

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

TESE DE DOUTORADO

**UMA INTERPRETAÇÃO MICROSCÓPICA
PARA A ANÁLISE SISTEMÁTICA DE CÁTIONS**

JOSIVÂNIA MARISA DANTAS
ORIENTADOR: PROF. Dr. PEDRO FARIA DOS SANTOS FILHO

CAMPINAS/ SP
OUTUBRO/2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

D235i Dantas, Josivânia Marisa.
Uma interpretação microscópica para a análise sistemática de cátions / Josivânia Marisa Dantas. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Pedro Faria dos Santos Filho.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Separação de cátions. 2. Química analítica qualitativa. 3. Ensino de química. I. Santos Filho, Pedro Faria dos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: A microscopical interpretation for systematic cations analysis

Palavras-chaves em inglês: Cations separation, Qualitative analytical chemistry, Chemical education

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Pedro Faria dos Santos Filho (orientador), Otavio Aloisio Maldaner – UNIJUI-RS; Luiz Antonio Andrade de Oliveira – UNESP-Araraquara; Mathieu Tubino – IQ-UNICAMP; José de Alencar Simoni – IQ-UNICAMP

Data de defesa: 10/10/2006

Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa.
Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre”.

Paulo Freire

DEDICATÓRIA

A meus pais e irmãos, fonte inesgotável de incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Pedro Faria dos Santos Filho, pela orientação, idéias valiosas e discussões que levaram à conclusão da tese. Muito obrigada.
- Aos professores do Instituto de Química da UNICAMP, particularmente Aécio Pereira Chagas, José de Alencar Simoni, Matthieu Tubino e Nivaldo Baccan, pelas discussões sobre o trabalho.
- À Coordenação de Pós Graduação (CPG), particularmente Izabel Aquino Calasso, Rodrigo Vezehaci de Lima e André Camargo, pela atenção de sempre.
- Aos técnicos do Instituto de Química, Mirian Cristina e José Divino, e Toninho da BIQ, pela disponibilidade e ajuda.
- Aos professores e alunos da disciplina QA - 111, turmas de 2004, 2005 e 2006 que colaboraram com a pesquisa em sala de aula e a aplicação dos questionários de avaliação.
- À Vanusa e Juan Ruiz e Cleide Antonioli, pelo apoio incontestável nos primeiros dias em Campinas.
- À Iara e Pedro Valentim, amigos de todas as horas. Minha admiração e gratidão.
- Aos amigos Kaline Soares, Nádia Segre e Jonathan Bergamaschi, pela amizade e companheirismo.
- Aos amigos Adriano Reis, Silvio Fiori, Aline Eiras, José Carlos Bianchi, Carolina Godinho, Kássio Michell e Maximiliano Segala pelas sugestões, conversas descontraídas e discussões sobre o trabalho.
- Ao órgão de fomento à pesquisa, CNPq, pelo apoio financeiro.

CURRÍCULO RESUMIDO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Química, pelo Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, 1996/**2000**.

Pós-Graduação: Mestre em Físico-Química, pelo Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, 2000/**2002**.

Título: Fermentação da cana-de-açúcar: Um contexto para o ensino de álcoois.

Órgão de fomento: CAPES.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Secretaria de Educação, Cultura e Desportos, SECD/RN.

Professora de Ensino Fundamental e Médio (1992-1995).

Professora de Ensino Médio, disciplina: Química (1996-2000).

CONGRESSOS

- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. Desenvolvimento de um material didático complementar para o ensino de Química Analítica Qualitativa Experimental. XIII Encontro Nacional de Ensino de Química. Campinas, 24 a 27 de Julho de 2006.
- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. Avaliação de um material didático complementar aplicado em Química Analítica Qualitativa Experimental. XIII Encontro Nacional de Ensino de Química. Campinas, 24 a 27 de Julho de 2006.
- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. Hidróxidos e Sulfetos de Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} em solução: Um material de apoio para Química Analítica Qualitativa. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 19 a 22 de Maio de 2006.

- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. Baixa solubilidade dos carbonatos em meio aquoso. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Maio, Águas de Lindóia, 19 a 22 de Maio de 2006.
- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. Percepções e dificuldades dos alunos na disciplina Química Analítica Qualitativa. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas, 30 de Maio a 2 de Junho de 2005.
- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. Um material didático usando fotometria de chama para aplicar conceitos de química. XLV Congresso Brasileiro de Química. Belém, 19 a 23 de Setembro de 2005.
- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. Avaliação de uma proposta de material didático para a disciplina Química Analítica Qualitativa. II Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química. Araraquara, 20 de Agosto de 2005.
- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. Uma proposta de material didático complementar para a disciplina Química Analítica Qualitativa. XXVI Congresso Latino-americano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Salvador, 30 de Maio a 02 de Junho de 2004.
- ❖ DANTAS, J. M.; SANTOS FILHO, P. F. A Química dos métodos de separação na disciplina Química Analítica Qualitativa. I Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química. Campinas, 17 e 18 de Setembro de 2004.
- ❖ DANTAS, J. M.; VIVEIROS, A. M. V.; AZEVEDO, F.G. de; DAMASCENO, G. M. XLII Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro, 9 a 13 Setembro de 2002.
- ❖ DANTAS, J. M.; SCATENA JÚNIOR, H.; NEVES, L. S. das. XL Congresso Brasileiro de Química. Recife, 23 a 26 de Outubro de 2000.

RESUMO

TÍTULO: UMA INTERPRETAÇÃO MICROSCÓPICA PARA A ANÁLISE SISTEMÁTICA DE CÁTIONS

A análise sistemática de cátions é uma prática comum nos laboratórios de Química Analítica tanto na análise qualitativa realizada no meio acadêmico quanto na indústria, na identificação dos mais diferentes tipos de amostras desconhecidas. Esta prática é fruto de um vasto conhecimento de química acumulado de décadas por inúmeros pesquisadores e cientistas que conheciam a reatividade de muitas classes de compostos orgânicos e inorgânicos, bem como a propriedade de muitos deles. Em termos de ilustrar os métodos básicos de separação e identificação de íons, esta análise atinge seu objetivo. Contudo, não se conhece até o presente, nenhum texto que discute os conceitos químicos envolvidos em cada uma das etapas de separação e identificação de cátions. Neste trabalho foi elaborado um material didático para ser utilizado por alunos das várias modalidades dos cursos de Química. Nele foram enfatizados os fundamentos, conceitos e teorias envolvidos em cada um dos métodos explorados na análise sistemática de cátions. A produção deste material complementar aos já existentes não implica, de forma alguma, substituir o material utilizado atualmente. Para isto é utilizada a mesma divisão em grupos de cátions, apresentada em livros de Química Analítica Qualitativa. O material didático elaborado foi aplicado nas aulas desta disciplina no Instituto de Química da Unicamp e os resultados foram coletados por meio de questionários, participação e observação nas aulas.

ABSTRACT

TITLE: A MICROSCOPIC INTERPRETATION FOR SYSTEMATIC CATIONS ANALYSIS

The systematic cations analysis is a common practice in analytical chemistry laboratory for undergraduate students and also at the industry, for identification of different kinds of unknown samples. This practice is a result of a vast knowledge in chemistry accumulated during decades by researchers and scientists who knew the reactivity of several classes of organic and inorganic compounds, as well as its properties. In order to show the basic methods of ions identification and separation, this systematic analysis attain the desired objective. However, it is not known so far any text that discuss the chemistry concepts that relates the stages of cations separation and identification. In this work a didactic material was elaborated for undergraduate students, emphasizing the fundamentals, concepts and theories involved in each one of the methods of systematic cations analysis. This supplementary didactic material was created in order to improve the currently used material. The same division of cations groups presented in the qualitative analytical chemistry books was maintained. The elaborated didactic material was applied in classes of this subject at Chemistry Institute of Unicamp and the results were collected by means of questionnaires and also classes participation and observation.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE FIGURAS.....	xix
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Evolução histórica da análise qualitativa.....	3
1.2. Química analítica qualitativa no currículo do ensino superior: um grande debate.....	9
1.3. Ementas.....	13
1.4. Livros.....	16
CAPÍTULO 2: OBJETIVO.....	18
CAPÍTULO 3: DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	20
3.1. Conceitos envolvidos na análise sistemática de cátions.....	20
3.2. Material didático elaborado para o Grupo I.....	29
3.3. Material didático elaborado para o Grupo II.....	39
3.4. Material didático elaborado para o Grupo III.....	55
3.5. Material didático elaborado para o Grupo IV.....	69
CAPÍTULO 4: ANÁLISE DE RESULTADOS.....	84
4.1. Análise dos Resultados: Parte I.....	84
4.2. Análise dos Resultados: Parte II.....	95
CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS.....	110
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES.....	115
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Instituições de Ensino Superior que forneceram os dados solicitados e seus respectivos cursos.....	14
Tabela 2: Dados de solubilidade para compostos iônicos em água a 298K.....	21
Tabela 3: Solubilidade dos cloretos de prata, chumbo e mercúrio em água.....	31
Tabela 4: Comparação entre as diferenças de raio iônico para os cloretos de chumbo, prata e mercúrio.....	32
Tabela 5: Carga nuclear efetiva para metais alcalinos e os íons prata, chumbo e mercúrio.....	37
Tabela 6: Cores de chama e o comprimento de onda para metais alcalinos.....	77
Tabela 7: Opinião dos alunos em percentual para a questão 1.....	86
Tabela 8: Opinião dos alunos em percentual para a questão 2.....	87
Tabela 9: Opinião dos alunos em percentual para a questão 3.....	88
Tabela 10: Opinião dos alunos em percentual para a questão 4.....	89
Tabela 11: Opinião dos alunos em percentual para a questão 5.....	90
Tabela 12: Opinião dos alunos em percentual para a questão 6.....	91
Tabela 13: Opinião dos alunos em percentual para a questão 7.....	92
Tabela 14: Opinião dos alunos em percentual para a questão 8.....	93
Tabela 15: Opinião dos alunos em percentual para a questão 9.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. O modelo de atrações eletrostáticas na dissolução do cloreto de sódio em água.....	26
Figura 2. Esquema de separação dos cátions do grupo I.....	29
Figura 3. Esquema de separação da mistura de cátions do grupo II.....	39
Figura 4. Diferentes formas de representação das estruturas do grupo carbonato.....	47
Figura 5. Grupos CO_3^{2-} formam camadas separadas por cátions.....	48
Figura 6. Esquema de um sólido lamelar (a) e Balanceamento de cargas numa região lamelar (b).....	49
Figura 7. Estrutura da Grafita.....	50
Figura 8. Estrutura cristalina do carbonato de cálcio.....	51
Figura 9. Estrutura cristalina do carbonato de sódio.....	51
Figura 10. Esquema de separação da mistura de cátions do grupo III.....	56
Figura 11. Mecanismo simplificado para reação de tioacetamida em meio alcalino.....	64
Figura 12. Reação da Dimetilglioxima formando o complexo Ni(HDMG).....	67
Figura 13. Estrutura da chama do bico de bunsen.....	71
Figura 14. Etapas e/ou processos físicos e químicos que ocorrem na chama.....	73
Figura 15. Absorção e emissão de energia para o átomo de sódio numa chama.....	74
Figura 16. Diagrama de níveis simplificado para o átomo de sódio.....	76
Figura 17. O espectro visível compreende a faixa de comprimentos de onda de 400-800 nanômetros.....	79
Figura 18. Percentual de respostas em função das alternativas da questão 1.	100
Figura 19. Percentual de respostas em função das alternativas da questão 2.	101
Figura 20. Percentual de respostas em função das alternativas da questão 3.	102
Figura 21. Percentual de respostas em função das alternativas da questão 4.	103
Figura 22. Percentual de respostas em função das alternativas da questão 5.	104
Figura 23. Percentual de respostas em função das alternativas da questão 6.	105
Figura 24. Percentual de respostas em função das alternativas da questão 7.	106

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

A análise sistemática de cátions, que é utilizada na identificação dos mais diferentes tipos de amostras desconhecidas, é uma prática muito comum nos laboratórios de Química Analítica tanto na análise qualitativa realizada no meio acadêmico quanto na indústria. No meio acadêmico, geralmente, esta análise sistemática de cátions é realizada em aulas práticas da disciplina Química Analítica Qualitativa, que é oferecida nos cursos de Química, em universidades e escolas técnicas. Desta maneira, ela é familiar para um profissional de Química, que de uma forma ou de outra, sempre se recorda da mesma.

A disciplina Química Analítica Qualitativa tem por objetivo fornecer aos estudantes conceitos fundamentais da Química (equilíbrio químico, por exemplo) e ainda, a observação e comparação de reações, o uso e manuseio de substâncias, bem como a aquisição de raciocínio analítico (TUBINO, 2006).

ALVIM (2005) constatou que os cursos de licenciatura e bacharelado em Química oferecidos no Brasil mantêm a disciplina Química Analítica Qualitativa clássica em seus currículos obrigatórios, dedicando uma carga horária significativa ao ensino deste conteúdo, principalmente nas instituições públicas. Isto indica que os métodos clássicos de análise qualitativa inorgânica, e seus fundamentos teóricos, são considerados pelos cursos brasileiros, conhecimentos essenciais e necessários para a formação do químico. Sua aplicação encontra lugar como método de referência, por exemplo, na identificação de resíduos em laboratórios de ensino (AFONSO ET AL., 2005).

