

Ministerio de Cultura y Educación Universidad Nacional de San Luis Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia Departamento: Quimica

(Programa del año 2006)

Area: Qca Analitica

I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA ANALITICA I	FARMACIA	24/96	2	2c

II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación

III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
Hs	Hs	Hs	Hs	Hs

Tipificación	Periodo

	Dura	ación	
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
		•	

IV - Fundamentación

Química Analítica I es la asignatura que da el marco genérico introductorio y a la vez inicial para el conocimiento de la especialidad y está dirigido a los alumnos de la Carrera de Farmacia; proporcionando una orientación adecuada que garantiza la coherencia y la eficacia que asegura una buena formación analítica. Pretende brindar los verdaderos fundamentos intrínsecos de la disciplina, es decir aquellos que la convierten en una ciencia autónoma e independiente, estableciendo las claras y contundentes diferencias con otras áreas científico – técnicas.

Sus conocimientos, que corresponden en general a las denominadas Química Analítica Cualitativa y Cuantitativa, son los básicos y necesarias para la iniciación en la química de las identificaciones y en los Métodos del Análisis Químico Cuantitativo, que se denominan comúnmente \\\"convencionales\\\" o \\\"clásicos\\\".

El programa contiene una primera parte, de introducción a los fundamentos en los que se basa la Química Analítica. Una segunda parte, de principios y operaciones analíticas que no involucran cuantificación y finalmente, se considerará el proceso en su aspecto cuantitativo desarrollando las distintas técnicas volumétricas y gravimétricas.

V - Objetivos

El objetivo fundamental de esta asignatura es introducir al alumno en el esquema general del proceso analítico total; formándolo y capacitándolo de esta manera, en la aplicación de los principios y metodologías de la Química Analítica.

VI - Contenidos

PROGRAMA SINTÉTICO:

1. Introducción a la Química Analítica. Propiedades Analíticas.

2. El problema analítico. El Proceso de Medida. Química Analítica y Calidad.

5. Aspectos Cualitativos de la Química Analítica.
6. Reactivos y el Análisis Cualitativo
7. Formación y disolución de sólidos.
8. Análisis Cuantitativo. Técnicas Volumétricas.
9. Análisis Cuantitativo. Técnicas Gravimétricas.
Programa de Examen
Tema 1:
Introducción a la química analítica. Características esenciales de la química analítica. Evolución de la química analítica. Clasificaciones de la química analítica. Propiedades analíticas. Jerarquía metrológica química: incertidumbre y veracidad. Propiedades analíticas supremas: Exactitud, Representatividad. Propiedades analíticas básicas: Precisión, Sensibilidad, Selectividad. Propiedades analíticas complementarias: Rapidez, Costos, Factores personales. Relaciones entre propiedades analíticas.
Tema 2:
El problema analítico. Definición Integral, elementos, etapas para la resolución. El Proceso de Medida en Química. Operaciones previas. Toma y tratamiento de muestras. Importancia del muestreo. Muestreo de sólidos, líquidos y gases. Preparación de la muestra para la medición. Química Analítica y Calidad. Aspectos generales de la calidad. Sistemas de calidad en los laboratorios. Control y Evaluación de la calidad. Validación de Procesos y de métodos. Trazabilidad: Materiales de Referencia. Concepto Integral de Trazabilidad. Trazabilidad Física y Química. Tipos de Estándares y su Trazabilidad. Estándares (Patrones) Químico-Analíticos. Conceptos específicos de Trazabilidad.
Tema 3:
Errores en química analítica. Estadística. Conceptos básicos y definiciones. Resultado verdadero. Población Muestra estadística. Error. Exactitud. Precisión. Curva de distribución. La media. Desviación estándar, Varianza. Tipos de error. Distribución normal y distribución T Student. Niveles de confianza, limite de confianza. Evaluación e interpretación de los resultados analíticos. Errores sistemáticos. Rechazo de resultados discordantes. Prueba Q. Comparación entre medidas experimentales.
Tema 4:
Disolución de muestras sólidas. Ensayos de solubilidad en agua, ácido clorhídrico, ácido nítrico y agua regia. Disgregación de residuos insolubles en ácidos. Principales agentes disgregantes; ejemplos, Digestión de muestras biológicas: procedimientos por vía seca y procedimientos por vía húmeda; ejemplos.
Tema 5:
Aspectos cualitativos de la química analítica. La respuesta binaria. Tipos de identificación cualitativa. Estándares y calibración en análisis cualitativo y cuantitativo. Análisis cualitativo clásico: Generalidades, Tipos de reactivos,

