



VOLUME 54

RAFAEL DE QUEIROZ FERREIRA  
JOSIMAR RIBEIRO

# Química analítica experimental

uma visão qualitativa e quantitativa



Esta obra foi selecionada para integrar a “Coleção Pesquisa Ufes”, a partir de Chamada Pública feita pela Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PRPPG) da Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes) aos programas de pós-graduação da universidade.

A seleção teve por base pareceres que consideraram critérios de inovação, relevância e impacto.

O financiamento da Coleção foi viabilizado por meio do Programa de Apoio à Pós-Graduação (Proap) da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e de recursos do Tesouro Nacional.



**Universidade Federal  
do Espírito Santo**



**Editora Universitária – Edufes**

Filiada à Associação Brasileira  
das Editoras Universitárias (Abeu)

Av. Fernando Ferrari, 514  
Campus de Goiabeiras  
Vitória – ES · Brasil  
CEP 29075-910

+55 (27) 4009-7852  
edufes@ufes.br  
www.edufes.ufes.br

**Reitor**

Paulo Sergio de Paula Vargas

**Vice-reitor**

Roney Pignaton da Silva

**Pró-reitor de Pesquisa e Pós-Graduação**

Valdemar Lacerda Júnior

**Chefe de Gabinete**

Aureo Banhos dos Santos

**Diretor da Edufes**

Wilberth Salgueiro

**Conselho Editorial**

Ananias Francisco Dias Junior, Eliana Zandonade,  
Eneida Maria Souza Mendonça, Fabrícia Benda  
de Oliveira, Fátima Maria Silva, Gleice Pereira,  
Graziela Baptista Vidaurre, José André Lourenço,  
Marcelo Eduardo Vieira Segatto, Margarete Sacht  
Góes, Rogério Borges de Oliveira, Rosana Suemi  
Tokumaru, Sandra Soares Della Fonte

**Secretaria do Conselho Editorial**

Douglas Salomão

**Administrativo**

Josias Bravim, Washington Romão dos Santos

**Seção de Edição e Revisão de Textos**

Fernanda Scopel, George Vianna,  
Jussara Rodrigues, Roberta Estefânia Soares

**Seção de Design**

Ana Elisa Poubel, Juliana Braga,  
Samira Bolonha Gomes, Willi Piske Jr.

**Seção de Livraria e Comercialização**

Adriani Raimondi, Ana Paula de Souza Rubim,  
Dominique Piazzarollo, Marcos de Alarcão,  
Maria Augusta Postinghel



Este trabalho atende às determinações do Repositório Institucional do Sistema Integrado de Bibliotecas da Ufes e está licenciado sob a Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

Para ver uma cópia desta licença, visite <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.



**Diretor da Graúna Digital**

Thiago Moulin

**Supervisão**

Laura Bombonato

**Seção de edição e revisão de textos**

Carla Mello | Natália Mendes | José Ramos  
Manuella Marquetti | Stephanie Lima

**Seção de design**

Carla Mello | Bruno Ferreira Nascimento

**Projeto gráfico**

Edufes

**Diagramação e capa**

Bruno Ferreira Nascimento

**Revisão de texto**

MC&G Editorial

Fotografia da capa por

Aldebaran S em

<https://unsplash.com/>.

Esta obra foi composta com  
a família tipográfica Crimson Text.

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

F368q Ferreira, Rafael de Queiroz.  
Química analítica experimental [recurso eletrônico] : Uma  
visão qualitativa e quantitativa / Rafael de Queiroz Ferreira,  
Josimar Ribeiro. - Dados eletrônicos. - Vitória, ES : EDUFES,  
2023.

196 p. : il. ; 21 cm. - (Coleção Pesquisa Ufes ; 54)

Inclui bibliografia.

ISBN: 978-85-7772-533-5

Modo de acesso: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/774>

1. Análise volumétrica. 2. Análise gravimétrica. 3. Química  
experimental. I. Ribeiro, Josimar. II. Título. III. Série.

CDU:542.06

Elaborado por Ana Paula de Souza Rubim – CRB-6 ES-000998/O

**RAFAEL DE QUEIROZ FERREIRA  
JOSIMAR RIBEIRO**

# **Química Analítica Experimental**

Uma visão qualitativa e quantitativa

 **EDUFES**

Vitória, 2023

Este livro foi contemplado pela seleção para livros da PRPPG, com financiamento do PROAP e Recursos do Tesouro nacional, fazendo parte da “Coleção Pesquisa UFES”.

Este livro será disponibilizado gratuitamente no Repositório Institucional do Sistema Integrado de Bibliotecas da UFES e licenciado sob a Licença Creative Commons Atribuição – não comercial – sem derivações 4.0 Internacional.

## Prefácio

O livro *Química Analítica Experimental: uma visão qualitativa e quantitativa* apresenta de forma sistêmica e ilustrada os principais experimentos envolvidos na separação e identificação de cátions e ânions. Além disso, ele apresenta outros experimentos que tiveram seus conteúdos abordados no livro *Química Analítica Teórica: uma visão qualitativa e quantitativa*. Seu corpo está dividido em dezessete capítulos que foram cuidadosamente elaborados para englobar tanto as macroanálises e semimicroanálises envolvidas na Química Analítica Qualitativa, quanto análises gravimétricas e volumétricas envolvidas na Química Analítica Quantitativa. Destaque especial é dado aos procedimentos necessários para uma boa prática laboratorial, assim como aos fenômenos físicos e químicos envolvidos nas reações experimentais. Não poderíamos deixar de esquecer do último capítulo do livro que traz uma gama de experimentos voltados à Química Analítica Instrumental. Por fim, os estudantes terão a oportunidade de verificar e acompanhar o seu desenvolvimento por meio das várias atividades que são colocadas ao longo dos capítulos.

# Sumário

<b>Capítulo 1</b> .....	18
Considerações iniciais .....	18
Experimento 1.1 Identificação de íons do grupo I: $\text{Na}^+$ ; $\text{K}^+$ e $\text{NH}_4^+$ .....	22
Introdução .....	22
Objetivos do experimento .....	23
Material.....	23
Reagentes.....	24
Procedimento experimental A .....	24
Procedimento experimental B.....	26
Destino dos resíduos .....	27
Experimento 1.2 Identificação de íons do grupo II: $\text{Mg}^{2+}$ ; $\text{Ca}^{2+}$ ; $\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$ ...	28
Introdução .....	28
Objetivos do experimento .....	29
Material .....	29
Reagente .....	30
Procedimento experimental A .....	30
Procedimento experimental B.....	31
Destino dos resíduos .....	32
<b>Capítulo 2</b> .....	33
Experimento 2.1 Identificação de íons pertencentes ao grupo III: $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ .....	33
Introdução .....	33
Objetivos do experimento .....	35
Material .....	35
Reagente .....	36
Procedimento experimental A .....	36
Procedimento experimental B.....	38
Destino dos resíduos .....	39

<b>Capítulo 3</b> .....	40
Experimento 3.1 Identificação de íons do grupo IV: $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Sn}^{4+}$ .....	40
Introdução .....	40
i. Grupo IVA ou subgrupo do cobre .....	41
ii. Grupo IVB ou subgrupo do arsênio.....	43
Objetivos do experimento .....	44
Material.....	45
Reagentes.....	45
Procedimento experimental A .....	46
i. Reação com gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) .....	46
ii. Reação com sulfato de amônio.....	49
iii. Reação com hidróxido de amônio.....	49
Procedimento experimental B.....	50
i. Mercúrio(II) ( $\text{Hg}^{2+}$ ).....	50
ia. Reação com cobre .....	50
ib. Reação com cloreto estanoso .....	51
ii. Chumbo(II) ( $\text{Pb}^{2+}$ ).....	51
iii. Bismuto(III) ( $\text{Bi}^{3+}$ ).....	52
iii. Cobre(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ).....	53
iiia. Teste de Chama.....	53
iiib. Reação com Amônia .....	54
iiic. Reação com Ferrocianeto de Potássio.....	54
iv. Cádmio(II) ( $\text{Cd}^{2+}$ ) .....	55
Identificação de $\text{Cd}^{2+}$ na presença de $\text{Cu}^{2+}$ .....	55
Destino dos resíduos .....	56
Experimento 3.2 Identificação de íons do grupo V: $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Hg}_2^{2+}$ .....	56
Introdução .....	56
Objetivos do experimento .....	58
Material.....	59
Reagentes.....	59
Procedimento experimental .....	59
i. Reação com HCl diluído.....	59

ii. Reação com gás sulfídrico ( $H_2S$ ).....	61
Procedimento experimental B.....	62
i. Prata(I) ( $Ag^+$ ).....	62
ia. Reação de $AgCl$ com $NH_3$ .....	62
ib. Reação de $Ag^+$ com $NaOH$ .....	63
ii. Chumbo(II) ( $Pb^{2+}$ ).....	63
iia. Reação com $CrO_4^{2-}$ .....	63
iib. Reação com $I^-$ .....	64
iic. Reação com $SO_4^{2-}$ .....	64
iii. Mercúrio(I) ( $Hg_2^{2+}$ ).....	65
iiia. Reação de cloreto mercurioso com amônia aquosa.....	65
iiib. Redução de $Hg_2^{2+}$ com cobre.....	65
Destino dos resíduos.....	65
<b>Capítulo 4</b> .....	66
Experimento 4.1 Identificação de ânions: $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $F^-$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $MnO_4^-$ , $CrO_4^{2-}$ .....	66
Introdução.....	66
Objetivos do experimento.....	68
Material.....	69
Reagentes.....	69
Procedimento experimental A.....	70
i. Íons Cloreto ( $Cl^-$ ).....	70
Reação com íons prata, $Ag^+$ .....	70
ii. Íons Brometo ( $Br^-$ ).....	71
iia. Reação com íons prata, $Ag^+$ .....	71
iib. Oxidação com $KMnO_4$ .....	72
iic. Reação com $H_2SO_4$ (concentrado).....	72
iii. Íons Iodeto ( $I^-$ ).....	74
iiia. Reação com íons prata, $Ag^+$ .....	74
iiib. Reação com íons nitrito, $NO_2^-$ .....	74
iiic. Reação com $H_2SO_4$ concentrado.....	75
iv. Íons Fluoreto ( $F^-$ ).....	75

<i>Reação com lâmina de vidro</i> .....	75
Procedimento experimental B.....	77
i. Íons Sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).....	77
<i>Reação com íons bário, <math>Ba^{2+}</math></i> .....	77
ii. Íons Carbonato ( $CO_3^{2-}$ ).....	78
iii. Íons Permanganato ( $MnO_4^-$ ).....	78
iv. Íons Cromato ( $CrO_4^{2-}$ ).....	79
Destino dos resíduos.....	79
<b>Capítulo 5</b> .....	80
Experimento 5.1 Análise de Mistura de Sólidos .....	80
Introdução .....	80
Observação física.....	80
Provas diretas ou testes preliminares.....	81
Teste de chama .....	81
Solubilidade .....	81
Tratamento de resíduos insolúveis.....	82
<i>Método 1</i> .....	82
<i>Método 2</i> .....	83
Determinação de ânions .....	83
Determinação de cátions .....	84
Destino dos resíduos.....	84
<b>Capítulo 6</b> .....	85
Experimento 6.1 Ácidos, Bases e Sais: Introduzindo a medida de pH .....	85
Introdução .....	85
Objetivos do experimento .....	86
Material .....	86
Reagentes.....	87
Procedimento experimental.....	87
Tratamento dos dados .....	88
Destino dos resíduos.....	88
Experimento 6.2 Produto de solubilidade, $K_{ps}$ , de um sal.....	89

Introdução .....	89
Objetivos do experimento .....	89
Material.....	89
Reagentes.....	89
Procedimento experimental .....	90
Tratamento dos dados .....	90
Questões.....	91
Destino dos resíduos.....	91
Experimento 6.3 Solução tampão .....	91
Introdução .....	91
Objetivos do experimento .....	92
Material.....	93
Reagentes.....	93
Procedimento experimental .....	93
Tratamento dos dados .....	94
Questões.....	95
Destino dos resíduos.....	95
<b>Capítulo 7.....</b>	<b>96</b>
Aparelhagem e técnicas básicas de trabalho no laboratório .....	96
Balança analítica .....	100
Vidrarias aferidas .....	102
<i>Pipetas</i> .....	103
<i>Provetas</i> .....	106
<i>Buretas</i> .....	107
<i>Balões volumétricos</i> .....	109
<i>Limpeza das vidrarias volumétricas</i> .....	110
Técnicas Básicas de Laboratório .....	112
<i>Amostragem</i> .....	112
<i>Pesagem</i> .....	112
<i>Dissolução</i> .....	113
<i>Precipitação</i> .....	115
<i>Filtração</i> .....	116

<i>Lavagem</i> .....	118
<i>Secagem e calcinação</i> .....	119
Experimento 7.1 Aferição de aparelhos volumétricos .....	120
Aferição de uma pipeta .....	120
Objetivos do experimento .....	121
Materiais .....	121
Reagentes .....	122
Procedimento experimental .....	122
Destino dos resíduos .....	124
<b>Capítulo 8</b> .....	126
Experimento 8.1 Análise gravimétrica .....	126
Determinação do teor de cloreto no sal de cozinha .....	126
Objetivos do experimento .....	127
Materiais .....	128
Reagentes .....	128
Procedimento experimental .....	129
Destino dos resíduos .....	131
<b>Capítulo 9</b> .....	132
Experimento 9.1 Volumetria de neutralização .....	132
Preparo e padronização de uma solução de NaOH .....	132
Objetivos do experimento .....	133
Materiais .....	133
Reagentes .....	133
Procedimento experimental .....	133
Determinação do teor de ácido acético no vinagre .....	135
Objetivos do experimento .....	135
Materiais .....	135
Reagentes .....	136
Procedimento experimental .....	136
Preparo e padronização de uma solução de HCl .....	137
Objetivos do experimento .....	138

Materiais .....	138
Reagentes.....	139
Procedimento experimental .....	139
Determinação do teor de hidróxido de magnésio no leite de magnésia ...	141
Objetivos do experimento .....	143
Materiais .....	143
Reagentes.....	143
Procedimento experimental .....	143
Destino dos resíduos.....	145
<b>Capítulo 10</b> .....	146
Experimento 10.1: Volumetria de precipitação (Método de Mohr) .....	146
Preparo e padronização de $\text{AgNO}_3$ .....	146
Objetivos do experimento .....	147
Materiais .....	147
Reagentes.....	147
Procedimento experimental .....	148
Determinação da composição de uma mistura de sais de mesmo ânion...	150
Objetivos do experimento .....	150
Materiais .....	150
Reagentes.....	150
Procedimento experimental .....	150
Destino dos resíduos.....	152
<b>Capítulo 11</b> .....	153
Experimento 11.1 Volumetria de oxirredução .....	153
Preparo e padronização de uma solução de $\text{KMnO}_4$ .....	153
Objetivos do experimento .....	154
Materiais .....	154
Reagentes.....	155
Procedimento experimental .....	155
Determinação do teor de ferro em uma amostra de minério de ferro.....	157
Objetivos do experimento .....	157

Materiais .....	157
Reagentes.....	158
Procedimento experimental .....	158
Destino dos resíduos.....	159
<b>Capítulo 12</b> .....	161
Experimento 12.1 Volumetria de complexação .....	161
Preparo e padronização de uma solução de EDTA .....	161
Objetivos do experimento .....	162
Materiais .....	162
Reagentes.....	162
Procedimento experimental .....	163
Determinação da dureza da água de torneira.....	163
Objetivos do experimento .....	163
Materiais .....	164
Reagentes.....	164
Procedimento experimental .....	164
Destino dos resíduos.....	166
<b>Capítulo 13</b> .....	167
Experimento 13.1 Fotometria de chama .....	167
Determinação de sódio e/ou potássio por Fotometria de chama .....	167
Objetivos do experimento .....	167
Materiais .....	167
Reagentes.....	168
Procedimento experimental .....	168
Tratamento dos dados .....	169
Destino dos resíduos.....	169
<b>Capítulo 14</b> .....	170
Experimento 14.1 Titulação condutimétrica .....	170
Titulação condutimétrica de uma solução de HCl e de uma solução de H <sub>3</sub> COOH com NaOH .....	170

Objetivos do experimento .....	170
Materiais .....	170
Reagentes.....	171
Esquema experimental.....	171
Procedimento experimental .....	172
Tratamento dos dados .....	173
Destino dos resíduos.....	173
<b>Capítulo 15</b> .....	174
Experimento 15.1 Titulação potenciométrica .....	174
Titulação potenciométrica de uma solução de $H_3PO_4$ com NaOH.....	174
Objetivos do experimento .....	174
Materiais .....	174
Reagentes.....	175
Esquema experimental.....	175
Procedimento experimental .....	176
Tratamento de dados .....	177
Destino dos resíduos.....	178
<b>Capítulo 16</b> .....	179
Experimento 16.1 Estudo Espectrofotométrico .....	179
Verificação da validade da lei de Beer-Lambert.....	179
Objetivos do experimento .....	179
Materiais .....	179
Reagentes.....	180
Procedimento experimental .....	180
Tratamento dos dados .....	182
Destino dos resíduos.....	183
<b>Capítulo 17</b> .....	185
Experimento 17.1 Cromatografia em camada delgada (CCD).....	185
Separação de indicadores por CCD.....	185
Objetivos do experimento .....	185

Materiais .....	185
Reagentes.....	186
Procedimento experimental .....	186
Tratamento dos dados .....	188
Destino dos resíduos.....	188
Experimento 17.2 Cromatografia em Coluna .....	188
Separação de pigmentos.....	188
Objetivos do experimento .....	188
Material.....	189
Reagentes.....	189
Procedimento experimental .....	189
Destino dos resíduos.....	191
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>193</b>
<b>Sobre os autores.....</b>	<b>195</b>
<i>Prof. Dr. Josimar Ribeiro .....</i>	<i>195</i>
<i>Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira .....</i>	<i>196</i>

# Capítulo 1

## CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A química analítica qualitativa está preocupada com a identificação dos constituintes presentes em uma determinada amostra. Desta forma, o químico analítico há de se preocupar em montar um experimento capaz de separar o analito e depois identificá-lo. Outro problema comum a química qualitativa está relacionada à identificação de impurezas ou a confirmação de sua ausência em um determinado produto durante a fabricação.

Inicialmente, é importante descrever alguns procedimentos necessários para uma boa prática laboratorial. Dentre elas, discutiremos brevemente os seguintes tópicos: cuidado com vidraria; aquecimento de tubo de ensaio; chama do bico de Bunsen; microanálise e semimicroanálise.

Para evitar risco com vidrarias trincadas, por exemplo, béqueres, tubos de ensaio, etc., é preciso examinar toda a vidraria procurando por trincas e lascas, pois o vidro com trincas pode quebrar e causar ferimentos ao ser aquecido. O procedimento mais usado para eliminar lascas em vidro de borossilicato é o polimento a fogo, porém, se isto não for possível, a vidraria deverá ser descartada em recipiente apropriado.

Com respeito à limpeza da vidraria, o procedimento mais recomendado é lavar os objetos cuidadosamente com uma escova em água quente e detergente, em seguida, deve-se enxaguar exaustivamente com bastante água e, finalmente, com água destilada ou deionizada. Em alguns casos, é preciso usar soluções de limpeza que apresentam um grau maior de agentes oxidativos e/ou corrosivos, para poder retirar os materiais aderidos ao vidro de forma satisfatória.

**Água deionizada** é aquela que passou por um processo de retirada de praticamente todos os íons presentes na água destilada.

A figura 1.1 ilustra um bico de Bunsen comumente usado em laboratórios como sistema de aquecimento, fornecendo calor para diversas finalidades, tais como: preparo de peças de vidro, aquecimento de soluções, etc. Em geral, a chama formada pelo bico de Bunsen é cônica. A chama pode ser dividida em quatro partes: zona oxidante; zona quente; zona redutora e zona fria. A zona quente é a que apresenta temperatura mais alta da chama e a porção interna próxima à superfície da saída do bico de Bunsen, a temperatura mais baixa. O combustível usado é o gás liquefeito de petróleo (GLP), formado por uma mistura de butano e propano, e o comburente o oxigênio do ar atmosférico, que pode ser controlado pela entrada na base do aparelho.

Figura 1.1 - Bico de Bunsen

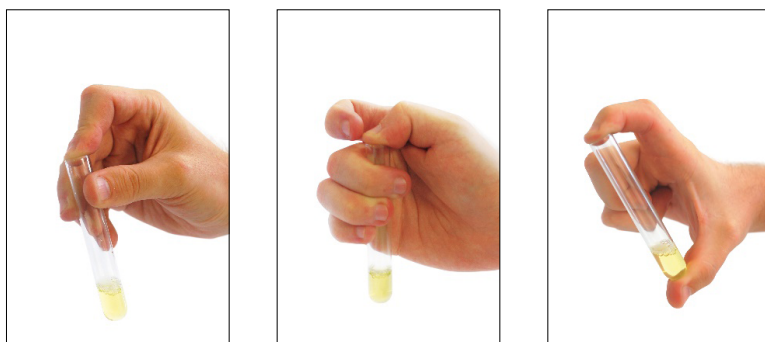


Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Tubos de ensaios, béqueres, cadinhos podem ser aquecidos diretamente na chama do bico de Bunsen sobre a parte mais quente da chama, permitindo que a maior parte do calor se espalhe sobre eles.

Aprenda a ser eficiente no laboratório, durante o manuseio das soluções, por exemplo, quando estiver misturando soluções dentro de um tubo de ensaio, use um bastão de vidro e evite friccionar o fundo do tubo, pois ele pode se quebrar, o que pode levar à perda da amostra ou, na pior das hipóteses, causar ferimento ao operador, ou seja, você (veja figura 1.2). Lembre-se também que o seu polegar “não é tampa”, e, portanto, não pode ser usado para inverter o tubo de ensaio.

Figura 1.2 - (A) Procedimentos incorretos com o tubo de ensaio.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Outro problema é o aquecimento de soluções em tubos de ensaios. Para evitar a perda do líquido por borbulhamento repentino, não se deve aquecer mais do que 2 mL de solução em tubo de ensaio de 10 cm. Deve-se aquecer a parte superior do líquido agitando lateralmente o tubo, este procedimento evita o borbulhamento violento do líquido (figura 1.3).

Figura 1.2 - (B) Procedimento correto com o tubo de ensaio.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Figura 1.3 - Procedimento para aquecer líquidos em tubo de ensaio.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Nós podemos classificar os métodos analíticos comparando a quantidade de substância presente na amostra a ser analisada da seguinte maneira:

1. Macroanálise: utiliza béqueres de 250 mL ou tubos de ensaio grandes. Se apresentar grande quantidade de precipitado,

deve-se realizar a separação por filtração usando um funil e papel de filtro adequado.

2. Semimicroanálise: a quantidade de substância usada na análise é cerca de dez a vinte vezes menor que na macroanálise. Trabalha-se com tubos de ensaio com capacidade de 5 a 10 mL. Nas reações envolvendo precipitados, o sólido é separado mediante centrifugação ou por microfiltração com pequenos funis.

## EXPERIMENTO 1.1 IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS DO GRUPO I: Na<sup>+</sup>; K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

### Introdução

Alguns metais alcalinos podem ser facilmente identificados mediante teste simples. Esses metais são, por exemplo, os íons dos elementos sódio (Na) e potássio (K), os quais são metais pertencentes ao grupo 1 da tabela periódica. Os íons destes metais raramente apresentam formação de complexos e os seus compostos são solúveis em água na sua grande maioria. Essa característica pode ser explicada devido a perda de um elétron da última camada da eletrosfera destes elementos, o que os leva a ter uma estrutura de um gás nobre, além disso, eles ficam com tamanho iônico relativamente grande e uma carga pequena, isto favorece a fraca atração por ânions e/ou moléculas presentes em solução. Esta característica dificulta a separação destes elementos pela precipitação ou complexação usando um reagente específico, conseqüentemente a identificação destes elementos deve ser feita numa solução que os contenha. Outro íon que apresenta o mesmo comportamento e propriedades semelhantes é o íon amônio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, desta forma, este íon também é incluído dentro deste grupo.

Neste caso, “como é possível identificar cada íon presente em uma solução contendo os três elementos”?

Para responder esta questão é preciso entender o fenômeno de emissão de luz que ocorre quando um íon de um determinado metal

é aquecido numa chama. Este fenómeno você já estudou em Química Geral. Quando um elemento químico é aquecido, por exemplo, usando uma chama de um bico de Bunsen (veja figura 1.1), a energia fornecida pela chama é suficiente para excitar uma quantidade grande de elétrons do elemento em questão. O elétron ao retornar para o estado inicial (fundamental do átomo, ou íon) emite energia na forma de luz visível que pode ser usada para identificar o elemento químico presente, pois a energia liberada é característica do elemento que a emitiu.

### **Objetivos do experimento**

Detectar os elementos formadores de um determinado composto, através do ensaio por via seca (ensaio de coloração de chama);

Identificar os íons  $K^+$  e  $NH_4^+$  presentes em solução via reação com cobaltonitrito de sódio (via úmida).

### **Material**

- Vidro de relógio
- Cabo de Kolle
- Fio de Monel (Liga de Ni-Cr) ou fio de platina de 5 cm de comprimento e 0,03-0,05 mm de diâmetro (o fio pode estar preso a um bastão de vidro)
- Bico de Bunsen
- Vidro de cobalto
- Suporte para tubo de ensaio
- Centrífuga ou filtro
- Papel de filtro
- Tubo de ensaio
- Papel de pH universal
- Papel tornassol azul e vermelho
- Suporte universal

- Bastão de vidro
- Sistema para banho-maria

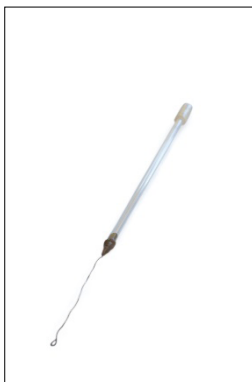
## Reagentes

- HCl (ácido clorídrico) 6,0 mol L<sup>-1</sup>
- NaOH (hidróxido de sódio) 4 mol L<sup>-1</sup>
- NaCl (cloreto de sódio) 0,2 mol L<sup>-1</sup>
- KCl (cloreto de potássio) 0,2 mol L<sup>-1</sup>
- NH<sub>4</sub>Cl (cloreto de amônio) 0,2 mol L<sup>-1</sup>
- Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (cobaltonitrito de sódio) 0,2 mol L<sup>-1</sup>
- CH<sub>3</sub>COOH (ácido acético) 3 mol L<sup>-1</sup>
- CH<sub>3</sub>COONa (acetato de sódio) 3 mol L<sup>-1</sup>

## Procedimento experimental A

1. Fixar o fio de Monel na extremidade do cabo de Kolle (veja figura 1.4);

Figura 1.4 - Fio de Monel na extremidade do cabo de Kolle



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

2. Limpeza do fio de Monel: Colocar o fio em uma solução de HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$  contida em um vidro de relógio, em seguida, levá-lo à região de fusão da chama do bico de Bunsen. Repetir o procedimento até que o fio esteja completamente limpo. O fio estará limpo quando não mais transmitir coloração à chama;
3. Mergulhar o fio na solução de ácido clorídrico contida em um vidro de relógio e, então, numa porção da substância em análise, de modo que esta fique aderida ao fio. Levar o fio contendo a amostra à zona oxidante inferior da chama e, então, observar a cor transmitida à chama. Repetir o procedimento de limpeza do fio e testar outro sal;
4. A chama de sódio mascara a de outros cátions caso o sal testado esteja contaminado com sódio. Para contornarmos este problema, repetiremos o mesmo procedimento do item 3 e, observamos a cor da chama através de uma placa de vidro de cobalto que absorve a cor amarela, neste caso devido ao sódio, e as outras cores serão modificadas.

**Atividade 1.1** Verifique se suas observações podem ser sustentadas pelo que foi descrito na literatura.

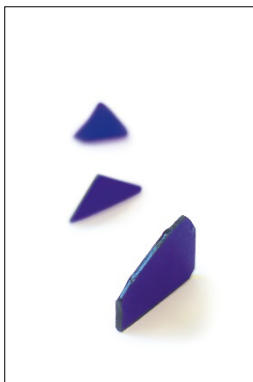
**Atividade 1.2** Explique o que é espectro contínuo e descontínuo.

**Atividade 1.3** Descreva o perfil da chama do bico de Bunsen (regiões e suas utilidades).

Tabela 1.1 Para anotação dos resultados do teste de chama

	<b>Observação (Sem vidro de cobalto)</b>	<b>Observação (Com vidro de cobalto)</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>		
<b>K<sup>+</sup></b>		
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>		

Figura 1.5 – Vidro de Cobalto



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Tenha cuidado ao manusear algumas substâncias, pois algumas apresentam certo grau de risco.

## Procedimento experimental B

O procedimento a seguir ilustra a identificação do íon potássio pela precipitação com cobaltonitrito de sódio (via úmida).

