quais ela deve ser conduzida.

Amostra é a fração representativa de um todo, selecionada de tal modo que possua as características essenciais do conjunto que ela representa.

As normas ABNT ISO/TR 10017:2005 e ABNT/NBR ISO/IEC 17025 apresentam detalhamento sobre amostragem.

Amostragem de Produto em Processo e a Granel

- a) O processo deverá ser realizado por pessoal devidamente treinado nos aspectos operacionais e de segurança.
- b) A amostragem deverá ser executada em etapa(s) definida(s) do processo.

- c) Devem ser utilizados acessórios e recipientes previamente definidos e devidamente limpos para a coleta das amostras, com produto em quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios necessários.
- d) A amostra do produto deverá ser devidamente rotulada para garantir a identificação e a rastreabilidade do mesmo (exemplo: Nome do Produto/Lote/Número da Ordem de Fabricação/Número do Tanque de Armazenamento/Data de Fabricação).
- e) As amostras deverão ser devidamente disponibilizadas para análise e retenção, conforme procedimento interno da empresa.

Amostragem de Produto Acabado

- a) O processo deverá ser realizado por pessoal devidamente treinado nos aspectos operacionais e de segurança.
- b) A coleta do produto acabado deverá ser realizada após o envase, em quantidade e periodicidade suficientes para atender às necessidades de controle.
- c) O produto amostrado deverá ser devidamente identificado, com informações suficientes para sua rastreabilidade (exemplo: Nome do Produto/Lote/Número da Ordem de Fabricação/Número do Tanque de Armazenamento/Data de Fabricação).
- d) As amostras deverão ser devidamente disponibilizadas para análise e retenção, conforme procedimento interno da empresa.

Cálculo de Amostragem

O número de amostras a ser tomado pode ser equacionado pelas ferramentas da estatística, de modo a representar um valor amostral do total do produto. Seu cálculo pode ser feito de várias formas, sendo a equação a seguir a mais utilizada:

$$\boxed{\text{NÚMERO DE AMOSTRAS} = \sqrt{n+x}}$$

Onde: n = total de produtos

x = normalmente aplica-se valor igual a 1

Outra alternativa para determinar o número de amostras é a amostragem extraída e adaptada no controle de inspeção segundo as normas Militar Standard (MIL STD 105E), ISO 3951 (BS 6002:1989) e ABNT NBR 5426, 5428 e 5429, que tratam o tamanho do lote em níveis de criticidade.

TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

Os produtos cosméticos podem apresentar-se nos estados líquido, semi-sólido e sólido. Após selecionar a forma de amostragem, a amostra deve ser tomada e tratada da seguinte forma, conforme o estado do produto:

Amostra em Estado Líquido

Neste estado encontram-se produtos tais como perfumes, loções, soluções, óleos, leites, aerossóis, entre outros.

- Tomada de amostra para ensaio: depois de homogeneizada, a amostra deve ser tratada de acordo com as condições especificadas. Alguns mililitros do líquido devem ser transferidos para um recipiente adequado, a fim de realizar os ensaios pertinentes.

Amostra em Estado Semi-Sólido

Neste estado encontram-se produtos tais como cremes, emulsões e géis.

- Tomada de amostra para ensaio. Há dois casos possíveis:
 - a) Produtos acondicionados em embalagens com abertura estreita (exemplos: bisnagas, frascos flexíveis): descarta-se a primeira alíquota do produto e retira-se a amostra para ensaio.
 - b) Produtos acondicionados em embalagens com abertura larga (exemplo: potes): a camada superficial deve ser eliminada, homogeneizando-se o restante, para então ser efetuada a tomada de amostra para ensaio.

Amostra em Estado Sólido

Neste estado encontram-se produtos tais como pós, pós compactados (sombras, pós compactos, blush), sabonetes em barra e batons na forma de bastão.

- Tomada de amostra para ensaio. Há dois casos possíveis:
 - a) Pós: a embalagem deve ser agitada antes de ser aberta, a fim de garantir a homogeneização da amostra. A seguir, deve ser efetuada a tomada de amostra para ensaio.

b) Pós compactados, sabonetes em barra e batons na forma de bastão: a camada superficial do sólido deve ser eliminada por meio de uma leve raspagem, para então ser efetuada a tomada de amostra para ensaio.

Obs.: Cada uma das amostras pode ser tratada individualmente ou em conjunto, na forma de pool, desde que originadas de um mesmo lote.

REAGENTES

Identificação

A qualidade dos reagentes e/ou soluções deve ser comprovada por ocasião do seu recebimento, no preparo das soluções e durante a utilização subsequente, assegurando-se que sejam acompanhados pelo Certificado/Laudo de Análise.

O grau de pureza dos reagentes, inclusive a água, deve estar de acordo com os critérios do método de análise. Por exemplo, para análise em Cromatografia Líquida, devem ser utilizados reagentes grau HPLC/CLAE (High Performance Liquid Chromatograph/ Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - grau cromatográfico) e água ultrapura; para outros ensaios, os reagentes devem ser grau P. A. (para análise) e água purificada.

Todos os reagentes devem encontrar-se apropriadamente rotulados e conter as seguintes informações:

- Nome do reagente.
- Data de recebimento.
- Data de validade.
- Lote.
- Data de abertura da embalagem individual.
- Condições de armazenagem.
- Indicação dos riscos (tóxico, corrosivo, inflamável, entre outros).

Todas as soluções preparadas em laboratório também devem ser apropriadamente rotuladas, contendo as seguintes informações:

- Identificação.
- Lote.
- Concentração e fator de correção (quando aplicável).

- Condições de armazenagem.
- Data de preparação.
- Data de validade (que não deve ultrapassar a data de validade dos reagentes).
- Rubrica da pessoa que preparou a solução.
- Indicação dos riscos (tóxico, corrosivo, inflamável, entre outros).

Os reagentes não conformes devem ser claramente rotulados, segregados e descartados adequadamente.

Armazenagem

Os reagentes devem ser armazenados de maneira a evitar riscos decorrentes de possíveis incompatibilidades tais como ácidos/bases, oxidantes/redutores, comburentes/inflamáveis, entre outras.

Registros

O preparo das soluções deve ser registrado para assegurar a rastreabilidade dos dados analíticos.

ENSAIOS ANALÍTICOS

Os ensaios analíticos fazem parte do Controle de Qualidade e têm como objetivo verificar a conformidade dos materiais ou produtos frente às especificações estabelecidas. A execução desses ensaios deve ser realizada por profissionais qualificados.

A seguir serão descritos alguns ensaios organolépticos e físico-químicos, cujas condições de análise podem ser adequadas pelo fabricante, considerando a tomada da amostra, o estado físico, a concentração final, o solvente utilizado e as características específicas de cada método e equipamento.

Ensaio Organolépticos

Ensaio organolépticos são procedimentos utilizados para avaliar as características de um produto, detectáveis pelos órgãos dos sentidos: aspecto, cor, odor, sabor e tato.

Fornecem parâmetros que permitem avaliar, de imediato, o estado da amostra em estudo por meio de análises comparativas, com o objetivo de verificar

alterações como separação de fases, precipitação e turvação, possibilitando o reconhecimento primário do produto. Deve-se utilizar uma amostra de referência (ou padrão) mantida em condições ambientais controladas, para evitar modificações nas propriedades organolépticas.

Para a execução dos ensaios organolépticos devem ser consideradas a forma física e as características de cada produto, tais como líquidos voláteis, não voláteis, semi-sólidos e sólidos.

Ensaio Físico-Químico

Ensaio físico-químico são operações técnicas que consistem em determinar uma ou mais características de um produto, processo ou serviço, de acordo com um procedimento especificado.

Os equipamentos devem ser submetidos à manutenção e à calibração/aferição periódicas, de acordo com um programa estabelecido pela empresa, de forma a garantir que forneçam resultados válidos. A fim de garantir a rastreabilidade dessas ações, todos os documentos e registros referentes a elas devem ser mantidos nos arquivos da empresa.

Os métodos mais usuais são apresentados a seguir.

- Determinação de pH
- Determinação de Viscosidade
- Determinação de Densidade
- Determinação de Materiais Voláteis e Resíduo Seco
- Determinação do Teor de Água/Umidade

Ensaio Químico

Determinação Química – Análise Qualitativa e Quantitativa

A análise química é caracterizada como a aplicação de um processo ou de uma série de processos para qualificar e/ou quantificar uma substância ou componentes de uma mistura, ou para determinar a estrutura de compostos químicos.

Com o objetivo de facilitar a atualização e o manuseio, os métodos de ensaios são abordados na Parte II (Métodos de Ensaio Analíticos).

Avaliação dos Resultados

Os resultados serão considerados satisfatórios quando as amostras apresentarem valor dentro da especificação estabelecida para o produto. Alguns produtos, em função do risco que podem apresentar, têm limites estabelecidos por regulamentação específica (RDC 215/05 ou atualização).

REGISTROS/RASTREABILIDADE

Os registros servem para documentar o sistema da qualidade da empresa, fornecem as evidências de que os requisitos estão sendo atendidos e constituem a base de controle essencial para a adequação e melhoria contínua dos processos e sistemas.

Os procedimentos de identificação, preenchimento, organização, armazenamento, acesso, recuperação e controle dos registros devem ser claramente definidos e corretamente implementados.