3. Trazabilidad: Materiales de Referencia. Errores, Probabilidad y Estadística

4. Equilibrios químicos. Su uso en Química Analítica

Procesos sistemáticos. Tipos de reacciones de uso frecuente en química analítica. Reactivos y reacciones de importancia. Condiciones de una reacción para la identificación y para la cuantificación.
Tema 6:
Propiedades analíticas periódicas. Aniones y cationes de interés analítico. Estabilidad de los iones en medio acuoso como función periódica. Acidez y basicidad de los compuestos oxohidrogenados. Reactivos generales de cationes. Hidróxidos alcalinos, amoníaco, carbonato. sulfuro, sulfato, cloruro. Investigación de cationes. Métodos sistemáticos que usan separaciones. Generalidades sobre ensayos indirectos. Reactivos especiales y reactivos de identificación para las especies más comunes. Reactivos generales de aniones: ión H+, ión Ag+, ión Ba2+, ión Ca2+. Ensayos de aniones, ensayos de oxidantes, ensayo de reductores, ensayos con ión Ba, ión Ca2 y con ión Ag. Incompatibilidades más comunes. Deducciones derivadas de ensayos previos.
Tema 7:
Equilibrio Químico: Objetivos y usos de la expresión de equilibrio en química analítica. Equilibrios en fase homogénea y heterogénea, aplicación en Química Analítica. Conceptos de balance de masa y de carga. Fuerza iónica y Actividad. Equilibrio ácido-base. Reacciones ácido-base: Ácidos y bases. Importancia del solvente en la reacción ácido-base. Solventes anfipróticos. Constantes de autoprotólisis. Fuerzas relativas de ácidos y bases. Sistemas ácido-base en el agua como solvente. Balance protónico. Cálculo de concentración de especies en función de la concentración protónica. Curvas de distribución de especies en función del pH. Cálculo de pH en soluciones acuosas de distintos sistemas Soluciones reguladoras: mecanismos de acción, capacidad, preparación y usos.
Tema 8:
El análisis volumétrico. Términos y conceptos básicos del análisis volumétrico. Cálculos en el análisis volumétrico. Tipos de técnicas volumétricas. Tipos de volumetrías. Curvas de titulación y equilibrios en el punto final. Métodos de detección en el punto final. Indicadores, diferentes tipos, Mecanismos de los indicadores visuales. Volumetría ácido-base. Selección y valoración de un titulante. Selección y empleo de los indicadores en volumetría ácido-base. Variabilidad de la curva de titulación. Análisis de las curvas de titulación en medios acuosos. Preparación de ácido y Base tipo. Valoración de ácidos y bases fuertes y débiles. Valoración de ácidos polipróticos. Valoración de ácidos o bases fuertes en presencia de ácidos o bases débiles. Resolución de mezclas de bases. Aplicaciones farmacéuticas.
Tema 9:
Equilibrios de Precipitación. Concepto de solubilidad y de producto de solubilidad. Factores que afectan al producto de solubilidad. Factores que afectan a la solubilidad. Efecto de ión común. Efecto salino. Influencias: del pH, de la formación de complejos y reacciones redox sobre la solubilidad de electrolitos poco solubles. Precipitación fraccionada. Volumetría de precipitación. Fundamentos, requisitos y limitaciones. Curvas de titulación. Indicadores de punto final. Aplicaciones a la determinación de haluros: Método de Mohr, Volhard y Fajans
Tema 10:
Equilibrios de formación de complejos. Constantes de formación. Sistemas de formación de complejos, cálculo de concentraciones en el equilibrio. Constantes condicionales de formación. Influencia del pH. Aplicaciones analíticas de

la formación de complejos. Volumetría de formación de complejos. Fundamentos, requisitos y limitaciones. Indicadores de punto final. Curvas de titulación. Aplicaciones de la Quelatometría. Valoración de Ca2+ y Mg2+. Valoración de otros iones de interés farmacéutico.