Apesar de sua importância comprovada, parece que esta disciplina tem má reputação entre alguns estudantes de universidades européias ou, às vezes, é considerada apenas uma disciplina mecânica, tediosa e difícil (TAN ET AL., 2001). Este fato pode ser um indicativo de dificuldades tanto no ensino quanto na

aprendizagem de Química Analítica Qualitativa Experimental. Estudos recentes relatam que os estudantes encontram tópicos difíceis nesta disciplina, possivelmente, porque ela requer habilidades de dedução, anotação, manipulação e observação. Assuntos como ácidos, bases e sais; oxidação e redução; reatividade e periodicidade de metais requerem um bom entendimento dos conceitos para interpretar os procedimentos experimentais e os resultados (TAN ET AL., 2004).

Os alunos de graduação em Química que cursaram o ensino médio técnico comentam que a abordagem que receberam no ensino médio é muito parecida com aquela que recebem no ensino superior (relatos e observações em aulas da disciplina no IQ- Unicamp - 2004). Em outras palavras, se a abordagem no nível superior não discute os fundamentos teóricos de cada um dos métodos analíticos, ela acaba sendo feita da mesma forma em qualquer instituição de ensino, independentemente do nível.

Em termos de ilustrar o método mais simples de análise qualitativa para separar e identificar íons de uma amostra desconhecida, esta disciplina cumpre sua função. O procedimento experimental é relativamente simples, funcional e de caráter informativo bastante satisfatório. Contudo, não existe qualquer conotação de como o método analítico foi desenvolvido e de que ele resulta de muito esforço e aplicação do conhecimento acumulado por muitos cientistas por décadas. Portanto, estas constatações servirão de reflexão para nortear a idéia defendida nesta pesquisa, entre elas a relevância do ensino da análise sistemática de cátions na disciplina Química Analítica Qualitativa, já que este procedimento analítico está presente em todos os cursos de graduação em química das universidades. Aqui se discute um aspecto relevante: a escassez de material didático sobre este tema direcionado para o ensino superior. Assim, reconhe-se o grande esforço por parte de muitos professores que ministram esta disciplina, para relacionar a teoria às aulas práticas. No entanto, não se conhece até o presente, um texto didático

contendo os conceitos químicos que vão sendo envolvidos à medida que se estuda cada etapa da marcha analítica.

Vamos iniciar esta abordagem enfatizando como a análise sistemática de cátions se desenvolveu ao longo do tempo, enfatizando sua evolução histórica no item 1.1. Em seguida, apresentamos um breve debate sobre a disciplina Química Analítica Qualitativa no currículo das universidades, no item 1.2. Posteriormente, uma discussão sobre ementas e livros utilizados no estudo desta disciplina, nos itens 1.3. e 1.4, respectivamente.

1.1 Evolução Histórica da Análise Qualitativa

A necessidade de identificação de vários materiais e o uso de reações químicas com este propósito datam de muitos séculos. O primeiro teste químico conhecido por via úmida em análise qualitativa foi realizado pelo naturalista romano Plínio, há 2000 anos, para detectar a presença de sulfato de ferro em acetato de cobre (II)¹. Neste teste ele fez uso de um pedaço de papiro impregnado em extrato de noz de galha² com a solução sob exame. Se a tira adquirisse a cor preta, indicava a presença de ferro (HILLIS, 1945).

Com o uso de ácidos minerais, na Idade Média, metais foram facilmente dissolvidos e isto possibilitou o trabalho com soluções. Este foi o marco do início da química analítica que conhecemos hoje, mas por um longo tempo este processo de dissolução foi considerado como um mistério, como se de alguma maneira a substância dissolvida desaparecesse. Este mistério foi responsável por conservar as antigas idéias da alquimia sobre mudanças de substâncias, e durante todo o século

¹ Acetato de cobre (II) era usado como ingrediente em pomadas para os olhos (Plinius Secundus, 77 d. C.).

² Excrescência encontrada em ramos novos de *Quercus infectoria Olivier*, e de outras espécies de *Quercus* (Fam. Fagaceae) da qual se obtém o tanino (FARMACÓPEIA BRASILEIRA, 1959).

XVII, somente van Helmont estudou definitivamente que a substância dissolvida não desaparecia. Apesar disto um grande número de procedimentos foram realizados usando soluções, e como resultado de muitas reações, metais foram sendo descobertos. Os ácidos foram usados para análise de ouro e prata, sendo descoberto que a *aqua regia* (mistura de ácido clorídrico com ácido nítrico) dissolvia o ouro e formava um precipitado com a prata. Também se descobriu que o ácido nítrico dissolvia a prata, surgindo, então, um método simples de separação da prata do ouro (SZABADVÁRY, 1966).

A maioria das reações químicas na qual o sistema clássico de análise qualitativa está fundamentado somente foi desenvolvida no período da Iatroquímica³. Durante este período, séculos XVI e XVII, o interesse pelos processos que aconteciam nos organismos vivos em meio aquoso contribuiu para um grande desenvolvimento da análise química por via úmida. A análise das águas minerais em busca de informações a respeito da ação medicinal das mesmas foi muito importante para o desenvolvimento da análise em soluções aquosas.

Com a evolução do conhecimento químico e as características químicas de diferentes materiais tornando-se melhor conhecidas, mais atenção foi dada aos problemas de análise qualitativa. No século XVII, o pesquisador inglês Robert Boyle (1627-91) foi o primeiro a usar “análise química” no seu significado atual, e geralmente é creditado a ele o desenvolvimento dos primeiros reagentes analíticos, tal como sulfeto de hidrogênio (“volatile sulphureous spirit”). Robert Boyle foi pioneiro também em usar reagentes orgânicos (mais precisamente extratos vegetais) para testar a acidez e alcalinidade de uma forma sistemática. A mais notável característica dos estudos de Boyle foi o uso de reações para identificar várias substâncias. Também estudou o processo de precipitação e o definiu:

³ Doutrina médica que surgiu por volta de 1525 com Paracelso, segundo a qual todos os processos químicos do organismo são os únicos responsáveis pela saúde ou pela doença (DICIONÁRIO DE QUÍMICA, 2000).

“Por precipitação entenda-se como uma agitação ou movimento de um líquido heterogêneo, cujo componente sólido decanta na forma de um pó ou outro corpo consistente”.

Outro nome de destaque neste período foi Otto Tachenius, farmacêutico e médico que nasceu no início do século XVII. Dos vários ensaios analíticos realizados por ele, um dos mais interessantes está relacionado ao estudo sistemático do efeito do extrato de noz de galha em solução de sais metálicos, observando a cor característica para muitos metais. Ele também estabeleceu que o ferro não era removido do corpo humano via urina, conforme previsto anteriormente, uma vez que nenhuma cor foi observada quando a urina foi tratada com extrato de noz de galha. Este é o primeiro exemplo de análise aplicada à bioquímica. Outro trabalho sobre reações analíticas desta época é de Eberhard Gockel (1636-1703). Seu método consistia na determinação de chumbo em vinho. Para isto, ele adicionou ácido sulfúrico ao vinho, se aparecesse uma turbidez branca, era uma indicação da presença do chumbo.

No século XVIII com o aumento das atividades de mineração (especialmente ferro) na Europa, o desenvolvimento da análise qualitativa foi voltado para as atividades de mineração e metalurgia. Métodos para análise de minerais foram desenvolvidos, novos elementos foram descobertos e, além de exames qualitativos, a análise quantitativa por via úmida foi usada pela primeira vez (SZABADVÁRY, 1966).

Uma contribuição bastante significativa para química analítica deste século foi do químico alemão Sigismund Andréas Marggraf (1709-82). Ele examinou sistematicamente o comportamento de muitos metais em solução quando tratados com álcalis (carbonato ou hidróxido). Ele também foi responsável pela adaptação

da reação “azul da Prússia” (hexacianoferrato de potássio ou Prussiato amarelo de Potassa) para fins analíticos com o objetivo de testar a presença de ferro em águas. Seu trabalho foi inestimável para o progresso da química analítica.

O grande analista do século XVIII foi o químico sueco Torbern Olof Bergman (1735-84). Seus trabalhos foram reunidos no livro intitulado *Opuscula physica et chimica*, escrito em latim. Este contém, além da descrição detalhada do uso do maçarico de sopro, a classificação e descrição de reagentes e processos analíticos, qualitativos e quantitativos por via úmida. Seus trabalhos sobre análise química serviram como base para o surgimento da Química Analítica como um ramo separado da química. No seu primeiro livro, *De analyse aquarium*, ele apresenta uma lista de reagentes analíticos conhecidos naquela época e descreve a marcha analítica detalhada para o exame da água. Ele também define os reagentes como:

“Substâncias são chamadas reagentes quando – após sua adição na solução – mostram a presença de substâncias estranhas pela mudança de cor ou pureza, imediatamente ou após um curto espaço de tempo”.

Em 1780, outro importante trabalho publicado foi *De minerarum docimasia humida*. Neste Torbern Olof Bergman descreveu o método de análise de inúmeros metais, tais como ouro, prata, platina, mercúrio, chumbo, cobre, ferro, estanho, bismuto, níquel, arsênio, cobalto, zinco, antimônio e manganês. No seu trabalho *De praecipitatis metallicis*, com precipitados metálicos, Bergman sumarizou os vários solventes para os metais, bem como as propriedades dos precipitados formados. A cor de vários precipitados metálicos também foi registrada. Bergman contribuiu como nenhum outro para o desenvolvimento da análise química. No final do século

XVIII a maioria das reações químicas usadas em análise qualitativa inorgânica já era conhecida.

No século XIX, os alemães Heinrich Rose e Carl Remigius Fresenius publicaram métodos de análise que resultaram na análise sistemática que é a forma essencialmente conhecida hoje (WELCHER, 1957). Em 1829 Rose publicou seu livro *Handbuch der Analytischen Chemie* apresentando um esquema geral de análise, que é similar ao que é usado atualmente. Ele foi o primeiro a descrever as reações dos elementos individuais e apresentar um curso sistemático de análise para os diferentes elementos. Este livro teve quatro edições e foi publicado também em inglês e francês.

Fresenius, em 1841, publicou seu livro *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*. Este foi, sem dúvida, um dos livros de maior sucesso devido à clara apresentação da matéria. O autor selecionou apenas os elementos mais comuns e classificou-os em grupos analíticos com base na solubilidade de seus sulfetos. O livro teve 16 edições e, originalmente, o autor o escreveu para uso próprio quando era estudante em Bonn, na Alemanha. Não existiam laboratórios universitários e, portanto, nem instruções para práticas ou métodos de análise. No laboratório particular do seu professor, Marguart, ele trabalhou sozinho e tentou ensinar e aprender sobre processos analíticos. Ao encontrar suas anotações, seu professor então o incentivou a publicá-las e o seu livro foi destinado a estudantes e profissionais de química (SZABADVÁRY, 1966).

O desenvolvimento de técnicas de microanálise também impulsionou a análise qualitativa. O microscópio passou a ser bastante usado como instrumento analítico, principalmente em mineralogia.

A microquímica iniciou-se em meados do século XVIII, quando Sigismund Andréas Marggraf, introduziu o uso do microscópio em sua pesquisa na identificação de açúcar em suco de beterraba. O grande avanço em microanálise

qualitativa foi feito por Heinrich Behrens (1843-1905), que foi considerado por Chamot e Mason (1928), o fundador da análise química microscópica. Ele contribuiu com publicações de uma série de artigos que propunham um grande número de testes microscópicos e também descreve métodos para a separação de compostos com maior exatidão nos testes confirmatórios. Entre os anos 1907 e 1909, Nicolas Schoorl contribuiu significativamente nesta área através de artigos, descrevendo o esquema de análise qualitativa baseada no sistema clássico do sulfeto de hidrogênio. Posteriormente, Friedrich Emich (1860-1940), fez muitas contribuições valiosas para microanálise qualitativa e foi responsável pelo desenvolvimento de muitas técnicas usadas em microanálise, até o presente momento.

Um método de microanálise que se desenvolveu também no século XIX foi a análise de toque ou teste de gota (“spot tests”). Em 1918 Fritz Feigl iniciou um estudo sistemático de “spot test”. Grande parte de seus trabalhos foi desenvolvida no Brasil, quando chegou em 1940. Milhares de reações de toque foram elaboradas e minuciosamente testadas por Feigl e seus colaboradores, para identificação de substância inorgânicas e orgânicas, fazendo uso de reações específicas e seletivas para análise da maioria dos cátions e ânions. Com base nessas experiências, o autor elaborou os conceitos de sensibilidade, especificidade e seletividade, rigorosamente definidos. Reações realizadas em fibras têxteis e observadas no microscópio, como descritos por Emich em 1907, podem ser classificadas como spot tests ou como a transição entre esta forma de análise e análise microscópica. Hauser (1921) foi o primeiro a sugerir o uso do método da análise de toque para análise sistemática. Ele usou os testes descritos por Feigl e Stern (1921) para análises de íons do grupo III do sistema de sulfeto de hidrogênio. Desde então, muitos esquemas de microanálise qualitativa sistemática têm aparecido na literatura (HILLIS, 1945).