Os registros gerados pelo Controle de Qualidade devem permanecer arquivados e disponíveis para garantir a rastreabilidade das informações.

DESCARTE DE MATERIAIS

Os resíduos químicos apresentam riscos potenciais de acidentes inerentes às suas propriedades específicas. Devem ser consideradas todas as etapas de sua armazenagem e descarte, com a finalidade de minimizar não só acidentes decorrentes dos efeitos agressivos imediatos (inflamabilidade, corrosividade e toxicidade), como os efeitos a longo prazo, tais como os de teratogênese, carcinogênese e mutagênese.

Para a realização dos procedimentos adequados de descarte é importante a observância

do grau de inflamabilidade, de toxicidade e de compatibilidade entre os resíduos. Com isso, evita-se o risco de reações indesejadas e danos ao meio ambiente.

Os resíduos, após corretamente identificados, devem ser tratados e armazenados em recipientes próprios, se necessário, antes do descarte.

Deve ser estabelecido um programa de gerenciamento, tendo como meta a redução da geração de resíduos. A manutenção da segregação dos resíduos, a substituição de produtos mais perigosos por outros de menor risco, a aquisição de quantidades corretas de produtos, além da subcontratação de empresas terceirizadas para o recolhimento e a incineração dos resíduos ou reciclagem são itens importantes, que devem ser considerados neste programa.

É importante observar que o descarte de materiais deve atender os regulamentos vigentes nos âmbitos federal, estadual e municipal

LIBERAÇÃO DE PRODUTOS

Antes de ser liberado, todo lote de produto fabricado deve ser aprovado pelo Controle de Qualidade, conforme as especificações estabelecidas e mediante processo claramente definido e documentado. Somente o Controle de Qualidade tem autoridade para liberar um produto acabado

AMOSTRAS DE RETENÇÃO

Também chamadas de Amostras de Referência Futura, são as amostras do produto acabado que são retidas em material de embalagem original ou equivalente ao material de embalagem de comercialização e armazenadas nas condições especificadas, em quantidade suficiente para permitir que sejam executadas, no mínimo, duas análises completas.

As retenções devem ser de produtos acabados e, quando for o caso, de matérias-primas e produtos em processo.

ENSAIOS ORGANOLÉPTICOS

Os ensaios analíticos fazem parte do Controle de Qualidade e têm como objetivo verificar a conformidade dos materiais ou produtos frente às especificações estabelecidas. A execução desses ensaios deve ser realizada por profissionais qualificados.

Os ensaios organolépticos ou análise sensorial é realizada em função das respostas transmitidas pelos indivíduos às várias sensações que se originam de reações fisiológicas e são resultantes de certos estímulos, gerando a interpretação das propriedades intrínsecas aos produtos. Para isto é preciso que haja entre as partes, indivíduos e produtos, contato e interação. O estímulo é medido por processos físicos e químicos e as sensações por efeitos psicológicos. As sensações produzidas podem dimensionar a intensidade, extensão, duração, qualidade, gosto ou desgosto em relação ao produto avaliado. Nesta avaliação, os indivíduos, por meio dos próprios órgãos sensórios, numa percepção somato-sensorial, utilizam os sentidos da visão, olfato, audição, tato e gosto.

Visão

No olho humano, ocorre um fenômeno complexo se um sinal luminoso incide sobre a capa fotossensível, a retina, provocando impulsos elétricos que, conduzidos pelo nervo óptico ao cérebro, geram a sensação visual que é, então, percebida e interpretada. O olho, como órgão fotorreceptor, percebe a luz, o brilho, as cores, as formas, os movimentos e o espaço. As cores são percebidas pelo indivíduo fisiologicamente normal quando a energia radiante da região visível do espectro (380 a 760) nm atinge a retina. As características da cor são, essencialmente, o tom ou matiz, a saturação ou grau de pureza e a luminosidade ou brilho. Na avaliação da acuidade visual de indivíduos, alguns testes podem ser aplicados como, por exemplo, o de Munsell - Farnsworth 100 Hue Test (GretagMacbeth, 1997).

Olfato

A mucosa do nariz humano possui milhares de receptores nervosos e o bulbo olfativo está ligado no cérebro a um “banco de dados” capaz de armazenar, em nível psíquico, os odores sentidos pelo indivíduo durante toda a vida. Na percepção do odor, as substâncias desprendidas e aspiradas são solubilizadas pela secreção aquosa que recobre as terminações ciliadas, entrando em contato

com os receptores nervosos e produzindo impulsos elétricos. Estes, quando chegam ao cérebro, geram informações que, comparadas aos padrões conhecidos por ele se encaixam como num sistema de “chave-fechadura”. Em média, o ser humano pode distinguir de 2000 a 4000 impressões olfativas distintas. Para avaliar o poder de discriminação, certas substâncias químicas comuns ou raras podem ser apresentadas ao indivíduo para reconhecimento e identificação, como por exemplo: acético, alcoólico, amoníaco, sulfídrico, pinho, lenhoso, cítrico, caramelo, mentol, eugenol, etc.

Audição

O ouvido humano tem a função de converter uma fraca onda mecânica no ar em estímulos nervosos que são decodificados e interpretados por uma parte do cérebro, o córtex auditivo, de forma a reconhecer diferentes ruídos. Para avaliar a capacidade de discriminação de indivíduos, algumas características peculiares dos produtos podem ser empregadas utilizando simultaneamente os sentidos da audição e tato, como por exemplo: a dureza do pé-de-moleque, a crocância do biscoito ou da batata frita, a mordida da maçã ou da azeitona e o grau de efervescência da bebida carbonatada, cujos sons ou ruídos são reconhecidos pela quebra e mordida entre os dentes e o borbulhar do alimento.

Tato

É toda sensibilidade cutânea humana. É o reconhecimento da forma e estado dos corpos por meio do contato direto com a pele. Ao tocar o alimento com as mãos ou com a boca, o indivíduo facilmente avalia sua textura, mais do que quando utiliza a visão e a audição. A textura, considerada como o grau da dureza, é definida como a força requerida para romper uma substância entre os dentes molares (sólidos) ou entre a língua e o palato (semi-sólidos). Para avaliar o poder de discriminação dos indivíduos, podem ser apresentados para reconhecimento alguns produtos de diferentes graus de dureza, como, por exemplo: a amêndoa (dura), a azeitona (firme), o requeijão (mole), etc.

Gosto

Na boca, a língua é o maior órgão sensorio e está recoberta por uma membrana cuja superfície contém as papilas, onde se localizam as células gustativas ou botões gustativos e os corpúsculos de Krause, com as sensações táteis. O mecanismo de transmissão da sensação gustativa se ativa quando estimulado por

substâncias químicas solúveis que se difundem pelos poros e alcançam as células receptoras que estão conectadas, de forma única ou conjuntamente com outras, a uma fibra nervosa que transmite a sensação ao cérebro. A sensibilidade não se limita apenas à língua, pois outras regiões também respondem aos estímulos, como o palato duro, amídalas, epiglote, mucosa dos lábios, as bochechas e superfície inferior da boca. A percepção mais conhecida envolve quatro gostos primários: doce, salgado, ácido e amargo, sendo citado também o umami. Algumas soluções químicas em concentrações diferentes são utilizadas para avaliar o poder de discriminação pelo reconhecimento, como por exemplo: a sacarose, 5,76 g/L (doce); o cloreto de sódio, 1,19 g/L (salgado); a cafeína, 0,195 g/L (amargo); o ácido cítrico, 0,43 g/L (ácido); o glutamato monossódico, 0,595 g/L (umami) e o sulfato heptahidratado de ferro II, 0,00475 g/L (metálico) (ISO/DIS 3972/1979). O espectro de gostos também pode incluir a presença de gostos secundários (alcalino e metálico) e os elementos sensíveis à química comum (adstringente, refrescante, ardente, quente e frio). As sensações denominadas “picantes” também definidas como “ardentes” ou “pungentes”, não são consideradas estímulos puros, pois se percebe em toda a língua e garganta.

Ensaio organoléptico são procedimentos utilizados para avaliar as características de um produto, detectáveis pelos órgãos dos sentidos: aspecto, cor, odor, sabor e tato.

Fornecem parâmetros que permitem avaliar, de imediato, o estado da amostra em estudo por meio de análises comparativas, com o objetivo de verificar alterações como separação de fases, precipitação e turvação, possibilitando o reconhecimento primário do produto. Deve-se utilizar uma amostra de referência (ou padrão) mantida em condições ambientais controladas, para evitar modificações nas propriedades organolépticas.

Preparo e apresentação de amostras

Os procedimentos de preparo e apresentação de amostras são etapas críticas e devem ser padronizados segundo o tipo, a espécie ou a variedade de produto. Basicamente, recomendam-se os seguintes procedimentos:

- Amostra representativa e, se necessário, acompanhada da amostra de referência ou padrão, similar, de mesma procedência, marca e/ou fabricante, que possa

servir como comparação. Sempre na quantidade suficiente para análise e, se for o caso, com medidas de massa ou peso e volumes bem definidos.