1. Primeiramente, é necessário eliminar fontes de interferência provenientes dos íons amônio, para isso, adicione em um tubo de ensaio quatro gotas do analito contendo os íons  $K^+$  e  $NH_4^+$  ( $KCl$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $NH_4Cl$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente) e em seguida adicione seis gotas de solução de  $NaOH$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  (para preparar o analito utilize duas gotas de solução de  $KCl$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  + duas gotas de solução de  $NH_4Cl$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ );
2. Em seguida, aqueça cuidadosamente o tubo de ensaio na chama do bico de Bunsen, e verifique o desprendimento de amônia ( $NH_3$ ) usando um papel tornassol vermelho ume-decido com água destilada;

3. Após a retirada total do  $\text{NH}_3$ , neutralizar a solução com ácido acético diluído ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ ) até pH próximo a cinco (papel de tornassol passa de azul para rosa);

Figura 1.6 – Papel tornassol azul e vermelho



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

4. Num tubo de ensaio com a solução neutralizada, adicione duas gotas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e duas gotas de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ambos 3 mol  $\text{L}^{-1}$ ;
5. Em seguida, adicione seis gotas de solução de  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ; (observação: prefira usar uma solução de cobalt-nitrito de sódio recentemente preparada e se o precipitado não se formar rapidamente, deixe a solução em repouso por alguns minutos);

**Atividade 1.4** Sugira outro procedimento experimental para identificar a presença de  $\text{NH}_4^+$  no analito.

**Atividade 1.5** Escreva todas as reações envolvidas no procedimento experimental.

### Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

## EXPERIMENTO 1.2 IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS DO GRUPO II: Mg<sup>2+</sup>; Ca<sup>2+</sup>; Sr<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup>

### Introdução

Conforme destacamos na introdução do experimento 1.1, as propriedades dos elementos pertencentes ao grupo I são semelhantes em si. O mesmo acontece para os elementos que constituem o grupo II que são magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba). Novamente, estes elementos estão próximos a um gás nobre na tabela periódica e, conseqüentemente, a perda de dois elétrons faz surgir um íon que têm o mesmo número de elétrons que o átomo de um gás nobre. Esta característica fornece a estes elementos propriedades químicas e físicas tais como baixa solubilidade da maioria dos compostos que eles formam e formação de complexos.

A solubilidade e o produto de solubilidade em água de alguns sais destes elementos são apresentados na tabela 1.2.

Tabela 1.2 Produto de solubilidade e solubilidades de alguns compostos formados com os elementos do grupo II.

Ânion	Cátion							
	Mg <sup>2+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Sr <sup>2+</sup>		Ba <sup>2+</sup>	
	Solubili- dade g/100 g H <sub>2</sub> O	<i>K<sub>ps</sub></i>	Solubili- dade g/100 g H <sub>2</sub> O	<i>K<sub>ps</sub></i>	Solubili- dade g/100 g H <sub>2</sub> O	<i>K<sub>ps</sub></i>	Solubili- dade g/100 g H <sub>2</sub> O	<i>K<sub>ps</sub></i>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,5 × 10 <sup>1</sup>	-	2,0 × 10 <sup>-1</sup>	2,5 × 10 <sup>-5</sup>	1,0 × 10 <sup>-2</sup>	3,2 × 10 <sup>-7</sup>	2,4 × 10 <sup>-4</sup>	1,1 × 10 <sup>-10</sup>
OH <sup>-</sup>	1,0 × 10 <sup>-3</sup>	7,1 × 10 <sup>-12</sup>	1,6 × 10 <sup>-1</sup>	6,5 × 10 <sup>-6</sup>	1,7 × 10 <sup>0</sup>	3,1 × 10 <sup>-4</sup>	3,9 × 10 <sup>0</sup>	3,0 × 10 <sup>-4</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	9,0 × 10 <sup>-2</sup>	3,5 × 10 <sup>-8</sup>	1,5 × 10 <sup>-3</sup>	4,5 × 10 <sup>-9</sup>	1,0 × 10 <sup>-3</sup>	9,3 × 10 <sup>-10</sup>	2,0 × 10 <sup>-3</sup>	5,0 × 10 <sup>-9</sup>
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,4 × 10 <sup>2</sup>	-	1,9 × 10 <sup>1</sup>	7,1 × 10 <sup>-4</sup>	1,2 × 10 <sup>-1</sup>	3,6 × 10 <sup>-6</sup>	4,0 × 10 <sup>-4</sup>	2,1 × 10 <sup>-10</sup>
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,5 × 10 <sup>-2</sup>	8,6 × 10 <sup>-5</sup>	7,0 × 10 <sup>-4</sup>	1,7 × 10 <sup>-9</sup>	5,0 × 10 <sup>-3</sup>	5,0 × 10 <sup>-8</sup>	1,0 × 10 <sup>-2</sup>	1,0 × 10 <sup>-6</sup>

Fonte: SKOOG (2008).

A separação dos elementos pertencentes ao grupo II depende quase inteiramente das diferenças nas solubilidades de seus sais, as quais mostram uma variação regular pela tabela periódica dos elementos. Os conceitos abordados no livro de Química Analítica Teórica, tais como: solubilidade, produto de solubilidade, equilíbrio químico, formação de precipitado, serão intensamente úteis na interpretação dos fenômenos durante a realização dos experimentos.

O procedimento analítico usual para esse grupo é separar inicialmente os íons de Mg, dos íons dos elementos Ca, Sr e Ba através da precipitação destes elementos usando o carbonato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) como reagente de precipitação em uma solução tampoadada a pH próximo a 9 ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ). Assim, os íons amônio são usados para controlar a concentração dos íons carbonatos em solução, evitando a precipitação de magnésio. Posteriormente, os íons  $\text{Mg}^{2+}$  podem ser precipitados na forma de fosfato de amônio e magnésio hexaidratado ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Os íons de  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  podem ser separados precipitando os íons  $\text{Ba}^{2+}$  na forma de cromato de bário ( $\text{BaCrO}_4$ ) e, finalmente, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  podem ser precipitados usando o reagente de precipitação oxalato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), que forma um precipitado branco.

## **Objetivos do experimento**

Estudar o procedimento de separação de metais do grupo II;  
Investigar a solubilidade de alguns compostos formados pelos metais Mg, Ca, Sr, Ba.

## **Material**

- Suporte para tubo de ensaio
- Centrífuga ou filtro
- Papel de filtro
- Bico de Bunsen

- Tubo de ensaio
- Papel de pH universal
- Papel tornassol azul e vermelho
- Suporte universal
- Bastão de vidro
- Sistema para banho-maria
- Cápsula de porcelana

## Reagente

- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de magnésio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de cálcio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de bário)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sódio)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônio)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HCl}$  (ácido clorídrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (carbonato de amônio)  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (hidrogenofosfato de sódio)  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (acetato de amônio)  $3 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (cromato de potássio)  $1 \text{ mol L}^{-1}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (oxalato de amônio)  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$

## Procedimento experimental A

1. Misture em um tubo de ensaio 4 gotas de uma solução de concentração  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  dos seguintes metais na forma de nitrato:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;
2. Em seguida adicione, com agitação, 12 gotas de  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e 16 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  até o sistema ficar com o pH próximo a 9, use um papel indicador para monitorar o pH.

A finalidade deste procedimento é criar um meio tamponado usando o ácido fraco  $\text{NH}_4^+$  ( $K_a = 5,5 \times 10^{-10}$ );

3. Sob agitação aqueça a solução do item 2 em banho-maria e junte 25 gotas de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Lembre-se que o aquecimento não pode ser sob fervura e deve durar por aproximadamente cinco minutos;
4. Filtre o precipitado ou centrifugue o precipitado. Escreva no seu caderno de laboratório as reações de precipitação que ocorreram;
5. Para uma precipitação quantitativa, é necessário adicionar na solução resultante do passo quatro algumas gotas de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Verifique se o pH continua alcalino (em torno de 9), caso contrário acrescente três gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ , repita o procedimento até não haver mais formação de precipitado;

Uma solução turva é sinal de precipitado;

6. Junte os precipitados obtidos nos itens 4 e 5 e guarde para fazer a separação e identificação dos íons bário e cálcio no próximo procedimento experimental;
7. Em seguida, adicione ao sobrenadante do item 5, algumas gotas de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  para confirmar a presença de íons  $\text{Mg}^{2+}$ , pela formação de um precipitado branco cristalino de  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

## **Procedimento experimental B**

1. Lave e centrifugue o precipitado obtido no item 6 do procedimento experimental A descartando a água de lavagem;
2. Adicione cinco gotas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e aqueça o suficiente para dissolver o precipitado. Em seguida, tampone

- a solução usando 1 mL de água destilada + cinco gotas de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ ;
3. Adicione três gotas de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , agite o tubo de ensaio e, posteriormente, centrifugue (ou filtre);

Se a solução não ficar amarela, acrescente mais  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , gota a gota, para não colocar muito excesso desse reagente;

4. Guarde a solução do sobrenadante para a identificação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ;
5. Um precipitado amarelo indica a presença de bário na forma de cromato de bário. Contudo, isto pode ser confirmado adicionando-se três gotas de  $\text{HCl}$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  para dissolver o precipitado amarelo. Em seguida, adicione 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , agite e centrifugue. A formação de um precipitado branco de  $\text{BaSO}_4$ , confirma a presença de bário.
6. A solução resultante, dos itens 3 e 4, contendo  $\text{Ca}^{2+}$ , adicione três gotas de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,25 mol  $\text{L}^{-1}$ , agite e deixe em repouso cerca de três minutos. A formação de um precipitado branco de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , confirma a presença de cálcio.

**Atividade 1.6** Faça o fluxograma da separação do grupo II.

**Atividade 1.7** Escreva todas as reações envolvidas no procedimento experimental.

### **Destino dos resíduos**

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

# Capítulo 2

## EXPERIMENTO 2.1 IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS PERTENCENTES AO GRUPO III: $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$

### Introdução

Alguns dos elementos deste grupo tais como: crômio (Cr); manganês (Mn); ferro (Fe); cobalto (Co); níquel (Ni) e zinco (Zn) são elementos classificados como metais de transição. Os elementos de transição ou “metais de transição” são definidos pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como “Um elemento cujo átomo possui um subnível *d* incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível *d* incompleto”, e são representados na tabela pelo bloco *d* (grupo 3 ao 12). Por essa definição, o elemento Zn não poderia ser considerado um metal de transição pois este elemento não usa os elétrons *d* para formar compostos, assim, alguns autores preferem deixar o Zn junto com o alumínio (Al), que também não é um metal de transição. O Al tem muitas propriedades similares às dos íons crômio(III) e ferro(III), devido ao fato deles possuírem raios iônicos próximos ( $\text{Al}^{3+} = 50 \text{ pm}$  e  $\text{Fe}^{3+} = 64 \text{ pm}$ ) e a mesma carga.

Algumas propriedades destes elementos vêm da capacidade de poderem existir em diferentes estados de oxidação. Por exemplo, a

deficiência de elétrons nos orbitais d, ou seja, o seu preenchimento incompleto é responsável pela coloração dos compostos formados por estes elementos. Por outro lado, o Zn tem baixa reatividade devido ao preenchimento completo dos orbitais d, o que leva a um pequeno ou parcial poder de blindagem dos elétrons d e por conseguinte, à grande atração que o núcleo exerce sobre os elétrons mais externos.

O Zn é encontrado como sulfeto, ZnS, na esfalerita, sempre em associação com minérios de chumbo (Pb). O Zn e o Al são anfotéricos, reagindo tanto como ácido quanto como base para formar íons  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  e íons  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  e íon  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , respectivamente.

O metal crômio é utilizado na metalurgia para fabricação de aço inoxidável e para a cromação. O Cr, Mn, Fe, Co e Ni tem extrema importância em diversos setores da indústria química, desde produção de pigmentos, ligas metálicas, catalisadores para reações orgânicas, fabricação de aço, aço carbono, aço alnico (para construir magnetos permanentes), aços de cobalto que são usados para fabricar instrumentos cirúrgicos.

A separação e identificação dos íons metálicos destes elementos em solução, dependem do seu comportamento específico com a amônia e com o hidróxido de sódio. Os íons Zn e Ni são convenientemente separados e identificados sob a forma de seus sulfetos. Primeiramente, a solução deve ser tamponada a pH básico (próximo a 9), o que favorece a precipitação de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e hidróxido de ferro(III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). A solução resultante contém os complexos de Zn e Ni que por sua vez podem ser precipitados na forma de sulfeto. O sulfeto de zinco ( $\text{ZnS}$ ) e o sulfeto de níquel ( $\text{NiS}$ ) são precipitados usando a tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ), que é a fonte de sulfeto, sob uma solução básica ou ligeiramente ácida. O Ni é identificado usando um reagente específico chamado dimetilglio-xima ( $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ , DMG).

No outro extremo, temos os íons de Al e Fe que podem ser separados tornando o meio mais básico, o que favorece a precipitação

do hidróxido de ferro e a solubilização do hidróxido de alumínio na forma de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Finalmente, a identificação do alumínio pode ser feita pela reprecipitação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . No outro tubo de ensaio a reação dos íons ferro(III) com tiocianato de amônio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) para formar o complexo  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]_3^+$ , o que é indicado pelo aparecimento de uma coloração vermelha característica deste complexo.

## **Objetivos do experimento**

Estudar o procedimento de separação e identificação de metais do grupo III;

Observar o comportamento dos diferentes íons em solução com excesso de reagente de precipitação;

Investigar o papel do tampão no controle das concentrações dos íons hidrônios e hidróxidos.

## **Material**

- Suporte para tubo de ensaio
- Centrífuga ou filtro
- Papel de filtro
- Tubo de ensaio
- Bico de Bunsen
- Papel de pH universal
- Papel tornassol azul e vermelho
- Suporte universal
- Bastão de vidro
- Sistema para banho-maria
- Cápsula de porcelana

## Reagente

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (nitrato de alumínio(III))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de níquel(II))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (nitrato de ferro(III))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de zinco(II))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônio)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HCl}$  (ácido clorídrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cloreto de amônio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (tioacetamida)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NH}_4\text{SCN}$  (tiocianato de amônio)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$
- $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$  (dimetilglioxima) 1% em n-propanol ou etanol.

## Procedimento experimental A

1. Em um tubo de ensaio coloque quatro gotas de cada uma das soluções  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de nitratos dos seguintes elementos: ferro(III), níquel(II), zinco(II) e alumínio(III). Posteriormente, adicione oito gotas de  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e algumas gotas de amônia  $6 \text{ mol L}^{-1}$  (obtida a partir do  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ ), lentamente, até o meio ficar básico (verifique o pH usando um papel de tornassol). Certifique-se que o meio ficará básico adicionando um excesso de 8 gotas de amônia  $6 \text{ mol L}^{-1}$ ;
2. Em seguida aqueça o tubo de ensaio durante um minuto em banho-maria, centrifugue ou filtre o precipitado;

Não jogue fora o sobrenadante, pois o mesmo contém os íons complexos de níquel ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) e zinco ( $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ). Guarde em outro tubo de ensaio para análise posterior (procedimento experimental B)

3. O precipitado contendo  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  deve ser lavado três vezes com solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
4. Para separar os hidróxidos é preciso adicionar 1 mL de  $\text{NaOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$  sob agitação. Este processo desloca o equilíbrio dos íons alumínio formando o complexo  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  que permanece em solução, porém o hidróxido continua na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipitado;
5. Separe o sobrenadante do precipitado por centrifugação ou filtragem, coloque o sobrenadante em outro tubo;

#### Não jogue fora o precipitado obtido

6. A identificação dos íons  $\text{Al}^{3+}$  pode ser feita adicionando ao sobrenadante obtido no item anterior algumas gotas de  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$ , o que desloca o pH do meio favorecendo a precipitação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de aspecto gelatinoso e cor branca;
7. Para confirmar a presença de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  prossiga a adição de  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$  até o meio ficar ácido, o que provoca a dissolução de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Em seguida, adicione algumas gotas de amônia  $6 \text{ mol L}^{-1}$  até o meio ficar alcalino (verifique com um papel de tornassol). Agitar e aquecer com cuidado em banho-maria. A reformação do precipitado gelatinoso confirma a presença de alumínio;

Algumas vezes é adicionado à solução um corante chamado aluminon (aurintricarboxilato de amônio) que é absorvido pelo precipitado para formar um pigmento vermelho que favorece a identificação do hidróxido de alumínio.

8. Lave o precipitado obtido no item 5, com água destilada quente, três vezes e despreze o sobrenadante;
9. Em seguida, coloque de 3 a 4 gotas de  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$  + duas gotas de solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  e observe a solução.

**Atividade 2.1** Escreva todas as reações envolvidas no procedimento experimental A.

### Procedimento experimental B

1. Aqueça o sobrenadante obtido no item 2 do procedimento experimental A contendo os íons complexos de níquel e zinco;
2. Em seguida, adicione aproximadamente trinta gotas de uma solução de tioacetamida  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  sob agitação e continue aquecendo a solução em banho-maria durante um período de vinte minutos;
3. Separe o precipitado formado usando uma centrífuga ou um filtro. O precipitado deve conter  $\text{ZnS}$  e  $\text{NiS}$ ;
4. Verifique se a precipitação foi quantitativa, adicionando sob a solução resultante mais algumas gotas de tioacetamida  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Se houver solução turvar, juntar com o precipitado e adicionar mais vinte gotas do reagente de precipitação (tioacetamida  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), repetindo os itens 2 e 3;
5. Após precipitação quantitativa separar o precipitado por centrifugação ou filtração e adicionar ao precipitado  $1 \text{ mL}$  de  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , agite e deixe em repouso por alguns minutos (quatro minutos), esse procedimento é necessário para separar o  $\text{ZnS}$  do  $\text{NiS}$ , pois o sulfeto de zinco é solúvel em ácido clorídrico, mas o  $\text{NiS}$  não;

Não jogue fora o sobrenadante, pois contém os íons  $\text{Zn}^{2+}$

6. Para confirmar a presença de  $\text{NiS}$ , coloque o precipitado obtido no item anterior numa cápsula de porcelana e adicione cinco gotas de  $\text{HNO}_3 \text{ } 6 \text{ mol L}^{-1}$ ;
7. Levar a cápsula para uma capela e aqueça em chama direta para a completa dissolução do precipitado;

## Tenha cuidado ao aquecer ácido forte

8. Para a identificação dos íons níquel(II) é preciso adicionar à solução resultante, amônia  $6 \text{ mol L}^{-1}$  até o meio ficar básico e finalmente adicionar algumas gotas do agente de precipitação específico para o Ni que é a dimetilglioxima. Se ocorrer a formação de um precipitado vermelho o teste é positivo;
9. Coloque o sobrenadante obtido no item 5 em uma cápsula de porcelana e aqueça em capela para eliminar o ácido sulfídrico que possivelmente tenha se formado durante a reação de dissolução do ZnS;
10. Em seguida, adicione algumas gotas do reagente de precipitação (tioacetamida  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e aqueça novamente em banho-maria até formação do precipitado branco característico do ZnS, que confirma o teste para identificar  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Atividade 2.2** Faça o fluxograma da separação e identificação do grupo III.

**Atividade 2.3** Escreva todas as reações envolvidas no procedimento experimental B.

### Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

# Capítulo 3

EXPERIMENTO 3.1 IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS DO GRUPO IV:  
 $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$

## Introdução

Diferentemente dos sulfetos formados pelos cátions do grupo III, que são solúveis em ácidos minerais diluídos, os cátions metálicos do grupo IV apresentam como principal característica a insolubilidade em tais meios. Como consequência, esta propriedade é usada para separar os íons deste grupo dos demais grupos já apresentados.

Ademais, os cátions que compõem o grupo IV são divididos em dois subgrupos:

**Grupo IVA ou subgrupo do cobre** – Apresenta-se na forma de sulfetos insolúveis em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou de sulfeto de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), sendo composto pelos cátions:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ;

**Grupo IVB ou subgrupo do arsênio** – Ao contrário do subgrupo anterior, o subgrupo do arsênio é formado por sulfetos solúveis, em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou de sulfeto de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ), dos seguintes cátions:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$ .

*i. Grupo IVA ou subgrupo do cobre*

Os cátions metálicos que compõem o subgrupo do cobre apresentam características peculiares e estados de oxidação variados. O mercúrio (Hg), por exemplo, aparece em dois estados de oxidação, +1 e +2, nos seus compostos. O estado de oxidação +1 se refere ao íon  $\text{Hg}_2^{2+}$  que, como veremos adiante, é precipitado no grupo V devido a insolubilidade do cloreto mercurioso,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Já o íon  $\text{Hg}^{2+}$  se refere ao estado de oxidação +2 e pertence ao grupo IV. Íons mercúrio(II) ( $\text{Hg}^{2+}$ ) são facilmente reduzidos a íon mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) que, por sua vez, são facilmente reduzidos a mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ).

Já o chumbo (Pb), forma compostos nos estados de oxidação +2 e +4. No entanto, o chumbo normalmente aparece nos compostos inorgânicos no estado de oxidação +2. Como veremos a seguir, o íon  $\text{Pb}^{2+}$  é precipitado no grupo V devido a insolubilidade do cloreto de chumbo. Porém, devido ao caráter pouco insolúvel do cloreto de chumbo, parte deste íon metálico aparece no grupo IV.

O chumbo aparece com estado de oxidação +4 no dióxido de chumbo,  $\text{PbO}_2$ .

O bismuto (Bi), por sua vez, aparece em três estados de oxidação, +3, +5 e -3. Sendo o estado de oxidação +3 o mais estável e facilmente hidrolisado em água.

Tricloreto de bismuto,  $\text{BiCl}_3$ , tratado com água, dá origem a um precipitado branco de cloreto de bismutila,  $\text{BiOCl}$ .

Assim como o mercúrio, o cobre (Cu) que dá nome a esse subgrupo, forma íons nos estados de oxidação +1 e +2, sendo o estado de oxidação +2 o mais comum. Os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  formam íons hidratados  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  com coloração azul claro e formam complexos com amônia,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , com coloração azul profunda.

Por fim, o cádmio (Cd) forma compostos somente no estado de oxidação +2. Assim como o  $Zn^{2+}$  e o  $Cu^{2+}$ , o  $Cd^{2+}$  forma muitos íons complexos. Porém, ao contrário do  $Cu^{2+}$  os íons  $Cd^{2+}$  formam complexos incolores, assim como os íons  $Zn^{2+}$ .

Como já mencionado anteriormente, os sulfetos metálicos do grupo IV, são insolúveis em ácidos minerais diluídos. Deste modo, é possível precipitar os sulfetos dos cátions deste grupo na presença de cátions do grupo III, presentes em solução. Para isso, basta empregar o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) diluído como agente de separação. Tal ácido pode ser adicionado ou gerado na reação.

Apesar de formarem sulfetos insolúveis, os cátions metálicos do grupo III, têm produtos de solubilidade ( $K_{ps}$ ) maiores que os cátions metálicos do grupo IV. Por essa razão eles são solúveis em ácidos minerais diluídos. A tabela 3.1 apresenta os valores dos  $K_{ps}$  dos sulfetos metálicos do grupo III e IV. Nela podemos observar que para se ter uma boa separação entre cátions do grupo III e IV é necessário controlar adequadamente a concentração de  $S^{2-}$ . Tal parâmetro reacional é controlado indiretamente pelo controle da concentração hidrogeniônica (pH) da solução.

**TABELA 3.1** Produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) dos sulfetos metálicos do grupo III e IVA.

	<b>Sulfetos metálicos</b>	$K_{ps}$
<b>Grupo III</b>	NiS	$3 \times 10^{-21}$
	CoS	$5 \times 10^{-22}$
	MnS	$1,4 \times 10^{-15}$
	ZnS	$4,5 \times 10^{-24}$
<b>Grupo IVA</b>	HgS	$9 \times 10^{-52}$
	PbS	$7 \times 10^{-28}$
	$Bi_2S_3$	$1,6 \times 10^{-72}$
	CdS	$1 \times 10^{-28}$
	CuS	$8,5 \times 10^{-45}$

Fonte: SKOOG (2008).

Após sua precipitação, os sulfetos metálicos podem ser dissolvidos em diferentes reagentes, tais como:

- Reagentes com alta concentração de íons  $H^+$ , a partir de ácidos minerais. Diminui a concentração de íons  $S^{2-}$ , o que favorece a dissolução de certos sulfetos, como por exemplo,  $CdS$  e  $PbS$ ;
- Reagentes com íons  $NO_3^-$  a quente em solução ácida. Oxidam o  $S^{2-}$  a  $S^0$ , diminuindo a concentração de  $S^{2-}$  e, por conseguinte, resultando na dissolução de certos sulfetos.

Na separação dos cátions metálicos do grupo IVA, usa-se uma solução de ácido nítrico ( $HNO_3$ )  $4 \text{ mol L}^{-1}$  para dissolver  $CdS$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$  e  $CuS$ . Assim, esses metais são separados do  $HgS$  que não se dissolve nesse meio.

- Alta concentração de agente complexante. Diminui a concentração de íon metálico a tal ponto que o sulfeto metálico se dissolve.

Dissolução do  $CdS$  em soluções contendo altas concentrações de  $Cl^-$ , com formação do complexo  $CdCl_4^{2-}$ .

## ii. Grupo IVB ou subgrupo do arsênio

O grupo IVB ou subgrupo do arsênio é formado por três cátions em diferentes estados de oxidação.

O arsênio (As), elemento que dá nome ao subgrupo, é um não metal que se apresenta em três estados de oxidação (+3, +5 e -3). No entanto, apenas os estados de oxidação +3 e +5 são estáveis em condições naturais.

Já o antimônio (Sb) apresenta características intermediárias entre os metais e não metais, sendo por isso classificado como um semimetal. Ele apresenta os mesmos estados de oxidação do arsênio (+3, +5 e -3). Porém, apenas o estado de oxidação +3 é comum,

sendo que o antimônio se apresenta nesta forma na maioria dos seus compostos.

O hidróxido de antimônio na forma de oxidação +3 apresenta caráter anfótero.

Assim como os sais de bismuto(III) (subgrupo do cobre), os sais de antimônio(III) hidrolisam-se com facilidade:



O estanho (Sn), por sua vez, apresenta apenas dois estados de oxidação (+2 e +4) em seus compostos. Por essa razão, ele se assemelha ao chumbo (subgrupo do cobre), que possui os mesmos estados de oxidação.

O  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  é anfótero, assim como o  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Já o  $\text{SnO}_2$  e o ácido estânico hidratado apresentam caráter ácido.

Como vimos anteriormente, os sulfetos do subgrupo do arsênio, assim como do subgrupo do cobre, são insolúveis em ácidos diluídos. No entanto, são solúveis em hidróxido de sódio.

A insolubilidade em ácidos diluídos permite precipitar os sulfetos deste grupo juntamente com os cátions do subgrupo do cobre, na presença do grupo III, que são solúveis em meio ácido.

Por outro lado, a solubilidade do subgrupo do arsênio em polisulfetos de amônio ou NaOH permite separá-los dos sulfetos do subgrupo do cobre, visto que estes últimos são insolúveis neste meio.

### **Objetivos do experimento**

Separar e identificar os cátions metálicos do grupo IVA ou subgrupo do cobre ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) presentes em solução por meio de ensaios por via seca e por via úmida.

## Material

- Pisseta
- Tubos de ensaio
- Espátulas
- Placa aquecedora
- Bico de Bunsen
- Centrífuga
- Conta-gotas
- Lâmina de cobre
- Vidro de relógio
- Bastão de Vidro
- Algodão

## Reagentes

- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de mercúrio(II))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de chumbo(II))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (nitrato de bismuto(III))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de cobre(II))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CdSO}_4$  (sulfato de cádmio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de mercúrio(II))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico)  $4 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) P.A. (concentrado)
- $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (tioacetamida)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HCl}$  (ácido clorídrico) P.A. (concentrado)
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (sulfato de amônio)  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (acetato de amônio)  $1 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônio)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{SnCl}_2$  (cloreto de estanho)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou 15%
- $\text{NaOH}$  (hidróxido de sódio)  $4 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NaOH}$  (hidróxido de sódio)  $6 \text{ mol L}^{-1}$

- $K_2Cr_2O_7$  (dicromato de potássio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $CH_3COOH$  (ácido acético)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $K_4[Fe(CN)_6]$  (ferrocianeto de potássio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $C_3H_8O_3$  (glicerina) 1:1 (v/v)

## Procedimento experimental A

### i. Reação com gás sulfídrico ( $H_2S$ )

1. Colocar em cinco tubos de ensaio separados duas gotas de soluções  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de nitratos de  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  e diluir cada solução com água até obter um volume final de 2 mL;

Figura 3.1 Estojo com cinco tubos de ensaio



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

2. Adicionar a cada tubo duas gotas de  $HNO_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e 0,5 mL de solução de  $CH_3CSNH_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Aquecer em banho-maria por cinco minutos.

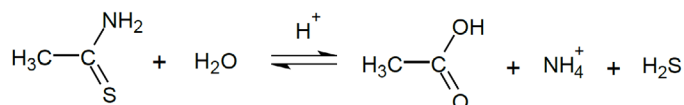
Esse procedimento deve ser realizado na capela.