1.2. Química Analítica Qualitativa no currículo do ensino superior: um grande debate

A disciplina de análise qualitativa sistemática foi introduzida no currículo da maioria das universidades antes do final do século XVIII. Mas somente no século XX foram publicados artigos que discutiam o ensino da análise sistemática de cátions.

A partir da década de 40, século XX, inúmeros artigos dispensaram atenção ao ensino de análise qualitativa (REED ET AL., 1940; WASLEY, 1946). Estas publicações tinham a preocupação de mostrar que o melhor argumento a favor da disciplina é que ela ensina os fundamentos das reações químicas em solução, propriedades dos íons e princípios de equilíbrio químico. No entanto, os autores reconhecem que este objetivo acaba não sendo alcançado quando os alunos realizam, mecanicamente, testes qualitativos.

WEISZ (1956) mostra alguns modelos de esquemas de separação, entre eles, precipitação com cloretos, sulfetos e carbonatos. PETRUCCI & MOEWS Jr (1962), discutiram a precipitação e a solubilidade do sulfeto de hidrogênio; WEST & VICK (1957) propõem esquemas alternativos de separação de cátions que visavam à substituição ou eliminação do uso de sulfeto de hidrogênio.

Outras publicações mostram a importância do ensino de análise qualitativa. Para FREISER (1957), esta disciplina ocupa uma posição única no currículo de graduação em química. “Dá ao estudante um sólido entendimento de conceitos químicos, com ênfase ao ensino da teoria de equilíbrio químico”.

Algumas publicações são comunicações de novos reagentes e novos testes para detecção de um íon em particular ou de íons de um mesmo grupo analítico. Exemplos são os vários métodos alternativos de identificação de cádmio e cobre sem o uso de cianeto de potássio (WHITEHEAD & HATCHER, 1962;

CHANDRA, 1961; SANYAL, 1959); Esquema rápido para encontrar cada metal numa solução única contendo o grupo inteiro (CHANDRA & JINDAL, 1962); detecção de estrôncio e cálcio (ISENBERG ET AL., 1962); detecção rápida de cátions do grupo do cobre (CHANDRA, 1961). Encontram-se, principalmente, várias publicações que mostram abordagens não tradicionais de análise qualitativa nos laboratórios de ensino (THOMPSON & BIXLER, 1971; LAMBERT & MELOAN, 1977; HAENDLER ET AL., 1982; PETTY, 1991; SOLOMON ET AL., 1991; TAN ET AL., 1998). Um outro trabalho publicado mostra um novo esquema de análise qualitativa tomando como referência os grupos de elementos de acordo com a tabela periódica (RICH, 1962; FOWLES, 1962). Vários destes propõem esquemas spot tests para identificar íons metálicos (VAVOULIS, 1962).

Algumas publicações discutem a idéia de que a análise qualitativa deveria ser incluída nas aulas de química geral ao invés de ser uma disciplina ensinada separadamente (BACON ET AL., 1950; HOVEY, 1963; KROHN, 1966). Vários artigos foram publicados sobre este assunto (WASLEY, 1946; STRONG III, 1957; FREISER, 1957; STUBBS, 1959;) ressaltando a opinião de muitos alunos e professores que afirmavam que a química analítica qualitativa tem pouco valor prático na indústria e na graduação: “é um livro de receita” (STRONG III, 1957). Desta forma, os autores sugeriam que a disciplina desse mais ênfase a métodos de análise, tais como a teoria de chama e fluorescência de emissão.

GILREATH (1957) publicou que a teoria da análise qualitativa estuda o comportamento dos íons em solução. Para isto, ele destaca os conceitos que pertencem à disciplina de análise qualitativa, tais como forças eletrostáticas entre íons, ligação covalente, bem como a solubilidade e o papel da água como solvente. TOBY (1995) também enfatiza a solubilidade como conhecimento necessário na aprendizagem de análise qualitativa. HANDLER ET AL., (1982) descreve que análise qualitativa tem significado potencial para o ensino de química quando os

estudantes elaboraram seus próprios esquemas de separação. PACKER (1966) relata que se devem encorajar os estudantes a planejarem seus próprios experimentos e que o laboratório se torne o lugar de atividade de pesquisa. BENEDETTI-PICHLER (1957) considera que trabalhar com uma substância desconhecida requer uma abordagem usada em pesquisa: analisar o problema, realizar o experimento, fazer observações e chegar às conclusões sobre o mesmo.

Apesar da análise qualitativa clássica ter perdido espaço no meio acadêmico porque foi considerada sem valor prático real, alguns pesquisadores defendem a sua permanência no ensino superior. Um destes é o professor Paschoal SENISE (1982) que emitiu sua opinião:

“Não há dúvida de que, quando bem ensinada, a Química Analítica clássica pode ter papel relevante na perseguição do seu objetivo e, embora tenha sido muitas vezes relegada a um segundo ou terceiro plano e até mesmo suprimida pelo fato de não encontrar mais aplicação direta na vida prática, é principalmente a Química Analítica Qualitativa que pode desempenhar, sob o aspecto pedagógico, o seu grande papel (verdadeiramente formativo, em que o estudante seja estimulado a pensar, a raciocinar com base nos conhecimentos que vai adquirindo e a desenvolver a sua capacidade criativa). Ela coloca o iniciante perante problemas que devam ser atacados com postura científica. Encontra-se o estudante, desde o começo, diante do desconhecido, cumprindo-lhe assim realizar pequenas pesquisas que aguçam a sua capacidade de observação e estimulam o seu espírito crítico, ao mesmo tempo em que lhe permitem raciocinar com os seus próprios achados e começar a correlacioná-los com os princípios básicos que governam as reações”.

Henry Taube, prêmio Nobel de Química de 1983, também manifestou opinião favorável à esta disciplina:

“... Acho que um dos maiores enganos foi cometido quando a análise qualitativa foi suprimida do currículo. Este era um modo de introduzir a química descritiva que, se a olharmos mais a fundo, pode despertar o interesse de estudantes por reações...”

Atualmente, a análise qualitativa clássica não tem encontrado muito espaço para publicações, e quando isto ocorre, é na área de Ensino de Química. Ela acaba perdendo espaço para assuntos considerados mais relevantes, como por exemplo, novos métodos de análise instrumental. Assim, pesquisas sobre análise química por via úmida e o ensino e aprendizagem de conceitos em química acabam sendo esquecidos. O que ocorre é que a análise sistemática de cátions continua presente numa disciplina de química analítica em cursos de química de graduação e em cursos técnicos. Sua permanência no currículo é um indicativo de sua importância na formação do químico.

Um estudo recente sobre este debate foi publicado por ALVIM (2006). A autora é enfática ao concluir seu trabalho:

“Constatou-se que os cursos brasileiros de Licenciatura e Bacharelado em Química mantêm a Química Analítica Qualitativa clássica em seus currículos obrigatórios, dedicando uma carga horária significativa ao ensino deste conteúdo, principalmente os cursos públicos. Isto indica que os métodos clássicos de análise qualitativa inorgânica e seus fundamentos teóricos são considerados conhecimentos essenciais e necessários para a formação do Químico”.

Conforme tudo que já foi apresentado até este ponto, percebe-se que é relevante a permanência da disciplina como parte integrante da formação do

profissional em química. Para saber como a mesma é ministrada atualmente nas universidades públicas brasileiras, foi realizada uma busca pelas ementas dos cursos de química, particularmente, Química Analítica Qualitativa, disciplina na qual esta análise é realizada.

1.3. Ementas

Em uma consulta à página do Ministério da Educação, acessada pela Internet, buscou-se saber algumas informações sobre a disciplina Química Analítica Qualitativa, que é ministrada pelas universidades públicas brasileiras. Como já foi mencionado, a análise sistemática de cátions é o cerne desta pesquisa. Também foram solicitadas informações junto aos coordenadores dos cursos de graduação, tais como: grade curricular, carga horária e o período, pré-requisitos exigidos, modalidade do curso que é oferecido, bem como ementas e/ou programas da disciplina.

Das 55 instituições de ensino superior públicas que foram pesquisadas, 43 oferecem o curso de Química e ministram uma disciplina de química analítica qualitativa. A Tabela 1 mostra a relação das instituições bem como a modalidade do curso que é oferecido.

Tabela 1. Instituições de Ensino Superior que forneceram os dados solicitados e seus respectivos cursos.

<i>INSTITUIÇÃO</i>	<i>CURSO</i>
Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG)	L
Fundação Universidade Federal de Rondônia (UNIR)	L
Universidade de Brasília (UnB)	B e L
Universidade de São Paulo (USP)	B, L e QT
Universidade de São Paulo/ Campus de São Carlos (USP/São Carlos)	B e L
Universidade Estadual da Bahia (UNEB)	B e L
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)	B, L e QT
Universidade Estadual do Ceará (UECE)	L
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)	L e QI
Universidade Estadual Paulista (UNESP)	B, L e QT
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)	L
Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ)	L
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)	B e L
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)	B e L
Universidade Federal da Bahia (UFBA)	B, L e QT
Universidade Federal de São Carlos/SP (UFSCAR)	B e L
Universidade Federal do Ceará (UFC)	B e QI
Universidade Federal Fluminense (UFF)	B e L
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)	B e L
Universidade Federal de Goiás (UFG)	B e L
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)	B e L
Universidade Federal de Lavras (UFL)	L

Universidade Federal do Maranhão (UFMA)	B e L
Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT)	B
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS)	B e L
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)	B e L
Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)	QI
Universidade Federal do Pará (UFPA)	B, L e QI
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)	B, L e QI
Universidade Federal do Paraná (UFPR)	B e L
Universidade Federal de Pelotas (UFPel)	B e L
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)	B
Universidade Federal do Piauí (UFPI)	B, L e QI
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)	L e QT
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)	B e L
Universidade Federal de Roraima (UFRR)	L
Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ)	L
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)	B, L e QI
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)	L
Universidade Federal de Sergipe (UFS)	L e QI
Universidade Federal de Viçosa (UFV)	B e L
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)	B, L e QI
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)	B e L
Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFPE)	L
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRJ)	L e QI

B = Bacharelado; L = Licenciatura; QI = Química Industrial; QT = Química Tecnológica;

A análise das ementas e/ou programas mostra que, quanto à carga horária, há uma grande variação entre os cursos (de 45 a 120 horas por semestre), distribuída em aulas teóricas e práticas de laboratório.

Quanto ao período do curso em que a disciplina é oferecida, com exceção de apenas um curso (ministrado na Universidade Estadual de Campinas), todos os outros oferecem a disciplina a partir do segundo semestre, sendo que a maioria oferece a partir do terceiro semestre. Como a análise sistemática de cátions realizada em aulas da disciplina Química Analítica Qualitativa se fundamenta em conceitos e teorias de várias áreas da Química, parece um consenso das universidades que a disciplina seja oferecida após um conhecimento prévio dos aspectos teóricos envolvidos na análise sistemática de cátions. Isto se reflete na relação dos pré-requisitos exigidos para se cursar a disciplina.

Quanto ao pré-requisito, a maioria dos cursos pesquisados estabelece como pré-requisito a disciplina Química Geral. Nos demais, cinco (UFPA, UFPB, UFRN, UFPel e UEPB) mencionam apenas a disciplina de química inorgânica; e outras três (UFMG, UFF e UFSCAR) exigem química analítica teórica.

1.4 Livros

Os livros atualmente encontrados para a disciplina Química Analítica Qualitativa apresentam uma estrutura bastante similar, com relação ao conteúdo. Alguns mostram um breve desenvolvimento histórico, capítulos que contemplam a teoria e em seguida a marcha analítica (BACCAN, 1995.; ALEXEEV, 1982); estes autores não fazem a associação destes aspectos teóricos com a aula prática. Outros apresentam aspectos teóricos seguidos de reações individuais dos cátions e ânions e por último, a análise sistemática com as marchas analíticas (VOGEL, 1981;

GILREATH, 1954; LAYDE, 1975; SORUM, 1977; HOGNESS, 1966; SLOWINSKI, 1971); FERNANDES (1982) descreve apenas resumidamente as marchas analíticas e algumas características dos elementos constituintes de cada grupo. Apesar de citar alguns conceitos relacionados a determinados grupos de íons, alguns livros SWIFT (1962), CLIFFORD (1964) e KING (1959) mostram alguns conceitos relacionados à solubilidade de compostos, mas também não os relacionam com a marcha analítica tal como ela é realizada nas aulas práticas da disciplina Química Analítica Qualitativa. SWIFT (1962) é bastante contundente em afirmar que a discussão dos mesmos vai além dos objetivos do livro. A natureza do processo de dissolução é até discutida por GARRET (1966), mas ele é discutido separadamente, sem relação com o processo de separação e identificação de cátions.