- Modo de preparo adequado da amostra e, de preferência, conforme a orientação das especificações. Durante o preparo, determinadas variações físicas devem ser controladas com utilização de cronômetros, termômetros ou termopares. Prepare todas as amostras de forma idêntica, estimando tempos mínimos e máximos de espera até a apresentação. Para todas as unidades de amostras, a porção, a quantidade, o formato e o tamanho (espessura) devem ser controlados segundo as características do produto.

- Amostras coletadas em recipientes próprios ou os comumente utilizados em laboratório ou plásticos descartáveis.

Todos os recipientes devem estar bem limpos, secos e livres de odores estranhos.

- Antes da apresentação da amostra verifique e controle a temperatura, sendo um importante fator de variação na percepção do odor e do sabor. Melhor avaliar a amostra na temperatura ambiente.

- As condições ambientais devem ser controladas antes da análise sensorial levando em consideração a utilização de cabines individuais, o grau de luminosidade, temperatura climatizada adequada, ausência de ruídos e odores estranhos.

Formação da equipe sensorial

Uma equipe sensorial efetiva deve ser formada a partir de critérios específicos que podem influir na percepção do indivíduo que avalia um produto, como os fatores ligados à fisiologia (receptores sensoriais, sistema nervoso), psicologia (relação estímulo-resposta) e sociologia (idade, sexo, etnia, hábitos alimentares, grau de instrução). Na escolha de técnicos que irão compor a equipe sensorial, alguns requisitos devem ser considerados, tais como:

- O técnico deve estar ciente de que a participação nos testes é espontânea e voluntária.

Verifique se cada membro da equipe tem interesse, disponibilidade, pontualidade, tranqüilidade e vontade de avaliar grande parte das categorias de

produtos nos dias marcados para teste, seleção e treinamento previamente agendados.

- Verifica-se o técnico revela boa forma de expressão, habilidade verbal e vocabulário próprio que possa definir e descrever adequadamente os atributos sensoriais. Deve-se evitar qualquer tipo de comunicação com os colegas durante os testes, pois a resposta de cada um é própria, independente e de responsabilidade exclusiva.
- O técnico deve apresentar boas condições de saúde, ausência de gripes e alergias, comunicando quando houver doenças como diabetes, hipercolesterolemia ou qualquer outra. Evite o indivíduo que use aparelho dentário corretivo, pois os dentes têm papel importante na avaliação sensorial. Evita-se os fumantes, caso contrário, alerte a não fumar pelo menos uma hora antes dos testes.
- Avalia-se a acuidade sensorial e o poder de discriminação para cores, textura, odores e gostos primários. Fica-se atento nos casos de ocorrência de anomalias nos órgãos da visão, olfato, audição e paladar. A faixa etária recomendável situa-se entre 18 a 50 anos, pois, após esta idade o indivíduo pode revelar certa dessensibilização dos órgãos sensores.
- Orienta-se o técnico a não fazer uso de cosméticos e perfumes fortes e a não consumir alimentos muito picantes nos dias marcados para os testes. Os medicamentos também podem influenciar na sensibilidade do gosto do indivíduo.

Características sensoriais

Método subjetivo utilizado para avaliar as características sensoriais de alimentos, bebidas e água. Este método considera as opiniões de indivíduos na interpretação de efeitos do estímulo sensorial, simples ou múltiplos, segundo as impressões percebidas pelos órgãos sensórios (visão, olfato, gosto, tato e audição) que irão gerar as interpretações e descrições das propriedades intrínsecas aos produtos. A forma de definir atributos sensoriais é descrever os componentes relativos às propriedades dos produtos, como os seguintes:

Aparência – Refere-se às propriedades visíveis como o aspecto, cor, transparência, brilho, opacidade, forma, tamanho, consistência, espessura, grau de efervescência ou carbonatação e as características de superfície. A cor, propriedade capaz de provocar estimulação da retina por raios luminosos de comprimentos de onda variáveis, tem sua percepção limitada à fonte de luz, devendo ser avaliada com iluminação adequada como, por exemplo, a luz do dia, natural ou artificial. Na avaliação, geralmente, são utilizadas cabines especiais de controle visual de cores. Ela também é definida com maior coerência e uniformidade, por meio de quadros cromáticos, discos ou dicionários de cor. Na avaliação da aparência e cor, um quadro com expressões usuais e comuns poderá auxiliar na sua melhor denominação.

Odor e aroma – O odor é perceptível pelo órgão olfativo quando certas substâncias voláteis são aspiradas e o aroma, via retronasal durante a degustação. O julgador deve aproximar a amostra da narina e dar cheiradas curtas, evitando longas inalações que cansem o olfato pela adaptação. O cansaço olfativo pode ser amenizado se for cheirada a pele do próprio pulso ou por outro aroma que neutralize o anterior. Nesta avaliação, pode-se fazer comparações com padrões de referência conhecidos, que serão identificados e descritos pelos seus odores ou aromas peculiares.

Textura oral e manual – Refere-se às propriedades reológicas e estruturais (geométricas e de superfície) dos produtos. Geralmente é percebida por três ou quatro sentidos: os receptores mecânicos, táteis e, eventualmente, os visuais e auditivos. Relaciona-se com a sensibilidade térmica e cinestésica. A avaliação da textura é mais complexa nos alimentos sólidos, como nos ensaios de corte, compressão, relaxação, penetração, cisalhamento, dobramento, etc. O julgador deve utilizar a pele da mão, da face e/ou da boca (cavidade bucal e dentes). Quando avaliado pela boca pode ser definido como sensação bucal, utilizando-se também termos como: adstringente, metálico, quente, frio, etc. Algumas sensações são também nasais, como: pungente, refrescante, etc. Uma listagem de termos próprios pode ser utilizada para melhor definição das propriedades de textura.

Sabor e gosto – É considerada como uma experiência mista, mas unitária de sensações olfativas, gustativas e táteis percebidas durante a degustação. O sabor é percebido, principalmente, através dos sentidos do gosto e olfato, também influenciado pelos efeitos táteis, térmicos, dolorosos e/ou cinestésicos. O julgador deve tomar uma certa quantidade da amostra, sem excessos, e proceder

à deglutição, tomando o cuidado em evitar a fadiga sensorial. Entre uma amostra e outra é aconselhável lavagem da cavidade oral com água filtrada ou a neutralização do paladar ingerindo-se uma maçã, pão ou biscoito tipo cream craker. O julgador deve evitar sensações fortes de gostos pelo menos 30 minutos antes do teste, não deve apresentar nenhuma indisposição no organismo.

* Relativa à tonalidade, luminosidade e saturação ou pureza. A cor pode ser primária (como: azul, vermelho e amarelo); secundária (misturas proporcionais das cores primárias, como: vermelho + amarelo = laranja; amarelo + azul = verde; azul + vermelho = violeta) e terciárias (misturas proporcionais das cores primárias e secundárias, como: branco + azul = azul claro; preto + branco = cinza; verde + amarelo = verdeamarelado; laranja + azul = marrom; branco + azul + vermelho = lilás; amarelo + vermelho + pouco preto = bege; verde forte + alaranjado + preto = verde azeitona; violeta + vermelho + preto = vinho, etc.

Execução dos ensaios

Para a execução dos ensaios organolépticos devem ser consideradas a forma física e as características de cada produto, tais como líquidos voláteis, não voláteis, semi-sólidos e sólidos.

A seguir serão descritos alguns ensaios organolépticos, cujas condições de análise podem ser adequadas pelo fabricante, considerando a tomada da amostra, o estado físico, a concentração final, o solvente utilizado e as características específicas de cada método e equipamento.

1. Aspecto

Método de Ensaio

Observa-se visualmente se a amostra em estudo mantém as mesmas características “macroscópicas” da amostra de referência (padrão) ou se ocorreram alterações do tipo separação de fases, precipitação, turvação, etc. O padrão a ser utilizado no ensaio deve ser o estabelecido pelo fabricante.

2. Cor

Método de Ensaio

A análise da cor (colorimetria) pode ser realizada por meio visual ou instrumental. Na análise visual (colorimetria visual) compara-se visualmente a cor da amostra com a cor de um padrão armazenado em frasco da mesma especificação. Pode-se efetuar essa análise sob condições de luz “branca” natural ou artificial ou ainda em câmaras especiais, com várias fontes de luz (ou seja, vários comprimentos de onda).

A análise instrumental substitui o olho humano como detector e pode ser feita por meio da colorimetria fotoelétrica ou da colorimetria espectrofotométrica.

A colorimetria fotoelétrica é o método que utiliza uma célula fotoelétrica como detector.

É usualmente empregado com luz contida em um intervalo relativamente estreito de comprimento de onda obtido pela passagem da luz branca através de filtros. Os aparelhos utilizados nesse método são conhecidos como colorímetros ou fotômetros de filtro.

A colorimetria espectrofotométrica é o método que utiliza uma fonte de radiação em vários comprimentos de onda na região espectral do visível. O aparelho utilizado nesse método é conhecido como espectrofotômetro.

3. Odor

Método de Ensaio

A amostra e o padrão de referência, acondicionados no mesmo material de embalagem, devem ter seu odor comparado diretamente através do olfato.

4. Sabor

Método de Ensaio

Compara-se o sabor da amostra com o do padrão de referência, diretamente através do paladar.

ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os ensaios analíticos fazem parte do Controle de Qualidade e têm como objetivo verificar a conformidade dos materiais ou produtos frente às especificações estabelecidas. A execução desses ensaios deve ser realizada por profissionais qualificados.