Tema 11:

Equilibrios de óxido-reducción. Sistemas redox. Predicción. Constante de equilibrio y potencial de equilibrio. Factores que afectan los potenciales redox. Influencia de la concentración, del pH, de las reacciones de precipitación, de las reacciones de formación de complejos. Aplicaciones analíticas de éstas influencias. Dismutación y estabilización de grados de oxidación. Oxidantes y reductores mas utilizados en Química Analítica. Volumetría de óxido-reducción. Fundamentos, requisitos y limitaciones. Indicadores de punto final. Usos y aplicaciones de oxidantes fuertes: Permanganato, Dicromato y -Cerio (IV). Métodos volumétricos que utilizan lodo y Tiosulfato. Aplicaciones a la determinación de Arsenitos, Yodatos, Yoduros y Cobre (II). Aplicaciones farmacéuticas.

Tema 12:

Precipitación química convencional. Sobresaturación y precipitación. Mecanismos y factores que influyen en la formación de precipitados. Impurificación de precipitados; coprecipitación y posprecipitación. Eliminación de impurezas: digestión y envejecimiento, redisolución y reprecipitación. Precipitaciones controladas. Precipitación en fase homogénea: fundamentos, ventajas y aplicaciones. Suspensiones coloidales. Propiedades. Clasificación. Formación y estabilidad de soles. Floculación y peptización. Importancia del estado coloidal en química analítica. Utilización de los fenómenos de adsorción en separaciones e identificaciones. El análisis gravimétrico. Fundamentos del análisis gravimétrico. Métodos gravimétricos. Operaciones básicas. Ventajas y desventajas principales de la gravimetría. Curvas de pirólisis. Determinación gravimétrica de Calcio y de Sulfato. Aplicaciones farmacéuticas.

VII - Plan de Trabajos Prácticos

PROGRAMA DE TRABAJOS PRÁCTICOS:

Parte general

- 1. Instrucción sobre los materiales de trabajo y equipos a utilizar, su manejo y cuidados. Preparación de soluciones de reactivos generales. Recomendaciones referidas al trabajo de laboratorio en general y respecto de sustancias tóxicas o corrosivas.
- 2. Resolución de problemas referidos a disoluciones, unidades, expresiones de la concentración. Cálculos estequiométricos.
- 3. Resolución de problemas referidos a cálculos elementales en el empleo de conceptos estadísticos básicos para caracterizar la exactitud, precisión e incertidumbre.-
- 4. Resolución de problemas referidos a cálculos de Equilibrio Químico y Actividad, fuerza iónica, Equilibrio ácido-base, concentración protónica y pH para sistemas simples, mezclas equivalentes y no equivalentes. Equilibrio de precipitación, Producto de solubilidad y solubilidad. Efecto de la concentración protónica y de complejantes sobre la solubilidad. Equilibrios de formación de complejos. Equilibrios de óxido reducción.

Parte cualitativa

- 1. Investigación de cationes en muestras liquidas en escala semi-micro. Observaciones y ensayos previos. Diferentes grupos de Cationes. (1°, 2°, 3°, 4° y 5° grupo) Ensayos preliminares. Técnicas Analíticas. Reacciones de reconocimiento semi-micro.
- 2. Investigación de aniones. Observaciones y ensayos preliminares: ensayo con acetato de bario y calcio, ensayo con nitrato de plata, ensayo de aniones reductores y de aniones Oxidantes. Grupos de aniones (1°, 2° y 3° grupo), Técnicas Analíticas. Reacciones de reconocimiento.

- 3. Marcha general de Cationes y Aniones . Identificación de algunos elementos de interés toxicológico. Parte cuantitativa
- 4. Volumetría Ácido-Base. Preparación de ácido "tipo" y Base "Tipo";
- 5. Valoración de especies fuertes, débiles y mezclas. Resolución de Mezclas alcalinas.
- 6. Volumetría de Precipitación: Métodos de Morh, Volhard y Fajans. Determinación de Cloruros, Bromuros y Yoduros.
- 7. Volumetría de complejación. Quelatometría. Determinación de dureza en aguas.
- 8. Volumetría de Oxido Reducción. Permanganimetría, Dicromatovolumetría Iodometría. Determinación de Hierro.
- 9. Gravimetría Determinación de Calcio y Sulfato.