Figura 3.2 Capela

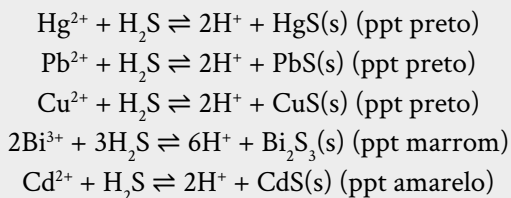


Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Ocorrerá a seguinte reação de formação de gás sulfídrico ( $H_2S$ ):

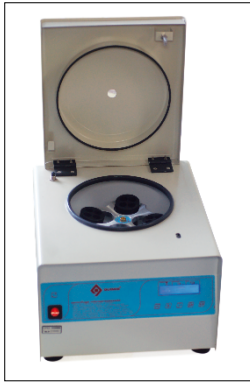


O  $H_2S$  formado reagirá com os nitratos dos metais do grupo IVA para formar precipitados na forma de sulfetos, segundo as reações:



3. Em seguida, centrifugar os precipitados obtidos e lavá-los com água quente, desprezando o sobrenadante;

Figura 3.3 Centrífuga



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

4. Testar a solubilidade dos precipitados formados com dez gotas de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  e aquecer em banho-maria por 1 minuto agitando constantemente;

Figura 3.4. Banho-maria



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

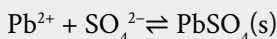
5. Tendo em vista que o  $\text{HgS}$  não sofre dissolução em meio ácido, ele deverá ser tratado com oito gotas de água régia

(duas gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado + seis gotas de  $\text{HCl}$  concentrado). Em seguida, aquecer em banho-maria;

*ii. Reação com sulfato de amônio*

1. Colocar em cinco tubos de ensaio separados duas gotas de solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , cinco gotas de água e cinco gotas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ;
2. Deixar em repouso por dois minutos e centrifugar;

Somente o  $\text{Pb}^{2+}$  deverá precipitar neste meio segundo a reação:



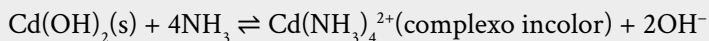
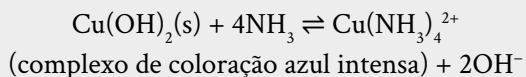
3. Tratar o precipitado com cinco gotas de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e aquecer em banho-maria.

*iii. Reação com hidróxido de amônio*

1. Colocar em cinco tubos de ensaio distintos duas gotas de solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de nitratos de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , cinco gotas de água e algumas gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  (até observar a formação de precipitado);

Para os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  ocorrerá a precipitação de hidróxidos. Com exceção do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  que é azul, os demais precipitados são brancos.

2. Continuar adicionando gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  até observar a dissolução dos hidróxidos de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Os hidróxidos de  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  não se dissolvem na presença de um excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



**Atividade 3.1** Determine em que reações se baseia a separação dos cátions do Grupo IVA dos cátions de Grupo IVB.

**Atividade 3.2** Baseado no conteúdo apresentado, explique por que os sulfetos dos cátions dos Grupos IVA e IVB precipitam em  $\text{HNO}_3$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  e os sulfetos dos cátions do Grupo III não fazem o mesmo. Determine também o que aconteceria se a concentração de  $\text{HNO}_3$  fosse maior e menor que  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ .

## Procedimento experimental B

i. Mercúrio(II) ( $\text{Hg}^{2+}$ )

ia. Reação com cobre

1. Mergulhar uma lâmina de cobre em uma solução de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , aguardando alguns minutos antes de retirá-la;

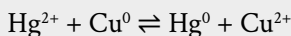
Figura 3.5 Lâmina de cobre.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

2. Esfregar a lâmina com um pano até observar que a mesma adquiere um aspecto prateado;

Tal aspecto se deve a seguinte reação:



No procedimento de análise, o íon  $\text{Hg}^{2+}$  terá que ser identificado na solução de água régia utilizada na dissolução do  $\text{HgS}$ . Portanto, a solução deve ser neutralizada antes de ser mergulhar a lâmina de cobre, evitando a dissolução da mesma.

*ib. Reação com cloreto estanoso*

1. Colocar em um tubo de ensaio três gotas de solução de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar gradativamente gotas de  $\text{SnCl}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou 15%;
2. Continuar adicionando gotas de  $\text{SnCl}_2$  até que o precipitado, inicialmente branco, se torne preto.

A presença de uma cor cinza intermediária se deve a uma mistura do precipitado branco ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) e do precipitado preto ( $\text{Hg}^0$ ).

*ii. Chumbo(II) ( $\text{Pb}^{2+}$ )*

1. Colocar em um tubo de ensaio três gotas de solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e três gotas de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Observasse a formação de um precipitado amarelo de  $\text{PbCrO}_4$ .

No procedimento de análise o chumbo é separado na forma de  $\text{PbSO}_4$ . Portanto, ele deve ser dissolvido em  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e, a seguir, tratado com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

2. Centrifugar a solução, separando o precipitado do sobrenadante e testar sua solubilidade usando algumas gotas (até solubilizar) de NaOH 6 mol L<sup>-1</sup>.

PbCrO<sub>4</sub> é solúvel em NaOH, ao contrário do (BiO)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

iii. *Bismuto(III)* (Bi<sup>3+</sup>)

1. Colocar em um tubo de ensaio duas gotas de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,2 mol L<sup>-1</sup> e três gotas de NH<sub>4</sub>OH 6 mol L<sup>-1</sup>;

Figura 3.6 Estojo com 1 tubo de ensaio



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

2. Centrifugar a solução e desprezar o sobrenadante;
3. Tratar o precipitado com uma solução de estanho de sódio recém preparada (uma gota de solução de SnCl<sub>2</sub> e algumas gotas de NaOH 4 mol L<sup>-1</sup>).

À medida que as primeiras gotas de NaOH 4 mol L<sup>-1</sup> forem adicionadas observa-se a formação de um precipitado branco de Sn(OH)<sub>2</sub>. Prosseguindo-se a adição da base até ocorrer a dissolução do precipitado com formação subsequente de estanho, Sn(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>.

iii. Cobre(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ )

iiia. Teste de Chama

1. Colocar uma pequena porção de sal de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  em um vidro de relógio;

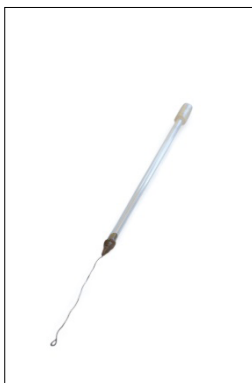
Figura 3.7 Vidro de relógio



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

2. Fazer um cotonete usando algodão e um bastão de vidro com a ponta em rosca; ou usar um fio de Monel.

Figura 3.8 Fio de Monel na extremidade do cabo de Kolle



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

3. Molhar o cotonete em HCl (concentrado) e em seguida no sal de cobre;
4. Levar à chama do bico de Bunsen e observar a coloração.

Figura 3.9 - Bico de Bunsen.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Os compostos de cobre dão uma coloração verde esmeralda na chama do bico de Bunsen.

#### *iiib. Reação com Amônia*

5. Colocar em um tubo de ensaio duas gotas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e algumas gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  (até obter uma coloração azul intensa devido a formação do complexo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ).

#### *iiic. Reação com Ferrocianeto de Potássio*

6. Colocar em um tubo de ensaio duas gotas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e algumas gotas de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $6 \text{ mol L}^{-1}$  até o meio se tornar ácido;
7. Em seguida, adicionar duas gotas de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

O cobre formará um precipitado castanho avermelhado de ferrocianeto de cobre,  $(\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ .

iv. *Cádmio(II) ( $\text{Cd}^{2+}$ )*

*Identificação de  $\text{Cd}^{2+}$  na presença de  $\text{Cu}^{2+}$*

1. Colocar em um tubo de ensaio duas gotas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  e duas gotas de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ;
2. Adicionar dez gotas de glicerina 1:1 (v/v) e algumas gotas de solução de NaOH 6 mol  $\text{L}^{-1}$  até a solução final tomar uma coloração azul;
3. A seguir, adicionar mais quinze gotas (excesso) de solução de NaOH 6 mol  $\text{L}^{-1}$ ;

O cobre fica na solução na forma do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2$  e o  $\text{Cd}^{2+}$  é precipitado na forma de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

4. Centrifugar e separar o líquido sobrenadante do precipitado;
5. Lavar o precipitado umas três vezes com 1 mL de água contendo cinco gotas de glicerina 1:1;
6. Dissolver o precipitado em uma solução de ácido acético 6 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,5 mL de tioacetamida 1 mol  $\text{L}^{-1}$  e aquecer;

Esse procedimento deve ser realizado na capela

A presença de  $\text{Cd}^{2+}$  será evidenciada pela formação de um precipitado amarelo de sulfeto de cádmio. Os íons  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  formam complexos solúveis com glicerina.

**Atividade 3.3** Descreva um teste simples para distinguir os componentes dos seguintes pares de substâncias contidas em recipientes separados:

- (a)  $\text{CuS}$  e  $\text{Bi}_2\text{S}_3$       (b)  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e  $\text{CdS}$       (c)  $\text{HgI}_2$  e  $\text{NaI}$

**Atividade 3.4** Descreva um teste simples para distinguir os componentes das seguintes misturas contidas no mesmo recipiente:

- (a)  $\text{CuS}$  e  $\text{HgS}$       (b)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$       (c)  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{BaSO}_4$

## Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

## EXPERIMENTO 3.2 IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS DO GRUPO V: $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Hg}_2^{2+}$

### Introdução

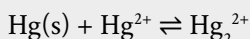
O grupo V é formado por três cátions metálicos, os íons prata, chumbo e mercúrio. O primeiro deles advém da “prata ( $\text{Ag}$ )”, um metal branco, maleável e dúctil que forma compostos em três estados de oxidação (+1, +2 e +3), sendo o estado +1 o mais comum. Por ser um elemento de transição da tabela periódica, a prata forma muitos íons complexos, tais como:  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  e  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Além disso, os íons  $\text{Ag}^+$  forma compostos que têm baixa solubilidade em água. É também insolúvel em ácidos clorídrico e sulfúrico diluídos ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e em ácido nítrico diluído ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ). Porém, dissolve-se em ácidos mais concentrados, tais como: ácido nítrico ( $8 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou ácido sulfúrico concentrado (P.A.) a quente.

A prata em solução forma íons monovalentes incolores.

Já o chumbo ( $\text{Pb}$ ) é um metal cinza azulado que forma compostos em dois estados de oxidação (+2 e +4). No entanto, apenas o dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) apresenta-se como um composto estável

de chumbo no estado tetravalente (+4), todos os demais compostos inorgânicos estáveis de chumbo apresentam estado de oxidação +2. Tais compostos dissolvem-se facilmente em solução concentrada de ácido nítrico (8 mol L<sup>-1</sup>), produzindo os íons chumbo(II) ou Pb<sup>2+</sup>.

Por fim, o mercúrio (Hg), um metal branco prateado e líquido na temperatura ambiente (densidade = 13,5 g mL<sup>-1</sup>), se apresenta em dois estados de oxidação (+1 e +2) relativamente estáveis. Os íons de mercúrio nestes dois estados de oxidação (Hg<sup>2+</sup> e Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>) ficam em um equilíbrio mútuo juntamente com o mercúrio metálico (Hg<sup>0</sup>).



No estado de oxidação +1, o íon existe na forma de um dímero  
<sup>+</sup>Hg-Hg<sup>+</sup>, ou Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Os íons de mercúrio não são atacados pelo ácido clorídrico ou pelo ácido sulfúrico 2 mol L<sup>-1</sup>, mas reagem prontamente com o ácido nítrico. A frio e em concentração elevada de ácido nítrico (8 mol L<sup>-1</sup>), com excesso de mercúrio produz íons Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Já com excesso de ácido nítrico concentrado a quente, forma-se íons Hg<sup>2+</sup>.

O ácido sulfúrico concentrado a quente também dissolve o mercúrio. Se o mercúrio estiver em excesso, serão obtidos íons Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> e se o ácido estiver em excesso, serão obtidos íons Hg<sup>2+</sup>.

Como característica ordinária, os cátions metálicos do grupo V são precipitados na forma de cloretos insolúveis pela adição de um leve excesso de ácido clorídrico (HCl). Como podemos observar na tabela 3.2, o cloreto mercurioso (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) é o menos solúvel dos três sais. Já o cloreto de chumbo (PbCl<sub>2</sub>) tem uma solubilidade moderada em água, portanto, dificilmente é removido integralmente por precipitação.

Tabela 3.2 Solubilidade em água dos cloretos de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

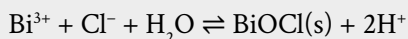
Sal	Solubilidade à 25 °C	
	$\text{g L}^{-1}$	$\text{mol L}^{-1}$
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$3,8 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-7}$
$\text{AgCl}$	$17,9 \times 10^{-4}$	$12,5 \times 10^{-6}$
$\text{PbCl}_2$	11,0	$39,5 \times 10^{-3}$

Fonte: SKOOG (2008).

O  $\text{PbCl}_2$  é pouco solúvel em soluções com temperaturas inferiores a temperatura ambiente (25 °C), porém, sua solubilidade aumenta com o aumento da temperatura. Desde modo, a quantidade de íons  $\text{Pb}^{2+}$  que passa para o grupo IV, pode ser reduzida à uma quantidade mínima mediante resfriamento da solução e usando-se excesso de HCl.

Consequentemente, é comum usar o ácido clorídrico e não cloreto de amônio ou outro cloreto solúvel na precipitação de cátions metálicos do grupo V. O ácido clorídrico fornece os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  necessários para impedir a precipitação eventual de oxicloretos de bismuto(III) e antimônio(III).

Devido ao caráter ácido da solução a reação é deslocada para a esquerda:



Um ligeiro excesso de HCl é empregado para garantir que a concentração dos três cátions em solução é a mais baixa possível. Porém, um excesso muito grande de ácido deve ser evitado, pois, pode levar a formação de cloro-complexos solúveis.

### Objetivos do experimento

Separar e identificar os cátions metálicos do grupo V ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) presentes em solução por meio de ensaios por via úmida.

## Material

- Pisseta
- Tubos de ensaio
- Espátulas
- Conta-gotas
- Espátulas

## Reagentes

- $\text{AgNO}_3$  (nitrato de prata)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de mercúrio(I))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de chumbo(II))  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (cromato de potássio)  $1 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico)  $2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) concentrado (P.A.)
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HCl}$  (ácido clorídrico) concentrado (P.A.)
- $\text{HCl}$  (ácido clorídrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NaOH}$  (hidróxido de sódio)  $4 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NaOH}$  (hidróxido de sódio)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NH}_4(\text{OH})$  (hidróxido de amônio)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (tioacetamida)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{KI}$  (iodeto de potássio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

## Procedimento experimental A

### *i. Reação com HCl diluído*

1. Colocar em 3 tubos de ensaio separados cinco gotas de soluções  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de nitratos de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  e adicionar

algumas gotas de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> com agitação até observar a formação completa de precipitado;

Figura 3.10 Estojo com três tubos de ensaio



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

2. Centrifugar os precipitados obtidos e descartar o sobrenadante;

Este procedimento deve ser realizado quatro vezes (em quatro tubos de ensaios diferentes) para cada cátion.

3. Pegue quatro tubos de ensaio para os precipitados formados a partir de cada cátion e trate da seguinte forma:
  - 3.1 Tubo 01: Adicionar 2 mL de água destilada, aquecer até entrar em ebulição e observar os casos em que a dissolução dos precipitados;
  - 3.2 Tubo 02: Adicionar algumas gotas de NH<sub>4</sub>OH 6 mol L<sup>-1</sup> até observar se há dissolução ou mudança de cor dos precipitados;
  - 3.3 Tubo 03: Adicionar algumas gotas de HCl concentrado, agitar bem e aquecer até observar se há dissolução ou mudança de cor dos precipitados;

3.4 Tubo 04: Adicionar dez gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado, agitar bem e aquecer até observar se há dissolução ou mudança de cor dos precipitados;

ii. *Reação com gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ )*

1. Colocar em 3 tubos de ensaios distintos três gotas de soluções  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de nitratos de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ;
2. Adicionar a cada tubo de ensaio uma gota de  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mL}$  de solução de tioacetamida  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ;

Figura 3.10 Conta-gotas



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

3. Aquecer em banho-maria por cinco minutos e observar a coloração dos precipitados formados.

Esse procedimento deve ser realizado na capela

Os sulfetos de  $\text{PbS}$  e  $\text{Ag}_2\text{S}$  são de cor negra. Já o mercúrio deveria apresentar uma coloração cinza que se deve a uma mistura dos precipitados branco ( $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ ) e preto ( $\text{Hg}^0$ ). No entanto, como o

mercúrio formado é finamente dividido, ele apresenta uma cor negra e mascara o  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  formado.

**Atividade 3.6** Descreva quais as implicações que os seguintes “erros” no procedimento experimental terão sobre o resultado da análise dos cátions do grupo V:

(a) Após a adição do HCl diluído e aquecimento, a solução é deixada resfriar à temperatura ambiente antes de ser centrifugada;

(b) Após a remoção do  $\text{PbCl}_2$  precipitado na etapa anterior, o sólido remanescente ( $\text{AgCl}$  e/ou  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) não é lavado exaustivamente com água quente antes da adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ .

## Procedimento experimental B

### *i. Prata(I) ( $\text{Ag}^+$ )*

#### *ia. Reação de $\text{AgCl}$ com $\text{NH}_3$*

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$ ;
2. Em seguida, adicionar algumas gotas de HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$  com agitação até observar a formação completa de precipitado;
3. Tratar o precipitado obtido com algumas gotas de  $\text{NH}_4(\text{OH})$  (fonte de  $\text{NH}_3$ )  $6 \text{ mol L}^{-1}$  até observar a sua completa solubilização;
4. Acrescentar algumas gotas de  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  até ocorrer a reprecipitação.

Se existir uma quantidade muito grande de mercúrio na amostra sob teste, ocorrerá uma perda de pequena quantidade de íons  $\text{Ag}^+$ , devido

à redução de  $\text{Ag}^+$  à  $\text{Ag}^0$ :  $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Hg}^0(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{Ag}^0(\text{s})$

*ib. Reação de  $\text{Ag}^+$  com  $\text{NaOH}$*

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de nitratos de  $\text{Ag}^+$ ;
2. Em seguida, adicionar cinco gotas de água destilada com agitação;
3. Posteriormente, adicionar algumas gotas de  $\text{NaOH } 4 \text{ mol L}^{-1}$  com agitação até observar a completa formação do precipitado de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), de cor marrom escuro.

Da mesma forma que o  $\text{AgCl}$ , o  $\text{Ag}_2\text{O}$  dissolve-se com facilidade em  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

*ii. Chumbo(II) ( $\text{Pb}^{2+}$ )*

*ii.a. Reação com  $\text{CrO}_4^{2-}$*

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e cinco gotas de água destilada;
2. Agitar a solução e adicionar uma gota de  $\text{CH}_3\text{COOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$  e uma gota de  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ;

A formação de um precipitado amarelo ( $\text{PbCrO}_4$ ) indica a presença de  $\text{Pb}^{2+}$ .

3. Em seguida, centrifugar a mistura separando o sobrenadante do precipitado;
4. Realize um teste no sobrenadante adicionando novamente uma gota de  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ . Caso não ocorra mais precipitação, desprezar o sobrenadante;
5. Para confirmar se o precipitado formado é de chumbo, adicione de 8 a dez gotas de  $\text{NaOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$  e agite até dissolvê-lo;

6. Adicionar algumas gotas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  até o meio se tornar ligeiramente ácido.

O meio estará levemente ácido quando o precipitado amarelo ( $\text{PbCrO}_4$ ) se formar novamente. Este é o teste característico do chumbo.

*iib. Reação com I<sup>-</sup>*

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e três gotas de  $\text{KI}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ;

A formação de um precipitado amarelo ( $\text{PbI}_2$ ) indica a presença de  $\text{Pb}^{2+}$ . Tal precipitado é solúvel em água quente.

2. Centrifugue a solução, desprezando o sobrenadante;
3. Em seguida, lave o precipitado com água destilada (temperatura ambiente) e teste sua solubilidade com água quente.

*iic. Reação com  $\text{SO}_4^{2-}$*

1. Colocar em um tubo de ensaio três gotas de solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e, lentamente, algumas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  até observar a formação de um precipitado branco solúvel ( $\text{PbSO}_4$ );

Deve-se tomar cuidado com a concentração do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na solução teste, pois o  $\text{PbSO}_4$  dissolve-se em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, devido a formação de  $\text{HSO}_4^-$ :



2. Testar a solubilidade do precipitado formado adicionando algumas gotas de  $\text{NaOH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ ;

iii. Mercúrio(I) ( $\text{Hg}_2^{2+}$ )

iiia. Reação de cloreto mercurioso com amônia aquosa

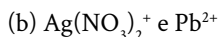
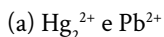
1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de soluções  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  e adicionar algumas gotas de  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$  com agitação até observar a formação completa de precipitado;
2. Em seguida, adicionar algumas gotas de  $\text{NH}_4\text{OH } 6 \text{ mol L}^{-1}$  até observar a formação de um precipitado cinza ( $\text{Hg}^0 + \text{HgNH}_2\text{Cl}$ ).

iiib. Redução de  $\text{Hg}_2^{2+}$  com cobre

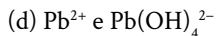
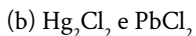
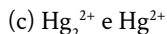
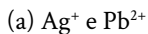
1. Colocar uma lâmina de cobre em uma solução neutra ou levemente ácida de  $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

O mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) se depositará sobre a lâmina, adquirindo um aspecto prateado:  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cu(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Hg(s)}$

**Atividade 3.6** Descreva um esquema simplificado de análise, com um número mínimo de etapas, para a identificação dos cátions presentes em cada uma das seguintes misturas:



**Atividade 3.7** Descreva um teste simples, que use apenas um reagente e permita distinguir os cátions presentes nas misturas binárias:



### Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

# Capítulo 4

EXPERIMENTO 4.1 IDENTIFICAÇÃO DE ÂNIONS:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$

## Introdução

Ao contrário dos cátions, na análise de ânions, seus íons não são subdivididos em grupos ou subgrupos. Como consequência, os ensaios utilizados na separação e identificação de ânions não são tão sistemáticos, ou seja, não existe um esquema satisfatório que permita a separação dos ânions comuns em grupos principais, e a subsequente separação inequívoca, em cada grupo, de seus componentes independentes.

Na prática a amostra que vai ser analisada é submetida a uma série de testes prévios com o objetivo de eliminar alguns ânions com base na cor da amostra, solubilidade em água, pH da solução, reações com alguns compostos específicos (ex.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{BaCl}_2$ ) e ainda nos resultados da própria análise de cátions.

pH < 2 indica a presença de  $\text{HSO}_4^-$  ou ácidos livres. pH > 10 indica a presença de íons  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Um teste positivo para o cátion  $\text{Pb}^{2+}$  somado a solubilidade da amostra em água pressupõe que o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  não estará presente na amostra.

Algumas vezes os testes prévios são suficientes para confirmar ou eliminar a presença de vários ânions. Para os demais casos, ou seja, onde os ânions não são definitivamente eliminados, são realizados testes específicos.

Os testes específicos são usados para a identificação direta de ânions na amostra original, sendo empregados como provas diretas na identificação dos ânions: carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), borato ( $\text{BO}_3^{3-}$ ), sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) e acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Os demais ânions requerem a eliminação de íons interferentes para depois serem identificados em amostras contendo uma mistura de ânions.

Íons brometo ( $\text{Br}^-$ ) e iodeto ( $\text{I}^-$ ) interferem na identificação dos íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Os íons iodeto ( $\text{I}^-$ ) interferem na identificação dos íons brometo ( $\text{Br}^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ).

A tabela 4.1 apresenta uma lista dos principais ânions e em **negrito** os ânions que serão identificados experimentalmente por testes específicos.

Tabela 4.1 Principais ânions e íons que serão identificados por testes específicos.

hidreto, $\text{H}^-$	cianato, $\text{OCN}^-$
hidróxido, $\text{OH}^-$	tiocianato, $\text{SCN}^-$
óxido, $\text{O}^{2-}$	ferrocianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
peróxido, $\text{O}_2^{2-}$	ferricianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
<b>carbonato</b> , $\text{CO}_3^{2-}$	arsenito, $\text{AsO}_3^{3-}$
hidrogeno carbonato ou bicarbonato, $\text{HCO}_3^-$	arsenato, $\text{AsO}_4^{3-}$
sulfeto, $\text{S}^{2-}$	<b>cromato</b> , $\text{CrO}_4^{2-}$
<b>sulfato</b> , $\text{SO}_4^{2-}$	dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
sulfito, $\text{SO}_3^{2-}$	<b>permanganato</b> , $\text{MnO}_4^-$
hidrogeno sulfito ou bissulfito, $\text{HSO}_3^-$	acetato, $\text{CH}_3\text{COO}^-$
tiossulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<b>cloreto</b> , $\text{Cl}^-$
persulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	hipoclorito, $\text{OCl}^-$
ditionito, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	clorato, $\text{ClO}_3^-$
silicato, $\text{SiO}_3^{2-}$	perclorato, $\text{ClO}_4^-$
nitrato, $\text{NO}_3^-$	<b>brometo</b> , $\text{Br}^-$
nitrito, $\text{NO}_2^-$	bromato, $\text{BrO}_3^-$
cianeto, $\text{CN}^-$	boratos, $\text{BO}_3^{3-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $\text{BO}_2^-$
<b>iodeto</b> , $\text{I}^-$	metafosfato, $\text{PO}_3^-$
iodato, $\text{IO}_3^-$	fosfito, $\text{HPO}_3^{2-}$
<b>fluoreto</b> , $\text{F}^-$	hidrogenofosfato, $\text{HPO}_4^{2-}$
hexafluorsilicato, $[\text{SiF}_6]^{2-}$	hipofosfito, $\text{H}_2\text{PO}^-$
ortofosfato, $\text{PO}_4^{3-}$	diidrogenofosfato, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
pirofosfato, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	formiato, $\text{HCOO}^-$
oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	citrato, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$
tartarato, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	salicicato, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$

Fonte: SKOOG (2008).

## Objetivos do experimento

Identificar os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  presentes em solução por meio de testes específicos por via úmida.

## Material

- Pisseta
- Tubos de ensaio
- Espátulas
- Cadinho de chumbo
- Tela de amianto
- Centrífuga
- Conta-gotas
- Papel indicador universal
- Tela de amianto

## Reagentes

- NaCl (cloreto de sódio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{AgNO}_3$  (nitrato de prata)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônio)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$
- NaBr (brometo de sódio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- NaBr (brometo de sódio) sólido (P.A.)
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico)  $4 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CCl}_4$  (tetracloro de carbono) P.A.
- $\text{KMnO}_4$  (permanganato de potássio)  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) concentrado (P.A.)
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico)  $2 \text{ mol L}^{-1}$
- KI (iodeto de potássio) sólido (P.A.)
- KI (iodeto de potássio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{NaNO}_2$  (nitrito de sódio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- NaF (fluoreto de sódio) sólido (P.A.)
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sódio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- HCl (ácido clorídrico)  $6 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{BaCl}_2$  (cloreto de bário)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sódio)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (hidróxido de bário) saturado
- $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio) 3%
- $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (cromato de potássio)  $1 \text{ mol L}^{-1}$

## Procedimento experimental A

### i. Íons Cloreto ( $\text{Cl}^-$ )

#### Reação com íons prata, $\text{Ag}^+$

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução de  $\text{NaCl}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar duas gotas de solução de  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ ;
2. Testar se o meio está ácido usando uma tira de papel indicador universal;

Figura 4.1. Papel indicador universal



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

3. Em seguida, adicionar cinco gotas de solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e observar a formação de um precipitado branco de  $\text{AgCl}$ ;
4. Centrifugue a solução, desprezando o sobrenadante;

5. Tratar o precipitado com algumas gotas de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  até a sua completa solubilização;
6. Adicionar, novamente a solução, algumas gotas de solução de  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e observar se o precipitado branco volta a se formar.

A nova formação do precipitado branco confirma a presença do íon cloreto.

*ii. Íons Brometo ( $\text{Br}^-$ )*

*ii.a. Reação com íons prata,  $\text{Ag}^+$*

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução de  $\text{NaBr}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar duas gotas de solução de  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ ;
2. Testar se o meio está ácido usando uma tira de papel indicador universal;
3. Em seguida, adicionar cinco gotas de solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e observar a formação de um precipitado amarelo claro de  $\text{AgBr}$ ;
4. Centrifugue a solução, desprezando o sobrenadante;
5. Tratar o precipitado com algumas gotas de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  até a sua completa solubilização;
6. Adicionar, novamente a solução, algumas gotas de solução de  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e observar se o precipitado amarelo claro volta a se formar.

A nova formação do precipitado amarelo claro confirma a presença do íon brometo.

*iib. Oxidação com  $KMnO_4$*

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução de  $NaBr$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar, lentamente, algumas gotas de solução de  $HNO_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  até acidificar a solução;

Testar a acidez do meio usando uma tira de papel indicador universal.

2. Em seguida, adicionar cinco gotas de solução de  $CCl_4$  e duas gotas de solução de  $KMnO_4$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ;

Se o bromo, liberado na reação em meio ácido com  $KMnO_4$ , for extraído com  $CCl_4$ , produzirá uma coloração que vai do alaranjado até o marrom dependendo da quantidade de  $Br_2$  presente.

3. Agitar vigorosamente até observar a mudança de coloração da fase orgânica para alaranjada. A cor alaranjada indica a presença de íons  $Br^-$ .