A seguir serão descritos alguns ensaios físico-químicos, cujas condições de análise podem ser adequadas pelo fabricante, considerando a tomada da amostra, o estado físico, a concentração final, o solvente utilizado e as características específicas de cada método e equipamento.

Ensaio físico-químico são operações técnicas que consistem em determinar uma ou mais características de um produto, processo ou serviço, de acordo com um procedimento especificado.

Os equipamentos devem ser submetidos à manutenção e à calibração/aferição periódicas, de acordo com um programa estabelecido pela empresa, de forma a garantir que forneçam resultados válidos. A fim de garantir a rastreabilidade dessas ações, todos os documentos e registros referentes a elas devem ser mantidos nos arquivos da empresa.

Os métodos mais usuais são apresentados a seguir.

1. Determinação de pH

1. Definição

É o logaritmo negativo da concentração molar de íons de hidrogênio. Representa convencionalmente a acidez ou a alcalinidade de uma solução. A escala de pH vai de 1 (ácido) a 14 (alcalino), sendo que o valor 7 é considerado pH neutro.

2. Princípio

O pH é determinado por potenciometria, pela determinação da diferença de potencial entre dois eletrodos – o de referência e o de medida – imersos na amostra a ser analisada, e depende da atividade dos íons de hidrogênio na solução.

3. Descrição do Método

Antes do uso, deve-se verificar a limpeza e determinar a sensibilidade do eletrodo, utilizando-se soluções tampão de referência e, quando aplicável, ajustando-se o equipamento.

Se o produto é um sólido ou semi-sólido, recomenda-se preparar uma solução/dispersão/suspensão aquosa da amostra em uma concentração preestabelecida e determinar o pH da mistura com o eletrodo apropriado. Em alguns casos, a medição pode ser feita diretamente na amostra.

Se o produto é uma loção ou solução, recomenda-se determinar o pH diretamente sobre o líquido, imergindo-se o eletrodo diretamente nele.

Notas:

1) O modelo do equipamento e os tipos de eletrodos a serem utilizados na medição do pH devem ser estabelecidos pela empresa, levando-se em consideração as características físico-químicas do produto.

2) Normalmente as medidas de pH são realizadas em meio aquoso.

3) Não tem significado medir pH em meio não-aquoso com eletrodos convencionais.

Para essa medida, devem ser utilizados eletrodos específicos.

2. Determinação de Viscosidade

1. Definição

Viscosidade é a resistência que o produto oferece à deformação ou ao fluxo. A viscosidade depende das características físico-químicas e das condições de temperatura do material.

A unidade fundamental da medida de viscosidade é o poise.

2. Princípio

Consiste em medir a resistência de um material ao fluxo por meio da fricção ou do tempo de escoamento.

Há vários métodos para se determinar a viscosidade. Os mais frequentes utilizam viscosímetros rotativos, de orifício e capilares.

- Determinação por viscosímetro rotativo: consiste na medição do torque requerido para rodar um fuso imerso em um dado fluido.
- Determinação por viscosímetro de orifício: consiste na medição do tempo de escoamento do material comparado com a água. Utiliza-se um copo na forma de cone (copo Ford), com um orifício na parte inferior por onde escoo o fluido. A escolha do diâmetro do orifício é feita em função da faixa de viscosidade a ser determinada.
- Determinação por viscosímetro capilar (Ostwald): consiste na medição do tempo de escoamento do material comparado com a água. A força hidrostática do líquido força-o a fluir através de um tubo capilar.

3. Descrição do Método

Vários são os métodos utilizados para a determinação da viscosidade de um fluido. Os métodos a seguir são os mais usuais em laboratórios:

- Viscosímetro rotativo: dependendo da faixa de viscosidade da amostra, seleciona-se o fuso (spindle) adequado. A seguir, mergulha-se o fuso diagonalmente na amostra com temperatura estabilizada, conforme especificado, isenta de bolhas, até a marca (sulco) da haste do fuso, e nivela-se o aparelho. Verificada a ausência de bolhas junto ao fuso, procede-se à leitura da viscosidade, de acordo com o procedimento operacional do aparelho.
- Viscosímetro de orifício: nivela-se o aparelho em superfície plana. Depois de se obstruir o orifício localizado na parte inferior do copo com o dedo e colocar lentamente a amostra até transbordar, com temperatura estabilizada, conforme especificado, nivela-se a superfície da amostra com uma espátula. Verifica-se então a presença de bolhas, que afetam a medida. Retira-se o dedo do orifício e,

ao mesmo tempo, com a outra mão, aciona-se o cronômetro. Imediatamente após o escoamento, pára-se o cronômetro e registra-se o tempo para fins de cálculo.

Cálculo:

$$\text{VISCOSIDADE} = A \times T + B$$

Onde:

T = tempo expresso em segundos

A e B = constantes definidas experimentalmente pelo fabricante, que variam para diferentes orifícios do copo

- Viscosímetro capilar: para determinar a viscosidade, deve-se transferir a amostra para o viscosímetro e estabilizar o conjunto até a temperatura especificada. A seguir, aspira-se a amostra com o auxílio de um pipetador até a marca superior do menisco no viscosímetro e cronometra-se o tempo de escoamento entre a marca do menisco superior e do inferior. Repete-se esse procedimento três vezes e calcula-se a média.

Determinação da constante K: transfere-se a amostra para o viscosímetro e estabiliza-se o conjunto até a temperatura especificada. Aspira-se a amostra com o auxílio de um pipetador até a marca superior do menisco no viscosímetro e cronometra-se o tempo de escoamento entre a marca do menisco superior e do inferior. Repete-se esse procedimento cinco vezes e calcula-se a média.

Cálculo da constante K:

$$K = \frac{1}{0,99823 \times T}$$

Onde:

1 = 1 centipoise

T = tempo de escoamento da água em segundos

Cálculo da viscosidade:

$$V = T \times K$$

Onde:

V = viscosidade da amostra em centipoises (cps)

T = tempo de escoamento da amostra em segundos

K = constante K

De acordo com as características físicas do produto, podem ser utilizados diferentes tipos de viscosímetros. Seguem abaixo alguns modelos de viscosímetros e reômetros:

INSTRUMENTO	TIPO DE MATERIAL	DETERMINAÇÃO DO PERFIL REOLÓGICO
Copo Ford	NEWTONIANO	NÃO
Viscosímetro queda de bola	LÍQUIDOS TRANSPARENTES DE BAIXA VISCOSIDADE	NÃO
Viscosímetro capilar	LÍQUIDOS TRANSPARENTES DE BAIXA VISCOSIDADE	NÃO
Viscosímetro rotacional	LÍQUIDOS A SEMI-SÓLIDOS	SIM
Reômetro rotacional – Cilíndrico coaxial	BAIXA VISCOSIDADE E SISTEMAS COM PARTÍCULAS	SIM
Reômetro rotacional – Sensores especiais	PARTÍCULAS GRANDES, TENDÊNCIA À SEDIMENTAÇÃO	SIM
REÔMETRO ROTACIONAL – PLACA-CONE	ALTA VISCOSIDADE, PASTAS (SEM PARTÍCULAS)	SIM
REÔMETRO ROTACIONAL – PLACA-PLACA	ALTA VISCOSIDADE, PASTAS (COM PARTÍCULAS)	SIM
REÔMETRO ROTACIONAL – PLACA-PLACA (OSCILAÇÃO)	ALTA VISCOSIDADE, PASTAS (COM PARTÍCULAS)	SIM

3. Determinação de Densidade

1. Definição

Densidade é a relação entre a massa e o volume. Existem várias formas de densidade:

- Densidade absoluta é uma propriedade física de cada substância, cujo valor se calcula pela relação entre certa massa da substância e o volume ocupado por essa massa ($d = m/V$), tomando por unidade geralmente o grama por centímetro cúbico (g/cm^3).

No sistema internacional, a unidade é o quilograma por metro cúbico (kg/m^3).

- Densidade relativa é a relação entre a densidade absoluta de uma substância e a densidade absoluta de outra substância estabelecida como padrão.

- Densidade aparente é a relação direta entre a massa de uma amostra e seu volume específico, medido em proveta graduada.
- Densidade específica é uma densidade relativa, sendo utilizada como padrão a densidade absoluta da água, que é igual a 1.000 kg/dm³ ou g/cm³ a 4°C (temperatura em que a água é mais densa). No caso de gases, é tomada em relação ao ar ou ao hidrogênio.

2. Princípio

Baseia-se na razão entre a massa e o volume de uma dada amostra.

3. Descrição do Método

A densidade pode ser medida utilizando-se picnômetro metálico, picnômetro de vidro, densímetro e densímetro digital.

- Determinação da densidade aparente: deve-se pesar uma quantidade da amostra e introduzi-la na proveta, tampando-a em seguida. Para os produtos na forma de pó, é necessário acomodar a amostra, eliminando o ar entre as partículas por meio de leves batidas em movimentos verticais, padronizados, com altura fixa, sobre uma superfície lisa, até obter volume constante. Deve-se anotar o volume.

Cálculo:

$$d_A = \frac{m}{v}$$

Onde:

d_A = densidade aparente em g/ml

m = massa da amostra em gramas

v = volume final em mililitros

- Determinação da densidade em picnômetro de vidro ou metálico: utiliza-se o de vidro para os produtos líquidos e o de metal para os produtos semi-sólidos e viscosos.