VIII - Regimen de Aprobación

Reglamento Interno

Extracto de la Ordenanza CS Nº 13 - 2003

De acuerdo al Art. 23 – Régimen de Regularidad - Se consideraran alumnos de un curso a aquellos que estén en condiciones de incorporarse al mismo de acuerdo al régimen de correlatividades establecido en el plan de estudios de la carrera y que hayan registrado su inscripción en el período establecido.

Para ser considerado ALUMNO REGULAR, de acuerdo a las reglamentaciones vigentes (Art. 24 OCSN° 13/03), el alumno a la finalización del curso deberá cumplir con los siguientes requisitos: Asistencia al 70% de las clases teóricas, y al 80 % de las clases teórico-prácticas. Aprobación del 100 % de los Trabajos Prácticos de Laboratorio. Aprobando de primera instancia el 70 % de los mismos.

Para ser considerado ALUMNO PROMOCIONAL de acuerdo al Art. 34 – 35 de OCS-N°13/03, el alumno a la finalización del curso deberá cumplir con los siguientes requisitos: Asistencia al 80 % de las clases teóricas, y al 90 % de las clases teórico-prácticas. Aprobación del 100 % de los Trabajos Prácticos de Laboratorio. Aprobando de primera instancia el 80 % de los mismos.

REQUISITOS PARA ALUMNOS "REGULARES"

- Inscripción: Se podrán inscribir en Química Analítica I con carácter de alumnos regulares, aquellos que tengan Aprobada, Química General y cursada Química Inorgánica.
- Para realizar la inscripción en la Asignatura el alumno deberá concurrir en el horario establecido con la libreta universitaria. Las inscripciones son personales.
- Citaciones: Todas las citaciones serán realizadas con la debida anticipación, y se utilizará como único medio de difusión la cartelera de la Asignatura. Cada citación estará refrendada con la firma del Profesor o de los Jefes de Trabajos Prácticos.
- Concurrencia a las clases teórico-prácticos : La concurrencia deberá hacerse en los horarios que en cada caso se indique. Una demora que supere los 5(cinco) minutos se computará como inasistencia
- Concurrencia a los Trabajos Prácticos de Laboratorio: La concurrencia deberá hacerse en los horarios que en cada caso se indique. Una demora que supere los 5(cinco) minutos se computará como inasistencia. El alumno que no concurriere perderá el derecho a la realización de la práctica, en ese o en cualquier otro turno, pudiendo recuperar el cuestionario en la fecha que oportunamente se fijare. Será requisito indispensable que todo alumno concurra al laboratorio con la guía de Trabajos Prácticos, cuaderno de notas, guardapolvo y repasador.
- Aprobación de los Trabajos Prácticos de Laboratorio: El alumno deberá cumplimentar los siguientes requisitos para obtener la aprobación de los trabajos prácticos de Laboratorio
- 1) Deberá demostrar un pleno conocimiento de la parte teórica referente a la práctica o experiencia, al ser interrogado en forma oral, escrita; antes, durante y a la finalización del Trabajo Práctico.
- 2) Al inicio de cada trabajo Práctico de Laboratorio se tomará una prueba de conocimientos consistente en un cuestionario con tres preguntas relacionadas con el tema del trabajo práctico. El alumno deberá contestar adecuadamente al menos 2 de las 3 preguntas.
- 3) Deberá realizar las determinaciones signadas para cada trabajo práctico y obtener resultados aceptablemente coincidentes con los reales. El error tolerado dependerá del tipo y técnica de análisis empleado y será fijado por la Cátedra en cada caso.
- 4) Deberá poseer una habilidad manual acorde con el tipo de experiencia que realice.
- 5) Registrará en un \\\"cuaderno de laboratorio\\\\", en forma ordenada, los resultados obtenidos y las operaciones numéricas que cada cálculo demande. El informe de laboratorio deberá ser firmado por el Jefe responsable del Turno. Al finalizar cada práctico deberá entregar el material en perfectas condiciones de orden y limpieza.
- 6) Se realizarán 10 Trabajos Prácticos de Laboratorio. El alumno deberá aprobar de primera instancia 7 trabajos prácticos de

Laboratorio y podrá recuperar 3 (tres). Para tener derecho a la segunda recuperación de Trabajos prácticos de Laboratorio, el alumno deberá aprobar en la primera recuperación dos (2), el laboratorio adeudado deberá indefectiblemente resultar aprobado en la segunda recuperación.