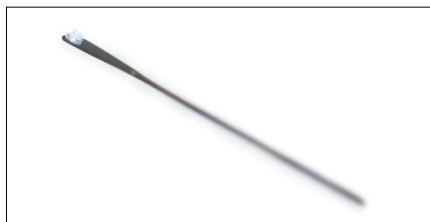
A cor da solução de  $KMnO_4$  deve desaparecer, devido a formação dos íons  $Mn^{2+}$ . Se isto não acontecer é sinal de que o brometo não está presente na amostra ou então que os íons brometo presentes foram totalmente oxidados e o  $MnO_4^-$  está em excesso.

Se a amostra a ser analisada contém além dos íons brometo, íons iodeto, estes últimos interferirão no teste

*iic. Reação com  $H_2SO_4$  (concentrado)*

1. Colocar em um tubo de ensaio uma ponta de espátula de  $NaBr$  sólido e adicionar 6 gotas de  $H_2SO_4$  concentrado;

Figura 4.2 Ponta de espátula.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

2. Aquecer em banho-maria por alguns minutos até observar o desprendimento de um gás marrom.

Esse procedimento deve ser realizado com uma pinça de madeira

Figura 4.3 Pinça de madeira



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Quando se trata uma amostra sólida de brometo com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado ocorre o desprendimento de  $\text{HBr}$  que é parcialmente oxidado a  $\text{Br}_2$  (gás marrom) pelo ácido sulfúrico.

iii. Íons Iodeto ( $I^-$ )

iiia. Reação com íons prata,  $Ag^+$

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução de KI  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar duas gotas de solução de  $HNO_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ ;
2. Testar se o meio está ácido usando uma tira de papel indicador universal;
3. Em seguida, adicionar cinco gotas de solução de  $AgNO_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e observar a formação de um precipitado amarelo de AgI;
4. Centrifugue a solução, desprezando o sobrenadante;
5. Testar a solubilidade do precipitado com algumas gotas de solução de  $NH_4OH$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;

Íons iodeto formam com o íon  $Ag^+$  um precipitado amarelo de AgI, insolúvel em solução de  $HNO_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e em solução de  $NH_4OH$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

iiib. Reação com íons nitrito,  $NO_2^-$

1. Colocar em um tubo de ensaio 6 gotas de solução de KI  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar, lentamente, algumas gotas de solução de  $H_2SO_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  até acidificar a solução;

Testar a acidez do meio usando uma tira de papel indicador universal.

2. Em seguida, adicionar três gotas de solução de  $NaNO_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e cinco gotas de solução de  $CCl_4$ ;

Íons iodeto são facilmente oxidados a iodo por íons nitrito na presença de ácido sulfúrico, clorídrico ou acético.

3. Agitar vigorosamente até observar a mudança de coloração da fase orgânica para violeta. A cor violeta indica a presença de íons  $I^-$ .

Íons  $Br^-$  não interferem neste teste, já que, não são oxidados pelos íons  $NO_2^-$  como podemos observar a partir de seus potenciais padrões de redução:  $E^\circ Br_2/Br = +1,06 V$  e  $E^\circ NO_2^-/NO = +1,00 V$ .

*iiic. Reação com  $H_2SO_4$  concentrado*

1. Colocar em um tubo de ensaio uma ponta de espátula de KI sólido e adicionar cinco gotas de  $H_2SO_4$  concentrado;
2. Observar o desprendimento de vapores violeta de  $I_2$ .

Haverá também o desprendimento de  $H_2S$  e formação de enxofre.

*iv. Íons Fluoreto ( $F^-$ )*

*Reação com lâmina de vidro*

1. Colocar em 1 cadinho de chumbo uma ponta de espátula de NaF sólido e adicionar dez gotas de  $H_2SO_4$  concentrado;

Figura 4.4 Cadinho de chumbo



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

2. Tampar o cadinho com uma lâmina de vidro;

Figura 4.5. Lâminas de vidro



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

3. Colocar o cadinho com a lâmina de vidro sobre uma tela de amianto e aquecê-lo até observar a corrosão do vidro.

Figura 4.6 Sistema de aquecimento (tela de amianto + bico de Bunsen)



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Esse procedimento deve ser realizado na capela

O ácido fluorídrico formado pela reação do NaF com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ataca o vidro, ou mais precisamente reage com o  $\text{SiO}_2$  e silicatos em geral.

O íon borato pode mascarar este teste devido a formação de  $\text{BF}_3$ .

## Procedimento experimental B

### *i. Íons Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )*

*Reação com íons bário,  $\text{Ba}^{2+}$*

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar, lentamente, algumas gotas de solução de  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  até acidificar a solução;

Testar a acidez do meio usando uma tira de papel indicador universal.

2. Em seguida, adicionar cinco gotas de solução de  $\text{BaCl}_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e observar a formação de um precipitado branco de  $\text{BaSO}_4$ .

A formação do precipitado branco indica a presença do íon sulfato.

ii. *Íons Carbonato* ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

1. Colocar em 1 tubo de ensaio cinco gotas de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar três gotas de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  para acidificar a solução;

Quando sais contendo íons carbonato são tratados com ácidos, observa-se o desprendimento de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), devido a decomposição do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) formado.

2. Encher um conta-gotas com solução de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  saturado e sem comprimir o bulbo do conta-gotas, introduzir a ponta no tubo de ensaio na solução amostra.

Este teste se baseia na reação do  $\text{CO}_2$  formado, com a solução de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . A formação de um precipitado branco de carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ), indica a presença de sulfato.

iii. *Íons Permanganato* ( $\text{MnO}_4^-$ )

1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução de  $\text{KMnO}_4$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar, lentamente, algumas gotas de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  até acidificar a solução;

Testar a acidez do meio usando uma tira de papel indicador universal.

2. Em seguida, adicionar 1 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%;

3. Observar a descoloração da solução (rosa para incolor) juntamente com a liberação de gás ( $O_2$ ).

Ambos os indícios indicam a presença do íon permanganato.

*iv. Íons Cromato ( $CrO_4^{2-}$ )*

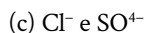
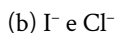
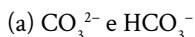
1. Colocar em um tubo de ensaio cinco gotas de solução de  $K_2CrO_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionar 1 mL de solução de  $AgNO_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ;
2. Observar a formação de um precipitado marrom avermelhado de  $Ag_2CrO_4$ ;

A formação do precipitado marrom avermelhado indica a presença do íon cromato.

3. Testar a solubilidade do precipitado com  $HNO_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Atividade 4.1** Descreva um procedimento para identificação dos ânions  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$  presentes em uma amostra em solução.

**Atividade 4.2** Explicar, por meio de reações, como é possível distinguir os seguintes pares de ânions em solução aquosa, contidos em recipientes distintos:



### **Destino dos resíduos**

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

# Capítulo 5

## EXPERIMENTO 5.1 ANÁLISE DE MISTURA DE SÓLIDOS

### Introdução

Quando um químico recebe uma amostra desconhecida de um sal ou mistura de sais, ele deve ser capaz de realizar algumas observações e testes preliminares que corroborem para a identificação de todos os cátions e ânions presentes na amostra.

Esses passos, assim como as reações que devem ser realizadas para analisar uma mistura de sais, são descritos resumidamente a seguir:

### Observação física

1. Observar cuidadosamente algumas características físicas do sólido, tais como: a cor da amostra (branca, colorida ou escura); se é higroscópica; se exala odor; se desprende gases etc.

Se a amostra for branca, podemos excluir cátions do grupo III, além de outros constituintes. Se a amostra for escura podemos suspeitar da presença de sulfetos metálicos pouco solúveis. Porém, se a amostra for colorida, muito pouco poderá ser deduzido.

## Provas diretas ou testes preliminares

Como foi visto em seções anteriores, pode-se realizar provas diretas na amostra sólida original para os íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{F}^-$ , além dos ânions  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  que não foram mencionados anteriormente.

### Teste de chama

Os testes de chama são ensaios por via seca muito úteis e bastante explorados neste livro. No entanto, tais testes não são necessariamente conclusivos, por si só, para a identificação de um íon. Isso se deve ao fato de que outros elementos podem produzir chamas coloridas que interferem no ensaio.

### Solubilidade

1. Tomar aproximadamente 0,1 g da amostra e testar a solubilidade:
2. Em 2 mL de água destilada à frio;
3. Em 2 mL de água destilada à quente;

Se a amostra não se dissolver, o sólido pode ser constituído dos seguintes precipitados:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{NiS}$ .

4. Em ambos os casos, centrifugar a solução e separar o sobrenadante;
5. Verificar o pH do sobrenadante usando um papel indicador universal.

Em uma mistura de sais não se pode ser conclusivo sobre a composição do mesmo empregando apenas uma medida de pH. No entanto, o pH poderá dar informações vitais quando se tratar de um sal puro.

## Tratamento de resíduos insolúveis

Em casos especiais, tais como para os sais  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  e  $\text{AgI}$ , em que persistir um resíduo insolúvel mesmo após um ataque com  $\text{HCl}$  ou com  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  é necessário um tratamento especial deste resíduo.

1. Colocar 100 mg da amostra sólida original em um tubo de ensaio, seguido pelo tratamento com água destilada,  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ ;

Se a amostra for insolúvel em água destilada e em  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ , mas solubilizar-se em  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ , isso significa que ela não contém sulfatos insolúveis mas pode conter sulfetos,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , ou sais de prata de ácidos fracos, como  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

2. Caso o resíduo insolúvel persista mesmo após o tratamento com ácidos, centrifugar o mesmo e transferir o líquido sobrenadante para outro tubo;
3. Em seguida, lavar o resíduo com duas alíquotas de 0,5 mL de água (separando-o por centrifugação) e tratar o resíduo inicialmente com uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para transpor todo sulfato (*método 1*), e depois com zinco e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para reduzir os haletos de prata (*método 2*).

### *Método 1*

1. Colocar 1 mL de água em um tubo de ensaio contendo o resíduo e adicionar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sólido em uma quantidade equivalente a 2 ou 3 vezes ao sólido residual;
2. Aquecer em banho-maria por 10 a 15 minutos agitando vigorosamente;
3. Centrifugar e decantar a solução que será usada no teste de sulfato;

4. Lavar o resíduo da centrifugação 3 vezes com cerca de 1 mL de água quente para remover todo o sulfato;
5. Em seguida, dissolver o resíduo oriundo da etapa 4 com cerca de 2 a três gotas de  $\text{HNO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ .
6. Realizar na solução formada testes para identificação dos íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

### *Método 2*

1. Caso permaneça algum resíduo (constituído de sais de prata) após a transposição dos sulfatos, adicionar 1 mL de água, uma gota de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, e uma pequena quantidade (8 a 10 grânulos) de zinco metálico para reduzir os haletos de prata a prata metálica;
2. Aquecer em banho-maria por cerca de 10 a 15 minutos e dispersar o resíduo com um bastão de vidro;
3. Centrifugar e transferir a solução sobrenadante para outro tubo;
4. Lavar o precipitado com duas alíquotas de 1 mL de água e centrifugar novamente;
5. Adicionar algumas gotas de  $\text{HNO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  até dissolver a prata e o excesso de zinco.

A prata é identificada nesta solução pela precipitação com cloreto, dissolução do precipitado com amônia e posterior reprecipitação pela adição de  $\text{HNO}_3$ .

### **Determinação de ânions**

Os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , e  $\text{SO}_4^{2-}$  podem ser identificados no extrato com soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) como se segue:

É conveniente analisar os ânions antes dos cátions, embora não seja uma condição obrigatória por via de regra.

1. Colocar aproximadamente 1 g de amostra num béquer de 250 mL e adicionar cerca de 3 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sólido e 30 mL de água;
2. Aquecer até a ebulição por dez a quinze minutos;
3. Decantar o precipitado lentamente e testar os ânions no extrato sobrenadante.

### Determinação de cátions

1. Observar a cor da solução aquosa;

Uma solução incolor não pode conter os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ .

2. Em seguida, observar se algum cátion pode ou não ser eliminado com base na solubilidade em água e nos resultados da análise de ânions;

Caso a mistura seja solúvel em água, provavelmente conterá íons  $\text{CO}_3^{2-}$ , portanto, os únicos cátions que podem estar presentes são:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ .

3. Para se ter uma confirmação efetiva é necessário realizar uma análise sistemática para cátions.

**Atividade 5.1** Desenvolva um esquema simplificado de análise para uma amostra desconhecida que pode conter os seguintes sólidos:

(a)  $\text{AgCl}$  e  $\text{NaOH}$

(c)  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

(b)  $\text{CuS}$  e  $\text{NaCl}$

(d)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{BaCl}_2$

### Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

# Capítulo 6

## EXPERIMENTO 6.1 ÁCIDOS, BASES E SAIS: INTRODUZINDO A MEDIDA DE pH

### **Introdução**

No estudo das funções inorgânicas é necessário verificar o princípio fundamental das propriedades químicas de algumas substâncias essenciais ao aprendizado em química básica. Neste experimento pretende-se analisar alguns reagentes bem conhecidos dos estudantes e relacionar as suas características com as funções inorgânicas: sal, ácido e base.

Tabela 6.1 Exemplos de alguns indicadores.

<b>Indicador</b>	<b>Faixa de Viragem</b>	<b>Mudança de Cor</b>
Azul de timol	1,2 - 2,8	Vermelho - Amarelo
Azul de bromofenol	3,0 - 4,6	Amarelo - Violeta avermelhado
Vermelho Congo	3,0 - 5,2	Violeta azulado - Alaranjado avermelhado
Metil Orange	3,1 - 4,4	Vermelho - Alaranjado amarelado
Verde de bromocresol	3,8 - 5,4	Amarelo - Azul
Vermelho de metila	4,4 - 6,2	Vermelho - Amarelo alaranjado
Tornassol	5,0 - 8,0	Vermelho - Azul
Vermelho de fenol	6,4 - 8,2	Amarelo - Vermelho
Vermelho de cresol	7,0 - 8,8	Amarelo - Púrpura
Azul de timol	8,0 - 9,6	Amarelo - Azul
Fenolftaleína	8,2 - 9,8	Incolor - Violeta avermelhado

Fonte: SKOOG (2008).

## **Objetivos do experimento**

Reconhecer propriedade dos ácidos, bases e sais usando indicadores e medidas de pH.

## **Material**

- Tubos de ensaio
- Pisseta (frasco lavador)
- Pipetas
- Conta-gotas
- pHmetro
- Papel tornassol azul e vermelho

## Reagentes

- HCl (ácido clorídrico)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- Vinagre
- Suco de limão
- Leite de magnésia
- NaCl (cloreto de sódio)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{AgNO}_3$  (nitrato de prata)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- NaOH (hidróxido de sódio)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (acetato de amônio)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- Água destilada
- Vermelho de metila
- Alaranjado de metila
- Fenolftaleína

## Procedimento experimental

1. Colocar 2 mL de cada solução presente na tabela abaixo em tubos de ensaios e efetuar os testes com os respectivos indicadores;
2. No caso do papel de tornassol, primeiramente, molhe um bastão de vidro com a solução e, em seguida, com o bastão de vidro, molhe o papel tornassol. Observe o que acontece e anote o resultado na tabela;
3. No caso dos indicadores, adicione duas gotas de cada indicador, observe o que acontece e anote o resultado;
4. Descartar a solução do tubo analisado no recipiente apropriado, lavar o tubo e adicionar mais 2 mL da mesma solução a ser analisada e repetir o procedimento anterior, agora com o segundo indicador (alaranjado de metila);
5. Repita o procedimento para o indicador vermelho de metila;
6. Faça o mesmo para as demais soluções que serão analisadas;
7. Preencher a tabela abaixo, com os resultados observados;

Solução	Papel de tornassol azul	Papel tornassol vermelho	Fenolftaleína	Alaranjado de metila	Verme-lho de metila	pH
Vinagre						
Suco de limão						
HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>						
NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>						
Leite de magnésia						
NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>						
Acetato de amônio 0,1 mol L <sup>-1</sup>						

8. Indicar quais as soluções e/ou substâncias possuem comportamento semelhante;

Cuidado ao manusear as vidrarias. Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após o experimento.

### Tratamento dos dados

- Descreva e discuta os resultados observados;
- Discuta as propriedades ácidas e/ou básicas das substâncias: usando as equações químicas e definições de Arrhenius e de Brönsted-Lowry.

**Atividade 6.1** O que é um ácido e uma base de Arrhenius? Exemplifique.

**Atividade 6.2** Qual a diferença entre o conceito de ácido e base de Arrhenius e de Brönsted-Lowry?

### Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

## EXPERIMENTO 6.2 PRODUTO DE SOLUBILIDADE, $K_{ps}$ , DE UM SAL

### Introdução

A solubilidade se define como a quantidade máxima de um soluto que se dissolve em determinada quantidade de solvente a uma dada temperatura, ou seja, a temperatura afeta a solubilidade da maioria das substâncias.

O produto de solubilidade,  $K_{ps}$ , de um composto é o produto das concentrações molares dos íons constituintes elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos da equação de equilíbrio.

### Objetivos do experimento

Determinar o produto de solubilidade de um determinado sal a uma dada temperatura.

### Material

- Tubos de ensaio;
- Pisseta (frasco lavador);
- Pipetas;
- Conta-gotas;
- Pipetas (1 mL).

### Reagentes

- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de cálcio)  $0,0185 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (oxalato de sódio)  $0,0185 \text{ mol L}^{-1}$

## Procedimento experimental

1. Preparar cinco tubos de ensaios contendo, em cada um deles 1 mL, 2 mL, 3 mL, 3 mL e 3 mL de água destilada, respectivamente;
2. Colocar no primeiro tubo, 2 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,0185 \text{ mol L}^{-1}$ ;
3. Retirar 1 mL do 1º tubo e adicionar ao 2º tubo. Retirar 1 mL do 2º tubo e adicionar ao 3º tubo e, assim, sucessivamente, jogando fora 1 mL do 5º tubo;
4. Calcular as concentrações molares dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  em cada tubo, através da relação  $C_1V_1 = C_2V_2$ ;
5. Preparar outros cinco tubos de ensaios e repetir o mesmo procedimento utilizando-se uma solução de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,0185 \text{ mol L}^{-1}$ ;
6. Misturar os dois grupos de tubos de ensaio na mesma ordem de numeração, ou seja, 1 com 1, 2 com 2, assim sucessivamente;
7. Calcular a concentração final de cada reagente presente nos tubos;
8. Deixar o sistema em repouso e observar a precipitação do oxalato de cálcio;
9. Como o  $K_{ps}$  é determinado quando a solução está saturada, procurar o tubo de maior concentração e que não apresente corpo de fundo (precipitado);
10. Determinar a concentração de íons neste tubo e seu  $K_{ps}$ ;

Cuidado ao manusear as vidrarias. Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após o experimento.

## Tratamento dos dados

- Faça um fluxograma do procedimento experimental;
- Faça uma tabela para a relação dos reagentes;

- Faça uma tabela dos resultados encontrado das concentrações do oxalato e nitrato;
- Descreva e discuta os resultados observados;
- Calcule o valor do  $K_{ps}$ , compare com o valor real.

**Atividade 6.3** Demonstre como a concentração de íons sulfeto relaciona-se com a concentração de íons hidrônio de uma solução mantida saturada com sulfeto de hidrogênio?

**Atividade 6.4** Por que não falamos de valores de  $K_{ps}$  de compostos iônicos solúveis?

## Questões

1. Calcule a solubilidade do oxalato de cálcio em água destilada, sabendo que o  $K_{ps}$  é  $1,7 \times 10^{-7}$ .
2. A solubilidade do sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) é de  $0,67 \text{ g L}^{-1}$ . Calcule o valor do  $K_{ps}$  do sulfato de cálcio.
3. Foram adicionados exatamente 200 mL de  $\text{BaCl}_2$   $0,0040 \text{ mol L}^{-1}$  a exatamente 600 mL de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,0080 \text{ mol L}^{-1}$ . Ocorrerá formação de precipitado?.
4. Explique a diferença entre solubilidade e produto de solubilidade de uma substância pouco solúvel como o  $\text{BaSO}_4$ .

## Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

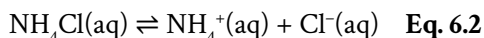
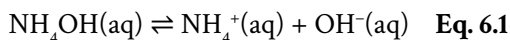
## EXPERIMENTO 6.3 SOLUÇÃO-TAMPÃO

### Introdução

Em alguns casos, principalmente em estudos bioquímicos e biológicos, deseja-se manter constante a concentração hidrogeniônica de

uma solução. A estratégia usada para controlar a concentração de íons  $H^+$  em um dado sistema é utilizar a solução reguladora de pH, denominada comumente de “solução-tampão”. A solução reguladora pode ser constituída usando um ácido fraco e sua base conjugada, ou uma base fraca e seu ácido conjugado.

Por exemplo, o equilíbrio existente em uma solução de  $NH_4OH$  (hidróxido de amônio) contendo excesso de cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) pode ser representado da seguinte maneira:



Se uma pequena quantidade de base forte, como o  $NaOH$ , for adicionada à solução formada pelas duas substâncias acima, os íons  $OH^-$  provenientes da base forte reagem com os íons  $NH_4^+$  produzindo a base fraca  $NH_4OH$ . Por outro lado, se um ácido forte é adicionado, o  $NH_4OH$  reage com o  $H^+$  formando  $H_2O$  e  $NH_4^+$ . Contudo, observa-se que em ambos os casos ocorre somente uma pequena variação da concentração de íons  $H^+$ , ou seja, uma ligeira variação do pH. O mesmo comportamento é constatado quando se usa uma solução de ácido fraco, por exemplo, ácido acético ( $CH_3COOH$ ), contendo excesso do sal acetato de sódio ( $CH_3COONa$ ). Deste modo, conclui-se que as duas soluções são tampões, pois o pH se mantém constante, mesmo após a adição de um ácido forte ou base forte, e é possível calcular o pH da solução usando a seguinte expressão:

$$pH = pK_a + \log[\text{sal}]/[\text{ácido}] \quad \text{ou} \quad pOH = pK_b + \log[\text{sal}]/[\text{base}] \quad \text{Eq. 6.3}$$

### Objetivos do experimento

Preparar uma solução-tampão;

Observar o comportamento tampão da solução.

## Material

- Béquer de 250 mL;
- Pisseta (frasco lavador);
- Pipeta;
- Conta-gota;
- Béquer de 100 mL
- pHmetro

## Reagentes

- HCl (ácido clorídrico)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
- NaOH (hidróxido de sódio)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético) P.A.
- $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acetato de sódio) P.A.
- Vermelho de metila
- Fenolftaleína

## Procedimento experimental

1. A partir da equação de Henderson-Hasselbalch, calcular em que razão deve estar presente o ácido acético e os íons acetatos em uma solução para que seu pH seja 5, sabendo que a constante de ionização do ácido acético é  $1,8 \times 10^{-5}$ ;
2. Preparar 250 mL desta solução empregando como materiais de partida solução de acetato de sódio e ácido acético. Verificar o pH da solução preparada utilizando um pHmetro.

Solicite auxílio do professor ou técnico para manusear o aparelho;

3. Coloque 50 mL da solução preparada em dois béqueres de 100 mL;
4. Coloque em outros dois béqueres de 50 mL, 100 mL de água destilada;

5. Adicionar duas gotas de cada indicador (vermelho de metila e fenolftaleína) em cada béquer, para que pequenas variações no pH das soluções possam propiciar sensíveis alterações na coloração da solução;
6. Usando o conta-gotas colocar uma gota de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em um dos béqueres contendo água;
7. Em seguida, colocar também uma gota de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em um dos béqueres contendo solução-tampão;
8. Observar o que acontece e anotar em seu caderno de laboratório;
9. Continuar a adição gota a gota de ácido a cada béquer, até um total de 1 mL, ou seja, vinte gotas;
10. Observar e anotar o que acontece;
11. Repetir o procedimento dos itens 6-10 com os outros dois béqueres usando a solução de hidróxido de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ;
12. Finalmente diluir uma amostra da solução-tampão inicial com um volume igual de água e medir o seu pH usando o pHmetro.

Cuidado ao manusear as vidrarias. Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após o experimento.

### Tratamento dos dados

- Faça um fluxograma do procedimento experimental;
- Faça uma tabela para a relação dos reagentes;
- Mostre todos os cálculos efetuados;

**Atividade 6.5** Descreva e discuta os resultados observados. Explique o efeito tamponante.

## Questões

1. O que é uma solução-tampão?
2. Por que o pH de uma solução-tampão não muda bruscamente com a adição de uma solução de ácido forte ou base forte?
3. Quantos mols de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  deveriam ser adicionados a 300 mL de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  para preparar um tampão com pH 4,50? Suponha que não haja variação de volume.

## Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções nos recipientes apropriados para descarte.

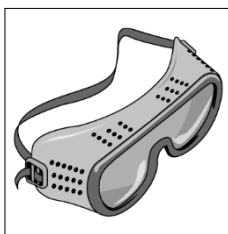
# Capítulo 7

## APARELHAGEM E TÉCNICAS BÁSICAS DE TRABALHO NO LABORATÓRIO

Como vimos nos capítulos iniciais do livro, a Química Analítica engloba desde procedimentos químicos simples por “via seca” ou “via úmida” a elaborados métodos instrumentais de análise. Contudo, o desenvolvimento de instrumentação avançada e de procedimentos analíticos modernos cria a falsa ideia de que as técnicas básicas e as aparelhagens simples são pouco importantes quando se deseja obter resultados exatos, reprodutíveis e confiáveis. Neste Capítulo, esse conceito será quebrado a partir da descrição de algumas das aparelhagens básicas de laboratório e das manipulações associadas às medidas empregadas na Química Analítica Quantitativa.

Antes, porém, faz-se necessário lembrar algumas regras básicas de segurança no trabalho experimental de laboratório:

1. Usar óculos de segurança com proteção lateral para proteger os olhos de líquidos e fragmentos de vidro;

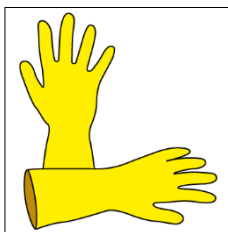


*Lentes de contato devem ser evitadas no laboratório, pois podem reter vapores entre as lentes e os olhos.*

2. Usar jaleco ou guarda-pó para proteger a pele de respingo e do fogo;



3. Usar luvas de borracha ao manipular reagentes concentrados, principalmente ácidos e bases;



4. Nunca comer ou beber no interior de um laboratório;

5. Usar a capela para manusear solventes orgânicos, ácidos concentrados, amônia concentrada, dentre outros reagentes voláteis ou durante o processo de abertura de amostras;



6. Usar máscara respiratória ao manipular pós muito finos para evitar a inalação da nuvem de poeira;



7. Manter a bancada sempre limpa para prevenir o contato acidental de usuários do laboratório com substâncias tóxicas;
8. Caso ocorra o contato da pele com reagentes químicos, lavar a área afetada com água corrente em abundância. Dependendo do tipo de exposição, usar chuveiro de emergência ou lava olhos;



9. Saber a correta localização do extintor de incêndio, bem como sua manipulação em uma situação de emergência;



10. A presença de um *kit* de primeiros socorros nas dependências do laboratório químico é indispensável;



11. Todos os fracos devem ser rotulados para identificação clara e precisa de seu conteúdo;



12. Descartar os resíduos de laboratório em local adequado e de maneira correta.

Reagentes com elevado nível de toxicidade devem ser coletados e receber tratamento prévio antes do descarte em local apropriado no laboratório.

## Balança analítica

A balança analítica tem sido, por muitos anos, uma importante ferramenta em tarefas de metrologia, inspeção e produção em processos químicos diversos. Apesar de apresentar um projeto que já passou por diversas alterações nos últimos dois séculos, os princípios de operação e manutenção mudaram pouco nesse período.

Basicamente, existem dois tipos de balanças clássicas usadas pela Química Analítica. A balança de dois pratos, que foi bastante popular durante muito tempo, mas que agora se encontra praticamente em desuso e suas sucessoras, as balanças de prato único ou balanças de substituição com operação mecânica, que evoluíram para as conhecidas balanças eletrônicas.

Uma balança eletrônica usa um eletroímã para contrabalançar uma carga presente no prato da balança. A figura 7.1 apresenta uma típica balança analítica com capacidade entre 100 e 200 g e sensibilidade entre 0,01 e 0,1 mg.

Figura 7.1 - Balança Analítica.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

A sensibilidade indica o menor incremento de massa que pode ser medido por uma balança.

As balanças eletrônicas cobrem quatro faixas de peso: até cerca de 200 g, com leituras a cada 0,1 mg (macrobalança); até cerca de 30 g, com leituras a cada 0,01 mg (semimicrobalança); até cerca de 20 g, com leituras a cada 1  $\mu\text{g}$  (microbalança) e até cerca de 5 g, com leituras a cada 0,1  $\mu\text{g}$  (ultramicrobalança).

Dentre os cuidados e regras práticas que devem ser considerados ao usar uma balança analítica podem-se citar:

1. Jamais tocar com as mãos os objetos a serem pesados. Em vez disso eles devem ser manipulados com uma pinça ou com um pedaço de papel limpo;
2. As pesagens devem ser realizadas à temperatura ambiente para evitar erros devido à formação de correntes de convecção pela diferença de calor entre o recipiente a ser pesado e a balança;
3. Efetuar as pesagens em recipientes adequados (béquer pequeno, vidro de relógio, papel acetinado, pesa-filtro, cadinho etc.) e jamais colocar reagentes diretamente sobre os pratos da balança;
4. Efetuar a limpeza imediata, com pincel macio, do prato da balança caso alguma substância química caia sobre ele;
5. Manter as laterais da câmara de pesagem fechadas ao realizar as leituras, para evitar erro devido a passagens de correntes de ar;
6. Nunca colocar ou retirar objetos do prato de uma balança sem que ela esteja travada ou estabilizada;
7. Nunca exceda a capacidade da balança e jamais deixe pesos na balança após a pesagem.