Pesa-se o picnômetro vazio e anota-se o seu peso (M_0). A seguir, deve-se enchê-lo completamente com água purificada, evitando-se a introdução de bolhas. Após secá-lo cuidadosamente, é necessário pesá-lo novamente e anotar seu peso (M_1). O próximo passo é encher completamente o picnômetro (limpo e seco) com a amostra, evitando a formação de bolhas. Depois de secá-lo cuidadosamente, ele deve ser pesado mais uma vez e ter seu peso (M_2) anotado.

Cálculo:

$$d = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0}$$

Onde:

d = densidade

M_0 = massa do picnômetro vazio, em gramas

M_1 = massa do picnômetro com água purificada, em gramas

M_2 = massa do picnômetro com a amostra, em gramas

- Determinação da densidade em soluções alcoólicas: transfere-se a amostra para uma proveta adequada, ajustando-se a temperatura da amostra de acordo com a especificação do alcoômetro. A seguir, deve-se introduzir o densímetro (também chamado de Alcoômetro Gay-Lussac) na amostra e proceder à leitura na escala do densímetro.

- Determinação da densidade por densímetro digital: depois de esperar o aparelho atingir a temperatura determinada pela calibração, injeta-se a amostra

com uma seringa, lentamente, tendo o cuidado de não deixar formar bolhas no tubo de vidro.

O aparelho, então, realizará a leitura.

4. Determinação de Materiais Voláteis e Resíduo Seco

Determinada quantidade da amostra, pesada analiticamente, é submetida à secagem em estufa aquecida a uma temperatura preestabelecida (de acordo com as características da amostra), até atingir peso constante.

A diferença entre a massa da amostra, antes e depois da secagem, revela a massa dos componentes da formulação que volatilizam ou não naquelas condições. O material Remanescente é denominado resíduo seco. Este método fornece resultados numéricos facilmente interpretados, normalmente expressos em porcentagem.

Cálculo de materiais voláteis:

$$MV = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Onde:

MV = materiais voláteis em porcentagem

m_i = massa inicial da amostra em gramas

m_f = massa final da amostra em gramas

Cálculo do resíduo seco:

$$RS = \frac{mf}{mi} \times 100$$

Onde:

RS = resíduo seco em porcentagem

mi = massa inicial da amostra em gramas

mf = massa final da amostra em gramas

5. Determinação do Teor de Água/Umidade

Vários são os métodos utilizados para a determinação quantitativa de água em um produto acabado. Os mais usuais são: Método Gravimétrico, Método Destilação em aparelho de Dean & Stark e Método Titulométrico de Karl-Fischer. Esses métodos fornecem resultados numéricos, facilmente interpretados.

O método de ensaio dependerá da escolha do equipamento utilizado.

ENSAIOS QUÍMICOS

A Natureza da Química Analítica

BREVE HISTÓRICO

A analítica é o mais antigo ramo da química podendo ser considerada a mãe desta ciência (Curtius, 1982, p.134). Sem o conhecimento da composição das substâncias não é possível pensar em sintetizá-las. Assim, a química moderna tem se desenvolvido com ajuda da química analítica. Mesmo leis básicas como a das proporções múltiplas, só puderam ser estabelecidas quando os químicos já tinham um conhecimento razoável da análise de minerais e compostos inorgânicos.

Não é só a química que a analítica tem dado apoio. Os diagnósticos médicos, por exemplo, são cada vez mais fundamentados nas análises clínicas. A agricultura moderna, a engenharia ambiental também são exemplos de áreas de atuação da analítica. As indústrias, no geral, precisam ter os seus processos e produtos controlados e monitorados por um laboratório de análise (Curtius, 1982).

A tecnologia química apareceu antes da química. No início da história escrita do homem já se conhecia o tingimento de fibras, o curtimento de couro e a cerâmica. A química como ciência só apareceu nos primeiros séculos da era cristã com a alquimia e o projeto de se obter ouro através de substâncias fundamentais. A história da química analítica tem mais de 4 mil anos. A balança é tão antiga que sua invenção era atribuída aos deuses. Por uma necessidade comercial a pureza do ouro e da prata, já na antiguidade, era controlada, pesando-se o metal antes e depois de um tratamento térmico, este é considerado historicamente o primeiro registro da utilização da química analítica (Svabadváry, 1966).

Sempre o desenvolvimento das análises foi acompanhado pela introdução de novos instrumentos de medição, e novas vidrarias ao longo da história. Servindo para o aprimoramento, confiabilidade e precisão de análises clássicas e o surgimento de métodos modernos de análise instrumental.

No século XX, o progresso da química analítica foi muito maior do que em toda a sua história anterior, com grande desenvolvimento tecnológico dos seus

métodos instrumentais, grande publicação de artigos científicos e de livros acadêmicos (Curtius, 1982).

Hoje o analista utiliza instrumentos complexos e sensíveis, necessitando a assistência quase que permanente de técnicos em eletrônica, para garantir o funcionamento dos equipamentos. Há analistas que utilizam os instrumentos e os que junto a engenheiros e físicos cuidam do projeto, construção ou aprimoramento desses equipamentos que são dos mais variáveis. A formação do químico analítico torna-se cada vez mais multidisciplinar (Curtius, 1982, p.134).

O PAPEL 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.

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 freqüência, 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 1.10^{-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.

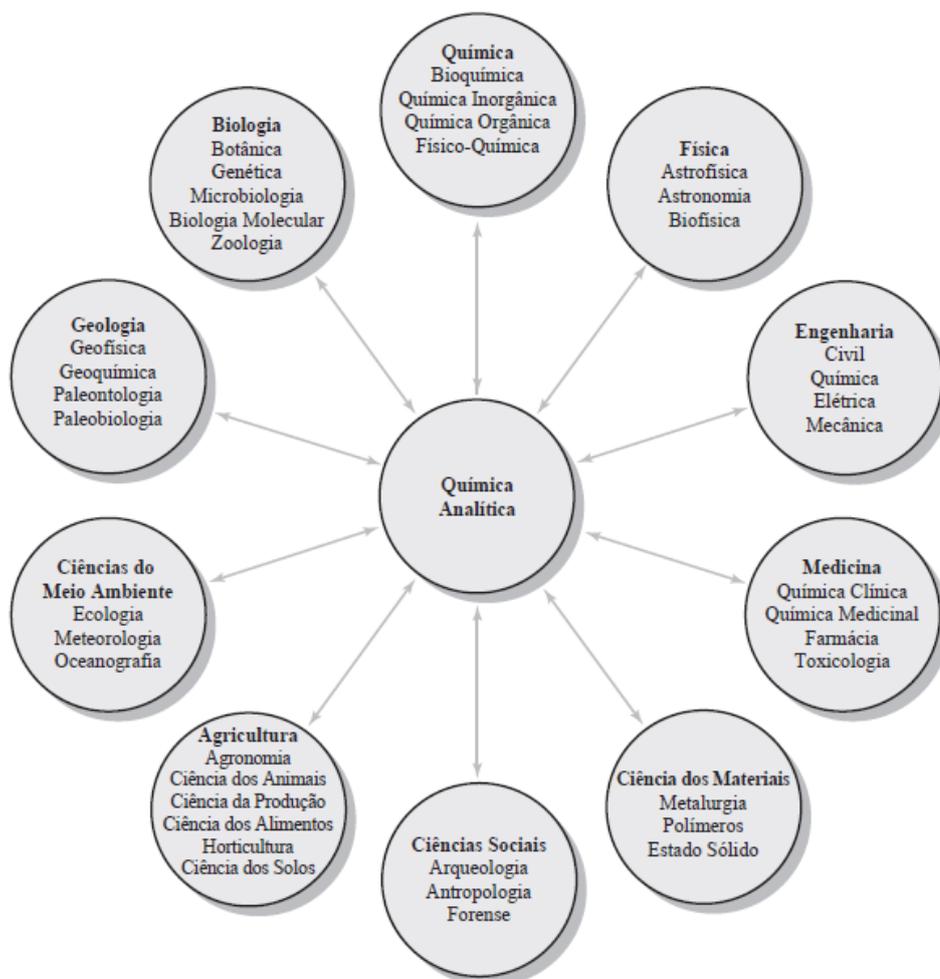


Figura 1-1 Relações entre a química analítica, outras áreas da química e outras ciências. A localização central da química analítica no diagrama representa sua importância e a abrangência de sua interação com muitas outras disciplinas.

A QUÍMICA ANALÍTICA

Para descrever quimicamente um material há a necessidade de identificar as espécies componentes e então determinar suas quantidades relativas. A Química Analítica desempenha o papel de separar, identificar e quantificar os constituintes em uma determinada amostra.

A Química Analítica abrange:

- **Química Analítica Qualitativa:** que trata da identificação dos elementos presentes e, em muitas vezes, da caracterização do estado de combinação destes;
- **Química Analítica Quantitativa:** que abrange os métodos e técnicas usadas para determinar as quantidades relativas dos componentes.

CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos são geralmente classificados em clássicos e instrumentais.

Métodos Clássicos

A maior parte das análises, que utilizam os métodos clássicos, são realizadas por separação das espécies de interesse (os analitos) de uma amostra através de processos como precipitação, extração ou destilação.