7) Examenes Parciales: El grado de conocimiento del alumno será evaluado mediante 4 (cuatro) exámenes parciales. Para rendir las exámenes parciales el alumno deberá tener aprobados los prácticos de laboratorios correspondientes, caso contrario lo rendirá como recuperación. Para ser considerado como aprobado en calidad de Regular, el alumno deberá lograr al menos una calificación de 7 (siete) puntos. Cada parcial tendrá una recuperación; para utilizar una segunda recuperación el alumno deberá tener aprobados al menos tres parciales.-

REQUISITOS PARA ALUMNOS "PROMOCIONALES"

- Inscripción: Se podrán inscribir en Química Analítica I con carácter de alumnos Promocionales, aquellos que tengan Aprobada, Química General y Química Inorgánica.
- Para realizar la inscripción en la Asignatura el alumno deberá concurrir en el horario establecido con la libreta universitaria. Las inscripciones son personales.
- Citaciones: Todas las citaciones serán realizadas con la debida anticipación, y se utilizará como único medio de difusión la cartelera de la Asignatura. Cada citación estará refrendada con la firma del Profesor o de los Jefes de Trabajos Prácticos.
- Concurrencia a las clases teórica, teórico-prácticos: La concurrencia deberá hacerse en los horarios que en cada caso se indique. Una demora que supere los 5(cinco) minutos se computará como inasistencia. El alumno deberá asistir al 90 % de las clases Teórico prácticas y al 80% de las clases teóricas.
- Concurrencia a los Trabajos Prácticos de Laboratorio: La concurrencia deberá hacerse en los horarios que en cada caso se indique. Una demora que supere los 5(cinco) minutos se computará como inasistencia. El alumno que no concurriere perderá el derecho a la realización de la práctica, en ese o en cualquier otro turno, pudiendo recuperar el cuestionario en la fecha que oportunamente se fijare. Será requisito indispensable que todo alumno concurra al laboratorio con la guía de Trabajos Prácticos, cuaderno de notas, guardapolvo y repasador.
- Aprobación de los Trabajos Prácticos de Laboratorio: El alumno deberá cumplimentar los siguientes requisitos para obtener la aprobación de los trabajos prácticos de Laboratorio
- 8) Deberá demostrar un pleno conocimiento de la parte teórica referente a la práctica o experiencia, al ser interrogado en forma oral, escrita; antes, durante y a la finalización del Trabajo Práctico.
- 9) Al inicio de cada trabajo Práctico de Laboratorio se tomará una prueba de conocimientos consistente en un cuestionario con tres preguntas relacionadas con el tema del trabajo práctico. El alumno deberá contestar adecuadamente al menos 2 de las 3 preguntas.
- 10) Deberá realizar las determinaciones signadas para cada trabajo práctico y obtener resultados aceptablemente coincidentes con los reales. El error tolerado dependerá del tipo y técnica de análisis empleado y será fijado por la Cátedra en cada caso.
- 11) Deberá poseer una habilidad manual acorde con el tipo de experiencia que realice.
- 12) Registrará en un \\\"cuaderno de laboratorio\\\", en forma ordenada, los resultados obtenidos y las operaciones numéricas que cada cálculo demande. El informe de laboratorio deberá ser firmado por el Jefe responsable del Turno. Al finalizar cada práctico deberá entregar el material en perfectas condiciones de orden y limpieza.
- 13) Se realizarán 10 Trabajos Prácticos de Laboratorio. El alumno deberá aprobar de primera instancia 8 trabajos prácticos de Laboratorio y podrá recuperar 2 (dos). El alumno deberá aprobar en la primera recuperación los dos (2) cuestionarios de laboratorio
- 14) Exámenes Parciales: El grado de conocimiento del alumno será evaluado mediante 4 (cuatro) exámenes parciales. Para rendir las exámenes parciales el alumno deberá tener aprobados los prácticos de laboratorios correspondientes, caso contrario lo rendirá como recuperación. Para ser considerado como aprobado en calidad de Promoción, el alumno deberá lograr al menos una calificación de 8 (ocho) puntos. Deberá aprobar el 50% de los parciales de primera instancia pudiendo recuperar el 50% restante.