Portanto, para realizar a pesagem de um reagente químico, deve-se inicialmente colocar um recipiente limpo de forma centralizada no prato da balança. Em seguida, deve-se efetuar a “tara” da balança.

A massa do recipiente vazio é chamada de tara. Quando descontamos essa massa estamos zerando a balança. As balanças analíticas modernas apresentam um mecanismo que desconta esse valor digitalmente caso seja necessário.

Caso a balança não possa descontar automaticamente a tara ou caso esse procedimento não seja necessário, deve-se anotar a massa do recipiente vazio para posterior subtração com recipiente cheio. Finalmente, adiciona-se a substância a ser pesada no conjunto balança/recipiente de pesagem e lê-se a nova massa.

## **Vidrarias aferidas**

Antes de iniciar qualquer trabalho em um laboratório químico, é necessário saber distinguir e usar corretamente cada vidraria aferida, de modo que se minimize o erro nas análises.

A aparelhagem aferida (ou volumétrica) empregada na análise quantitativa é, em geral, fabricada dentro de limites especificados, particularmente no que diz respeito à exatidão da calibração. O Instituto Britânico de Padrões (do inglês *British Standards Institution*, BSI) reconhece dois tipos de aparelhagem: as de Classe A e as de Classe B. As vidrarias da Classe A são destinadas a trabalhos que exigem maior precisão, uma vez que apresentam limites de tolerância mais rigorosos. Já as vidrarias da Classe B são empregadas no trabalho de rotina. No entanto, ambas as vidrarias são, normalmente, feitas com vidro de alta qualidade, resistem ao calor e podem ser usadas por muitos anos desde que de forma correta.

As vidrarias volumétricas podem ainda ser graduadas, como, por exemplo, as provetas, as pipetas e as buretas, ou seja, podem conter subdivisões aferidas de seu volume total. Além disso, existem, basicamente, dois tipos de frascos volumétricos disponíveis, a saber: aqueles calibrados para conter certo volume, o qual, se transferido, não será totalmente (do inglês *to contain*, TC) e aqueles calibrados para transferir determinado volume (do inglês *to deliver*, TD). Isso ocorre porque cada frasco volumétrico apresenta uma aderência do fluido em suas paredes internas, mesmo estando limpo e seco. Portanto, um frasco construído para conter um determinado volume de líquido (TC), sempre escoará um volume menor, se for usado

numa transferência. Já as vidrarias volumétricas TD possuem seus volumes corrigidos, com respeito à aderência do fluido, e, por conseguinte, escoarão o volume indicado, se usados em uma transferência. Além disso, outros fatores podem influenciar na quantidade de líquido escoado por uma vidraria volumétrica, tais como: sua forma geométrica, tipo de limpeza usada na superfície interna, tempo de drenagem, viscosidade do líquido, ângulo de escoamento do líquido e tensão superficial do líquido.

Já a capacidade de um frasco de vidro pode variar com a temperatura. Por isso, é necessário definir uma temperatura de trabalho. Na Inglaterra, o BSI admite dois padrões de temperatura 20 ou 27 °C. Já nos EUA o Escritório Nacional de Padrões adota as temperaturas de 20 ou 25 °C para calibração de vidrarias.

É importante conhecer também a exatidão do volume retido em uma vidraria TC, bem como a precisão do volume escoado por uma vidraria TD. A seguir, apresentaremos as principais vidrarias volumétricas empregadas na química analítica quantitativa.

### *Pipetas*

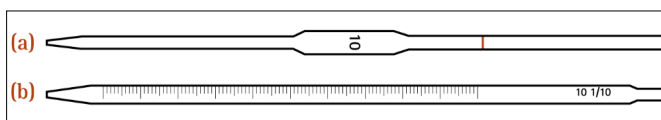
As pipetas são vidrarias volumétricas usadas para a transferência de volumes conhecidos de líquidos, de modo preciso, sob determinadas temperaturas. Basicamente, podemos classificar as pipetas em dois tipos: pipetas volumétricas ou de transferência e pipetas graduadas.

As pipetas de transferências são tubos longos de vidro com um bulbo central cilíndrico. Elas possuem a extremidade inferior (de escoamento) estreita e têm uma marca de calibração de seu volume gravado na parte superior (de sucção), acima do bulbo (figura 7.2a). As pipetas volumétricas não são empregadas no trabalho de precisão, no qual geralmente se prefere uma bureta. Elas acompanham as normas BS 1583 e ISO 684, e têm, como código para fácil reconhecimento, um anel colorido na parte final do tubo de sucção, que identifica a capacidade que varia de 1 a 200 mL (BS 5898).

Como foi mencionado anteriormente as vidrarias aferidas são calibradas de modo a levar em conta o filme líquido que fica retido na sua parede interna. Com as pipetas não é diferente e a grandeza deste filme líquido varia com o tempo de drenagem, sendo necessária a adoção de um tempo de escoamento uniforme durante a transferência de líquidos. Como o líquido é escoado pela ação da gravidade é comum remover a pipeta do frasco para onde o líquido foi transferido cerca de 15 segundos após o escoamento total. O líquido retido ao final de uma transferência usando uma pipeta volumétrica deverá ser sempre desprezado.

Já as pipetas graduadas são tubos retos de diâmetro relativamente pequeno, sem bulbo central e com uma escala numerada de cima para baixo, até a sua capacidade máxima (figura 7.2b). Elas são construídas segundo a especificação padrão BS 6696 e apresentam códigos de cores, de acordo com as normas ISO 1769. Podem ser usadas para transferir frações do seu volume total, porém, com uma precisão um pouco menor.

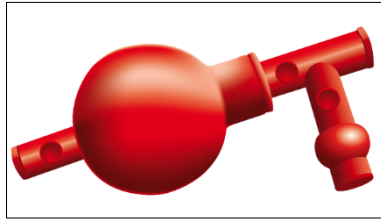
Figura 7.2 - Pipetas: (a) volumétrica e (b) graduada.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

É comum usar o bulbo de sucção (ou pera de borracha) mesmo quando se pipetam substâncias inofensivas. Esse dispositivo garante a sucção e escoamento seguro de líquidos no ambiente de laboratório (figura 7.3).

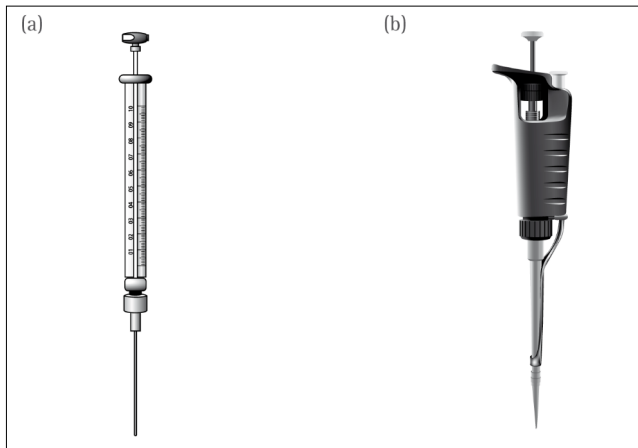
Figura 7.3 - Pêra de borracha.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Além das duas modalidades apresentadas acima, hoje em dia é muito comum num laboratório analítico o uso de pipetas de seringa (figura 7.4a) e micropipetas com ponteiros descartáveis (figura 7.4b). Elas são usadas na manipulação de soluções tóxicas e volumes repetidos em grande número para análises múltiplas. As pipetas de seringa e micropipetas com ponteiros descartáveis podem ter volumes fixos ou variáveis e empregam um sistema de acionamento que permite a operação por um êmbolo que percorre dois pontos fixos no interior da mesma.

Figura 7.4 - Pipetas de (a) seringa e (b) micropipetas com ponteiros descartáveis.



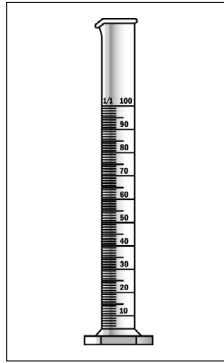
Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

As micropipetas transferem volumes entre 1 e 1000  $\mu\text{L}$ , nelas o líquido fica contido em uma ponteira descartável de polipropileno, que é inerte a maioria das soluções aquosas (exceto ao ácido nítrico e sulfúrico concentrados) e para muitos solventes orgânicos (exceto clorofórmio). No entanto, as micropipetas precisam sofrer calibração e manutenção periódica (limpeza, troca de selo e lubrificação) e os operadores necessitam de certificação. Já as seringas de microlitro apresentam volumes de 1 a 500  $\mu\text{L}$  e possuem exatidão e precisão próximas de 1%. Para utilizá-las é preciso encher e descartar seu volume várias vezes com o líquido que será transferido para poder promover a lavagem das paredes de vidro internas e remover bolhas de ar. Cuidado especial deve ser dado ao transferir soluções ácidas já que a agulha metálica pode ser atacada por ácidos fortes e com isso contaminar a amostra com ferro.

### *Provetas*

As provetas são cilindros graduados empregadas para medidas aproximadas de volume, ou seja, onde não se deseja um grau moderado de exatidão uma vez que o desvio padrão da medida de volume feita com estes aparelhos é de cerca de 1% (figura 7.5). Normalmente, encontramos a disposição no comércio provetas com uma capacidade que varia de 2 a 2000 mL nas modalidades TC e TD.

Figura 7.5 Proveta.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

### *Buretas*

As buretas são tubos cilíndricos longos de vidro, graduados, de diâmetro interno uniforme, com uma torneira (ou válvula) de vidro ou de politetrafluoretileno (PTFE) na extremidade inferior, para controle do fluxo do líquido nela contido, e uma ponta. Já na parte superior existe uma entrada de diâmetro igual ou superior ao diâmetro da bureta para preenchimento da mesma e uma marca que indica 0 mL (figura 7.6). As buretas são fracos TD, usadas para escoar volumes variáveis de líquido e empregadas geralmente em titulações. Elas são encontradas no comércio com capacidades de 5, 10, 25, 50 e 100 mL (microburetas são encontradas com capacidade de até 0,1 mL graduadas em intervalos de 1  $\mu$ L).

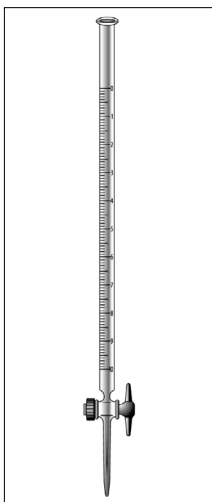
Para se lê o nível de um líquido na bureta, é importante que os olhos estejam na mesma altura do topo do líquido. Esse procedimento é necessário para evitar o erro de paralaxe, ou seja, o erro que ocorre quando os olhos não estão na mesma altura que o líquido. Se os olhos estiverem acima desse nível, o líquido parecerá estar mais alto do que de fato está. Se os olhos estiverem abaixo, o líquido aparentará ter uma menor quantidade do que realmente existe na bureta.

A leitura do nível do líquido na bureta é feita a partir do menisco côncavo formado pela superfície do mesmo. A seguir são apresentados alguns cuidados importantes que devem ser tomados quando do uso de uma bureta.

1. Verifique se a bureta está limpa e se o líquido escoar livre e uniformemente por toda a extensão da escala sem deixar líquido preso pelas paredes;
2. Lave de três a quatro vezes a bureta com pequenos volumes da solução titulante;
3. Elimine as bolhas de ar, principalmente nas proximidades da torneira de vidro ou de PTFE, antes de usar a bureta;
4. Deixe escoar lentamente e com velocidade constante o líquido titulante através da bureta;
5. Nas proximidades do ponto final da titulação, deixe escoar uma fração de uma gota;
6. Leia o volume transferido a partir da base do menisco caso o líquido seja transparente e a partir do topo do menisco caso o líquido apresente coloração intensa;
7. Estime a leitura a um décimo de uma divisão e evite paralaxe.

Pessoas destros devem usar a mão esquerda na torneira colocando os dedos atrás da bureta com o polegar em frente e segurando a torneira entre o polegar e o dedo indicador. Esse procedimento evita que a torneira se desloque de modo a prevenir vazamentos e manter a operação sob controle. Já indivíduos canhotos devem proceder de modo inverso. A gota que permanece na ponta da bureta é removida a partir do contato da mesma com as paredes do frasco receptor, pequenas quantidades de água destilada podem ser usadas por meio de uma pisseta para lavar as paredes do frasco receptor. A agitação do frasco é feita suavemente com a mão direita (com a mão esquerda no caso de indivíduos canhotos), durante a adição do titulante. Sempre que possível é aconselhável o uso de agitador com barra magnética (peixinho), para uma melhor agitação do meio reagente.

Figura 7.6 - Bureta.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

### *Balões volumétricos*

Os balões aferidos, mais conhecidos como balões volumétricos, são vidrarias em forma de pera, de fundo chato e com gargalo longo e estreito. Também são providos de uma tampa de vidro esmerilhada ou de PTFE e são construídos para conter exatamente um certo volume de líquido, numa determinada temperatura (figura 7.7).

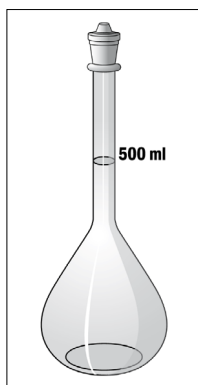
Uma linha fina gravada em torno do gargalo indica o volume que ele contém em uma dada temperatura, geralmente 20 ou 25 °C (a capacidade e a temperatura de referência devem estar claramente marcadas no balão volumétrico). O gargalo deve ser bastante estreito em relação ao corpo do balão volumétrico para evitar erros de paralaxe e, principalmente, para que um pequeno erro no ajuste do nível de líquido à marca não ocasione um erro considerável no volume total.

Os balões volumétricos estão disponíveis no mercado nas Classes A e B e com as seguintes capacidades: 1, 2, 4, 10, 20, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 e 5000 mL. Eles podem ser empregados tanto

na preparação de soluções de concentração conhecida como na diluição de soluções já preparadas.

Para usar um balão volumétrico, primeiro dissolvemos por agitação a massa desejada de reagente com uma quantidade de líquido tal que o volume da solução obtida seja menor do que o volume do balão volumétrico. Em seguida, adicionamos mais líquido e agitamos a solução novamente. Deve-se ajustar o volume final com o maior volume possível de líquido homogeneizado dentro do balão volumétrico. Para maior controle, adicionamos as gotas finais de líquido com uma pipeta de Pasteur e ajusta-se o menisco do líquido à marca, apoiando o balão volumétrico em uma superfície horizontal. Finalmente, tampa-se o frasco com firmeza e invertendo-o várias vezes para garantir a completa homogeneização da solução.

Figura 7.7 Balão volumétrico.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

### *Limpeza das vidrarias volumétricas*

Todos os equipamentos volumétricos usados em uma análise quantitativa devem estar perfeitamente limpos antes do uso, pois a presença de substâncias gordurosas nas suas paredes internas pode induzir erros no resultado final da análise.

Materiais de vidro não são atacados por ácidos (exceto o ácido fluorídrico) ou soluções diluídas de detergente, a não ser após um contato muito prolongado ou se o solvente for evaporado. Normalmente, usa-se como solução de limpeza uma solução de detergente de 1 a 2%, ou uma solução sulfonídrica (mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , ambos concentrados e na proporção de 1:1 v/v) ou ainda uma solução de etanolato de sódio ou potássio ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$  5% m/v, em etanol).

Uma mistura sulfocrômica deve ser evitada na limpeza de vidrarias, pois deixa muito resíduo de crômio adsorvido nas paredes do vidro e é um poluente em potencial para o meio ambiente, em termos de crômio(VI).

Os frascos volumétricos devem ser limpos agitando-se uma pequena quantidade da solução de detergente nele introduzido. Caso este procedimento não seja suficiente, costuma-se a deixar o frasco imerso em uma solução sulfonídrica por cerca de 15 a 30 minutos, antes de ser novamente lavado e testado. As soluções de etanolato de sódio ou potássio devem ser usadas somente em casos extremos, pois atacam rapidamente a vidraria. O tempo de contato da solução de etanolato com o material de vidro não deve exceder um minuto e o mesmo deve ser enxaguado com água algumas vezes, além de uma solução diluída de  $\text{HCl}$  a 2% (v/v), para neutralizar qualquer traço de substância alcalina, para em seguida ser enxaguado novamente com água.

É aconselhável evitar o uso de substâncias abrasivas na limpeza de materiais volumétricos. Uma bureta pode ser lavada com uma escova apropriada de haste longa e detergente. Como destacamos no procedimento de utilização de uma bureta, as vidrarias volumétricas são dadas como limpas ao se verificar que a água destilada escorre uniformemente pelas paredes internas.

Para limpeza de uma pipeta, deve-se colocar a mesma, imersa em solução de limpeza adequada durante aproximadamente quinze minutos. Em seguida, deve-se enxaguar muito bem (enxaguar sete vezes com pequenas porções de um terço do volume da vidraria) as pipetas e colocá-las em um suporte adequado para secagem.

Para acelerar o processo de secagem é conveniente lavar as vidrarias com etanol ou acetona de boa qualidade.

## **Técnicas Básicas de Laboratório**

### *Amostragem*

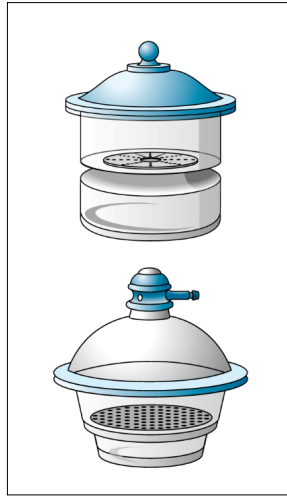
Consiste na seleção, por parte do analista, de uma amostra representativa de uma grande quantidade de material. Nesse processo particiona-se o material de origem para obter uma amostra adequada para executar o trabalho no laboratório. Normalmente a amostra é seca em um intervalo de temperatura de 105 a 110 °C antes da análise.

### *Pesagem*

Como foi visto anteriormente as operações de pesagem na Química Analítica Quantitativa são realizadas com o auxílio de uma balança analítica. Para tanto, também são necessárias outras aparelhagens como frascos de pesagem e dessecadores.

Um dessecador é um recipiente fechado que contém um agente de secagem chamado dessecante. Sua tampa é engraxada para que feche de forma hermética e o dessecante é colocado abaixo do disco perfurado na parte de baixo do dessecador (figura 7.8). Os principais dessecantes são: perclorato de magnésio anidro ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ), anidrona ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1-1,5\text{H}_2\text{O}$ ), óxido de bário ( $\text{BaO}$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pentóxido de fósforo ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ), sulfato de cálcio ou drierita ( $\text{CaSO}_4$ ) e sílica-gel ( $\text{SiO}_2$ ).

Figura 7.8 Dessecador.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

A rotina de pesagem parte da transferência do material proveniente da amostragem para um frasco de pesagem. Em seguida, esse frasco deve ser tampado, quando necessário, e colocado em um dessecador. O uso do dessecador possibilita a retirada de amostras do frasco de pesagem conforme a necessidade.

### *Dissolução*

Geralmente para se iniciar uma análise química é necessário que o elemento desejado (analito) esteja em solução. Portanto, é comum preparar uma solução conveniente da amostra (geralmente sólida), por meio de um tratamento químico adequado, que pode ser suave ou energético, ácido ou básico, em solução ou por fusão, e que é chamado usualmente de dissolução, abertura ou preparo da amostra.

A maior parte das substâncias orgânicas dissolve-se facilmente em um solvente orgânico adequado, em água, ácidos ou bases. Já as substâncias inorgânicas geralmente dissolvem-se em água ou ácidos

diluídos. Uma análise qualitativa preliminar indica o melhor procedimento a adotar.

As principais técnicas empregadas no preparo ou dissolução de amostras são:

1. Solubilização com água, usada na solubilização de sais solúveis e realizada em aparelhagem de vidro (geralmente em béquer);
2. Solubilização com ácido clorídrico concentrado, usada na solubilização de materiais carbonatados (ex.: calcário), de alguns óxidos (ex.: óxido de ferro e óxido de manganês) e de alguns metais situados abaixo do hidrogênio na série eletroquímica (ex.: alumínio metálico e zinco metálico);
3. Solubilização com ácido nítrico concentrado a quente, usada na solubilização de alguns óxidos (ex.: óxido de cobre) e metais (ex.: cobre metálico, chumbo metálico e prata metálica);
4. Solubilização com água régia (mistura de 75% de ácido clorídrico com 25% de ácido nítrico v/v), usada na solubilização de metais (ex.: solubilização de metais nobres como ouro, prata, platina e paládio) devido principalmente a seu caráter oxidante;
5. Solubilização com ácido fluorídrico, usada para a solubilização de materiais siliconados (ex.: silicatos, areia etc.) já que o silício é atacado pelo ácido fluorídrico formando o composto volátil  $\text{SiF}_4$ . Portanto, o tratamento é executado em cápsula ou cadinho de platina ou PTFE;
6. Abertura por fusão com carbonato de sódio anidro, usada para a solubilização de materiais silicosos (ex.: argila, feldspato e talco). A fusão alcalina é executada em cadinho de níquel ou de ferro, sendo o bolo obtido pela fusão dissolvido posteriormente com ácido clorídrico;
7. Abertura por fusão com peróxido de sódio e hidróxido de sódio, usada na decomposição de alguns óxidos (ex.: cromita ou óxido de crômio e cassiterita ou óxido de estanho). Novamente utiliza-se um cadinho de níquel ou de ferro,

sendo o bolo obtido pela fusão dissolvido posteriormente com ácido clorídrico;

8. Abertura por fusão com pirossulfato de potássio, usada na decomposição de alguns óxidos e fosfato (ex.: rutilo ou óxido de titânio e apatita ou fosfato de cálcio). Diferentemente das anteriores, esta fusão é executada em cadinho de porcelana, sendo o bolo de fusão resultante solubilizado, geralmente com ácido sulfúrico.

Para a obtenção de uma solução conveniente da amostra, por meio de qualquer um dos procedimentos descritos acima, é necessário que a amostra sólida a ser analisada esteja finamente dividida e bem homogênea, de modo que a quantidade pesada para o ataque seja representativa.

### *Precipitação*

Técnica usada para separar o elemento a ser dosado (analito) da solução original por meio da formação de um precipitado convenientemente escolhido em cada caso. A formação desse precipitado foi estudada previamente no equilíbrio de solubilidade e depende diretamente da escolha do reagente precipitante. Porém, a escolha do reagente precipitante está intimamente ligada a alguns fatores, tais como a solubilidade, as características físicas e a pureza do precipitado.

Deve-se escolher um reagente precipitante que conduza à formação de um precipitado quantitativamente insolúvel. Seguindo o princípio estabelecido pelo efeito do íon comum, é aconselhável usar um excesso do reagente precipitante, já que este diminui a solubilidade do precipitado.

De acordo com o equilíbrio de complexação, um aumento de solubilidade é evidenciado apenas quando observasse a formação de um complexo solúvel pela adição de excesso de reagente precipitante.

É importante o conhecimento prévio do tipo de precipitado que será obtido, pois, a etapa seguinte de filtração, a ser empregada na separação do precipitado do meio de precipitação, depende diretamente dessa informação. O conhecimento prévio do tipo de precipitado também indicará a necessidade ou não de digestão.

A digestão é o tempo em que o precipitado, após ter sido formado, permanece em contato com o meio de precipitação visando obter um precipitado constituído de partículas grandes, facilmente filtráveis e o mais puro possível.

Pegando o gancho da digestão deve-se procurar obter um precipitado o mais puro possível, e para tanto é necessário um cuidado especial na escolha dos reagentes de precipitação empregados, não só em relação à pureza dos mesmos como também na velocidade de sua adição. De modo geral, é recomendada a adição lenta do reagente de precipitação gota a gota (por meio de uma pipeta), sob agitação, e sempre que possível, a quente.

### *Filtração*

A filtração é o processo de separação do precipitado do meio em que se processou a sua formação. Seu objetivo é o isolamento quantitativo do sólido do meio filtrante, livre de solução.

A técnica de filtração dependerá do tratamento a que o precipitado será submetido na fase seguinte (secagem ou calcinação).

Caso o precipitado seja seco entre 100 e 120 °C, em estufa, é necessário que a filtração seja feita em um funil de vidro sinterizado (também chamado de cadinho filtrante de Gooch) com sucção para acelerar a filtração. Para isso se emprega um frasco de sucção, geralmente um kitassato e um aspirador, que pode ser uma trompa d'água ou uma bomba de vácuo (figura 7.9). A placa porosa de vidro do funil permite que o líquido passe, mas retém os sólidos. Nesse processo

de filtração o funil vazio é primeiramente seco a 110 °C e pesado. Após coletar o sólido e ser seco novamente, o funil e seu conteúdo é pesado, uma segunda vez, para determinar a massa de sólido coletada. O líquido no qual a substância precipita ou cristaliza é chamado de água-mãe. Já o líquido que passa pelo filtro é chamado de filtrado.

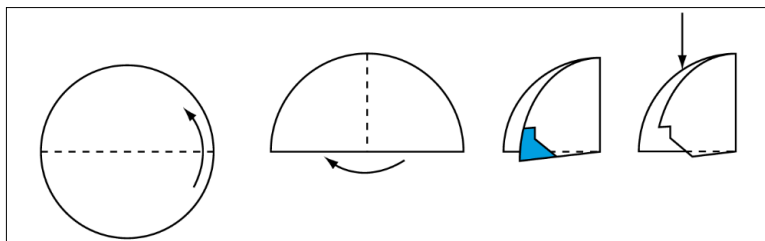
Figura 7.9 Sistema de filtração a vácuo.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

Quando o precipitado precisa ser calcinado em temperaturas elevada na etapa posterior, ele deve ser coletado em um papel de filtro sem cinzas, que deixa um pequeno resíduo (inferior ao erro da balança – 0,2 mg) quando queimado (figura 7.10).

Figura 7.10 Papel de filtro.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

A filtração com auxílio do papel de filtro é feita por gravidade, sem sucção. Nela o papel de filtro circular é dobrado em quartos (dobrado ao meio e em seguida dobrado ao meio novamente) retirando um dos cantos (para acomodar melhor o papel no funil) e inserido num funil cônico de vidro, tomando-se o cuidado de umedecê-lo após sua inserção no funil, de modo a se obter uma boa aderência. O diâmetro do papel de filtro deve ser tal que sua parte superior deve estar de 1 a 2 cm abaixo da borda do funil de vidro.

A filtração é feita por decantação, transferindo-se primeiro o líquido sobrenadante e em seguida o precipitado. A transferência é feita com o auxílio de um bastão de vidro, recolhendo-se o filtrado em um bquer. A extremidade inferior da haste do funil deve ser encostada na parede interna do bquer usado no recolhimento do filtrado.

Quando o líquido é despejado no funil, uma coluna de líquido sem interrupção deverá encher a haste do funil. O peso do líquido na haste do funil ajuda a acelerar a filtração. Para filtrar, vertemos a lama (suspensão de um sólido em um líquido) de um precipitado com o auxílio de um bastão de vidro para dentro do funil, evitando, assim que a lama escorra pelo lado de fora do bquer. As partículas aderidas ao bquer ou ao bastão podem ser desprendidas com um policial de borracha (bastão de vidro com um pedaço de borracha chato preso a uma das pontas), usando um jato do líquido apropriado de lavagem contido em um frasco lavador (pisseta), para auxiliar no processo.

Não se deve deixar o precipitado secar no filtro durante a filtração, pois isto pode formar canaletas na massa de precipitado, o que, posteriormente, provocará uma lavagem deficiente do mesmo. O ideal é manter, durante toda a filtração, o nível de solução a  $\frac{3}{4}$  da altura do papel de filtro no funil.

### *Lavagem*

A maior parte dos precipitados é produzida na presença de uma ou mais substâncias solúveis que frequentemente não são voláteis na

temperatura de secagem ou calcinação do precipitado. Portanto, é necessário “lavar” o precipitado para remover estas impurezas e parte da água-mãe que ficou retida no mesmo. Nesse processo utiliza-se o menor volume possível de líquido de lavagem para remover a matéria indesejável uma vez que não existem precipitados completamente insolúveis. Aconselha-se lavar com várias porções pequenas de líquido de lavagem, drenando bem entre cada lavagem, do que com uma ou duas porções maiores ou com a adição de novas porções do líquido de lavagem enquanto a solução ainda está no filtro.

O líquido de lavagem deverá conter um eletrólito para evitar a peptização (passagem do precipitado ao estado de solução coloidal) do precipitado. Este eletrólito deve ser volátil na temperatura de secagem ou calcinação a que será submetido posteriormente o precipitado para não deixar resíduo. Para reduzir a solubilidade do precipitado, deve-se ter como eletrólito um íon comum e, se possível, o líquido de lavagem deve ser usado a quente.