Apesar de alguns livros apresentarem aspectos teóricos, pouco ou nenhum enfoque é dado a esta teoria associada às reações observadas no laboratório. Por este motivo, os conceitos químicos discutidos no material didático que foi elaborado neste trabalho são, principalmente, relacionados com as etapas de separação e identificação de cátions, que explicam e/ou fundamentam este método analítico. De acordo com cada grupo de cátions estudado, os conceitos são discutidos, passa a passo, durante a formação dos precipitados. Isto significa que os conceitos vão sendo colocados à medida que se estuda cada etapa da marcha analítica. O maior interesse em elaborar este material didático complementar foi devido ao fato de não conhecermos até o momento, um material disponível com uma abordagem de conceitos químicos envolvidos na marcha analítica tal como os aqui discutidos.

CAPÍTULO 2. OBJETIVO

Da forma como a disciplina tem sido conduzida, no final do semestre os alunos têm a vivência de um conjunto de procedimentos experimentais, com os quais é possível separar e caracterizar conjuntos isolados de íons. A disciplina acaba sendo desenvolvida de uma forma bastante sistematizada, sendo que inicialmente os íons são separados em certos grupos onde, de acordo com a natureza de cada um, existe um procedimento analítico, conhecido como marcha. Normalmente, os alunos não são instigados a se questionar e esta marcha analítica acaba se tornando o único fundamento do método analítico.

Para aferir a eficiência do aprendizado, algumas questões podem ser colocadas aos alunos. Dentre estas, pode-se destacar:

- Por que os íons são separados em grupos?
- O que define a divisão em grupos?
- O que um conjunto de íons tem em comum para ser classificado como um grupo?
- Existe a necessidade de se identificar um comportamento geral para um grupo de íons para se desenvolver um método de separação? Os chamados grupos se constituem em “exceções” a algum comportamento geral?

Acreditamos que as respostas a estas questões devam contribuir para a formação dos alunos, ao mesmo tempo em que podem auxiliá-los a entender os fundamentos de cada um dos métodos analíticos desenvolvidos ao longo da disciplina.

Baseado no exposto, o objetivo deste trabalho foi preparar um texto didático com uma interpretação diferente daqueles existentes apresentando um enfoque

conceitual para a análise sistemática de cátions, compreendendo as etapas de identificação e separação de íons, etapas constituintes da marcha analítica. Desta forma, serão discutidos os fundamentos, conceitos, teorias e leis envolvidas em cada um dos métodos explorados ao longo de toda a marcha analítica. Para isso, utilizaremos a mesma divisão em grupos de íons, como apresentado nos livros pesquisados. De forma alguma, pretendemos substituir os materiais utilizados atualmente; muito pelo contrário, pretendemos complementá-los enfatizando os fundamentos nos quais os métodos analíticos se baseiam. Neste sentido, acreditamos contribuir para um melhor entendimento e aproveitamento desta disciplina.

CAPÍTULO 3. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

3.1 Conceitos Envolvidos na Análise Sistemática de Cátions

O número de conceitos possíveis de se aplicar em Química Analítica Qualitativa Experimental é muito vasto, uma vez que o conhecimento que está atrelado às aulas práticas envolve aspectos de algumas áreas de química. No laboratório, esta disciplina se concentra nos métodos mais simples de identificação e separação de íons, utilizando para tal as marchas analíticas. Nestas, através de uma seqüência de reações, separa-se e identifica-se um conjunto de íons que, pela sua semelhança de comportamento, acaba sendo rotulado como um grupo. Nos livros texto mais utilizados nesta disciplina os cátions são subdivididos em grupos analíticos, onde cada um deles tem um reagente precipitante que forma compostos insolúveis com todos os cátions desse grupo em particular. A única exceção é o grupo IV (constituídos pelos íons sódio, potássio e amônio) para o qual não existe um reagente adequado capaz de formar precipitados com todos os cátions simultaneamente (BACCAN, 1995). Assim, de acordo com este critério, a solubilidade acaba sendo a propriedade que determina a divisão em grupos. Desta maneira, são considerados e discutidos alguns dos conceitos químicos envolvidos na solubilidade de compostos iônicos.

SOLUBILIDADE

O fenômeno da solubilidade de uma substância em outra tem exercido fascínio em muitos cientistas há muitos anos. Como é que uma substância pode “desaparecer” ou se dissolver em outra? Nos últimos anos, várias publicações destinaram atenção a este tema (BLAKE, 2003; LETCHER & BATTINO, 2001;

MONROE & ABRAMS, 1984). Outras usam este tema para o ensino de equilíbrio químico, fazendo uso da simulação computacional (GIL & PAIVA, 2006).

A solubilidade de compostos iônicos em água é discutida em livros de Química Geral (ATKINS & JONES, 2006; SANTOS FILHO, 1999). Algumas publicações têm se preocupado em analisar os dados de solubilidade, que apresentam uma série de compostos iônicos, classificando-os simplesmente como solúveis ou insolúveis em água (SILVA ET AL., 2004; SLUYS, 2001). Os autores afirmam que estes dados não vêm acompanhados de uma análise sistemática do processo de dissolução, nem do ponto de vista macroscópico, muito menos do ponto de vista microscópico. A Tabela 2 mostra os dados de solubilidade comumente encontrados em livros de química (SORUM, 1977; ATKINS & JONES, 2001).

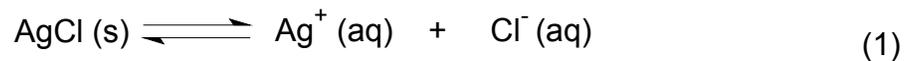
Tabela 2. Dados de solubilidade para compostos iônicos em água a 298 K

<i>Compostos solúveis</i>	<i>Exceções</i>
Quase todos os sais de Na^+ , K^+ , NH_4^+	
Haleto: sais de Cl^- , Br^- e I^-	Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
Fluoretos	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}
Sais de NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{2-}$	
Sulfatos	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+}
Ácidos inorgânicos	
Compostos insolúveis	Exceções
Sais de CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e CrO_4^{2-}	Sais de NH_4^+ e de cátions de metais alcalinos
Sulfetos	Sais de NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} e de cátions de metais alcalinos
Hidróxidos e óxidos metálicos	Hidróxidos e óxidos de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} e os cátions de metais alcalinos

Solubilidade, por definição, é a medida da quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em uma quantidade fixa de um determinado solvente (SILVA ET AL., 2004).

Um aspecto importante a ser considerado é o produto de solubilidade. Para MEITES ET AL., (1966), o produto de solubilidade é uma descrição simples das concentrações iônicas numa solução saturada. Para compreender isto, faz-se necessário uma breve discussão.

A solução saturada de um sal, que ainda contém um excesso de substância não dissolvida, é um sistema em equilíbrio. Por exemplo, um precipitado de cloreto de prata que está em equilíbrio com sua solução saturada, pode apresentar o seguinte equilíbrio, mostrado na equação 1:



É um equilíbrio heterogêneo, visto que o AgCl está na fase sólida, enquanto os íons Ag^+ e Cl^- estão na fase dissolvida. Pode-se escrever a constante de equilíbrio para esta equação da seguinte forma:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \quad (2)$$

A concentração do cloreto de prata na fase sólida é invariável (por convenção tomada como 1) e, portanto, pode ser incluída numa constante K_{ps} , denominada constante do produto de solubilidade:

$$K_{ps} = [Ag^+] [Cl^-] \quad (3)$$

Assim, numa solução saturada de cloreto de prata, a uma temperatura e pressão constantes, o produto das concentrações dos íons prata e cloreto é constante. As concentrações dos íons na expressão do produto de solubilidade são expressas em mol L⁻¹. A expressão associada ao equilíbrio, isto é, o produto das duas concentrações, mede a solubilidade do composto sólido.

Assim como ocorre com qualquer constante de equilíbrio, o valor da K_{ps} depende da temperatura. Os valores da K_{ps} são determinados mediante cuidadosas medidas de laboratório que envolvem diversos métodos químicos e espectroscópicos. Não descreveremos esses métodos, mas admitiremos que constituem auxiliares importantes para se estimar as solubilidades dos sais sólidos ou para determinar se haverá ou não precipitação quando se misturam duas soluções. É importante não confundir solubilidade com constante do produto de solubilidade. A solubilidade de um sal é a quantidade presente numa certa quantidade de solvente numa solução saturada, expressa em mols por litro ou gramas por 100 mL, etc. A constante do produto de solubilidade é uma constante de equilíbrio (KOTZ & TREICHEL, 2002).

O tamanho molecular (ou iônico), a polaridade (ou carga), interações químicas entre os íons, geometria, estrutura cristalina, carga nuclear efetiva, formação de complexos, acidez e basicidade (dureza e moleza) e a temperatura são fatores que se destacam na determinação da solubilidade e devem ser considerados no seu entendimento.

Para que um composto iônico se dissolva em um dado solvente, a atração eletrostática entre os íons no retículo deve ser superada. Que efeitos podem atuar

contra estas forças de atração para permitir a existência de soluções iônicas? Podem-se considerar dois principais: a permissividade do meio e a energia de interação entre moléculas do solvente e os íons do soluto.

A constante dielétrica ou permissividade do meio pode ser definida como a resistência que o meio oferece à união dos íons. Desta maneira, quanto maior for a constante dielétrica do meio (ou maior a permissividade), mais dificilmente os íons tenderão a ficar unidos, menor será a atração entre os mesmos e maior a interação com o solvente. Observando-se a equação 4, percebe-se que a energia de atração é inversamente proporcional à constante dielétrica. Desta maneira, a atração entre os íons será tanto menor quanto maior for a constante dielétrica do solvente. Podemos assim concluir que os compostos iônicos são solúveis em solventes polares que apresentam alta permissividade ou constante dielétrica.

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

E = energia de atração entre um par de íons

Z^+ e Z^- = número de carga dos íons

ϵ_0 = permissividade do meio

r = distância de separação dos íons

A outra maneira de interpretar a solubilidade dos compostos iônicos é através da energia de interação entre moléculas do solvente e os íons do soluto. O conjunto das interações entre cada um dos íons do retículo cristalino com o solvente polar

fornece energia suficiente (energia de hidratação) para superar a energia reticular* altamente favorável proveniente do retículo cristalino. Deve-se ressaltar aqui que a energia proveniente da interação de cada um dos íons com moléculas do solvente é extremamente baixa, mas que o somatório das interações de todos os íons presentes no retículo cristalino com o conjunto de moléculas de solvente que se reúne ao redor de cada um deles é suficiente para sobrepor toda a energia proveniente da formação do retículo cristalino. Sempre que isto acontecer o composto iônico será solúvel. Apesar dos compostos iônicos serem solúveis em solventes polares, alguns são mais solúveis que outros. Por este motivo, deve-se ter certo cuidado ao interpretar as propriedades características de um composto classificado como iônico.

Considerando o que acontece com um pequeno cristal de cloreto de sódio, um típico sólido iônico, quando ele é colocado em contato com a água. A parte deficiente de elétrons das moléculas de água (átomos de hidrogênio) atrai os íons negativos presentes na superfície do cloreto de sódio sólido, como mostra a Figura 1. Da mesma forma, a parte mais rica em elétrons das moléculas de água (átomos de oxigênio) atraem os íons Na^+ e os hidratam. Estas atrações ajudam a superar as forças que mantêm unidos os íons no cristal, e ajudam a dissolver o cloreto de sódio em água.

* Energia reticular: energia liberada quando os íons de cargas opostas, no estado gasoso, isolados passam a se ligar, constituindo o retículo iônico (DICIONÁRIO DE QUÍMICA, 2000).

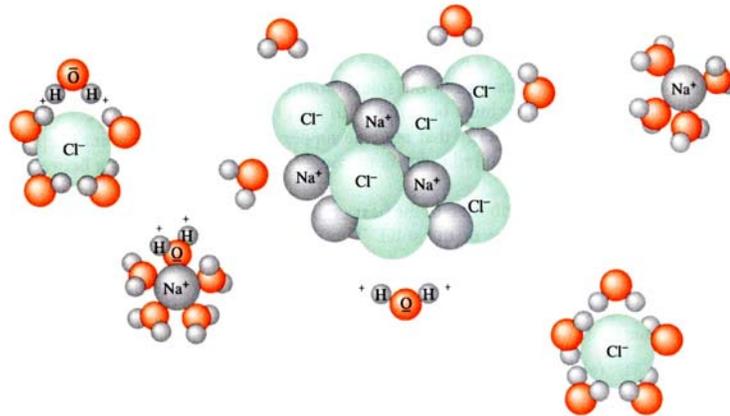


Figura 1. O modelo de atrações eletrostáticas na dissolução do cloreto de sódio em água (WHITTEN ET AL., 2000).

Quando o retículo cristalino começa a ser desfeito, ou o composto iônico começa a se dissolver, isto ocorre sempre no sentido da superfície para o interior do mesmo. Este processo deve ser sempre energeticamente favorável para que o composto se dissolva. Devemos observar aqui que, muitas vezes, isto não ocorre e tem-se que recorrer a um fornecimento externo de energia sob a forma de calor, para que o composto se dissolva. Assim, pode-se considerar que a solubilidade da maioria dos compostos iônicos em água aumenta com o aumento da temperatura (SANTOS FILHO, 1999). Alguns outros efeitos que podem influenciar na solubilidade de compostos iônicos serão discutidos a seguir.