Nos processos qualitativos, as espécies de interesse são tratadas com determinados reagentes que resultam em produtos que podem ser identificados por suas cores, seus odores, suas solubilidades em uma série de solventes, suas atividades ópticas ou seus índices de refração.

Nas análises quantitativas, a quantidade de analito é determinada através de medidas titulométricas ou medidas gravimétricas. Nas medidas titulométricas, é medido o volume ou a massa de um reagente-padrão necessário para reagir completamente com o analito. Nos procedimentos gravimétricos, a massa do analito ou de algum composto produzido a partir do analito é determinada.

Os Métodos Clássicos de separação e determinação de analitos se encontram em uso em muitos laboratórios. Entretanto sua aplicação está diminuindo devido ao aparecimento de novos métodos instrumentais.

Métodos Instrumentais

Os métodos instrumentais de análise abrangem métodos mais modernos de separação e determinação de espécies químicas. Nestes, medidas de propriedades físicas dos analitos, tais como condutividade, potencial de eletrodo, emissão ou absorção de luz, são usados para a análise quantitativa de uma variedade de analitos inorgânicos, orgânicos e bioquímicos. Além disso, técnicas eficientes de cromatografia e eletroforese substituíram a destilação, a extração e a precipitação na separação dos componentes das misturas complexas.

MÉTODOS ABSOLUTOS E MÉTODOS RELATIVOS

Os Métodos Absolutos não empregam padrões de comparação semelhantes à amostra, tais como os métodos gravimétricos, difração de raios-X.

Os Métodos Relativos empregam padrões semelhantes à amostra ou que contenham a espécie que está sendo analisada. Neste caso, o padrão deve conter

exatamente o componente da amostra, para que se obtenha uma relação de calibração, tais como os métodos de absorção atômica.

MÉTODOS ESTEQUIOMÉTRICOS E MÉTODOS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS

Nos Métodos Estequiométricos, a substância que se deseja determinar é decomposta ou reage com outra substância de acordo com uma equação química bem definida. A medida da quantidade do produto resultante ou do reagente usado permite calcular a quantidade da substância interessada com o auxílio da estequiometria.

Os métodos estequiométricos compreendem a gravimetria e a volumetria.

Nos Métodos Não Estequiométricos, certa propriedade física mensurável é usada como medida da quantidade (ou concentração) da substância desejada. Eles se baseiam na medida de propriedades que não podem ser diretamente relacionadas à quantidade da substância procurada através das leis da estequiometria.

Os métodos não estequiométricos são relativos e, assim, requerem calibração prévia, tais como os métodos de absorção atômica.

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.

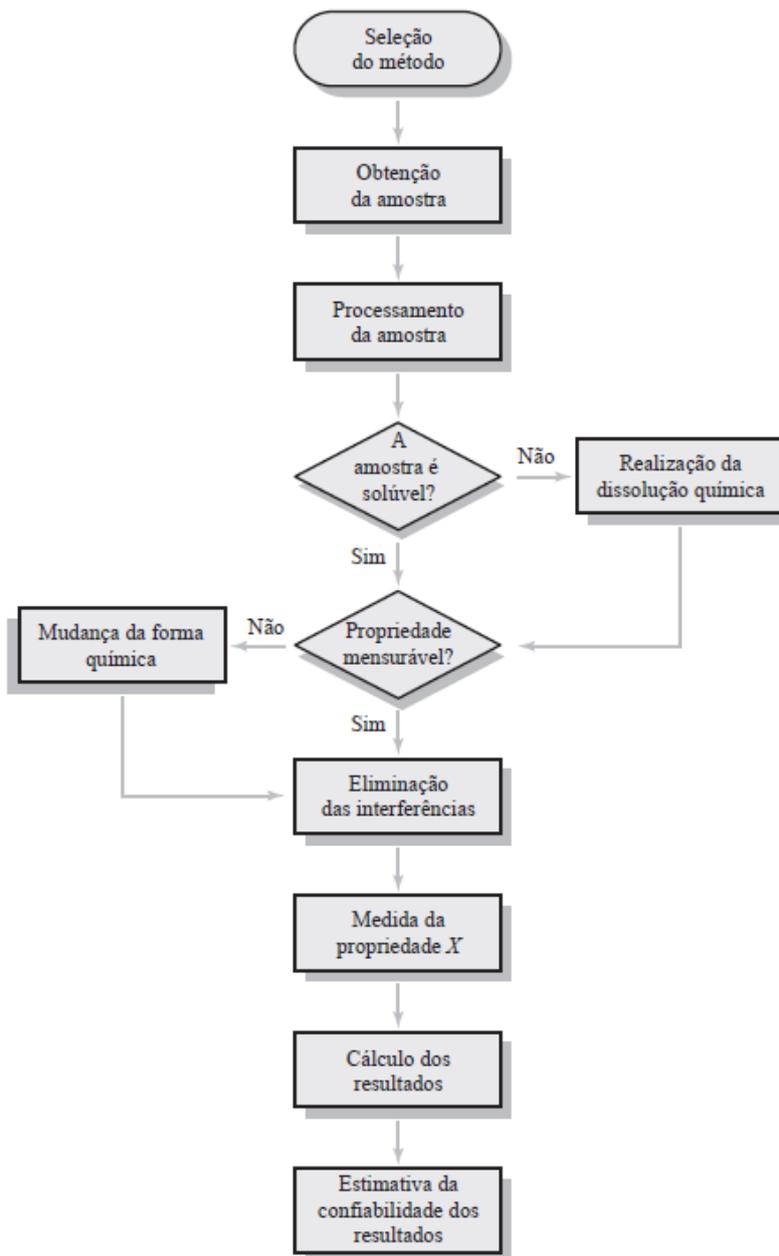
Os **métodos eletro-analíticos** envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como o potencial, corrente, resistência e quantidade de carga elétrica.

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.

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.

A Escolha do Método

A primeira etapa essencial de uma análise quantitativa é a seleção do método. 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.

Obtenção da Amostra

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.

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 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.

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 sangüíneos 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 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.

O Processamento da Amostra

A terceira etapa em uma análise é o processamento da amostra. 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 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. 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.

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.

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 reprodutível com a concentração c_A do analito. Idealmente, a medida da propriedade é diretamente proporcional à concentração. Isto é,

$$c_A = kX$$

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. O processo de determinação de k é então uma etapa importante na maioria das análises; essa etapa é chamada **calibração**.

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.

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.

TERMINOLOGIAS MAIS COMUNS

Análise Química - consiste na aplicação de um processo ou de uma série de processos para identificar (análise qualitativa) ou quantificar (determinar a quantidade, a concentração, o teor, etc) de uma espécie química (analito) presente em uma amostra.

Amostra Analítica - pequena porção do material objeto da análise química que representa a composição média qualitativa e quantitativa da população.

Amostragem - conjunto de operações que nos permite obter, partindo de uma grande quantidade de material, uma pequena porção (amostra) realmente representativa da composição média do todo.

Analito - espécie química presente na amostra cuja concentração se deseja determinar em uma análise. Ex. Cálcio presente no leite, ácido acético no vinagre, colesterol no ovo, cromo do aço inoxidável, etc.

Sinal Analítico (ou Sinal) - Resposta instrumental à propriedade do analito (absorbância, intensidade de emissão, etc.)

Matriz - compreende todos os constituintes de amostra analítica. Logo, além do analito a matriz da amostra contém os outros componentes chamados “concomitantes”.

Exatidão - grau de concordância entre o valor (resultado) obtido experimentalmente e o valor esperado (valor mais provável)

Precisão - indica o grau de concordância entre resultados individuais dentro de uma série de medidas. Em outras palavras, a precisão está relacionada com a reprodutibilidade ou repetibilidade das medidas.

Sensibilidade - medida da capacidade de um instrumento (ou método) em distinguir entre pequenas diferenças na concentração do analito.

Limite de Detecção - é o nível de concentração (ou quantidade) mínima de analito detectável por um instrumento.

Seletividade - refere-se ao quão um método analítico está livre de interferências de outras espécies presentes na matriz.

Ferramentas da Química Analítica

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.

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) 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

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.

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.

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.
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 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 semi-permanentes 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. 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.

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.

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.

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.

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.

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 10⁵ em sua capacidade máxima. A precisão e a exatidão de muitas balanças analíticas modernas excedem a 1 parte em 10⁶ 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 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. Essa 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.

EQUIPAMENTOS E MANIPULAÇÕES E 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.

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.

Frascos 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 subseqüentemente perdida na superfície esmerilhada do vidro.



Figura 2-7 Frascos típicos para pesagem.

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

Dessecadores e Dessecantes

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 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.

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.