Para uma lavagem mais eficiente recomenda-se que, de início, somente a água-mãe seja transferida para o funil de filtração. O precipitado que ainda está retido no frasco de precipitação é então lavado, sob agitação, com uma porção da solução de lavagem, decantado e o líquido sobrenadante transferido para o funil. Este procedimento é repetido algumas vezes e, por fim, transfere-se a totalidade do precipitado para o funil e continua-se a lavagem diretamente no filtro. A confirmação da remoção das impurezas é feita a partir de testes qualitativos com pequenos volumes do filtrado da solução de lavagem.

### *Secagem e calcinação*

Após a filtragem e a lavagem, o precipitado deve ser levado até a composição constante antes da pesagem. Como foi exposto anteriormente, o tratamento adequado de secagem e/ou calcinação depende da natureza do precipitado e do meio filtrante. Depende também da temperatura que o precipitado pode suportar. Geralmente,

emprega-se a secagem quando a temperatura é inferior a 250 °C, já que esta é a temperatura máxima normalmente obtida nas estufas de secagem elétricas controladas por termostato. Ela é utilizada simplesmente para remoção da água de lavagem residual, nela o precipitado é pesado sob a forma obtida na precipitação. Já a calcinação é empregada entre 250 e 1.200 °C usando um forno de mufla elétrico, equipado com pirômetro e controle de temperatura. Temperaturas mais elevadas são requeridas quando se deseja eliminar a solução residual de lavagem, ou ainda quando se requer uma transformação do precipitado para uma forma bem definida para utilização na pesagem.

Para a secagem, os precipitados devem ser colocados em papéis de filtro ou em cadinhos filtrantes de porcelana ou de vidro sinterizado. Para a calcinação, os precipitados devem ser colocados em papéis de filtro ou em cadinhos filtrantes de porcelana ou de vidro de sílica.

**Atividade 7.1** Faça um resumo descrevendo e justificando a utilização dos principais aparelhos e das técnicas básicas de laboratório empregadas no cotidiano da química analítica quantitativa.

## EXPERIMENTO 7.1 AFERIÇÃO DE APARELHOS VOLUMÉTRICOS

### **Aferição de uma pipeta**

Como vimos anteriormente, a pipeta é uma vidraria volumétrica usada em experimentos que requeiram um instrumento para transferência de um volume conhecido de um líquido. Este volume, por sua vez, deve ser preciso e, portanto, uma pipeta deve ser aferida com, no máximo, um erro relativo de 1% entre as aferições. Nesse experimento faremos a aferição de uma pipeta de 25,00 mL que deve apresentar um desvio máximo aceitável de 0,02 mL.

O erro de uma análise é geralmente expresso em termos relativos, sendo calculado por meio da relação:

$$E_r = \frac{E}{X_v} \quad \text{Eq. 7.1}$$

onde:  $E = X_i - X_v$  (Erro absoluto);  $X_i$  = Valor medido;  $X_v$  = Valor Verdadeiro.

O erro relativo é adimensional e comumente expresso em partes por cem ( $E_r \times 100$ ), ou partes por mil ( $E_r \times 1000$ ).

O Desvio (também chamado de erro aparente) de uma medida,  $d_i$ , é definido pela diferença entre o seu valor medido,  $X_i$ , e a média, :

$$d_i = X_i - X \quad \text{Eq. 7.2}$$

e

$$X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} X_i \quad \text{Eq. 7.3}$$

onde:  $N$  é o número de medidas de uma série finita de uma mesma grandeza.

## Objetivos do experimento

Aferir uma pipeta volumétrica de 25,00 mL a partir da pesagem da quantidade de água que dela é escoada e determinar o erro relativo e aparente para comparação com os valores aceitáveis.

## Materiais

- Pipeta volumétrica de 25,00 mL
- Cronômetro
- Bico de Bunsen
- Lixa d'água
- Béquer de 100 mL
- Termômetro
- Pisseta
- Balança analítica

## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- Acetona ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ ) ou etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) P.A.

## Procedimento experimental

1. Inicialmente, observar o tempo de escoamento da pipeta. Para uma pipeta de 25,00 mL este tempo deve ser de aproximadamente 25 segundos. Se o escoamento for muito rápido, o diâmetro da abertura da ponta da pipeta deve ser diminuído convenientemente na chama de um bico de Bunsen. Caso o escoamento seja muito lento, faz-se necessário aumentar o diâmetro da abertura da ponta da pipeta lixando-se levemente a ponta da mesma com uma lixa d'água até que o tempo requerido seja obtido;

O tempo de escoamento para qualquer pipeta de transferência deve ser tal que o escoamento livre do líquido não ultrapasse um minuto e não seja inferior aos seguintes valores para os volumes específicos:

Tabela 7.1 Tempo mínimo de escoamento para pipetas volumétricas.

Capacidade (mL)	5	10	25	50	100	200
Tempo (s)	15	20	25	30	40	50

Fonte: BACCAN (2001).

2. Paralelamente a medida do tempo de escoamento, deixar em repouso, no laboratório onde será feita a aferição, um béquer de 100 mL contendo água destilada ou deionizada para que entre em equilíbrio térmico com o ambiente;
3. Lavar e secar uma pipeta de 25,00 mL antes da aferição. Recomenda-se usar acetona ou etanol de alto grau de pureza para facilitar a secagem da vidraria;

4. Pesar um béquer de 100 mL, previamente limpo e seco, em uma balança analítica e anotar a massa obtida no caderno de laboratório;
5. Pipetar 25,00 mL de água destilada ou deionizada em equilíbrio térmico com o ambiente até um nível acima da marca de aferição e deixe escorrer o líquido até que o menisco fique exatamente na marca. Remover a gota que adere à ponta da pipeta encostando-a na superfície da água contida no béquer e retirando-a sem sacudir a pipeta;
6. Em seguida, transferir o líquido para o béquer de 100 mL, mantendo a ponta da pipeta em contato com a parede do frasco;

Mantenha a posição da pipeta por 15 segundos após cessar o fluxo. Este procedimento garante que não ficou líquido aderido à parte externa da ponta da pipeta e que a gota que fica na ponta tem sempre o mesmo tamanho. Para determinar o instante em que o fluxo cessa, observe o movimento da superfície da água logo abaixo da ponta da pipeta. O escoamento está completo quando o menisco fica ligeiramente acima da extremidade da ponta da pipeta.

7. Encaminhar o béquer novamente para a balança analítica e efetue uma segunda pesagem;
8. Calcular o volume de água escoada pela pipeta pela diferença das pesagens;
9. Repetir este procedimento mais duas vezes;
10. Com o auxílio de um termômetro, medir a temperatura da água usada na aferição e verificar o valor tabelado da sua densidade nesta temperatura, conforme a tabela 7.2. Caso a temperatura obtida apresente valores fracionários, interpole os valores da densidade;
11. Conhecendo a massa de água escoada e a sua densidade na temperatura da aferição, calcular o volume de líquido escoado pela pipeta a partir da equação:

$$d = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 7.4}$$

Para trabalhos que requeiram muita precisão, as pesagens devem ser corrigidas com respeito ao empuxo do ar.

**Tabela 7.2** Densidade absoluta da água.

Temperatura (°C)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Temperatura (°C)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
0	0,999841	15	0,999099
1	0,999900	16	0,998943
2	0,999941	17	0,998774
3	0,999965	18	0,998595
4	0,999973	19	0,998405
5	0,999965	20	0,998203
6	0,999941	21	0,997992
7	0,999902	22	0,997770
8	0,999849	23	0,997538
9	0,999781	24	0,997296
10	0,999700	25	0,997044
11	0,999605	26	0,996783
12	0,999498	27	0,996512
13	0,999377	28	0,996232
14	0,999244	29	0,995944

Fonte: BACCAN (2001).

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

### **Destino dos resíduos**

Após o experimento, descartar a água destilada diretamente na pia.

**Atividade 7.2** A fim se determinar experimentalmente o volume de um certo frasco no laboratório, este é inicialmente pesado vazio, e depois é pesado novamente cheio com água destilada. A temperatura da água usada é medida e a densidade desta água é obtida consultando uma tabela adequada. Numa aula experimental, os seguintes dados foram obtidos por um estudante:

Peso do frasco cheio de água	50,0078g
Peso do frasco vazio	25,0324g
Temperatura da água	26,0 °C
Densidade da água a 26,0 °C	0,996783 g mL <sup>-1</sup>

Com estes dados, calcule corretamente o volume do frasco.

**Atividade 7.3** Por que devemos observar o tempo de escoamento de uma pipeta? Quais conclusões podemos obter em cada situação e quais ações podemos tomar?

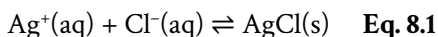
**Atividade 7.4** Descreva detalhadamente todo o procedimento experimental necessário para a correta transferência de um volume fixo de líquido para um Erlenmeyer usando uma pipeta.

# Capítulo 8

## EXPERIMENTO 8.1 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

### Determinação do teor de cloreto no sal de cozinha

Este método gravimétrico se baseia na precipitação dos íons cloreto presentes no sal de cozinha, usando nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como agente precipitante a partir do seguinte equilíbrio de solubilidade, representado pela equação 8.1:



O produto obtido é filtrado em um funil de vidro sinterizado (também chamado de cadinho filtrante de Gooch) com sucção para acelerar a filtração, seco a 110 °C em estufa e pesado. Em seguida, calcula-se a concentração de cloreto na amostra a partir da massa de cloreto de prata obtida.

É importante destacar que o  $\text{AgCl}$  precipitado não apresenta grande tendência em ocluir sais e, portanto, a presença de substâncias estranhas não causa erros significativos na análise, principalmente quando a precipitação é efetuada adicionando a solução de prata à solução de cloreto. A causa de erros mais sérios é a lavagem deficiente do precipitado.

Caso estejam presentes os íons brometo, iodeto, tiocianato e sulfeto, eles interferem diretamente na análise. Esses íons formam precipitados insolúveis com o íon prata em meio de ácido nítrico. No entanto, a interferência com sulfeto pode ser contornada eliminando-o da solução por meio de uma fervura prévia da solução ácida. Outras fontes de interferência são os íons de mercúrio(I) e chumbo(II), que formam precipitados insolúveis com o íon cloreto. Como a precipitação é feita em meio ácido ( $\text{HNO}_3$ ), certas espécies químicas, tais como  $\text{NH}_3$  e  $\text{CN}^-$  não interferem, assim como alguns ânions de ácidos fracos como: acetato, carbonato, fosfato, arseniato e oxalato, que reagiriam com o íon prata em meio neutro. Íons que se hidrolisam facilmente (por exemplo, bismuto(III), antimônio(III) e estanho(IV)) e íons que formam complexos estáveis com o íon cloreto (por exemplo, o íon mercúrio(II)), causam interferências sérias e por isso devem ser removidos da solução antes de se efetuar a precipitação da prata.

A análise gravimétrica é uma técnica bem robusta e pode determinar outras formas oxidadas do elemento cloro, após uma redução prévia ao íon cloreto. Consequentemente, pode-se determinar gravimetricamente gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ), os íons hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) e perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), reduzindo-os antes ao íon cloreto na presença do íon nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ).

No entanto, neste Capítulo será descrito apenas o procedimento experimental para determinação do teor de cloreto no sal de cozinha, que se segue no procedimento experimental descrito adiante.

## **Objetivos do experimento**

Determinar o teor de cloreto no sal de cozinha a partir da análise gravimétrica.

## **Materiais**

- Balança analítica
- Béqueres de 100 e 400 mL
- Bico de Bunsen
- Pisseta
- Balão volumétrico de 100,0 mL
- Pipeta volumétrica de 1,00 e 25,00 mL
- Vidro de relógio
- Tubo de ensaio
- Chapa de aquecedora
- Cadinho de Gooch
- Sistema de filtração a vácuo
- Estufa
- Dessecador
- Papel laminado
- Espátula

## **Reagentes**

- Água destilada ou deionizada
- Sal de cozinha
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) 1:1 (v/v)
- $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{AgNO}_3$  (nitrato de prata) 0,8 g de  $\text{AgNO}_3$  em 20 mL de água
- $\text{HCl}$  (ácido clorídrico)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

## Procedimento experimental

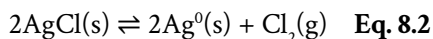
1. Com o auxílio de uma balança analítica, medir a massa de 0,1 g de sal de cozinha (anotando até  $\pm 0,1$  mg) em um béquer de 100,0 mL;
2. Usando uma pisseta, dissolver a amostra de sal com um pouco de água destilada e transferir essa solução para um balão volumétrico de 100,0 mL, completando-o até a marca de aferição;
3. Após completa homogeneização da solução contendo a amostra, pipetar uma alíquota de 25,00 mL transferindo-a para um béquer de 400 mL;
4. Diluir a solução contendo o analito até 200 mL e acidular essa solução com 1,00 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  1:1 (a água destilada e o  $\text{HNO}_3$  usados deverão ser testados com  $\text{AgNO}_3$  para assegurar a ausência de cloreto);

O  $\text{HNO}_3$  favorece a formação de um precipitado mais facilmente filtrável e evitar precipitações de óxido, carbonato ou fosfato.

5. Adicionar lentamente, com agitação e a frio, na solução preparada no item 4, um ligeiro excesso ( $\sim 2,0$  mL) do agente precipitante - solução de  $\text{AgNO}_3$  (0,8 g de  $\text{AgNO}_3$  em 20 mL de água);

Não se deve aquecer a solução antes dos íons  $\text{Ag}^+$  serem adicionados para não se perder o HCl por evaporação.

6. Recobrir exteriormente o béquer juntamente com o vidro de relógio com papel preto ou laminado para evitar a reação química de desproporcionamento do  $\text{AgCl}$  pela ação da luz, conforme representado pela Reação 8.2:



7. Aquecer a suspensão até quase a ebulição ( $T \approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), agitando-a durante um ou dois minutos para ajudar a coagulação do precipitado;
8. Retirar o bquer do fogo e deixar o precipitado depositar por alguns minutos;
9. Adicionar de três a cinco gotas de solução de  $\text{AgNO}_3$  no líquido sobrenadante para testar se ocorreu uma completa precipitação do cloreto;
10. Caso o teste seja negativo (ausência de íons cloreto no sobrenadante), deixar conforme realizado no item 6, o bquer no escuro em repouso por uma ou duas horas;
11. Após a completa precipitação do  $\text{AgCl}$ , filtrar esse precipitado por decantação;
12. Em seguida, lavar a frio o precipitado decantado por duas ou três vezes com pequenas porções de  $\text{HNO}_3$   $0,01\text{ mol L}^{-1}$ ;

O  $\text{HNO}_3$   $0,01\text{ mol L}^{-1}$  é usado para retirar o excesso de íons  $\text{Ag}^+$  que ficam adsorvidos no precipitado e também para evitar a peptização do  $\text{AgCl}$ , que ocorre se este sal for lavado com água pura. O  $\text{HNO}_3$  é facilmente eliminado durante a secagem do precipitado.

13. Com um auxílio de um cadinho de Gooch “aferido” e de um sistema de filtração a vácuo filtrar o precipitado que foi anteriormente lavado;
14. Para garantir uma completa transferência, remova as últimas partículas de  $\text{AgCl}$  e lave o precipitado retido no cadinho Gooch com  $\text{HNO}_3$   $0,01\text{ mol L}^{-1}$  (adicionado em pequenas porções) até a água de lavagem, coletada em um tubo de ensaio, não apresente turbidez quando for adicionado uma gota de  $\text{HCl}$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$ , em seguida, lavar o precipitado com uma ou duas porções de água para remover a maior parte de  $\text{HNO}_3$ ;

15. Colocar o cadinho de Gooch contendo o precipitado em uma estufa pré-aquecida a 110 °C e deixar o sistema secar por 1 hora nessa mesma temperatura;
16. Retirar o cadinho da estufa e deixar resfriar em um dessecador por 1 hora;
17. Após resfriamento, medir a massa do cadinho de Gooch em uma balança analítica e calcular a porcentagem de íons cloretos na amostra a partir da equação 8.3:

$$[Cl^-](g L^{-1}) = \frac{m_{AgCl} \times 1000 \times 35,45}{25,00 \times 143,32} \quad \text{Eq. 8.3}$$

Em que 35,45 g mol<sup>-1</sup> é a massa de um mol de átomos do elemento químico cloro e 143,32 g mol<sup>-1</sup> é a massa molar do AgCl.

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

### Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções contendo ácido nítrico e nitrato de prata nos respectivos frascos coletores de resíduos que se encontram no laboratório.

**Atividade 8.1** O que é a peptização e como ela pode ser evitada durante a determinação gravimétrica de cloretos?

# Capítulo 9

## EXPERIMENTO 9.1 VOLUMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO

### **Preparo e padronização de uma solução de NaOH**

O hidróxido de sódio (NaOH) não é um padrão primário pois contém certa quantidade indeterminada de água e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  adsorvida no seu sólido. Portanto, quando preparamos uma solução desse composto, na verdade estimamos uma concentração próxima daquela desejada baseada em um cálculo teórico onde consideramos que toda a massa pesada está na forma de NaOH.

Para determinar a concentração real desta solução, é necessário realizar a titulação da mesma contra um padrão primário. Esse procedimento é bastante empregado na Química Analítica Quantitativa e é denominado padronização de uma solução.

Para padronizar uma solução de NaOH emprega-se, normalmente, uma amostra de ftalato ácido de potássio (também conhecido como biftalato de potássio,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$ ) como padrão primário. Tal composto deve ser seco em estufa por uma ou duas horas a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  antes de ser empregado.

## Objetivos do experimento

Preparar e padronizar uma solução de hidróxido de sódio (NaOH)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

## Materiais

- Balança analítica
- Chapa de aquecedora
- Balão volumétrico de 250,0 mL
- Pisseta
- Frasco plástico de 250 mL
- Papel de seda
- Pipeta volumétrica de 25,00 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Bureta de 50,00 mL
- Estufa
- Béquer de 100 mL
- Espátula

## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- NaOH (hidróxido de sódio) P.A.
- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$  (biftalato de potássio) P.A.
- Solução indicadora de fenolftaleína

## Procedimento experimental

1. Com o auxílio de uma balança analítica, medir a massa de aproximadamente 1,0 g de NaOH (anotando até  $\pm 0,1 \text{ mg}$ ) em um béquer de 100 mL;

2. Dissolver o NaOH usando uma pequena quantidade de água destilada previamente fervida e resfriada;

A água usada nas diluições contém geralmente certa quantidade de  $\text{CO}_2$  dissolvido, que pode ser removido ao se realizar a sua fervura por alguns minutos. Após o aquecimento é conveniente resfriar a água até a temperatura ambiente antes do seu uso.

3. Transferir a solução para um balão volumétrico de 250,0 mL e completar com água destilada até a marca de aferição;
4. Após a completa homogeneização da solução por agitação no balão volumétrico, armazene-a em um frasco plástico de volume adequado;

As soluções fortemente alcalinas formadas por hidróxidos de metais alcalinos, não podem ser estocadas em frascos de vidro, pois atacam os silicatos lentamente.

5. Em seguida, medir a massa de três amostras de 0,6 a 0,7 g (anotando até  $\pm 0,1$  mg) de biftalato de potássio usando um papel de seda;
6. Transferir as amostras de biftalato de potássio para erlenmeyers de 250 mL e adicionar 25 mL de água destilada em cada recipiente, aquecida a 60 °C;
7. Agitar cada erlenmeyer com cuidado até a completa dissolução do sal e adicionar duas gotas do indicador ácido/base fenolftaleína em cada recipiente. Homogeneizar as soluções novamente;
8. Obedecendo as normas descritas anteriormente para o manuseio de uma bureta, preencher uma bureta de 50,00 mL com a solução de NaOH a ser padronizada;
9. Proceder, lentamente e com agitação, a titulação com solução de NaOH até o aparecimento de uma leve coloração rosada

que permaneça por cerca de 30 segundos indicando o ponto final da titulação;

10. Partindo do princípio de equivalência química e do volume médio de NaOH necessário para titular o padrão primário, calcular a concentração real da solução de NaOH, em mol L<sup>-1</sup>.

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO ACÉTICO NO VINAGRE

O ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) é um ácido carboxílico fraco ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) amplamente usado na indústria química na forma de ácido acético glacial 99,8% (m/m) ou em soluções de diferentes concentrações. Particularmente na indústria alimentícia, o ácido acético é consumido na forma de vinagre, ou seja, uma solução diluída do ácido acético glacial com concentração que varia entre 3,5 e 8% (m/v).

Apesar de ser o constituinte ácido principal, o ácido acético não é o único ácido presente no vinagre.

### Objetivos do experimento

Determinar o teor de ácido acético em uma amostra comercial de vinagre usando a volumetria de titulação ácido/base.

### Materiais

- Pipeta volumétrica de 10,00 e 25,00 mL
- Balão volumétrico de 100,0 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Pisseta
- Bureta de 50,00 mL

## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- Vinagre comercial
- Solução indicadora de fenolftaleína
- Solução padronizada de NaOH (hidróxido de sódio)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

## Procedimento experimental

1. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, pipetar 10,00 mL de vinagre e transferir para um balão volumétrico de 100,0 mL;
2. Diluir o vinagre usando água destilada e completar o balão volumétrico até a marca de aferição;
3. Após a completa homogeneização da solução por agitação no balão volumétrico, retirar três alíquotas de 25,00 mL usando uma pipeta volumétrica e transferir para três erlenmeyers distintos de 250 mL;
4. Em seguida, adicionar aproximadamente 40 mL de água destilada e de três a cinco gotas de solução indicadora de fenolftaleína em cada erlenmeyer. Homogeneizar cada solução individualmente;
5. Obedecendo as normas descritas anteriormente para o manuseio de uma bureta, preencher uma bureta de 50,00 mL com a solução padronizada de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;
6. Proceder, lentamente e com agitação, a titulação com solução de NaOH até o aparecimento de uma leve coloração rosada que permaneça por cerca de trinta segundos indicando o ponto final da titulação;

Os vinagres são geralmente coloridos, mas após as diluições a cor não é suficientemente intensa para prejudicar a visualização do ponto final da titulação.

7. Partindo do princípio de equivalência química e do volume médio de NaOH necessário para titular a amostra de vinagre, calcule a concentração do ácido acético no vinagre expressando o resultado em mol L<sup>-1</sup> e também em g L<sup>-1</sup>.

Os outros ácidos presentes em menor quantidade no vinagre são simultaneamente titulados com o ácido acético e a acidez total é expressa em termo do ácido acético.

## PREPARO E PADRONIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE HCl

Assim como o hidróxido de sódio, o ácido clorídrico (HCl) não é um padrão primário, portanto, ele também precisa ser padronizado para se determinar a concentração real de HCl em solução.

Para preparar uma solução de HCl, inicialmente, recorreremos às informações contidas no rótulo do reagente P.A. (*pro analyse*). Nela encontraremos que o cloreto de hidrogênio (cloridreto - HCl gasoso) apresenta uma massa molar de 36,5 g mol<sup>-1</sup>, já uma solução saturada deste gás fornece uma solução a 35,6% m/m de HCl, com uma densidade  $d = 1,18 \text{ g mL}^{-1}$ . Utilizando as equações 9.1 e 9.2:

$$\text{Porcentagem em massa} = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{solução}}} \times 100 \quad \text{Eq. 9.1}$$

e,

$$\text{Título}(\tau) = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{solução}}} \quad \text{Eq. 9.2}$$

temos que:

$$\text{Porcentagem em massa} = \tau \times 100 \quad \text{Eq. 9.3}$$

O Título ( $\tau$ ) de uma solução se relaciona com a concentração em g L<sup>-1</sup> a partir da seguinte equação:

$$\text{Concentração}(g L^{-1}) = \tau \times d(g L^{-1}) \text{ ou } \tau \times d(gm L^{-1}) \times 1000 \quad \text{Eq. 9.4}$$

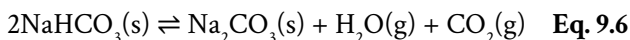
Que pode ser rearranjada em termos de concentração em quantidade de substância ( $mol L^{-1}$ ).

Portanto, temos que a solução saturada de HCl (reagente P.A.) apresenta uma concentração em quantidade de substância dada por:

$$\text{Concentração}(mol L^{-1}) = \frac{0,356 \times 1,18 \times 1000}{36,5} \approx 12 mol L^{-1} \quad \text{Eq. 9.5}$$

A partir dessa concentração, podemos determinar o volume necessário para preparar 250,0 mL de uma solução de concentração igual a HCl  $0,5 mol L^{-1}$ .

A padronização da solução de HCl é feita com carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) que é um padrão primário. Este padrão deve ser previamente aquecido entre 270 e 300 °C por uma hora para eliminar umidade e transformar todo bicarbonato existente em carbonato segundo a equação 9.6:



O sal anidro, após ser tratado deve ser mantido em um dessecador para evitar que ele absorva novamente água e passe para a forma de monidrato ( $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ).

## Objetivos do experimento

Preparar e padronizar uma solução de ácido clorídrico (HCl)  $0,5 mol L^{-1}$ .

## Materiais

- Balança analítica
- Chapa de aquecedora
- Balão volumétrico de 250,0 mL

- Pisseta
- Pipeta volumétrica de 25,00 mL
- Pipeta graduada de 25,00 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Bureta de 50,00 mL
- Espátula
- Frasco de vidro de 250 mL

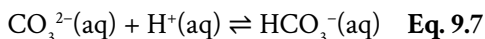
## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- HCl (ácido clorídrico) P.A.
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sódio) P.A.
- Solução indicadora de fenolftaleína
- Solução indicadora de verde de bromocresol

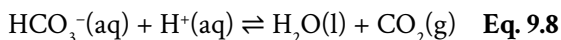
## Procedimento experimental

1. Com o auxílio de uma pipeta graduada de 25,00 mL, pipetar aproximadamente 10,5 mL de HCl e transferir para um balão volumétrico de 250,0 mL;
2. Dissolver o HCl concentrado usando água destilada e completar o balão volumétrico, com água destilada, até a marca de aferição;
3. Após a completa homogeneização da solução por agitação no balão volumétrico, armazená-la em um frasco de vidro de volume adequado;
4. Em seguida, medir a massa de três amostras de 1,00 a 1,25 g (anotando até  $\pm 0,1$  mg) do sal de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  termicamente tratado usando um papel de seda;
5. Transferir as amostras de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para erlenmeyers de 250 mL e adicione 25 mL de água destilada em cada recipiente;

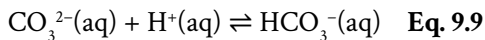
6. Agitar cada erlenmeyer com cuidado até a completa dissolução do sal e adicionar duas gotas do indicador ácido/base fenolftaleína em cada recipiente. Homogeneizar as soluções novamente;
7. Obedecendo as normas descritas anteriormente para o manuseio de uma bureta, preencher uma bureta de 50,00 mL com a solução de HCl a ser padronizada;
8. Proceder, lentamente e com agitação, a titulação com solução de HCl até o aparecimento de uma leve coloração rosada. Neste ponto a reação que ocorre é:



a qual, se completa, porém, um pequeno excesso de ácido ainda estará presente no meio (se a solução ficar incolor, um excesso muito grande de ácido foi adicionado, suficiente para ultrapassar o primeiro ponto de equivalência). Desta quantidade de ácido livre, uma parte “vira” o indicador e a outra transforma-se em  $\text{CO}_2$ , por meio da reação colateral:



No primeiro ponto de equivalência, a concentração hidrogeniônica não é suficiente para transformar  $\text{CO}_3^{2-}$  diretamente em  $\text{CO}_2$ , por isso, temos uma etapa de reação intermediária, idêntica à que ocorre na reação representada na equação 9.9:

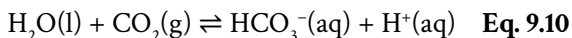


Por esta razão as perdas por transformação do  $\text{CO}_3^{2-}$  em  $\text{CO}_2$  são mínimas nesse ponto da titulação.

9. Após “viragem” da fenolftaleína, adicionar duas ou três gotas de uma solução indicadora de verde de bromocresol e continuar a titulação até que a coloração do indicador começar a mudar de azul para verde;

Neste ponto a solução contém traços de  $\text{HCO}_3^-$  e uma grande quantidade de  $\text{CO}_2$  dissolvida na água.

10. Para remover o  $\text{CO}_2$ , aquecer a solução até quase à ebulição (temperatura  $\approx 100^\circ\text{C}$ ) por 1 ou 2 minutos;  
O seguinte equilíbrio químico será deslocado:



Com o aquecimento a cor do indicador volta para azul (devido ao deslocamento do equilíbrio) e o pH se eleva novamente.

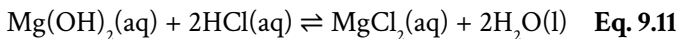
11. Depois de aquecida, esfriar a solução até a temperatura ambiente, usando água corrente, e finalizar a titulação até que o novo indicador “vire” para verde novamente;

Para completar a titulação serão necessárias somente algumas gotas da solução de HCl. Neste ponto atinge-se o segundo ponto de equivalência do sistema  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Se após o aquecimento a coloração do indicador não voltar para azul, provavelmente um excesso de ácido foi adicionado. Neste caso é preciso repetir todo o procedimento experimental para uma nova amostra de padrão primário.

12. Partindo do princípio de equivalência química e do volume médio de HCl necessário para titular o padrão primário, calcular a concentração real da solução de HCl, em  $\text{mol L}^{-1}$ .