A carga e o tamanho dos íons exercem influência significativa na energia reticular e na energia de solvatação (hidratação). O valor da energia reticular será maior quando os íons forem similares em tamanho, especialmente se forem pequenos e com carga elevada (SILVA ET AL., 2004).

A energia de hidratação total é a soma das energias de solvatação dos dois íons individuais e está diretamente relacionada à habilidade inerente do solvente

para coordenar os íons envolvidos e à natureza desses íons. Além disso, quanto mais polar for o solvente, maior será sua capacidade de interagir com o íon. Por outro lado, quanto menor for o íon e maior a carga, maiores serão a força e o número de interações com as moléculas do solvente. Considerando a água como solvente, a forte interação do íon com o dipolo da água induz uma maior organização das moléculas de água em torno do íon e, com isso, a desordem da solução diminui mais do que no caso de íons grandes com pequena carga.

Entre os íons e as moléculas de água podem ocorrer alguns tipos de interações, tais como dipolo-dipolo, íon-dipolo e íon-íon. Entre estas, a atração mais intensa ocorre entre partículas carregadas, ou seja, íon-íon. Porém, existe um elevado número de interações íon-dipolo atuando em cada íon. Como resultado, a energia de interação soluto-solvente torna-se grosseiramente da mesma ordem de grandeza da energia de coesão entre cátions e ânions, enquanto que as interações solvente-solvente tornam-se negligenciáveis nas adjacências dos íons comparadas à magnitude dessas (SILVA ET AL., 2004).

A estrutura cristalina, característica peculiar de cada retículo ou sólido iônico formado determina a distância entre os íons e, conseqüentemente, determina os tipos de interações entre eles. Conforme já discutido, a distância entre os íons influencia fortemente as interações e afeta o comportamento dos íons em solução.

Vale ressaltar que não é apenas um destes fatores que pode influenciar no processo de dissolução de um composto iônico, mas o somatório de vários destes. Cada grupo de cátions a ser estudado tem suas características intrínsecas e, portanto, seu comportamento em solução vai depender do conjunto de fatores que podem influenciar neste processo de dissolução.

É importante registrar que, neste trabalho, há uma discussão dos conceitos químicos específicos para cada grupo de cátions e assim, cada texto tem sua particularidade:

- ❖ Grupo I: “Precipitação dos íons Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} na presença de cloretos em meio aquoso”;
- ❖ Grupo II: “Baixa solubilidade dos carbonatos de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} em meio aquoso”;
- ❖ Grupo III: “Comportamento de hidróxidos e sulfetos de Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} em solução aquosa”.
- ❖ Grupo IV: “Teste de Chama para Na^+ e K^+ : Discutindo seus conceitos microscopicamente;

Na literatura pode-se encontrar uma numeração diferente para estes grupos de cátions. A numeração apresentada neste trabalho não corresponde àquela encontrada na literatura e sim a que correspondente à seqüência na qual os textos foram sendo elaborados. Os itens 3.2 a 3.5 apresentam os materiais didáticos elaborados para cada um dos grupos de cátions nomeados anteriormente.

3.2 MATERIAL DIDÁTICO ELABORADO PARA O GRUPO I

PRECIPITAÇÃO DOS ÍONS Ag^+ , Pb^{2+} E Hg_2^{2+} NA PRESENÇA DE CLORETOS EM MEIO AQUOSO

A análise sistemática dos íons prata, chumbo e mercúrio é realizada como mostra a Figura 2.

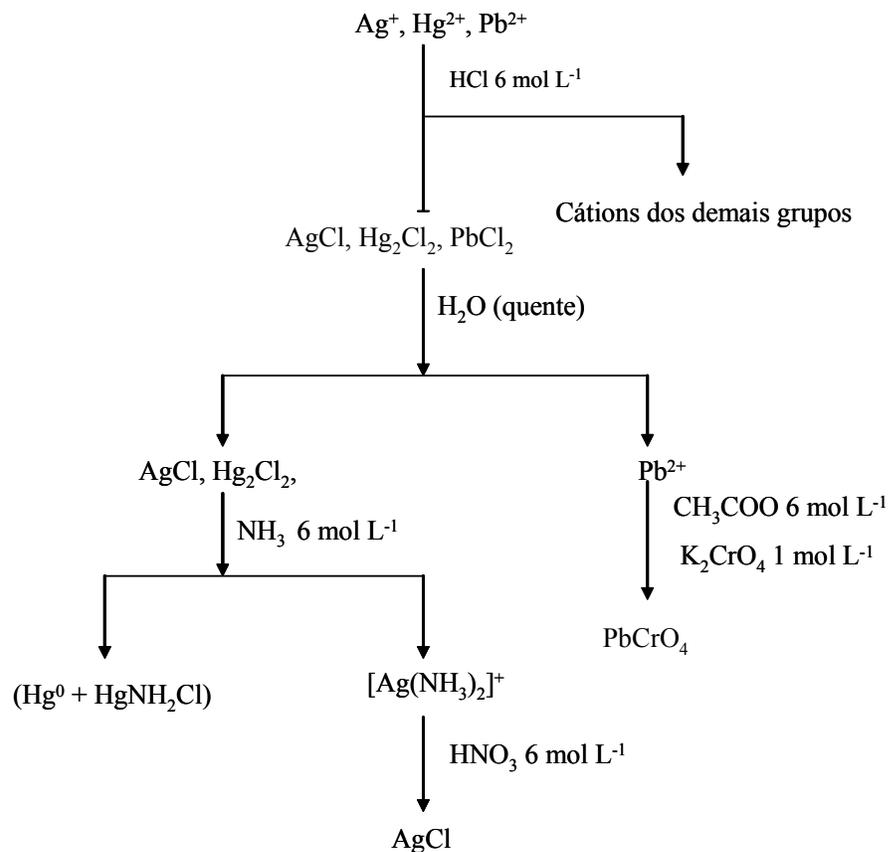


Figura 2 - Esquema de separação dos cátions do grupo I (BACCAN, 1995).

Como se observa neste esquema, a partir de uma amostra contendo uma mistura de cátions, a adição de uma solução concentrada de ácido clorídrico leva à formação inicial de um precipitado. Este precipitado é constituído de uma mistura dos cloretos de prata, mercúrio e chumbo, que são muito pouco solúveis em água. Avaliando as condições do meio reacional pode-se perguntar por que o meio necessariamente deve estar ácido para que ocorra esta precipitação. Como será discutido mais adiante os cloretos de chumbo, prata e mercúrio são muito pouco solúveis em água e a adição deste ácido é suficiente para separá-los dos demais. Por que a adição de ácido clorídrico é favorável para ocorrer esta precipitação? Adiciona-se este ácido porque ele é fonte de cloreto. Pensando assim, um sal qualquer que também seja fonte de cloreto também seria favorável? A resposta é não. A adição de outro sal não seria interessante porque se introduziria outro íon positivo no meio e poderia haver interferência na etapa de identificação do cátion pelo teste de chama. Como o íon hidrogênio não interfere, a adição de ácido clorídrico é a mais favorável nestas condições favorecendo a primeira etapa de separação dos íons prata, chumbo e mercúrio dos demais íons da amostra inicial. A próxima etapa é separá-los entre si.

Conforme mostra a Figura 2, verifica-se que a adição de água quente favorece a separação do íon chumbo dos íons prata e mercúrio, que permaneceram na forma de um precipitado. Na verdade o que ocorre é que dos íons deste grupo o chumbo é separado primeiro levando em consideração o aumento da solubilidade do $PbCl_2$ com a elevação da temperatura. Como demonstrado através da Tabela 3, todos os cloretos deste grupo tornam-se mais solúveis com o aumento da temperatura, mas o efeito só é pronunciado no caso do $PbCl_2$. Enquanto a $100\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ml de água dissolve apenas 0,0021 mg de $AgCl$, a quantidade de $PbCl_2$ que se dissolverá em 1 ml de água e a $100\text{ }^\circ\text{C}$ será superior a 30 mg. Como a solubilidade

do AgCl e Hg₂Cl₂ é ainda muito baixa em temperatura elevada, estes dois cloretos não podem ser detectados pelos métodos da análise qualitativa. Assim, a água quente dissolve apenas o PbCl₂ sólido. Como o AgCl e o Hg₂Cl₂ são ainda muito pouco solúveis em água quente, esta diferença constitui a base para a separação dos íons chumbo dos íons prata e mercúrio (I).

TABELA 3. Solubilidade dos cloretos de prata, chumbo e mercúrio em água.

<i>Sal</i>	<i>K_{ps}</i>	<i>Solubilidade Molar</i>	<i>Solubilidade a 25°C</i>	<i>Solubilidade a 100°C</i>
Hg ₂ Cl ₂	1,1 x 10 ⁻¹⁸	6,5 x 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	3,1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻³ a 43°C
AgCl	1,8 x 10 ⁻¹⁰	1,3 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	1,9 x 10 ⁻³	2,1 x 10 ⁻³
PbCl ₂	1,7 x 10 ⁻⁵	1,6 x 10 ⁻² mol L ⁻¹	4,5	33,4

Voltando à Figura 2, separa-se então o precipitado que contém os íons prata e mercúrio da solução através de filtração. Para verificar a presença do íon chumbo neste filtrado, adiciona-se cromato de potássio, em meio ácido (ácido acético) e observa-se a formação de um precipitado amarelo de cromato de chumbo. A formação deste precipitado indica que o íon Pb²⁺ estava presente no filtrado. Por que o meio deve estar ácido neste caso? Evita-se o meio básico porque uma base dissolveria o cromato de chumbo, como mostra a equação 5:



Apesar do cloreto de chumbo ser muito pouco solúvel em água, à temperatura ambiente, dos três cloretos ele é o mais solúvel, ou seja, ele dissolve em temperaturas mais altas. Esta constatação experimental traz consigo uma dúvida. Se o cloreto de chumbo é mais solúvel que os cloretos de prata e mercúrio, ele deve ser o sal que apresenta, para uma determinada “carga nuclear efetiva”, a menor diferença de raio iônico entre o cátion e o ânion. Será que isto é verdade? Esta dúvida surge porque o argumento utilizado para justificar a baixa solubilidade destes sais em água é o efeito da carga nuclear efetiva do cátion na nuvem eletrônica do ânion (discutido mais adiante). Quando a carga nuclear efetiva do cátion é alta e há uma acentuada diferença de tamanho entre o cátion e o ânion, o composto torna-se pouco solúvel e, quanto menor for esta diferença, a solubilidade do composto aumenta. A comparação entre estas diferenças é mostrada na Tabela 4.

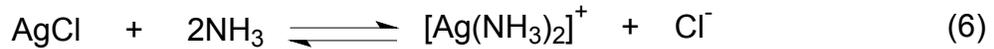
Tabela 4 - Comparação entre as diferenças de raio iônico para os cloretos de chumbo, prata e mercúrio.

<i>Composto</i>	<i>Diferença (pm)</i>
PbCl ₂	49
AgCl	68
Hg ₂ Cl ₂	67

Como se observa, a diferença de tamanho entre o cátion e o ânion é bem menor para o cloreto de chumbo; isto significa que o íon chumbo, em relação aos outros dois, deforma menos a nuvem eletrônica do cloreto, de tal maneira que, quando ocorre aumento da temperatura, aumenta também a solubilidade. Desta maneira, ele é separado da mistura dos outros dois sais que permanecem muito pouco solúveis naquela solução.

Neste ponto, o sólido restante é constituído de uma mistura dos cloretos de prata e mercúrio. Após adição de 2 mL de solução de amônia 6 mol L^{-1} e agitação, o aparecimento de um precipitado de cor cinza-escuro indica a presença de Hg_2^{2+} . Após centrifugar e decantar o líquido sobrenadante, este pode conter o íon complexo diaminprata $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. A presença de Ag^+ pode ser confirmada pela adição a esse líquido de ácido nítrico concentrado. Verifica-se com papel tornassol azul se a solução está ácida (para isto, deve apresentar coloração rosa). A formação de um precipitado branco indica a presença do íon prata na forma de cloreto de prata. Neste ponto, surge uma outra pergunta interessante: Por que o cloreto de prata não se dissolve em água, mas dissolve em uma solução de amônia?

Na verdade, o cloreto de prata é muito pouco solúvel em água, apresentando um k_{ps} de aproximadamente $1,5 \times 10^{-10}$, ou seja, a quantidade de íons prata em solução é muito baixa. A única maneira de se aumentar a solubilidade do cloreto de prata é encontrar um caminho para consumir a prata que se dissocia do retículo cristalino. Para se consumir estes íons prata, deve-se procurar uma espécie cuja interação com os mesmos seja mais forte que aquela com a água. Em outras palavras, é bem provável que uma base de Lewis mais forte que a água, seja capaz de interagir mais fortemente com os íons prata, provocando a dissolução de uma maior quantidade de cloreto de prata, ou seja, aumentando a sua solubilidade. A equação abaixo representa a dissolução do cloreto de prata.