Aprobación de la Asignatura:

Para ser considerado Alumno Regular, de acuerdo a las reglamentaciones vigentes el alumno a la finalización del curso, deberá tener aprobados el 100 % de los Trabajos Prácticos y de los exámenes parciales correspondientes a los temas de laboratorio y resolución de problemas. El alumno regular deberá rendir un exámen final integrador escrito y un exámen final oral. Para poder rendir el exámen oral el alumno deberá aprobar el exámen escrito con al menos 4 puntos.

Para ser considerado Alumno Promocionado, de acuerdo a las reglamentaciones vigentes el alumno, a la finalización del curso, deberá tener el 100% de los Trabajos Prácticos de Laboratorio, el 90% de las Clases teórico – prácticas, el 80% de

asistencia a clases teóricas, el 100% de los parciales aprobados con 8 puntos y haber aprobado el examen integrador final. La nota final será la nota de este último examen.

IX - Bibliografía Básica

- [1] BURRIEL; LUCENA; ARRIBAS, HERNÁNDEZ. "Química Analítica Cualitativa" Paraninfo. 1992.
- [2] KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B & BRUCKENSTEIN, S. "Análisis Químico Cuantitativo". Ed. Nigar, Bs. As. 4° Ed.: 1976.-
- [3] LAITINEN, H.A. & HARRIS, W., "Chemical Analisys", Mc Graw Hill, Kogakusha Ltda., 2da Ed. Tokio 1975.-
- [4] SKOOG; WEST, HOLLER, "Química Analítica". Ed. McGraw Hill, 1989.
- [5] HARRIS D.C., Análisis Químico Cuantitativo, 2ª Ed., Reverté S.A., 1995.-
- [6] M. VALCÁRCEL; ""Principios De Química Analítica" ED. SPRINGER 1999

X - Bibliografia Complementaria

- [1] ANDERSON R & CHAPMAN N. "Sample pretreatment and separation", J. Wiley & Sons. 1995.-
- [2] KEITH, L., "Environmental Sampling and Analysis", Lewis Publishers, 1991.-
- [3] SPIEGEL M.R.; "Probabilidad y Estadística". Mc Graw Hill, 1997.-
- [4] C.CAMARA (EDITORA). P. FERNANDEZ, A. MARTÍN-ESTEBAN, C. PÉREZ-CONDE Y M. VIDAL \\\"Toma Y Tratamiento De Muestras\\\" Ed. Síntesis 2001

XI - Resumen de Objetivos

El objetivo fundamental de esta asignatura es introducir al alumno en el esquema general del proceso analítico total; formándolo y capacitándolo de esta manera, en la aplicación de los principios y metodologías de la Química Analítica. Química Analítica I es la asignatura que da el marco genérico introductorio y a la vez inicial para el conocimiento de la especialidad y está dirigido a los alumnos de la Carrera de Farmacia; proporcionando una orientación adecuada que garantiza la coherencia y la eficacia que asegura una buena formación analítica. Pretende brindar los verdaderos fundamentos intrínsecos de la disciplina, es decir aquellos que la convierten en una ciencia autónoma e independiente, estableciendo las claras y contundentes diferencias con otras áreas científico – técnicas.

XII - Resumen del Programa

PROGRAMA SINTÉTICO:

- 1. Introducción a la Química Analítica. Propiedades Analíticas.
- 2. El problema analítico. El Proceso de Medida. Química Analítica y Calidad.
- 3. Trazabilidad: Materiales de Referencia. Errores, Probabilidad y Estadística
- 4. Equilibrios químicos. Su uso en Química Analítica
- 5. Aspectos Cualitativos de la Química Analítica.
- 6. Reactivos y el Análisis Cualitativo
- 7. Formación y disolución de sólidos.
- 8. Análisis Cuantitativo. Técnicas Volumétricas.
- 9. Análisis Cuantitativo. Técnicas Gravimétricas.

XIII - Imprevistos