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO NO LEITE DE MAGNÉSIA

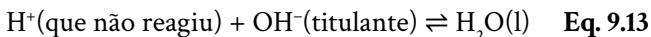
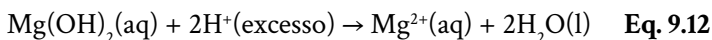
Leite de magnésia é o nome popular para a mistura homogênea de hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) e água. Essa mistura apresenta uma ação laxante devido sua reação com o ácido clorídrico presente no suco gástrico, de acordo com a seguinte reação:



O cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) formado é deliquescente, ou seja, absorve muita umidade, chegando até mesmo a se dissolver na água absorvida do meio. Desse modo, lubrifica o intestino, neutralizando a prisão de ventre.

A especificação média para o leite de magnésia estabelece um mínimo de 7% (m/v) de hidróxido de magnésio em sua composição. Porém, antes de tomar uma quantidade representativa da solução de leite de magnésia para análise, é necessário agitar bem o frasco, já que ele é constituído de uma suspensão de hidróxido de magnésio em água. Para uma análise com precisão é preciso medir tanto o magnésio em suspensão quanto o magnésio dissolvido.

No entanto, a titulação direta de uma alíquota de leite de magnésia é dificultada pelo fato de a mesma formar uma suspensão branca opaca. Isso porque as partículas de hidróxido de magnésio em suspensão podem causar erros ao aderirem às paredes do erlenmeyer, ficando fora do contato com o ácido clorídrico titulante. A percepção de uma mudança precisa da cor do indicador no ponto final da titulação também pode ser prejudicada. Por isso, um procedimento alternativo para contornar esses problemas consiste em efetuar uma titulação de retorno ou retrotitulação da amostra. Esse procedimento consiste em adicionar um excesso conhecido de uma solução padrão de ácido clorídrico para dissolver e neutralizar todas as partículas suspensas, resultando em uma solução clara. Em seguida, o ácido em excesso é titulado com uma solução padrão de hidróxido de sódio segundo as reações:



## Objetivos do experimento

Determinar o teor de hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) em uma amostra comercial de leite de magnésia usando a volumetria de titulação ácido/base.

## Materiais

- Balança analítica
- Béquer de 50 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Espátula
- Pipeta volumétrica de 50,00 mL
- Pisseta
- Bureta de 50,00 mL

## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- Leite de magnésia
- Solução indicadora de vermelho de metila
- Solução padronizada de HCl (ácido clorídrico)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução padronizada de NaOH (hidróxido de sódio)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

## Procedimento experimental

1. Com o auxílio de balança analítica, medir a massa de 5,0 a 6,0 g (anotando até  $\pm 0,1 \text{ mg}$ ) de leite de magnésia em três béqueres distintos de 50 mL;
2. Transferir cada amostra para erlenmeyer de 250 mL, usando pequenos jatos de água destilada de uma pisseta para garantir uma transferência quantitativa;

3. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 50,00 mL ou de uma bureta de 50,00 mL, adicionar exatamente 50 mL da solução padronizada de ácido clorídrico 0,5 mol L<sup>-1</sup> em cada um dos três erlenmeyer. Agitar para assegurar uma reação e uma dissolução completa;

Se a solução ficar turva ou restar algum precipitado, isto indica que não foi colocada uma quantidade suficiente do ácido clorídrico. Consequentemente, deverá ser adicionada uma quantidade extra, conhecida, do HCl.

4. Em seguida, adicione de três a cinco gotas de solução indicadora de vermelho de metila em cada erlenmeyer. Homogeneizar cada solução individualmente;
5. Obedecendo as normas descritas anteriormente para o manuseio de uma bureta, preencher uma bureta de 50,00 mL com a solução padronizada de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>;
6. Proceder, lentamente e com agitação, a titulação do excesso de HCl com solução padronizada de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento de uma coloração amarela;
7. Partindo do princípio de equivalência química e do volume médio de NaOH necessário para titular o excesso de HCl na amostra, calcular a concentração do hidróxido de magnésio no leite de magnésia expressando o resultado em % (m/m), utilizando as equações abaixo:

$$n_{Mg(OH)_2} = \frac{[n_{HCl} - n_{NaOH}]}{2} \quad \text{Eq. 9.14}$$

$$\%Mg(OH)_2 = \frac{n_{Mg(OH)_2} \times 58,34 \text{ g mol}^{-1}}{m_{amostra} (g)} \quad \text{Eq. 9.15}$$

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

## **Destino dos resíduos**

Após o experimento, descartar as soluções provenientes das titulações ácido/base diretamente na pia, uma vez que o produto resultante é apenas um sal. Os reagentes ácidos e básicos remanescentes devem ser armazenados corretamente para serem reaproveitados novamente.

**Atividade 9.1** Quais as diferenças entre uma titulação convencional e uma titulação de retorno? Descreva cada técnica, citando pelo menos um exemplo prático para cada uma delas.

# Capítulo 10

## EXPERIMENTO 10.1: VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO (MÉTODO DE MOHR)

### Preparo e padronização de $\text{AgNO}_3$

Neste experimento vamos utilizar o procedimento denominado Método de Mohr para determinar a concentração de íons cloretos presentes em uma amostra nativa. Essa determinação é feita por titulação de uma solução neutra utilizando com agente de titulação uma solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) previamente padronizada. O ponto final da titulação é obtido adicionando uma pequena quantidade de solução indicadora de cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ).

A teoria relacionada com a volumetria de precipitação foi discutida previamente no livro de Química Analítica Teórica. Contudo, devemos salientar aqui que esse é um procedimento que envolve uma precipitação de dois sais poucos solúveis que são formados, ou seja, cromato de prata,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , ( $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-12}$ ) e o cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ , ( $K_{ps} = 1,5 \times 10^{-10}$ ).

Inicialmente, temos a precipitação dos íons cloretos pela formação do  $\text{AgCl}$ , posteriormente, quando o  $K_{ps}$  do  $\text{AgCl}$  é alcançado, a concentração de íons  $\text{Cl}^-$  é tão pequena, que começa a precipitar os

íons  $\text{CrO}_4^{2-}$  na forma de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  que apresenta uma coloração vermelha, assim é possível determinar o ponto final da titulação. Podemos determinar a concentração em quantidade de substância dos íons prata, pela equação:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \quad \text{Eq. 10.1}$$

## Objetivos do experimento

Preparar e padronizar uma solução de  $\text{AgNO}_3$ .

## Materiais

- Balança analítica
- Balão volumétrico de 50,0 mL e 500,0 mL
- Béquer de 100 mL
- Pipeta volumétrica de 1,00 e 25,00 mL
- Estufa
- Mufla
- Pesa-filtro
- Erlenmeyer de 250 mL
- Bureta de 50,00 mL
- Pisseta
- Dessecador

## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- $\text{AgNO}_3$  (nitrato de prata) P.A.
- $\text{NaCl}$  (cloreto de sódio) P.A.
- $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (cromato de potássio) 5% (m/V)

## Procedimento experimental

1. Com o auxílio de uma pesa-filtro medir a massa de exatamente 8,4936 g do  $\text{AgNO}_3$  de grau analítico previamente seco a 120 °C em estufa durante um período de duas horas (o  $\text{AgNO}_3$  deve ser resfriado em frasco coberto em um dessecador);
2. Transferir o sal para um balão volumétrico de 500,0 mL por meio de pequenas diluições, após total transferência do sal, completar o volume até a marca do balão volumétrico e acertar o menisco (nesse momento você terá uma solução não padronizada de  $\text{AgNO}_3$  aproximadamente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ );
3. O NaCl grau P.A. pode ser usado como padrão primário pois apresenta um grau de pureza de 99,9 a 100 %, contudo, ele é ligeiramente higroscópico, ou seja, absorve água, desta forma, deve-se secar o NaCl em uma mufla durante 1-2 horas numa temperatura entre 500-600 °C, e, posteriormente, resfriá-lo até a temperatura ambiente dentro de um dessecador;
4. Medir a massa exata de 2,9216 g de NaCl, previamente secado, em uma pesa-filtro e transferi-lo para um balão volumétrico de 500,0 mL dissolvendo-o em uma pequena quantidade de água deionizada (ou destilada). Em seguida, completar o balão volumétrico com a água até a marca de aferição, acertando o menisco (nesse momento você terá uma solução padrão de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ );
5. O próximo passo é o preparo da solução do indicador pela dissolução exata da massa de 2,5000 g de cromato de potássio em 50 mL de água deionizada (utilizar um balão volumétrico de 50,0 mL para o preparo dessa solução);
6. Transferir o volume de 25,00 mL da solução de NaCl usando uma pipeta volumétrica para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionar a esta solução 1,00 mL de solução do indicador preparada no item anterior.

7. Preencher a bureta de 50,00 mL com uma solução, recém preparada, de nitrato de prata de concentração em quantidade de substância aproximadamente igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e verificar se não houve formação de bolhas na bureta (isso geralmente ocorre entre a torneira e a ponta da bureta);
8. Comece a titulação adicionando lentamente (1,00 mL de cada vez) e sob agitação, a solução de nitrato de prata no erlenmeyer que contém a solução de NaCl e o indicador.

A precipitação da maior parte dos íons cloretos é verificada no momento em que ocorre a formação de uma **coloração vermelha** pela adição da solução de  $\text{AgNO}_3$  e essa coloração desaparece com lentidão;

9. Nesse momento continuar a adição da solução de  $\text{AgNO}_3$ , gota a gota, até ocorrer variação nítida de cor da solução, a qual deve persistir mesmo com uma vigorosa agitação do sistema;
10. Repetir mais duas vezes o procedimento dos itens seis a nove e calcular a média aritmética do volume obtido durante a titulação (os valores não devem divergir em mais do que  $\pm 0,10 \text{ mL}$ ) e a partir desse volume calcular a concentração em,  $\text{mol L}^{-1}$ , da solução de  $\text{AgNO}_3$ ;

O aparecimento de coloração castanho-avermelhado forte sugere que o ponto final foi ultrapassado, neste caso o melhor a fazer é adicionar um pouco mais de solução de NaCl e titular novamente.

# DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE UMA MISTURA DE SAIS DE MESMO ÂNION

## Objetivos do experimento

Determinar a composição de uma mistura de sais empregando o Método de Mohr.

## Materiais

- Balança analítica
- Béquer de 100 mL
- Pipeta volumétrica de 1,00 e 25,00 mL
- Balão volumétrico de 250,0 mL
- Bureta de 50,00 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Pisseta
- Espátula

## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- $\text{AgNO}_3$  (nitrato de prata) P.A.
- $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (cromato de potássio) 5% (m/V)
- $\text{NaCl}$  (cloreto de sódio) P.A.
- $\text{KCl}$  (cloreto de potássio) P.A.

## Procedimento experimental

1. O método de Mohr pode ser usado para determinar a mistura de sais com o mesmo ânion. Solicitar ao professor uma pequena quantidade, de uma amostra desconhecida, de uma mistura contendo cloreto de potássio e cloreto de sódio. Em

- seguida, medir uma massa aproximada de 1,5 g (anotando até  $\pm 0,1$  mg) da amostra desconhecida que foi fornecida;
2. Diluir a amostra desconhecida com água deionizada (ou destilada) em um balão volumétrico de 250,0 mL até a marca de aferição, ou seja, acertar o menisco;
  3. Transferir utilizando uma pipeta volumétrica, uma alíquota de 25,00 mL da solução do item anterior para uma erlenmeyer de 250 mL, adicionar 1,00 mL da solução indicador;

Essa solução foi preparada no procedimento experimental anterior, item 5.

4. Efetuar a titulação empregando a solução padrão de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como no procedimento experimental anterior (itens de 6 a 10);
5. Determinar a massa de  $\text{AgNO}_3$  usada na titulação e as massas de cada um dos sais presentes na amostra. Para isso, iremos partir das seguintes equações:

$$n_{\text{KCl}} + n_{\text{NaCl}} = n_{\text{AgNO}_3} \quad \text{Eq. 10.2}$$

$$\frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}} + \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{AgNO}_3}} \quad \text{Eq. 10.3}$$

$$\left( \frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}} + \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \right) M_{\text{AgNO}_3} = m_{\text{AgNO}_3} \quad \text{Eq. 10.4}$$

$$\left( \frac{m_{\text{KCl}}}{74,551} + \frac{m_{\text{NaCl}}}{58,443} \right) 169,873 = m_{\text{AgNO}_3} \quad \text{Eq. 10.5}$$

$$\left( \frac{169,873m_{\text{KCl}}}{74,551} + \frac{169,873m_{\text{NaCl}}}{58,443} \right) = m_{\text{AgNO}_3} \quad \text{Eq. 10.6}$$

$$2,279m_{\text{KCl}} + 2,907m_{\text{NaCl}} = m_{\text{AgNO}_3} \quad \text{Eq. 10.7}$$

e,

$$m_{KCl} + m_{NaCl} = m_{mistura} \quad \text{Eq. 10.8}$$

em que as massas de  $AgNO_3$  e da mistura são conhecidas.

A partir da resolução do sistema de equações formado pelas equações 10.7 e 10.8 será possível determinar as massas de KCl e NaCl presentes na amostra e, com isso, determinar a composição percentual de cada sal presente na amostra.

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

### **Destino dos resíduos**

Após o experimento, descartar as soluções contendo cromato de potássio e nitrato de prata nos respectivos frascos coletores de resíduos. Os reagentes remanescentes devem ser armazenados corretamente para serem reaproveitados.

**Atividade 10.1** Por que devemos neutralizar a solução que será titulada quando usamos o método Mohr para determinar a concentração de íons cloretos? Quais os reagentes que poderiam ser usados para neutralizar uma solução: a) ácida? e b) básica?

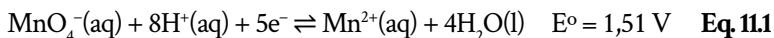
# Capítulo 11

## EXPERIMENTO 11.1 VOLUMETRIA DE OXIRREDUÇÃO

### Preparo e padronização de uma solução de $\text{KMnO}_4$

O permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) é um agente oxidante muito forte e tem sido utilizado em várias determinações volumétricas há anos, dentre elas, podemos citar a determinação de ferro(II) em minério de ferro.

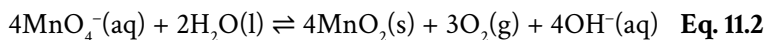
O íon permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) em solução ácida se reduz formando o íon manganês(II), essa reação pode ser representada pela seguinte reação química:



A análise volumétrica usando o íon permanganato, geralmente, é feita sem auxílio de indicador, pois a solução adquire uma coloração ligeiramente “rósea”, que indica o ponto final da titulação.

Essa cor pode parecer “violeta clara” para alguns analistas.

Contudo, uma desvantagem deste tipo de reagente é que o permanganato de potássio não é um padrão primário, portanto, não pode simplesmente ter a sua massa medida para preparar uma solução padrão. Frequentemente, o  $\text{KMnO}_4$  está contaminado com pequenas impurezas de  $\text{MnO}_2$  e esse composto pode catalisar a reação de redução do íon  $\text{MnO}_4^-$  com alguma substância redutora presente na água de preparação da solução, como, por exemplo, traços de matéria orgânica. Além disso, ele também pode catalisar a reação de autodecomposição da solução de permanganato de potássio através da seguinte reação:



## Objetivos do experimento

Preparar e padronizar uma solução de  $\text{KMnO}_4$ .

## Materiais

- Balança analítica
- Vidro relógio
- Espátula
- Béquer de 1000 mL
- Chapa de aquecimento
- Funil de placa porosa ou filtro com lâ de vidro
- Frasco de vidro âmbar escuro de 500 mL
- Pesa-filtro
- Balão volumétrico de 500,0 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Bureta de 50,00 mL
- Pisseta
- Estufa
- Dessecador

- Proveta de 100,0 mL
- Pipeta de 25,00 mL

## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) P.A.
- $\text{KMnO}_4$  (permanganato de potássio) P.A.
- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (oxalato de sódio) P.A.

## Procedimento experimental

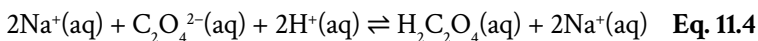
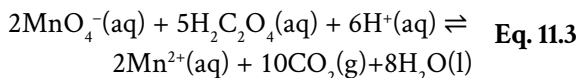
1. Com o auxílio de um vidro relógio medir a massa aproximada de 1,6 g (anotando até  $\pm 0,1$  mg) do sal de  $\text{KMnO}_4$  de grau analítico fazendo a sua transferência para um bquer de 1000 mL. Em seguida, fazer uma diluição com 500,0 mL de água destilada ou deionizada;
2. Colocar o bquer em uma chapa de aquecimento e aquecer a solução até a fervura por 20 a 30 minutos;

Tapar o bquer com o auxílio de um vidro relógio.

3. Após o tempo de fervura do item anterior, deixar a solução resfriar até temperatura ambiente. Em seguida, fazer a filtração da solução usando um funil de placa porosa ou funil com lã de vidro purificada (pode ser usado também um cadinho ou um funil de filtração de vidro sinterizado ou de porcelana porosa);
4. Guardar a solução filtrada em recipiente extremamente limpo e manter o frasco dessa solução em local escuro;

É preferível usar um frasco de vidro âmbar escuro.

5. Para padronizar a solução de  $\text{KMnO}_4$  deve-se usar o  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  como padrão primário, as respectivas reações para essa padronização são as reações representadas nas equações 11.3 e 11.4 a seguir:



6. Medir a massa, com o auxílio de um pesa-filtro, cerca de 0,2 g (anotando até  $\pm 0,1$  mg) de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de grau analítico, previamente seco a temperatura entre 105-110 °C, durante duas horas em estufa e, posteriormente, resfriado em dessecador. Transferir a massa pesada de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 150 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida, agitar a solução até que todo o oxalato seja dissolvido;
7. Preencher a bureta de 50,00 mL com solução de  $\text{KMnO}_4$  previamente preparada e verificar se não há presença de bolhas na bureta (geralmente, isso ocorre entre a torneira e a ponta da bureta);
8. Iniciar a titulação do  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  com a solução de  $\text{KMnO}_4$  adicionando rapidamente (cerca de 25-35 mL  $\text{min}^{-1}$ ), ou seja, 90% da quantidade necessária de solução do titulante, em temperatura ambiente, mantendo uma agitação lenta;
9. Aquecer a solução resultante em uma temperatura entre 55 e 60 °C numa chapa de aquecimento e continuar a titulação (a quente), lentamente, até o aparecimento de uma leve coloração rosa que deve persistir por trinta segundos. Fazer os cálculos e determinar a concentração, em mol  $\text{L}^{-1}$ , da solução de  $\text{KMnO}_4$ .

NÃO utilizar um termômetro como bastão de agitação durante o aquecimento. Adicionar os últimos mililitros de titulante gota a gota, com cuidado especial de deixar cada gota ficar incolor antes de acrescentar a seguinte.

**Atividade 11.1** Explique por que no início da titulação as primeiras gotas da solução de contendo os íons permanganatos demoram a perder a coloração.

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO EM UMA AMOSTRA DE MINÉRIO DE FERRO

### Objetivos do experimento

Determinar o teor de ferro em uma amostra de minério de ferro.

### Materiais

- Balança analítica
- Espátula
- Béquer de 100 mL
- Chapa de aquecimento
- Pipeta de 25,00 mL
- Balão volumétrico de 100,0 e 500,0 mL
- Vidro de relógio
- Bastão de vidro
- Erlenmeyer de 250 mL
- Bureta de 50,00 mL
- Pisseta
- Proveta de 100,0 mL
- Conta-gotas

## Reagentes

- Água destilada ou deionizada
- Minério de ferro
- HCl (ácido clorídrico) 1:1 (v/v)
- Zinco metálico em pó
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) P.A.
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fosfórico) 85% (m/m)
- $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (sulfato de manganês(II) tetrahidratado) P.A.

## Procedimento experimental

1. Com o auxílio de um béquer de 100 mL medir a massa aproximada de 0,25 g de minério de ferro pulverizado (anotando até  $\pm 0,1$  mg). Em seguida, adicionar 25 mL de HCl 1:1 e aquecer a mistura até a completa abertura da amostra;

Tapar o béquer com o auxílio de um vidro relógio.

2. Transferir para um balão volumétrico de 100,0 mL e dilua com água deionizada (ou destilada) até a marca de aferição;
3. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, pipetar para um erlenmeyer de 250,0 mL uma alíquota de 25,00 mL da solução da amostra e adicionar cerca de 50 mL de água destilada;
4. Aquecer a solução até próximo do ponto de ebulição e adicionar aproximadamente 0,5 g de zinco metálico em pó, sob agitação, até o desaparecimento da coloração amarela presente na solução;

Como o minério de ferro pode conter íons de ferro no estado de oxidação II e III, é preciso reduzir todo  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Isto é feito adicionando zinco metálico em pó antes de iniciar a titulação;

5. Resfriar a solução resultante passando água da torneira na parede externa do béquer até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, adicionar 25,00 mL de solução de Zimmermann e Reinhardt;

A solução preventiva ou solução de Zimmermann e Reinhardt é preparada dissolvendo 35,0 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 250 mL de água destilada (ou deionizada). Em seguida, é adicionado, lentamente e sob agitação, 62,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e 62,5 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% (m/m) e diluída a mistura a 500,0 mL.

6. Preencher a bureta de 50,00 mL com solução de permanganato de potássio preparada anteriormente e verificar se não há formação de bolhas na bureta (geralmente, isso ocorre entre a torneira e a ponta da bureta);
7. Iniciar a titulação da solução resultante do item 5 com a solução de permanganato de potássio previamente padronizada, adicionando, lentamente, a solução do titulante em temperatura ambiente até o aparecimento de coloração “rósea” ou “violeta clara”, a qual deverá permanecer por mais de trinta segundos;
8. Repetir os procedimentos mais duas vezes, fazer os cálculos utilizando os resultados médios obtidos nos três experimentos e determinar a porcentagem de ferro total presente na amostra.

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

### **Destino dos resíduos**

Após o experimento, descartar as soluções contendo ácidos, permanganato e metais pesados nos respectivos frascos coletores de

resíduos existentes no laboratório. Os reagentes remanescentes deverão ser armazenados corretamente para serem posteriormente reaproveitados.

**Atividade 11.2** Durante a titulação redox dos íons ferro de uma amostra de minério com permanganato de potássio a amostra de minério é aberta geralmente com ácido clorídrico concentrado. O que acontece com íons permanganato na presença de cloreto?

**Atividade 11.3** Explique a finalidade da utilização da solução preventiva ou de Zimmermann e Reinhardt. Descreva a função de cada um dos componentes da mistura.

**Atividade 11.4** Esquematize um fluxograma do procedimento usado na determinação da porcentagem de ferro.

# Capítulo 12

## EXPERIMENTO 12.1 VOLUMETRIA DE COMPLEXAÇÃO

### **Preparo e padronização de uma solução de EDTA**

Ligantes multidentados são frequentemente usados em titulações de complexação. O agente de complexação mais usado e conhecido pela Química Analítica é o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético). Como apresentado previamente no livro de Química Analítica Teórica, quanto maior for a constante de estabilidade, em pH constante, mais nítido será o ponto de equivalência. Existem vários tipos de titulações com EDTA: titulação direta; titulação de excesso; titulação de deslocamento ou de substituição e titulação alcalimétrica. No estudo proposto neste experimento usaremos a titulação de substituição. Esse tipo de titulação é usado para íons metálicos que não reagem com o indicador metálico, ou para íons metálicos que formam com o EDTA, complexos mais estáveis.

Para realizar uma determinação tendo o EDTA como titulante é preciso um bom indicador de íons metálicos, os quais devem apresentar os seguintes requisitos:

1. a solução deve apresentar coloração quando praticamente todo o íon metálico estiver complexado pelo EDTA;

2. deve ser seletivo;
3. o complexo do metal com o indicador deve ser menos estável do que com o EDTA, sendo que o deslocamento do equilíbrio metal-indicador para o metal-EDTA deve ser rápido e nítido;
4. o indicador deve ser muito sensível aos íons metálicos;
5. o indicador deve possuir as propriedades apresentadas acima no intervalo de pH em que é feita a titulação.

## **Objetivos do experimento**

Preparar e padronizar uma solução de EDTA.

## **Materiais**

- Balança analítica
- Pesa-filtro
- Espátula
- Pisseta
- Estufa
- Balão volumétrico de 1000,0 mL

## **Reagentes**

- Água destilada ou deionizada
- $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (EDTA, na forma diidratada do sal de sódio) P.A.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (etanol) P.A.
- $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$  (acetona) P.A.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (éter dietílico)

## Procedimento experimental

1. Com o auxílio de um pesa-filtro medir a massa exata de 9,3050 g de EDTA na forma diidratada do sal de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) previamente tratado a partir de uma solução saturada (40 g do sal em 400 mL de água deionizada) com etanol, filtrado e lavado com acetona e éter dietílico;

O material resultante deverá ser seco ao ar em temperatura ambiente durante um dia e depois seco em estufa por 24 horas.

2. Transferir a massa medida do material para um balão volumétrico de 1000,0 mL e completar com água destilada (ou deionizada) até a marca de aferição acertando o menisco;
3. O EDTA, mesmo de grau analítico, não pode ser usado com padrão primário, desta forma é preciso padronizar a solução preparada para confirmar a concentração real da solução. Isso pode ser feito pela titulação de uma solução neutralizada de cloreto de zinco ou sulfato de zinco de peso conhecido. Contudo, para fins didáticos podemos usar a solução preparada para a determinação da dureza da água sem padronizar a solução de EDTA.

## DETERMINAÇÃO DA DUREZA DA ÁGUA DE TORNEIRA

### Objetivos do experimento

Determinar o teor dos íons cálcio e magnésio em uma amostra de água.

## Materiais

- Balança analítica
- Erlenmeyer de 250 mL
- Proveta de 100,0 mL
- Pipeta de 2,00 mL
- Espátula
- Pisseta
- Bureta de 50,00 mL

## Reagentes

- Água dura (ou de torneira)
- Água destilada ou deionizada
- Solução tampão ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) pH 10
- Indicador Erio T (Negro de Eriocromo T)
- KCN (cianeto de potássio) P.A.
- $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (cloridrato de hidroxilamina) P.A.
- $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (sulfato de ferro heptahidratado) P.A.

## Procedimento experimental

1. Utilizar uma quantidade de amostra contendo os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Transferir uma alíquota de 100,0 mL para um erlenmeyer de 250 mL;
2. Adicionar 2,00 mL de solução-tampão ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) pH 10, a qual elevará o pH do meio favorecendo a precipitação quantitativa do magnésio como hidróxido e da formação de um complexo mais estável do Ca-EDTA;

A solução-tampão ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) pH 10 deverá ser preparada dissolvendo 32,5 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em água destilada (ou deionizada), seguida da adição de 285 mL de uma solução de  $\text{NH}_3$  concentrado

e da diluição até 500,0 mL. Ela deverá ser armazenada em frasco de polietileno sob refrigeração.

3. Somente após adição do tampão, adicionar o indicador Erio T (Negro de Eriocromo T);
4. Caso a água a ser usada contenha muito íons ferro é necessário adicionar alguns cristais de cianeto de potássio (cerca de 50 mg);

Se o meio não estiver básico, poderá haver a formação do ácido cianídrico (HCN), devido à hidrólise ácida KCN, que é um ácido muito tóxico e letal.

5. No caso de interferentes do tipo cobre(II) é preciso eliminá-los adicionando alguns cristais (cerca de 30 mg) de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , o qual reduz o cobre(II) a cobre(I);
6. Preencher a bureta de 50,00 mL com solução de EDTA 0,02 mol  $\text{L}^{-1}$  preparada anteriormente e verificar se não ocorreu a formação de bolhas na bureta (geralmente, isso ocorre entre a torneira e a ponta da bureta);
7. Iniciar a titulação da solução resultante do item 5 com a solução de EDTA, adicionando lentamente a solução do titulante em temperatura ambiente até a mudança da coloração de “vermelho-vinho” para “azul”;
8. Repetir o procedimento de 1 a 7, por mais duas vezes e calcular a média do volume de EDTA necessário para titular a solução. Efetuar os cálculos e determinar a dureza da água em termos de carbonato de cálcio, utilizando a equação:

$$\text{Dureza}(\text{mg de CaCO}_3 / \text{L}) = \frac{[\text{EDTA}] \times V_{\text{EDTA}}(\text{mL}) \times \overline{MM}_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{amostra}}(\text{mL})} \times 1000 \quad \text{Eq. 12.1}$$

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

## Destino dos resíduos

Após o experimento, devemos descartar a solução dos balões, béqueres e bureta diretamente na pia. Contudo, o material titulado, ou seja, que está no erlenmeyer deve ser tratado antes do descarte, pois contém cianeto de potássio. Para realizar o tratamento do resíduo é preciso adicionar cerca de 1,0 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ao resíduo para converter todo o cianeto em  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , em seguida, deve-se lavar toda a vidraria com bastante água corrente e enxaguar com água destilada. Os reagentes remanescentes devem ser armazenados corretamente para serem posteriormente reaproveitados.

**Atividade 12.1** Explique por que não se usa o indicador Erio T (Negro de Eriocromo T – nome IUPAC: 1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato de sódio) para titular uma solução que contém somente íons  $\text{Ca}^{2+}$ .