Na solução, existe uma pequena quantidade de íons prata. Com a adição de amônia, que é uma base de Lewis mais forte que água ($k_b = 1,8 \times 10^{-5}$ para NH_3 e $1,0 \times 10^{-7}$ para H_2O), ela forma um íon complexo com a prata, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, como mostrado na equação acima. De acordo com esta argumentação, a pequena quantidade de íons Ag^+ em solução, aliada à maior basicidade da amônia, em relação à água, justifica o aumento da solubilidade do sal neste meio. Observa-se assim que esta seqüência de reações permite separar e identificar os íons Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} , de uma mistura de íons das várias famílias da tabela periódica. Entretanto, fica aqui mais uma dúvida: Por que a marcha analítica que ilustra a separação dos cátions do grupo I se baseia na reação de precipitação dos mesmos com íons cloreto? Não se poderia utilizar o brometo ou iodeto para esta mesma marcha?

Os íons brometo e iodeto apresentam um raio iônico maior (181, 196 e 220 pm para Cl^- , Br^- e I^- , respectivamente) que o cloreto (ou seja, são muito mais moles). Com isto eles deveriam formar haletos menos solúveis ainda. No entanto, o que ocorre, experimentalmente, é que a separação é feita, normalmente, com cloreto, e não com brometo ou iodeto. Mas por que isto ocorre? A partir de testes experimentais, sabe-se que o iodeto de prata, mesmo em solução aquosa concentrada de amônia, não sofre dissolução. Ocorre que a nuvem eletrônica do íon iodeto é tão grande e polarizável, que é facilmente deformada pela presença/interação com o íon prata, dificultando a aproximação e interação deste íon com as moléculas do solvente. Esta interação sendo muito difícil torna a

concentração de íons prata, livres em solução, extremamente baixa, inibindo assim a formação do íon complexo com amônia. Desta forma, as moléculas de solvente não interagem o suficiente para dissolver o iodeto de prata. Se utilizássemos o brometo ao invés do cloreto, seria possível apenas separar o conjunto destes três íons (Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+}) dos demais íons derivados dos outros metais da tabela periódica. No entanto, não seria possível separar a mistura destes três íons, uma vez que o brometo de prata (pelo mesmo argumento que o iodeto) também não se dissociaria em presença de uma solução concentrada de amônia.

A seqüência da separação dos íons prata, chumbo e mercúrio parece estar bem estabelecida, conforme discutido anteriormente. Inicialmente foi feita uma análise do meio reacional de cada etapa da marcha para se compreender a precipitação dos íons por um reagente específico. É importante ressaltar que o esquema de separação é relativamente simples e adequado para ser realizado pelos alunos nas aulas da disciplina Química Analítica Qualitativa. Contudo, a formação do primeiro precipitado que contém os cloretos de prata, chumbo e mercúrio é a primeira etapa de todo o processo de separação e identificação. A partir desta constatação, surge outra pergunta: Por que os cloretos deste grupo são muito pouco solúveis, se a regra geral diz que todos os cloretos são solúveis? Pode-se dizer que os cloretos deste grupo são exceções? Esta pergunta é bastante pertinente e requer uma discussão.

A característica que estes íons apresentam, que permite que eles sejam diferenciados dos demais da tabela periódica, é a formação de um sólido, muito pouco solúvel em água, na interação com íons cloreto. Este é o primeiro ponto que desperta atenção. Por que o sólido iônico formado a partir dos íons prata, chumbo e mercúrio na presença de íons cloreto não é solúvel em água, como se comportam os demais compostos iônicos formados com o restante dos íons da tabela periódica?

A resposta a esta questão não é trivial e deve ser considerada. O modelo utilizado para interpretar as propriedades dos compostos iônicos se baseia na interação eletrostática entre íons de cargas opostas, até encontrarem a situação que represente a melhor relação entre estas atrações e repulsões. Este modelo considera que a única interação entre os íons é a eletrostática. Os compostos iônicos resultantes deste tipo de interação são, geralmente, solúveis em água. Por outro lado, compostos iônicos que apresentam desvios deste modelo podem ter um comportamento diferente daquele esperado para compostos iônicos. Para os cátions em estudo, pode-se imaginar que deva existir alguma característica dos três íons, que faz com que os seus respectivos cloretos sejam muito pouco solúveis em água.

A solubilidade em água pressupõe a interação entre as moléculas do solvente e a superfície dos compostos iônicos. Na medida em que o somatório de todas as interações entre as moléculas do solvente e os íons superarem as interações existentes no retículo cristalino, a dissolução do composto iônico será energeticamente favorável. Desta forma, os íons da superfície vão se dissociando do retículo e sendo rodeados pelas moléculas do solvente. Como os cloretos de chumbo, prata e mercúrio são muito pouco solúveis em água, as interações descritas acima, nestes casos, não são favoráveis.

Como a intensidade das interações íon-dipolo depende da carga nuclear do íon e do ambiente eletrônico ao seu redor, deve-se estabelecer que para ocorrer a dissolução seja necessário que o íon positivo tenha uma carga nuclear efetiva¹ tal que o seu núcleo exerça uma atração tanto sobre os seus elétrons mais externos, quanto sobre os elétrons das moléculas do solvente. Para tal, a relação entre a carga nuclear efetiva do íon e o seu tamanho deve ser percebida além da região onde se encontram os seus elétrons mais externos. Além disso, a nuvem de elétrons mais

¹ Carga nuclear efetiva: carga real sentida pelo elétron mais externo com relação ao núcleo. (DUARTE, 2003).

externos não deve ser deformada ou perturbada pela presença dos elétrons de um íon de carga oposta.

Os íons prata, chumbo e mercúrio apresentam uma carga nuclear efetiva alta, quando comparada àquela apresentada pelos íons de metais alcalinos, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Carga nuclear efetiva para metais alcalinos e os íons prata, chumbo e mercúrio (WALDRON, ET AL.,2001).

<i>H</i>	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>Ag^{+*}</i>	<i>Pb^{2+*}</i>	<i>Hg₂^{2+*}</i>
1,0	1,3	2,2	2,2	2,2	2,2	3,7	5,65	4,35

* Valores calculados segundo as regras de Slater (HUHEEY, 1983).

Isto significa que para os íons de metais alcalinos a carga nuclear efetiva é baixa e o núcleo do íon positivo atrai de forma menos efetiva os elétrons do íon negativo (cloreto), muito embora também seja capaz de atrair os elétrons das moléculas de solvente que se aproximam dele. Assim, com as moléculas de solvente que se aproximarem, podem ocorrer interações e estes cloretos se dissolvem. Isto ocorre com todos os cloretos, exceto os de prata, chumbo e mercúrio. Para estes íons, a carga nuclear efetiva é alta e a interação entre os íons positivo e negativo é mais acentuada, esta é forte o suficiente para que eles se aproximem cada vez mais, até que a distância entre seus núcleos acaba sendo menor do que a simples média entre os valores de seus raios iônicos (lhe conferindo um caráter covalente parcial pronunciado). Isto significa que, como o íon positivo é bem menor que o negativo, ele pode se encontrar “escondido” na

nuvem eletrônica do íon negativo. Desta maneira, ele é incapaz de atrair os elétrons do solvente e assim torna-se muito pouco solúvel.

Se esta previsão estiver correta para o íon Ag^+ , ela também se aplica ao íon Hg_2^{2+} , uma vez que eles têm, aproximadamente, o mesmo tamanho, porém este último tem trinta e três prótons a mais no núcleo, em relação à prata. Isto faz com que o íon Hg_2^{+2} tenha uma carga nuclear efetiva maior ainda que a prata (Tabela 5). Experimentalmente, é isto que realmente acontece, e o cloreto de mercúrio também é muito pouco solúvel em água, apesar de também ser predominantemente iônico. Com este mesmo argumento, discute-se o que ocorre com o íon chumbo, Pb^{2+} . Apesar de apresentar um raio iônico maior que os íons Ag^+ e Hg_2^{+2} , também mostra uma relação entre a carga nuclear efetiva e o raio iônico, que faz com que o seu respectivo cloreto também seja insolúvel. Com isto, consideramos que no estudo dos cátions do grupo I, entendemos que a propriedade que permite que qualquer um deles seja separado do restante dos íons dos metais da tabela periódica é uma propriedade bastante peculiar: a precipitação destes íons na presença de cloretos.

É importante ressaltar que, a utilização em conjunto dos parâmetros raio iônico, carga nuclear efetiva, diferença entre os raios iônicos dos íons, aliados à interação íon-dipolo, permite que se discuta uma marcha analítica eficiente para se separar os cátions do grupo I.

3.3. MATERIAL DIDÁTICO ELABORADO PARA O GRUPO II

BAIXA SOLUBILIDADE DOS CARBONATOS DE Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} E Ba^{2+} EM MEIO AQUOSO

O grupo constituído pelos íons magnésio, cálcio, estrôncio e bário, que neste material será considerado como grupo III, forma carbonatos insolúveis ou muito pouco solúveis em solução alcalina e seu esquema de separação e identificação é mostrado na Figura 3.

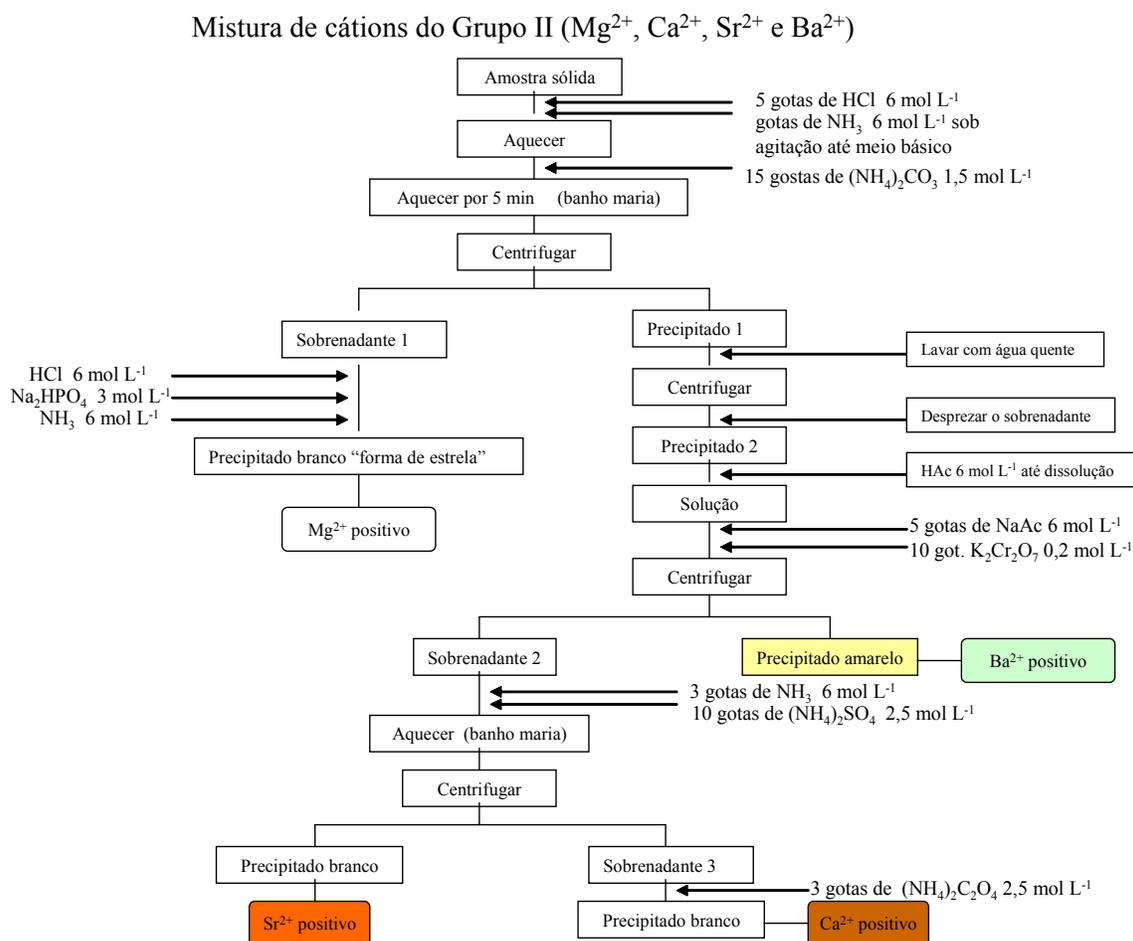
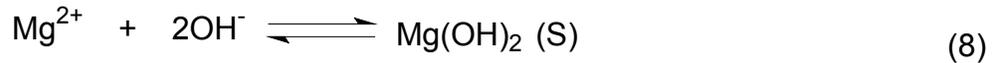
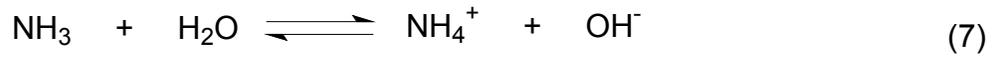


Figura 3. Esquema de separação da mistura de cátions do grupo II (BACCAN,1995). Os retângulos coloridos indicam a cor do precipitado formado quando é realizado o teste de chama.