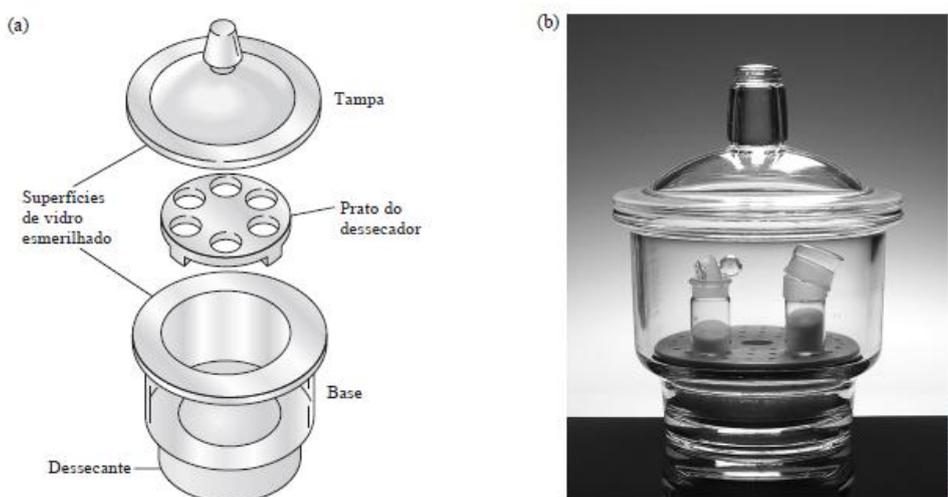


Figura 2-8 (a) Componentes de um dessecador típico. A base contém um agente químico de secagem, que normalmente é coberto com uma tela e um prato de porcelana com furos, para acomodar os pesa-filtros ou cadinhos. (b) Foto de um dessecador contendo pesa-filtros com sólidos secos.

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.

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.

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. 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

FILTRAÇÃO E IGNIÇÃO DE SÓLIDOS

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 subseqüentes 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; um arranjo completo para filtração é mostrado na Figura 2-16). A coleta de um precipitado utilizando-se um cadinho de filtração é, frequentemente, 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.

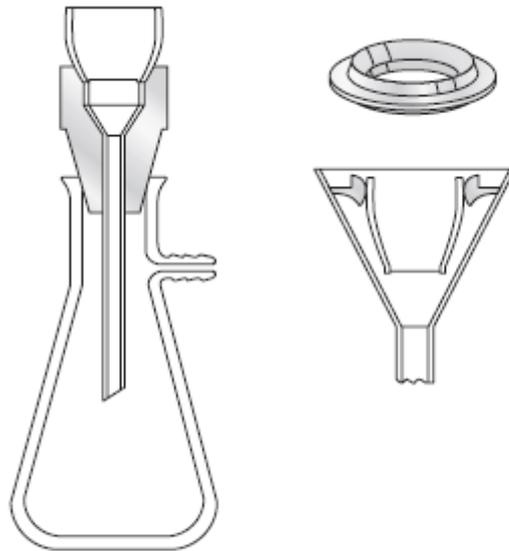


Figura 2-11 Adaptadores para cadinhos de filtração.

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.

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

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. 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.

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 Meker 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.

Filtração e Ignição de Precipitados

Preparação dos Cadinhos

O cadinho usado na conversão do precipitado de uma forma adequada para pesagem deve manter-se 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, isto é, até que as pesagens consecutivas apresentem diferença menor ou igual a 0,3 mg.

Filtração e Lavagem de Precipitados

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 béquer 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. Quando o fluxo cessa, a gota de líquido que permanece no bico do béquer 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 béquer, sendo vigorosamente misturado com o precipitado. Deixa-se 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.

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.

Instruções para Filtração e Ignição de Precipitados

Preparação do papel-filtro

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.

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 de 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 porção triplamente dobrada do papel-filtro é retirada do funil (a) para achatar o cone 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.

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 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 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.

Cálculos usados na Química Analítica

ESTEQUIOMETRIA QUÍMICA

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.

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.

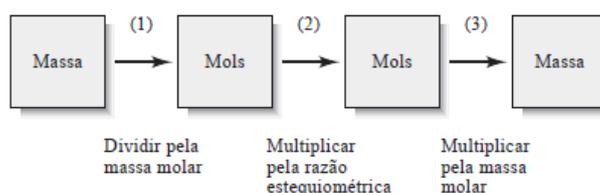
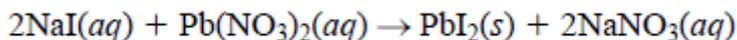


Figura 4-2 Fluxograma para a realização de cálculos estequiométricos. (1) Quando a massa de um reagente é dada, primeiramente, ela é convertida em número de mols, usando a massa molar. (2) Então, a razão estequiométrica fornecida pela equação química da reação é utilizada para encontrar o número de átomos 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.

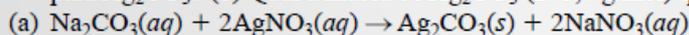
Cálculos Estequiométricos

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



(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?



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

Etapa nº 2. A equação balanceada mostra que

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

$$= 0,04396 \text{ mol AgNO}_3$$

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

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

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

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

Amostragem

AMOSTRAS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Tipos de Amostras e Métodos

Os métodos analíticos podem ser classificados de muitas formas diferentes. Às vezes distinguimos um método de identificação de espécies, um método qualitativo, de um que determina a quantidade de um constituinte, uma análise

quantitativa. Os métodos quantitativos, como discutidos na Seção 1B, são classificados tradicionalmente como gravimétricos, volumétricos ou instrumentais. Outra maneira de se distinguir os métodos baseia-se na dimensão da amostra e nos níveis dos constituintes.

Dimensão da Amostra

A dimensão da amostra é muitas vezes utilizada para classificar o tipo de análise realizada. Como mostrado na Figura 8-1, o termo **macroanálise** é empregado para as amostras com massa superior a 0,1 g. Uma **semimicroanálise** é realizada em uma amostra na faixa de 0,01 a 0,1 g, enquanto as amostras para uma **microanálise** estão na faixa entre 10⁻⁴ e 10⁻² g. Para amostras cuja massa é menor que 10⁻⁴ g, algumas vezes o termo **ultramicroanálise** é empregado.

A partir da classificação contida na Figura 8-1, vemos que a análise de uma amostra de 1 g de solo utilizada para a determinação de um possível poluente poderia ser chamada macroanálise, ao passo que a análise de 5 mg de um pó suspeito de ser uma droga ilegal poderia ser uma microanálise. Um laboratório analítico típico manuseia

amostras que variam da dimensão macro para a micro e até mesmo para a dimensão ultramicro. As técnicas empregadas para manusear amostras muito pequenas são bastante diferentes daquelas usadas para tratar macroamostras.

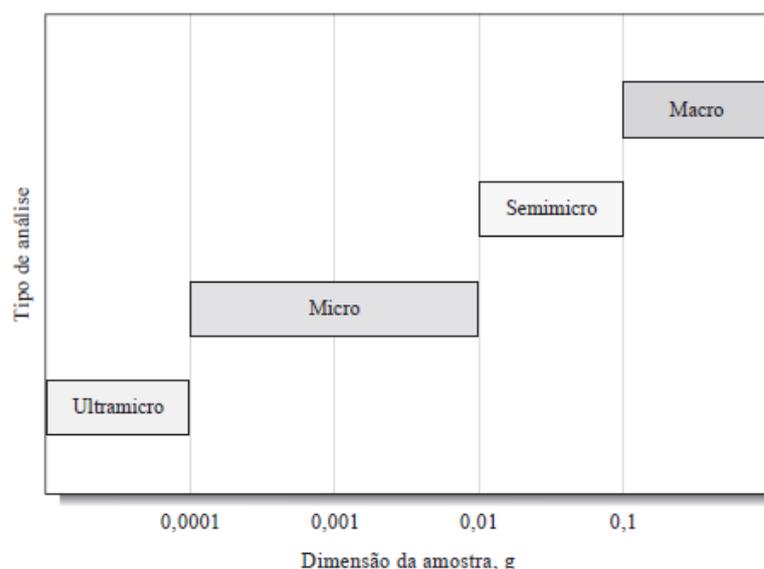


Figura 8-1 Classificação dos analitos pela dimensão da amostra.

Tipos de Constituintes

Os constituintes determinados em um procedimento analítico podem abranger uma enorme faixa de concentração. Em alguns casos, os métodos analíticos são usados para determinar constituintes **majoritários**.

Esses constituintes estão presentes na faixa de peso relativo entre 1% e 100%. Muitos dos procedimentos gravimétricos e alguns volumétricos, que serão discutidos na Parte III, constituem exemplos de determinações de constituintes majoritários. Como mostrado na Figura 8-2, as espécies existentes na faixa de 0,01% a 1% são geralmente denominadas **constituintes minoritários**, enquanto aquelas presentes em quantidades entre 100 ppm (0,01%) e 1 ppb são chamadas **constituintes traço**. Os componentes existentes em quantidades menores que 1 ppb são normalmente considerados como sendo **constituintes ultratraço**.

As determinações de Hg na faixa de ppb a ppm em amostras de 1 mL (± 1 mg) de água de rio podem ser consideradas uma microanálise de um constituinte traço. As determinações de constituintes traço e ultratraço são particularmente complexas devido à presença de interferentes e contaminações potenciais.