# Capítulo 13

## EXPERIMENTO 13.1 FOTOMETRIA DE CHAMA

### **Determinação de sódio e/ou potássio por Fotometria de chama**

#### **Objetivos do experimento**

Construir uma curva de calibração e determinar a concentração de sódio em uma amostra desconhecida.

#### **Materiais**

- Balão volumétrico de 100,0 mL
- Béquer de 150 mL
- Conta-gota
- Pipeta graduada de 10,00 mL
- Espátula
- Balança analítica
- Fotômetro de chama
- Pisseta

## Reagentes

- Amostra desconhecida
- Água destilada ou deionizada
- Solução estoque de cloreto de sódio (NaCl) 1000 ppm

## Procedimento experimental

1. Preparar uma solução de NaCl de concentração 100 ppm pela diluição de 10,00 mL de solução estoque (1000 ppm) em um balão volumétrico de 100,0 mL completando até a marca de aferição com água destilada;
2. Tomar os volumes de 2,00 mL, 4,00 mL, 6,00 mL e 8,00 mL da solução de NaCl 100 ppm preparada no item 1, em quatro balões volumétricos de 100,0 mL, respectivamente, e complete até a marca de aferição com água destilada. Em seguida, calcular as concentrações das soluções resultantes, em ppm, que estão presentes em cada balão volumétrico;
3. Medir a absorvância de cada uma das quatro soluções contra um branco de água destilada usando o fotômetro de chama;

Devem ser realizadas pelo menos duas (preferivelmente três) medidas de absorção separadamente com cada solução, tomando-se a média dos resultados.

4. Medir a concentração da amostra desconhecida também contra um branco de água destilada usando o fotômetro de chama.

A medida da amostra desconhecida também deve ser feita em triplicata.

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

## Tratamento dos dados

Obter a curva de calibração pela construção do gráfico de absorbância *versus* concentração do Na (ppm);

Determinar a concentração de Na da amostra desconhecida.

## Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar a solução dos balões diretamente na pia.

**Atividade 13.1** Explique o princípio básico de funcionamento de um fotômetro de chama.

**Atividade 13.2** A análise que você realizou se baseia na absorção ou emissão atômica? Justifique sua resposta.

**Atividade 13.3** Quais as possíveis fontes de erro no experimento realizado? Quais são as principais vantagens e desvantagens da utilização da técnica da espectroscopia atômica?

**Atividade 13.4** Explique por que se observa uma forte cor amarela na chama do fotômetro no experimento realizado? Descreva, em detalhes, os diferentes tipos de espectrômetros: chama, plasma e forno.

# Capítulo 14

## EXPERIMENTO 14.1 TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA

### **Titulação condutimétrica de uma solução de HCl e de uma solução de $\text{H}_3\text{COOH}$ com NaOH**

#### **Objetivos do experimento**

Estabelecer a forma da curva de titulação entre: ácido forte/base forte, ácido fraco/ base forte e determinar a concentração de uma solução fornecida.

#### **Materiais**

- Balão volumétrico de 100,0 mL
- Béquer de 150 e 600 mL
- Conta-gota
- Pipeta graduada de 20,00 mL
- Pipeta volumétrica de 10,00 e 50,00 mL
- Agitador magnético
- Condutivímetro
- Célula de condutividade

- Bureta de 25,00 mL
- Pisseta
- Garra dupla
- Barra magnética

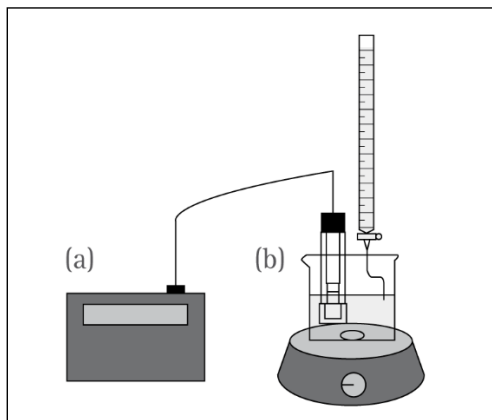
## Reagentes

- Amostra desconhecida de HCl (ácido clorídrico)
- Amostra desconhecida de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético)
- Água destilada ou deionizada
- Solução estoque de NaOH (hidróxido de sódio)  $\approx 1,0 \text{ mol L}^{-1}$

## Esquema experimental

A figura 14.1 apresenta o esquema da aparelhagem que será utilizada neste experimento.

Figura 14.1 - Esquema experimental contendo (a) condutivímetro e (b) célula de condutividade.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

## Procedimento experimental

1. Preparar uma solução de padrão de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> por diluição da solução estoque ( $\approx 1,0$  mol L<sup>-1</sup>);
2. Adicionar 10,00 ml da amostra desconhecida de HCl, em um béquer de 150 mL. Em seguida, adicionar água deionizada ou destilada o suficiente para cobrir o sensor da célula de condutividade;
3. Titular a solução desconhecida com a solução padrão de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>;

Realizar a titulação sob agitação magnética constante.

Use uma distância de segurança para evitar que a barra magnética toque a célula de condutividade.

4. Registrar a condutância tomando medidas a cada 1,00 mL de base adicionada;

As medidas devem ser feitas sempre com a maior sensibilidade da escala. Efetue as titulações em triplicata para calcular o desvio padrão da amostra de HCl.

5. Repetir os procedimentos 2 a 4 utilizando um volume de 10,00 mL de uma amostra desconhecida de CH<sub>3</sub>COOH. Neste segundo caso, fazer as medidas em intervalos mais curtos (cerca de 0,20 mL) ao iniciar a titulação.

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

## Tratamento dos dados

1. Escrever a equação química da reação de neutralização;
2. Traçar todas as curvas de condutância em gráficos individuais com a correção de volume (multiplicando o valor da condutância por  $(V_i + V_t)/V_i$ , onde  $V_i$  é o volume inicial e  $V_t$  é o volume adicionado de titulante);
3. Determinar o ponto final das curvas individualmente e construir uma tabela contendo a média de cada titulação e o desvio (erro absoluto) observado;
4. Calcular a concentração, em mol L<sup>-1</sup>, das soluções de HCl e CH<sub>3</sub>COOH, comparando com o valor obtido na titulação da mistura;
5. Comparar os resultados obtidos com os dados obtidos na literatura;
6. Discutir as diferenças observadas nas curvas em função das amostras.

## Destino dos resíduos

Após cada titulação, descartar as soluções dos béqueres num recipiente apropriado para descarte de ácidos e bases. Depois de realizadas todas as titulações, a solução de NaOH (0,2 mol L<sup>-1</sup>) que restar deve ser descartada no mesmo recipiente. Faça o mesmo com o restante das amostras desconhecidas.

**Atividade 14.1** Explique a função de cada um dos componentes no esquema experimental apresentado na figura 14.1.

**Atividade 14.2** Qual é o princípio básico das medidas de condutância?

**Atividade 14.3** Por que as curvas têm formas diferentes? Explique cada tipo de curva obtida no experimento realizado.

**Atividade 14.4** Por que nesse experimento é solicitado que se faça uma correção de volume? Quando esse procedimento poderá ser negligenciado?

# Capítulo 15

## EXPERIMENTO 15.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

### Titulação potenciométrica de uma solução de $\text{H}_3\text{PO}_4$ com NaOH

#### Objetivos do experimento

Estabelecer a forma da curva de titulação potenciométrica de um ácido poliprótico, utilizar os métodos de determinação de ponto final (direto, primeira e segunda derivada) e determinar a concentração de uma solução fornecida.

#### Materiais

- Balão volumétrico de 100,0 mL
- Béquer de 50 mL
- Conta-gotas
- Pipeta graduada de 10,00 mL
- Pipeta volumétrica de 5,00 mL
- Agitador magnético
- pHmetro
- Eletrodo combinado de vidro

- Bureta de 25,00 mL
- Pisseta
- Garra dupla
- Barra magnética

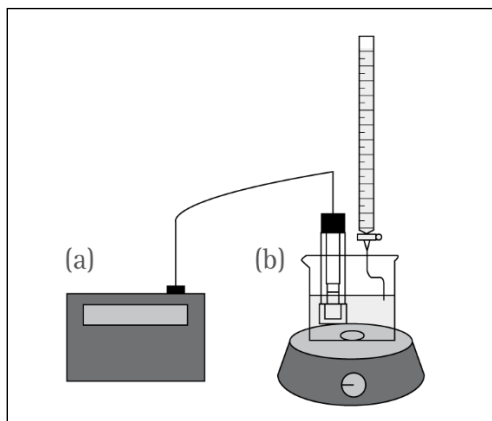
## Reagentes

- Amostra desconhecida de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fosfórico)
- Água destilada ou deionizada
- Solução estoque de NaOH (hidróxido de sódio)  $\approx 1,0 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução indicadora de metilorange
- Solução indicadora de timolftaleína

## Esquema experimental

A figura 15.1 apresenta o esquema da aparelhagem que será utilizada neste experimento.

Figura 15.1 - Esquema experimental contendo (a) pHmetro e (b) eletrodo combinado de vidro.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

## Procedimento experimental

1. Preparar 100,0 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por diluição de solução estoque ( $\approx 1,0$  mol L<sup>-1</sup>);
2. Fazer a montagem do pHmetro conforme apresentado na figura 15.1 e realizar a calibração deste equipamento utilizando os tampões de pH = 4,0 e pH = 7,0 (ou pH = 9,0), conforme instruções contidas no manual do equipamento;

O eletrodo combinado de vidro deve ficar suspenso no interior do béquer de titulação de modo que não toque a barra magnética.

3. Transferir o volume de 5,00 mL da amostra desconhecida de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para um béquer de titulação e adicionar duas gotas de cada um dos indicadores;
4. Lavar cuidadosamente a bureta e adaptar na sua ponta um pedaço de tubo de polietileno. Em seguida, encher a bureta com a solução padrão de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> que foi recém preparada;

Remova as bolhas de ar existentes na ponta da bureta e monte-a deixando a ponta do capilar imersa na solução. Este procedimento assegura que todo volume dispensado seja adicionado diretamente na solução.

5. Iniciar a titulação fazendo anotações do volume e da força eletromotriz (*fem*) registrada em milivolts (mV).

O procedimento correto é realizado pela adição de um pequeno volume de base, seguido pela agitação magnética por alguns segundos. Em seguida, desligar a agitação magnética e fazer a medida da *fem* após 10 segundos.

6. Continuar a titulação até ultrapassar em aproximadamente 30% o ponto de equivalência (de amarelo para “verde musgo”);

A titulação deverá ser realizada em triplicata.

7. Anotar o volume e a *fem* no exato momento em que as mudanças de coloração da solução se iniciem;

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Tabela 15.1 - Soluções indicadoras utilizadas com suas respectivas cores e faixas de viragem.

Indicador	Zona de viragem pH	Cor em solução ácida	Cor em solução alcalina
metilorange	2,9 - 4,6	vermelho	alaranjado
vermelho-congo	3,0 - 5,0	azul	vermelho
timolftaleína	9,3 - 10,5	incolor	azul

Fonte: VOGEL, 1992.

## Tratamento de dados

1. Escrever as respectivas equações químicas de todas as reações envolvidas na titulação;
2. Traçar as curvas  $E$  versus  $V$ ,  $dE/dV$  versus  $V$  (primeira derivada),  $d^2E/dV^2$  versus  $V$  (segunda derivada) e determinar o ponto final em cada situação comparando os resultados com o valor encontrado na literatura;
3. Comparar os resultados obtidos com os valores da variação de cor dos indicadores;
4. Discutir os volumes gastos entre o primeiro e segundo ponto final.

## **Destino dos resíduos**

Após cada titulação, descarte a solução do béquer num recipiente apropriado para descarte de ácidos e bases. Depois de realizadas todas as titulações, a solução de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) que restar deve ser descartada no mesmo recipiente. Faça o mesmo com o restante da amostra de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

# Capítulo 16

## EXPERIMENTO 16.1 ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO

### Verificação da validade da lei de Beer-Lambert

#### Objetivos do experimento

Estimar os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) nos quais o indicador vermelho de metila na forma ácida (HMR) e na forma básica ( $MR^-$ ) exibe o máximo de absorção, verificar a validade da lei de Beer-Lambert para o HMR e  $MR^-$  nos comprimentos de onda  $\lambda_A$  e  $\lambda_B$  e determinar o  $pK_a$  do indicador.

#### Materiais

- Balão volumétrico de 50,0 e 100,0 mL
- Béquer de 150 mL
- Conta-gotas
- Pipeta graduada de 20,00 mL
- Pipeta volumétrica de 10,00 mL
- Agitador magnético
- Espectrofotômetro
- Cubetas de 1 cm

- Bureta de 25,00 mL
- Pisseta
- Garra dupla
- Barra magnética

## Reagentes

- Soluções estoque de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acetato de sódio) 0,01 e 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$
- Água destilada ou deionizada
- Soluções estoque de  $\text{HCl}$  (ácido clorídrico) 0,01 e 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$
- Solução indicadora de vermelho de metila
- Solução problema

## Procedimento experimental

1. Preparar uma solução A pela diluição de uma mistura de 10,00 mL da solução indicadora de vermelho de metila e 1,00 mL de  $\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  em um balão volumétrico de 100,0 mL. Em seguida, completar o volume do balão volumétrico com água destilada até a marca de aferição;

O pH desta solução é cerca de 2, de modo que o indicador presente estará inteiramente na forma HMR.

2. Obter o espectro de absorção desta solução que foi colocada em uma cubeta de 1 cm. Efetuar as medidas dos comprimentos de ondas no intervalo de comprimento de onda de 350 a 600 nm, contra um branco de água destilada. Em seguida, preencher a tabela 16.1, Coluna 1;
3. Preparar uma solução B pela diluição de uma mistura de 10,00 mL da solução indicadora de vermelho de metila e 25,00 mL de acetato de sódio 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$  em um balão volumétrico

de 100,0 mL. Em seguida, completar o volume desse balão volumétrico com água destilada até a marca de aferição;

O pH desta solução é cerca de 8, de modo que o indicador presente estará inteiramente na forma  $MR^-$ .

4. Obter o espectro de absorção desta solução que foi colocada em uma cubeta de 1 cm. Efetuar as medidas dos comprimentos de ondas no intervalo de 350 a 600 nm, contra um branco de água destilada. Em seguida, preencher a tabela 16.1, Coluna 2;
5. Medir, respectivamente, os volumes de 40,00 mL, 25,00 mL e 10,00 mL da solução A, que foi preparada no item 1, em três balões volumétricos de 50,0 mL, e completar os respectivos volumes desses balões até marca de aferição com ácido clorídrico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ;

As soluções resultantes conterão, respectivamente, 0,80; 0,50 e 0,20 vezes a concentração inicial do indicador na forma HMR.

6. Analogamente, com a solução B, medir, respectivamente, os volumes de 40,00 mL, 25,00 mL e 10,00 mL desta solução, que foi preparada no item 3, em três balões volumétricos de 50,0 mL, e completar os respectivos volumes desses balões até marca de aferição com acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ;

As soluções resultantes conterão, respectivamente, 0,80; 0,50 e 0,20 vezes a concentração inicial do indicador na forma  $MR^-$ .

7. Obter os valores da absorbância de cada uma das seis soluções contra um branco de água destilada, nos comprimentos de onda de máxima absorção determinados nos itens 2 e 4. Em seguida, construir uma segunda coluna na tabela 16.1;

É importante garantir que as absorvâncias experimentais sejam medidas a temperatura constante, por exemplo, na temperatura ambiente na qual se encontra o espectrofotômetro.

8. Obter a absorvância, nos comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ), de uma solução-tampão (solução problema) preparada para conter a mesma concentração de indicador que as soluções A e B usadas nos itens 1 e 3;
9. Resolver o sistema de equações:

$$A\lambda_1 = C_1\lambda_1[HMR] + C_2\lambda_2[MR^-] \quad \text{Eq. 16.1}$$

$$A\lambda_2 = C_3\lambda_2[HMR] + C_4\lambda_2[MR^-] \quad \text{Eq. 16.2}$$

onde  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  são os coeficientes angulares dos gráficos de absorvância *versus* a concentração relativa do indicador.

Utilizar como ferramenta de trabalho o programa *Excel*<sup>®</sup>. Esse procedimento é feito a fim de estimar as quantidades relativas de HMR e  $MR^-$  na solução-problema.

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

### Tratamento dos dados

1. Obter o máximo de absorção das soluções A e B pela construção do gráfico de absorvância *versus* comprimento de onda (usar os dados da tabela 16.1);
2. Construir o gráfico de absorvância contra a concentração relativa do indicador (lembre-se que é necessário colocar o ponto (0;0) e o (1,0;máxima absorvância);
3. Discutir a validade da lei de Beer-Lambert;

4. Pelas quantidades relativas de HMR e de  $MR^-$  obtidas no item 9 do procedimento experimental, calcule o valor do  $pK_a$  do vermelho de metila mediante a equação Henderson-Hasselbach.

Tabela 16.1 Parâmetros experimentais.

Comprimento de onda (nm)	Absorbância 1 (HMR)	Absorbância 2 ( $MR^-$ )
350		
370		
390		
410		
420		
430		
450		
470		
490		
500		
510		
520		
530		
540		
550		
570		
590		
610		
630		
650		

### **Destino dos resíduos**

Após cada experimento, descarte a solução do béquer e balões num recipiente apropriado para descarte do indicador. Depois de realizadas

todas as medidas, a solução do indicador que restar deve ser descartada no recipiente apropriado. Faça o mesmo com o restante da amostra.

**Atividade 16.1** Qual é o princípio básico de funcionamento do espectrofotômetro?

**Atividade 16.2** O que é luz monocromática? Exemplifique.

**Atividade 16.3** Qual é a equação fundamental da espectrofotometria?

**Atividade 16.4** Explique a origem do espectro de absorção em moléculas.

**Atividade 16.5** Qual é a diferença entre absorbância e transmitância?

**Atividade 16.6** Quando uma solução não obedece a lei de Beer-Lambert qual é o melhor método ou o mais conveniente para determinar a concentração de um analito?

# Capítulo 17

## EXPERIMENTO 17.1 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

### **Separação de indicadores por CCD**

#### **Objetivos do experimento**

Preparar placas para cromatografia em camada delgada e separar uma mistura de indicadores.

#### **Materiais**

- Lâminas de vidro de microscópio
- Béquer de 150 mL
- Conta-gotas
- Carrinho para preparação de placas
- Pisseta
- Capilar de vidro
- Pipeta graduada de 2,00 mL

## Reagentes

- Azul de metileno
- Alaranjado de metila
- Água destilada ou deionizada
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (etanol) P.A.
- Solução etanólica de azul de metileno
- Solução etanólica de alaranjado de metila

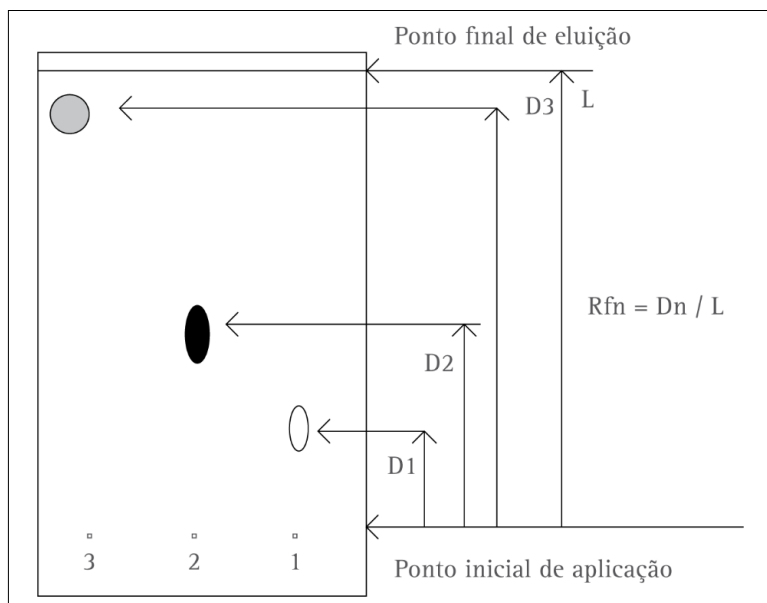
## Procedimento experimental

1. Preparar duas placas para cromatografia em camada fina a partir de lâminas de vidro de microscópio;
2. Agitar com o auxílio de um bastão de vidro uma suspensão espessa de sílica-gel em água contida em um béquer de 50 mL;
3. Quando a mistura estiver pronta (bem homogênea) passar sobre as lâminas usando o carrinho de preparação de placas utilizando uma espessura de 0,5 mm. Em seguida, retire-as e deixe-as secar em estufa;

Não coloque o dedo sobre a camada de sílica que está sobre a lâmina;

4. Solubilizar a massa de aproximadamente 1 mg de azul de metileno, juntamente com a massa aproximada de 1 mg de alaranjado de metila no volume de 2,2 mL de álcool etílico;
5. Com o auxílio de capilares faça aplicação da solução preparada no item 4 (mistura de indicadores), na placa que contém a sílica, num dos pontos iniciais assinalados conforme está esquematizado na figura 17.1. Nos outros dois pontos dessa placa, aplicar conforme está esquematizada na figura 17.1 as soluções etanólicas de cada um dos corantes puros;
6. Com o auxílio de um lápis preto, fazer sobre a placa, marcações na camada delgada conforme apresentado na figura 17.1;

Figura 17.1 - Esquema do procedimento experimental relativo aos itens 5 e 6 para utilização da técnica da cromatografia em camada delgada.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2011).

7. Preparar o recipiente para o desenvolvimento da cromatografia colocando 5,00 mL de álcool etílico em um béquer que deverá conter sobre ele um vidro de relógio;
8. Colocar uma tira de papel de filtro (1 cm × 9 cm) no interior do frasco e aguardar aproximadamente 10 minutos para saturar a câmara;
9. Em seguida, colocar a placa cromatográfica na câmara de modo a permitir que o álcool contido na câmara faça eluir os corantes no sentido de baixo para cima;

Tome cuidado, para que os pontos iniciais de aplicação fiquem acima da superfície do álcool.

10. Esperar até que a frente do solvente alcance a linha assinalada, que informa o ponto final da eluição, na placa conforme apresentada na figura 17.1;
11. Retirar a placa da câmara, deixando-a secar ao ar, por cerca de 10 minutos, em seguida, identificar as manchas por comparação de seus  $R_f$  para os corantes;

Essa identificação pode ser realizada porque ambos os compostos possuem coloração.

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

### **Tratamento dos dados**

Obtenha o  $R_f$  dos componentes da mistura.

### **Destino dos resíduos**

Após o experimento, descarte a solução diretamente na pia.

**Atividade 17.1** Explicar o processo de separação dos indicadores.

**Atividade 17.2** Qual dos dois indicadores é mais polar?

**Atividade 17.3** Qual é a fase móvel e estacionária?

## EXPERIMENTO 17.2 CROMATOGRAFIA EM COLUNA

### **Separação de pigmentos**

#### **Objetivos do experimento**

Preparar uma coluna cromatográfica por empacotamento e separar os componentes presentes na tinta de uma caneta esferográfica.

## Material

- Bureta de 25,00 mL
- Béquer de 100 mL
- Conta-gotas
- Suporte universal e garra
- Balão volumétrico de 500,0 mL
- Pisseta
- Coluna empacotada de sílica-gel
- Pipeta graduada de 5,00 mL
- Proveta de 250,0 mL
- Vidro de relógio

## Reagentes

- Sílica gel
- Água destilada ou deionizada
- Solução de etanol 1:1 (v/v)
- Tinta preta e vermelha (caneta esferográfica)

## Procedimento experimental

1. Medir a massa de aproximadamente 15 g de sílica-gel em um béquer de 100 mL. Em seguida, adicionar o volume suficiente de uma solução 1:1 de etanol e água destilada;

O procedimento do item 1 deverá ser realizado agitando constantemente, com um bastão de vidro, a mistura que está sendo formada até obter uma pasta fluida, homogênea e sem bolhas de ar incluídas no seu interior.

2. Prepare a coluna colocando um pequeno pedaço de algodão (ou lã de vidro) dentro da bureta (o suficiente para impedir

a passagem da sílica-gel). Em seguida, adicione adicionar cerca de o volume aproximado de 5,00 mL do solvente, etanol/água (1:1) para molhar o algodão e adicione adicionar a sílica-gel dissolvida em etanol/água, de modo que a sílica sedimente aos poucos e de forma homogênea;

Caso haja bolhas de ar oclusas na coluna, dar pequenas batidas na coluna de vidro, de modo a expulsá-las. Controlar o nível do solvente abrindo ocasionalmente a torneira da coluna de vidro. Terminada a preparação, quando o nível de etanol estiver 0,5 cm acima do topo da coluna de sílica, fechando a torneira da bureta.

Muito cuidado para que o topo da coluna não seque.

3. Preparar a amostra a ser analisada retirando do tubo interior da caneta esferográfica, duas gotas de tinta e colocando-as sobre um vidro de relógio. Em seguida, adicionar quatro gotas de etanol para dissolver a tinta;
4. Adicionar duas gotas da solução de tinta de caneta à coluna empacotada e abrir a torneira da bureta até que ocorra a penetração da amostra na fase estacionária (regular a torneira para uma vazão de quinze gotas de solvente por minuto). Quando a superfície da solução estiver aproximadamente 1 mm acima da superfície da coluna, com o auxílio de um conta-gotas, iniciar a adição do solvente (etanol/água);

Adicionar o solvente escorrendo-o pelas paredes da coluna para evitar que a mistura dos pigmentos se desprenda da sílica.

5. Observar que os pigmentos irão se separando à medida que eles percolam pela coluna. Assim que um dos pigmentos alcance a saída da coluna, trocar o béquer por outro limpo e recolher a fração desse pigmento. Os demais pigmentos

deverão ser coletados em frascos diferentes. Para obtenção de cada um dos respectivos pigmentos puros, deverá ser realizada a evaporação do solvente em condições brandas de calor;

Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

### **Destino dos resíduos**

Após o experimento, descartar a solução de etanol e água diretamente na pia e os pigmentos nos seus respectivos frascos. Descartar a sílica-gel em recipiente apropriado, para ser recuperada.

**Atividade 17.4** Explicar o processo de separação dos pigmentos.

**Atividade 17.5** Quais as conclusões que podem ser obtidas da fase estacionária?

**Atividade 17.6** Identifique as respectivas fases estacionárias e móveis, utilizadas neste experimento.

**Atividade 17.7** De quantos pigmentos é composta a tinta de caneta que você utilizou? Explique por que um pigmento sai primeiro que o outro?

**Atividade 17.8** Explique o procedimento que deveria ser realizado, caso a separação das cores da tinta não ocorresse de maneira eficiente para outros tipos de canetas existentes nas lojas ou papelarias.



# *Referências bibliográficas*

ALEXÉEV, V. **Análise Quantitativa**. 3. ed. Porto: Livraria Lopes da Silva, 1983.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3. ed. Campinas: Edgard Blücher, 2001.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. v. 1.

FERREIRA, R. Q; RIBEIRO, J. **Química Analítica II**. Vitória: Núcleo de Educação Aberta e a Distância, 2011. v. 2.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.

JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **VOGEL: Química Analítica Quantitativa**, 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Análise química quantitativa/Vogel**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

POSTMA, J. M.; ROBERTS Jr., J. L.; HOLLENBERG, J. L. **Química no Laboratório**. 5. ed. Barueri: Manole, 2009.

RIBEIRO, J. **Química Analítica I**. Núcleo de Educação Aberta e a Distância. Vitória: Núcleo de Educação Aberta e a Distância, 2010. v. 1.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**, 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

# *Sobre os autores*

*Prof. Dr. Josimar Ribeiro*

Possui graduação em Química (Bacharelado e Licenciatura) pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP/USP) (1999); mestrado em Ciências, área de concentração Química, pela FFCLRP/USP (2002) e doutorado em Ciências, área de concentração Química, pela FFCLRP/USP (2006). Foi agraciado com o diploma de Honra ao Mérito e Prêmio Lavoisier por ser o Melhor aluno do Curso de Bacharelado em Química concedido pelo CRQ-IV (1996-1999). Realizou o primeiro pós-doutorado na Université de Poitiers, França (2007) trabalhando com catalisadores para célula a combustível. Tendo realizando o segundo pós-doutorado na Universidade de São Paulo no Instituto de Química de São Carlos - IQSC/USP (2008). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química, subárea Eletroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: Tratamento de efluentes, ADEs, óxidos de metais de transição, difração de raios X e desenvolvimento de eletrocatalisadores para célula a combustível (Pt-Sn-Ir-Ru-Mo-W). Atualmente trabalha como professor associado IV no Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo (CCE-UFES).

*Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira*

Possui curso técnico em Química Industrial pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará (1996-1999), graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (2000-2003), doutorado-direto em Química (Química Analítica) pela Universidade de São Paulo (2004-2009), pós-doutorado pela Universidade Federal do ABC (2009-2010) e pela *Dublin City University* (2017-2018). Atualmente, trabalha como Professor Associado 3 em regime de dedicação exclusiva na Universidade Federal do Espírito Santo, possuindo experiência na área de Química Analítica, com ênfase em Eletroquímica e atuando principalmente com os seguintes temas: determinação de metais traço, poluentes emergentes, ensaios antioxidantes, eletrodo de diamante dopado com boro, eletrodos impressos, eletroquímica de interface e análise de combustíveis (gasolina e biodiesel).