Nota-se que neste esquema, a partir de uma amostra sólida contendo uma mistura de cátions do grupo II, a adição de uma solução concentrada de ácido clorídrico e amônia, sob agitação e aquecimento e posterior adição de carbonato de amônio, leva à formação inicial de um precipitado. Este precipitado 1 é constituído de uma mistura dos carbonatos de cálcio, estrôncio e bário, que são muito pouco solúveis em água. Isto significa que eles foram separados do íon magnésio, que estava presente na amostra sólida inicial. O ponto de discussão começa com a análise deste precipitado 1. A solução sobrenadante 1 contendo o íon magnésio será discutida mais adiante.

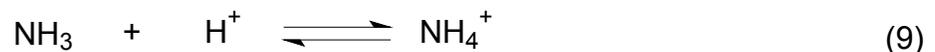
Para formar o precipitado 1 é necessário adicionar ácido clorídrico concentrado e amônia para dar condições favoráveis para ocorrer a precipitação desejada. Por exemplo, se fosse adicionado somente o ácido clorídrico o que aconteceria? E se fosse adicionado somente a base amônia, ocorreria precipitação de algum dos íons presentes na amostra? Para responder estas perguntas faz-se necessário avaliar o meio reacional, para verificar em que condições ocorrem estas reações. Considerando a adição de ácido clorídrico, que é um ácido forte, haveria em solução quantidade suficiente de íons cloreto para interagir com os íons metálicos presentes e favorecer a formação de cloretos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário. No entanto, estes cloretos são solúveis. Desta maneira, não seria possível separar estes íons entre si, pois estariam todos juntos em solução. Baseado nesta constatação, o meio ácido não favorece a separação dos cátions presentes nesta amostra.

Seguindo o mesmo raciocínio, consideramos a adição de uma base, amônia. Em solução a amônia apresenta o equilíbrio da equação 7:



A adição de amônia em excesso ocasiona a produção de íons hidroxila em quantidade suficiente para interagir com os íons magnésio presentes na solução e precipitá-los como hidróxido. É o caso do hidróxido de magnésio, como mostra a equação 8. Para os demais íons do grupo, cálcio, estrôncio e bário, o precipitado não seria perceptível devido à solubilidade dos hidróxidos destes íons. Portanto, adicionando somente amônia seria possível separar o magnésio dos outros três íons, mas não seria viável separar os íons cálcio, estrôncio e bário entre si.

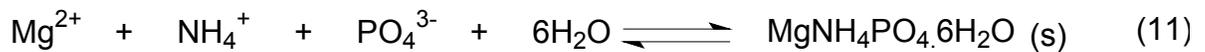
Com base nas considerações acima, normalmente faz-se a adição conjunta de ácido clorídrico e amônia, formando um tampão para manter o pH básico estável (cerca de 9,3). O tampão favorece a precipitação dos íons cálcio, estrôncio e bário como carbonatos, separando-os do íon magnésio que fica presente na solução sobrenadante. O tampão usado é assim constituído:



Assim, o pH da solução se mantém estável e não precipita o carbonato de magnésio. Isto ocorre porque sem excesso de íons hidroxila não se precipita o hidróxido de magnésio. Desta maneira, o íon Mg^{2+} permanece em solução. Com a adição de carbonato de amônio, que é solúvel, ocorre a formação do precipitado 1 constituído pelos carbonatos de cálcio, estrôncio e bário. O íon magnésio

permanece em solução. Vamos analisar a solução sobrenadante; mais adiante analisaremos o precipitado 1.

Na solução sobrenadante que contém o íon Mg^{2+} , são adicionados novamente o ácido clorídrico e amônia concentrados, mantendo-se o pH da solução ajustado. Acrescenta-se solução de monohidrogeno-fosfato de sódio (HPO_4^{2-}) e o que se observa é a formação de um precipitado branco (precipitado 2), de acordo com a equação 11:



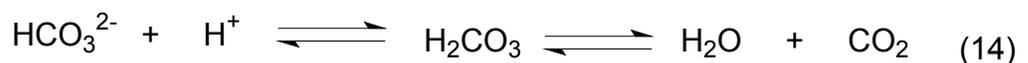
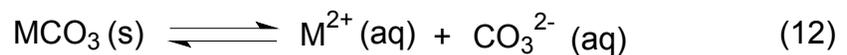
O precipitado 2 de fosfato de amônio e magnésio hexa hidratado, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cristaliza-se sob a forma característica de estrelas e pode ser observado ao microscópio (BACCAN, 1995). Desta forma, pode ser confirmada a presença do íon magnésio no precipitado 2. Apesar da separação do íon magnésio dos demais íons presentes nesta amostra parecer bastante clara e funcional, surge uma pergunta inevitável: se a precipitação com carbonato é efetiva para cálcio, estrôncio e bário, por que não se faz esta precipitação também com os íons magnésio que, se esperaria também, precipitar como carbonato muito pouco solúvel?

Conforme mostra a Figura 3 (p. 39), na etapa final para confirmar a presença dos íons deste grupo, é realizado o teste de chama. Este teste é simples e factível de ser realizado no laboratório. Em linhas gerais, ele é útil para confirmar a presença de um determinado elemento numa amostra sólida porque, para cada elemento, há uma cor característica que o identifica. Somente os elementos químicos que emitem

cor na região do visível são observados rotineiramente. Como os sais de magnésio não proporcionam nenhuma coloração visível à chama do bico de Bunsen*, o teste de chama não se presta para identificação dos íons deste elemento (BACCAN, 1995). Assim sendo, é preferível então separar o íon magnésio inicialmente dos demais e identificá-lo como fora descrito acima.

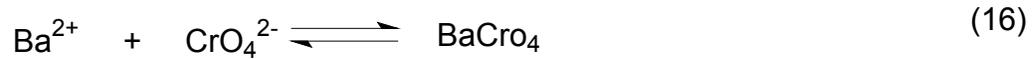
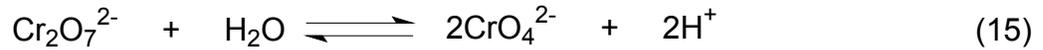
Neste ponto, tem-se a identificação do íon magnésio já concluída. O próximo passo é analisar o precipitado 1 que contém os carbonatos de cálcio, estrôncio e bário.

Voltando à Figura 3, verifica-se que a este precipitado 1, que é branco, adiciona-se ácido acético para dissolvê-lo, de acordo com as equações:



Após dissolver o precipitado, acetato de sódio é adicionado para reduzir a concentração de íon hidrogênio presente no meio, que está em excesso. Em seguida, adiciona-se solução de dicromato de potássio para formar um novo precipitado. O íon dicromato em solução passa a ser cromato, conforme a equação 15. O íon Ba^{2+} presente na solução, interage com o cromato para formar cromato de bário, conforme as equações:

* O comprimento de onda de emissão para o átomo de magnésio é 285,2 nm, que não é perceptível ao olho humano (CHRISTIAN, 1994).



Neste ponto, temos um precipitado amarelo de cromato de bário e uma solução sobrenadante. Nesta solução encontram-se os íons estrôncio e cálcio. Se estes três íons juntos formavam anteriormente um precipitado, por que será que o íon dicromato também não iria reagir e precipitar com estrôncio e cálcio? De acordo com a literatura (BACCAN, 1995), cromato de estrôncio e cálcio possuem valores de constante do produto de solubilidade muito maiores que os de cromato de bário, por isto eles requerem uma maior concentração de íon cromato para precipitá-los. A adição controlada do dicromato assegura somente a precipitação do íon Ba^{2+} , permanecendo os íons Ca^{2+} e Sr^{2+} em solução. Para conferir a presença do bário no precipitado amarelo, é realizado o teste de chama. Uma pequena porção do precipitado é levado à chama do bico de bunsen e a cor observada é verde-amarela. Esta cor corresponde a um comprimento de onda na região do visível de 553 nm, facilmente perceptível neste teste realizado no laboratório. Desta forma, a identificação do íon Ba^{2+} está concluída.

A próxima etapa de separação e identificação começa com uma solução sobrenadante que contém os íons estrôncio e cálcio. Para separar os dois íons e depois identificá-los, é preciso saber novamente as condições do meio reacional. Algumas reações são específicas e só ocorrem em determinadas condições; se o meio está básico ou ácido, ou se é necessário um determinado pH, para usar um tampão. A adição de amônia garante a presença de íons amônio, conforme mostrado na equação 7. Em seguida, a adição de sulfato de amônio neste meio,

favorece a formação de sulfato de estrôncio, conforme a equação 17 (VOGEL, 1981):



Após aquecimento e centrifugação é possível observar a solução sobrenadante e o precipitado branco de sulfato de estrôncio. Assim como foi realizado para o bário, é realizado o teste de chama para o estrôncio. Uma pequena porção deste precipitado é utilizada para fazer o teste. O elemento estrôncio que emite cor vermelha bastante intensa corresponde a um comprimento de onda na região do visível de 671 nm. Para o íon Sr^{2+} , esta constatação confirma sua presença na amostra.

A partir deste ponto, resta apenas uma solução sobrenadante que contém os íons cálcio. Novamente analisamos as condições do meio. Se for usado sulfato de amônio, tal como foi usado para identificação do estrôncio, o que pode ocorrer? Uma possibilidade seria precipitar sulfato de cálcio. No entanto, o sulfato de cálcio é solúvel neste meio. Experimentalmente é usado oxalato de amônio, que forma precipitado com o cálcio presente na solução, como mostra a equação 18:



Para finalizar a identificação, é realizado também o teste de chama. O elemento cálcio emite cor “vermelho tijolo”, correspondente a um comprimento de onda na região do visível de 422,7 nm.

A seqüência da separação dos íons cálcio, estrôncio e bário parece estar bem estabelecida uma vez que a precipitação com carbonatos é bem efetiva neste processo. Iniciamos pela análise do meio reacional de cada etapa de separação para

compreender a precipitação dos íons por um reagente específico. Contudo, a formação do primeiro precipitado que contém os carbonatos de cálcio, estrôncio e bário foi completada com adição de carbonato de amônio (num meio tamponado), que é solúvel. A partir desta constatação, surge uma pergunta interessante: Por que os carbonatos de cálcio, estrôncio e bário são muito pouco solúveis enquanto o carbonato de amônio é solúvel? Existem outros sais de carbonato que são solúveis? Que característica diferente deve apresentar um carbonato que é solúvel, de um outro que não é solúvel? Para responder a esta questão, recorreremos à literatura.

Na Tabela que contém dados sobre a solubilidade de compostos iônicos apresentada na página 21, uma das informações estabelece que: “todos os carbonatos são insolúveis, exceto os de Na^+ , K^+ e NH_4^+ ” (ATKINS, 2001). No entanto, esta afirmação não vem acompanhada de uma discussão sobre o comportamento dos íons carbonato em solução.

Tomando como referência esta constatação experimental, esta discussão vai se concentrar em analisar a solubilidade de alguns sais de carbonato em solução aquosa.

O modelo utilizado para interpretar a solubilidade de compostos iônicos está baseado na interação eletrostática, ou seja, atração e repulsão entre íons de cargas opostas. E neste modelo, umas das características mais relevantes é a solubilidade em solventes polares, como a água. Por outro lado, desvios neste tipo de interação podem levar a um comportamento diferente daquele esperado para compostos iônicos. Para os carbonatos de sódio, potássio e amônio, este modelo é válido uma vez que estes compostos são solúveis em meio aquoso. Por outro lado, se os carbonatos de cálcio, estrôncio e bário não dissolvem em água, eles destoam do comportamento esperado para compostos iônicos. Assim, eles devem apresentar características diferentes uma vez que são muito pouco solúveis em água.

O elemento estrutural essencial em todos os carbonatos é o ânion CO_3^{2-} . Este grupo consiste de três oxigênios num arranjo triangular ao redor do átomo de carbono central, como mostra a Figura 4. As ligações entre o átomo de carbono e os oxigênios são do tipo covalente (NEESE, 2000).

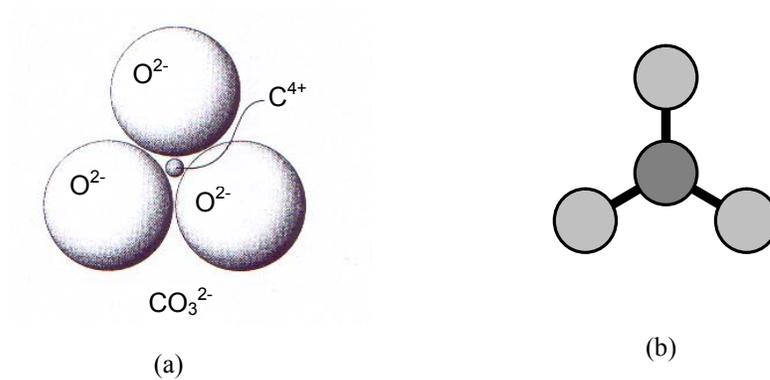


Figura 4. Diferentes formas de representação das estruturas do grupo carbonato (a) e (b).

A estrutura de todos os carbonatos deve estar baseada nos grupos CO_3^{2-} que estão ligados lateralmente através de vários cátions, como mostra a Figura 5.