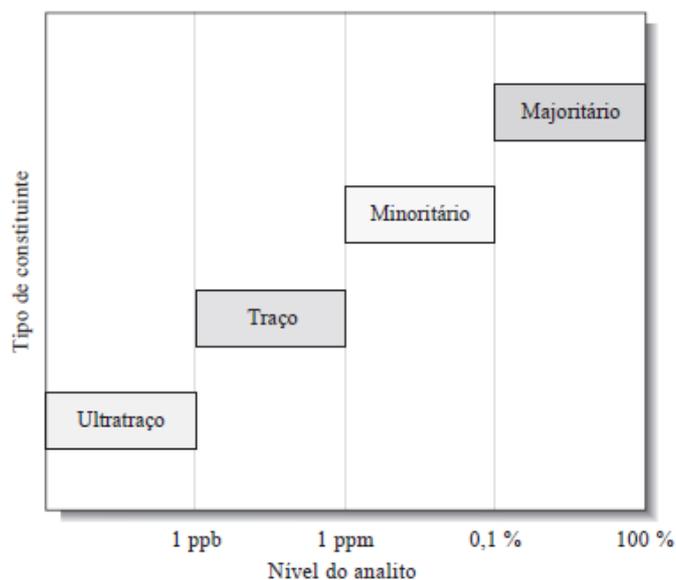


Figura 8-2 Classificação dos tipos de constituintes pelo nível do analito.

Em casos extremos, as determinações devem ser conduzidas em salas especiais, que são mantidas meticulosamente limpas e livres de poeira e outros contaminantes. Um problema geral em procedimentos envolvendo constituintes

traço é que a confiabilidade dos resultados geralmente decresce drasticamente com a diminuição do nível do analito.

Amostras Reais

A análise de amostras reais é complicada devido ao efeito da matriz da amostra. A matriz pode conter espécies que têm propriedades químicas similares às do analito. Essas espécies podem reagir com os mesmos reagentes, tal como o analito, ou podem provocar uma resposta instrumental que não pode ser facilmente distinguida daquela do analito. Esses efeitos interferem na determinação do analito. Se essas interferências são provocadas por espécies estranhas contidas na matriz, então freqüentemente são chamadas **efeitos de matriz**. Esses efeitos podem ser induzidos não apenas pela amostra, como também por reagentes e solventes empregados no preparo da amostra para a determinação. A composição da matriz que contém o analito pode variar com o tempo, como no caso em que os materiais perdem água por desidratação, ou sofrem reações fotoquímicas durante seu armazenamento.

AMOSTRAGEM E MANUSEIO DA AMOSTRA

Uma análise química é freqüentemente realizada em apenas uma pequena fração do material cuja composição seja de interesse. É claro, a composição dessa fração precisa refletir tão proximamente quanto possível a composição total do material, se for esperado que os resultados tenham algum valor. O processo pelo qual uma fração representativa é coletada é denominado **amostragem**. Muitas vezes, a amostragem é a etapa mais difícil de todo o processo analítico e a que limita a exatidão do procedimento. Essa afirmação é particularmente verdadeira quando o material a ser analisado for constituído por um grande volume de um líquido não homogêneo, assim como um lago, ou um sólido não homogêneo, como um minério, um solo ou um pedaço de um tecido animal.

A amostragem para uma análise química envolve, necessariamente, a estatística, uma vez que serão tiradas conclusões acerca de uma quantidade muito maior do material a partir de uma análise que envolve uma pequena amostra de laboratório, examinando um número finito de itens retirados de uma população. A partir da observação da amostra, usamos ferramentas estatísticas, tais como a média e o desvio padrão, para tirar conclusões sobre a população. A literatura

sobre a amostragem é extensiva; forneceremos apenas uma breve introdução nesta seção.

Obtenção de uma Amostra Representativa

O processo de amostragem precisa assegurar que os itens escolhidos sejam representativos de todo o material ou população. Aqui, os itens escolhidos para análise são muitas vezes chamados **unidades de amostragem** ou **incrementos de amostragem**. Por exemplo, nossa população pode ser de 100 moedas e podemos desejar conhecer a concentração média de chumbo na coleção de moedas. Nossa amostra deve ser composta por cinco moedas. Cada moeda é uma unidade de amostragem ou um incremento. No contexto estatístico, a amostra corresponde a várias pequenas partes tiradas de partes diferentes de todo o material. Para evitar confusão, geralmente os químicos chamam a coleção de unidades de amostragem ou os incrementos de amostragem de **amostra bruta**.

Para as análises realizadas no laboratório, a amostra bruta é normalmente reduzida em tamanho para uma quantidade de material homogêneo para tornar-se a **amostra de laboratório**. Em alguns casos, como os de amostragem de pós, líquidos e gases, não temos itens obviamente discretos. Esses materiais podem não ser homogêneos e ser constituídos em partículas microscópicas de composições diferentes ou, no caso de líquidos, zonas onde as concentrações diferem. Com esses materiais, podemos garantir a representatividade da amostra obtendo nossos incrementos a partir de diferentes regiões de todo o material. Estatisticamente, os objetivos do processo de amostragem são:

1. Obter um valor médio que seja uma estimativa sem tendências da média da população. Esse objetivo pode ser atingido apenas se todos os membros da população tiverem uma probabilidade igual de estarem incluídos na amostra.
2. Obter uma variância que seja uma estimativa sem vieses da variância da população, para que os limites de confiança válidos para a média possam ser encontrados e vários testes de hipóteses possam ser aplicados.

Esse objetivo pode ser alcançado apenas se toda amostra possível puder ser igualmente coletada.

Ambos os objetivos requerem a obtenção de uma **amostra aleatória**. Aqui, o termo aleatório não sugere que as amostras sejam escolhidas de uma maneira

casual. Em vez disso, um procedimento randômico é aplicado na obtenção dessa amostra. Por exemplo, considere que nossa amostra consista em 10 tabletes farmacêuticos a serem tirados de 1.000 tabletes de uma linha de produção. Uma maneira de garantir uma amostra aleatória é escolher os tabletes a serem testados a partir de uma tabela com números aleatórios. Isso pode ser convenientemente gerado a partir de uma tabela de números aleatórios ou a partir de uma planilha de cálculo, como mostrado na Figura 8-5. Aqui, designaríamos um número de 1 a 1.000 para cada tablete e usaríamos os números escolhidos aleatoriamente exibidos na coluna C da planilha, retirando para análise os tabletes 37, 71, 171, e assim por diante.

A Amostra Bruta

Idealmente, a amostra bruta é uma réplica em miniatura da massa inteira do material a ser analisado. Deve corresponder ao todo do material em sua composição química e, se composto por partículas, na distribuição do tamanho das partículas.

Amostragem de Soluções Homogêneas de Líquidos e Gases

Para soluções de líquidos ou gases, a amostra bruta pode ser relativamente pequena, uma vez que ordinariamente a não homogeneidade ocorre em nível molecular. Quando possível, o líquido ou gás a ser analisado deve ser agitado imediatamente antes da amostragem para assegurar que a amostra bruta seja homogênea. Com grandes volumes de soluções, essa mistura pode ser impossível; então é melhor amostrar várias porções do recipiente com um “coletor de amostras”, um frasco que pode ser aberto e preenchido em qualquer local desejado da solução. Esse tipo de amostragem é importante, por exemplo, na determinação de constituintes de líquidos expostos à atmosfera.

Com o advento de sensores portáteis, em anos recentes, tem-se tornado comum levar o laboratório à amostra em vez de levar a amostra para o laboratório. A maioria dos sensores, entretanto, mede apenas concentrações locais e não determina a média ou é sensível a concentrações remotas.

No controle de processo e outras aplicações, as amostras de líquidos são coletadas das correntes em fluxo. É necessário ter cuidado para que a amostra coletada represente uma fração constante do fluxo total e que todas as porções da corrente sejam amostradas.

Os gases podem ser amostrados por vários métodos. Em alguns casos, um saco de amostragem é simplesmente aberto e preenchido com o gás; em outros, os gases podem ser absorvidos em um líquido ou adsorvidos na superfície de um sólido.

Amostragem de Sólidos Particulados

Muitas vezes é difícil obter uma amostra aleatória a partir de um material particulado. A amostragem aleatória pode ser mais bem realizada enquanto o material está sendo transferido. Os dispositivos mecânicos têm sido desenvolvidos especialmente para o manuseio de muitos tipos de materiais particulados.

Amostragem de Metais e Ligas

As amostras de metais e ligas são obtidas por meio de limalhas, moagem ou perfuração. Em geral, não é seguro considerar que pedaços de um metal removido da superfície sejam representativos do todo, então os materiais sólidos do interior também precisam ser amostrados. No caso de alguns materiais, uma amostra representativa pode ser obtida serrando-se o material em intervalos aleatórios e coletando o pó residual como amostra. Alternativamente, o material pode ser perfurado, novamente a distâncias espaçadas aleatoriamente, com o material removido pela perfuração sendo coletado como amostra; a broca deve perfurar totalmente o bloco ou metade da espessura em cada um dos lados opostos. O material pode ser quebrado e misturado ou ainda fundido conjuntamente em um cadinho especial feito de grafite. Muitas vezes pode-se obter uma amostra granular vertendo-se o fundido em água destilada.

Preparação de uma Amostra de Laboratório

Para os sólidos não homogêneos, a amostra bruta pode ser pesada na faixa de centenas de gramas até quilogramas, ou mais; portanto, torna-se necessária a redução da amostra bruta para uma amostra de laboratório finamente moída e homogênea, pesando no máximo algumas centenas de gramas. Como apresentado na Figura 8-6, esse processo envolve um ciclo de operações que inclui esmagar e moer, peneirar, misturar e dividir a amostra (normalmente em metades) para reduzir seu peso.