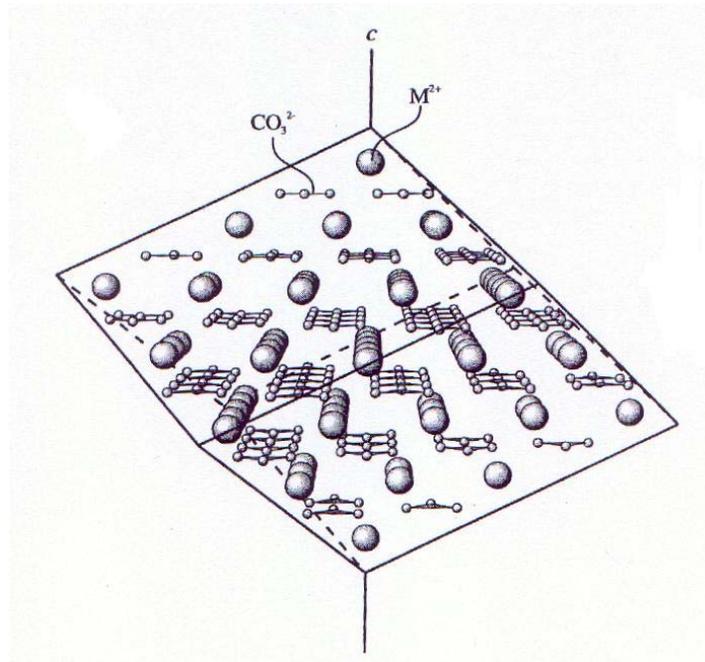


Figura 5. Grupos CO_3^{2-} formam camadas separadas por cátions (M^{2+}) (NEESE, 2000).

As estruturas cristalinas apresentam ânions carbonato que formam camadas. Entre estas camadas, estão os cátions metálicos. Estudos recentes registram que esta estrutura cristalina dos carbonatos se assemelha a compostos lamelares; as camadas dos ânions carbonato sendo os hospedeiros e os cátions metálicos, os hóspedes (ZORKII, 2004). Para entender melhor esta comparação, vamos observar a estrutura de um composto lamelar, como mostra a Figura 6.

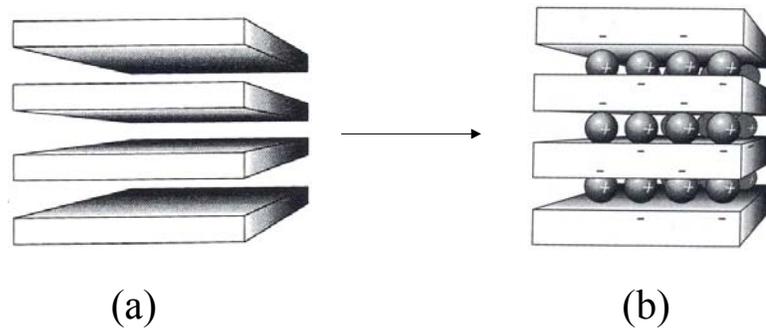


Figura 6. (a) Esquema de um sólido lamelar; (b) Balanceamento de cargas numa região lamelar. **As placas indicam:** Ânions carbonato (CO_3^{2-}): hospedeiros; **Representação em esferas:** Cátions dos metais (M^{2+}): hóspedes (ALBERTI & BEIN,1996).

Compostos lamelares típicos exibem essa estrutura somente quando ligações entre átomos do mesmo plano são muito mais fortes que interações entre átomos de planos adjacentes. Na grafita, por exemplo, as lamelas são formadas por ligações covalentes. Entre uma camada e outra, há interações de van der Waals. Este composto, sendo constituído somente por átomos de carbono, pode ser considerado um composto lamelar típico. A estrutura da grafita consiste de lamelas de átomos de carbono, dispostas em anéis hexagonais, normalmente empilhadas, como mostra a Figura 7.

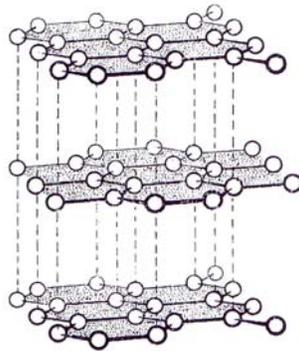


Figura 7. Estrutura da Grafita (WELLS, 1962).

Estruturalmente, uma semelhança entre a grafita e carbonatos do grupo II se dá em função de ambos apresentarem interações de Van der Waals intercamadas. Deve-se ressaltar que para os carbonatos do grupo I, estas interações não são percebidas. Neste trabalho, usaremos a denominação carbonatos do grupo I para aqueles sais constituídos pelos carbonatos de sódio, potássio e amônio. Carbonatos do grupo II para aqueles formados pelos carbonatos de cálcio, estrôncio, bário e magnésio. A partir desta afirmação, surge uma outra pergunta interessante: Por que somente os carbonatos do grupo II se assemelham a compostos lamelares?

Para responder a esta questão, vamos analisar a estrutura cristalina dos carbonatos considerados. Usando como exemplo um carbonato do grupo II, a Figura 8 mostra a estrutura cristalina do carbonato de cálcio.

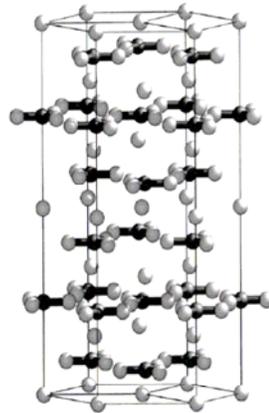


Figura 8. Estrutura cristalina do carbonato de cálcio (ZORKII, 2004).

Dados da literatura registram que nestes carbonatos a distância entre uma camada e outra é menor que o esperado para compostos formando esta estrutura cristalina (2,74 a 2,81 Å). Esta distância é característica de compostos que possuem interações de Van der Waals e, por este motivo, existe a semelhança entre estes carbonatos e compostos lamelares, tal como a Grafita. Esta interação não é percebida na estrutura dos carbonatos do grupo I. Para compreender a diferença na estrutura, analisaremos o carbonato sódio, como mostra a Figura 9.

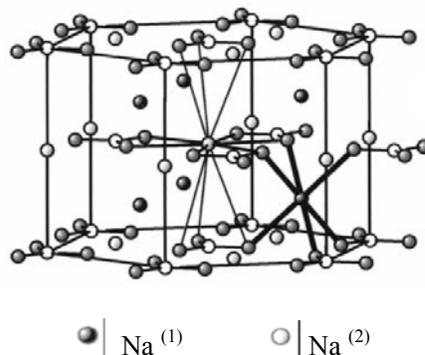


Figura 9. Estrutura cristalina do carbonato de sódio (ZORKII, 2004).

Na estrutura do carbonato de sódio há camadas de grupos carbonato conectadas através de interações eletrostáticas entre a carga positiva do íon M^+ e a carga negativa do grupo carbonato. Contudo, para formar o sal de carbonato com carga $1+$, são necessários dois íons M^+ , ao invés de um átomo de metal M^{2+} (carga $2+$). O dobro do número de cátions entre as camadas leva à uma distorção na estrutura planar da lamela. As distâncias entre as camadas são maiores, expandindo a estrutura de tal forma que distorce a estrutura não apresentando uma planaridade entre as camadas como aquela apresentada pelos carbonatos do grupo II. As distâncias apresentam valores maiores (2,98 a 3,21 Å) e as interações de van der Waals não são evidentes neste caso. Desta forma, estes carbonatos não são considerados semelhantes a compostos lamelares típicos.

Baseado na discussão sobre a estrutura cristalina, já sabemos que há uma pequena diferença entre as estruturas dos carbonatos do grupo I e os carbonatos do grupo II. Isto certamente afeta suas propriedades. Quais serão as interações intermoleculares existentes entre os íons que formam os carbonatos?

Tomamos como referência os ânions CO_3^{2-} que formam camadas que são intercaladas por cátions. Entre uma camada e outra, ou seja intercamadas, estão os cátions metálicos. Ocorrem interações do tipo íon-íon (ligação iônica) entre a carga positiva do cátion metálico e a carga negativa de um ânion carbonato. Esta interação eletrostática é que mantém a estrutura cristalina do carbonato unida. Assim, deve-se ressaltar que um sal de carbonato é um composto tipicamente iônico, tendo sua estrutura baseada em ligações iônicas típicas que mantém coesa a estrutura do cristal. Entre estas camadas ocorrem interações do tipo dipolo-dipolo (entre a carga negativa parcial do átomo de oxigênio de um grupo carbonato e a carga positiva parcial do átomo de carbono de um grupo carbonato vizinho). Esta interação dipolo-dipolo é relativamente fraca, comparada com aquela ligação

covalente C—O que forma o ânion carbonato. Resumindo, na estrutura dos sais de carbonato ocorrem interações do tipo íon-íon e interações do tipo dipolo-dipolo. Para os sais de carbonato do grupo II, além destas interações, há uma interação adicional: interação de van der Waals intercamadas.

Usando os carbonatos de cálcio e carbonato de sódio como exemplos, vamos discutir o comportamento destes sais em meio aquoso.

SOLUBILIDADE DOS CARBONATOS

Em contato com a água, o carbonato de cálcio é cercado por moléculas deste solvente. São consideradas as interações entre os íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} e as moléculas de água. As interações entre as moléculas de água e os íons positivos e negativos ocorrem na superfície do retículo. As moléculas de água formam interações do tipo íon-dipolo (entre o íon cálcio e o oxigênio da molécula de água); e interações do tipo ligação de hidrogênio entre o pólo negativo do grupo carbonato e o pólo positivo (carga positiva do hidrogênio) da molécula de água.

Devemos ressaltar aqui que a energia proveniente da interação de cada um dos íons com uma molécula de água é baixa. No entanto, o somatório das interações de todos os íons presentes no retículo cristalino com o conjunto de moléculas de água que se reúne ao redor de cada um deles, pode ser suficiente para sobrepor toda a energia proveniente da formação do retículo cristalino. Sempre que isto acontecer o composto iônico será solúvel.

Na estrutura do carbonato de cálcio, por exemplo, Figura 8, as moléculas de água se reúnem ao redor do cátion e esta interação é fraca porque o íon Ca^{2+} está ligado ao ânion carbonato de tal forma que a água não consegue superar esta interação. Isto significa que a energia de hidratação, $-1577 \text{ kJ mol}^{-1}$, não supera a

energia reticular -2986 kJmol^{-1} (LEE, 1991). Neste caso, as interações na estrutura do carbonato de cálcio (íon-íon, íon-dipolo, interações de van der Waals) somadas são mais intensas que o somatório de todas as interações entre este sal e a água (íon-dipolo, dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio). Nesta situação, o composto iônico, carbonato de cálcio, é insolúvel (muito pouco solúvel).

Se compararmos com outro carbonato, como por exemplo, o carbonato de sódio, constataremos que embora possuam o mesmo ânion, o número de cátions para formar este sal é o dobro. Esta pequena diferença na estrutura afeta o comportamento dos carbonatos em solução aquosa. Os carbonatos do grupo I (Na_2CO_3 , K_2CO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) apresentam energia reticular mais baixa que os carbonatos do grupo II (MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 e BaCO_3).

Quando o sal é formado por combinação com cátions univalentes (M^+) que possuem raios próximos ao raio do carbonato era de se esperar um aumento na energia reticular, favorecido pelo fator geométrico. Entretanto, o ânion em questão, é um íon poliatômico, o que destoa bastante do modelo ideal para compostos iônicos, e o observado, nestes casos, é uma sensível diminuição da energia reticular devido à maior distância interiônica encontrada na estrutura cristalina dos carbonatos de sódio, potássio e amônio. Para estes sais, a energia de hidratação é suficiente para superar a energia reticular, favorecendo a solubilidade.

3.4 MATERIAL DIDÁTICO ELABORADO PARA O GRUPO III

COMPORTAMENTO DE HIDRÓXIDOS E SULFETOS DE Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} E Mn^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA

Os íons Alumínio(III), Ferro(III), Crômio(III), Níquel(II), Cobalto(II), Manganês(II) e Zinco(II), constituem o que se denomina de grupo III. Alguns livros didáticos muito utilizados na disciplina Química Analítica Qualitativa [BACCAN, 1995; VOGEL, 1981] registram como agentes precipitantes para este grupo, os hidróxidos e os sulfetos. Com exceção do alumínio, os cátions deste grupo pertencem à primeira fila dos metais de transição e, por isto, têm forte tendência para formar complexos (BACCAN, 1995). Embora o zinco tenha configuração eletrônica d^{10} , este elemento é considerado em conjunto com os elementos de transição.

Nas aulas práticas de Química Analítica Qualitativa, os alunos recebem uma amostra desconhecida, sólida ou líquida, para realizar o processo separação e identificação dos íons presentes. Na primeira etapa de separação, os íons dos elementos Alumínio(III), Ferro(III) e Crômio(III) formam hidróxidos muito pouco solúveis em solução alcalina. A solução sobrenadante é constituída pelos complexos de Níquel(II), Cobalto(II), Manganês(II) e Zinco(II). De uma maneira geral, o procedimento realizado é semelhante ao que é mostrado na Figura 10.

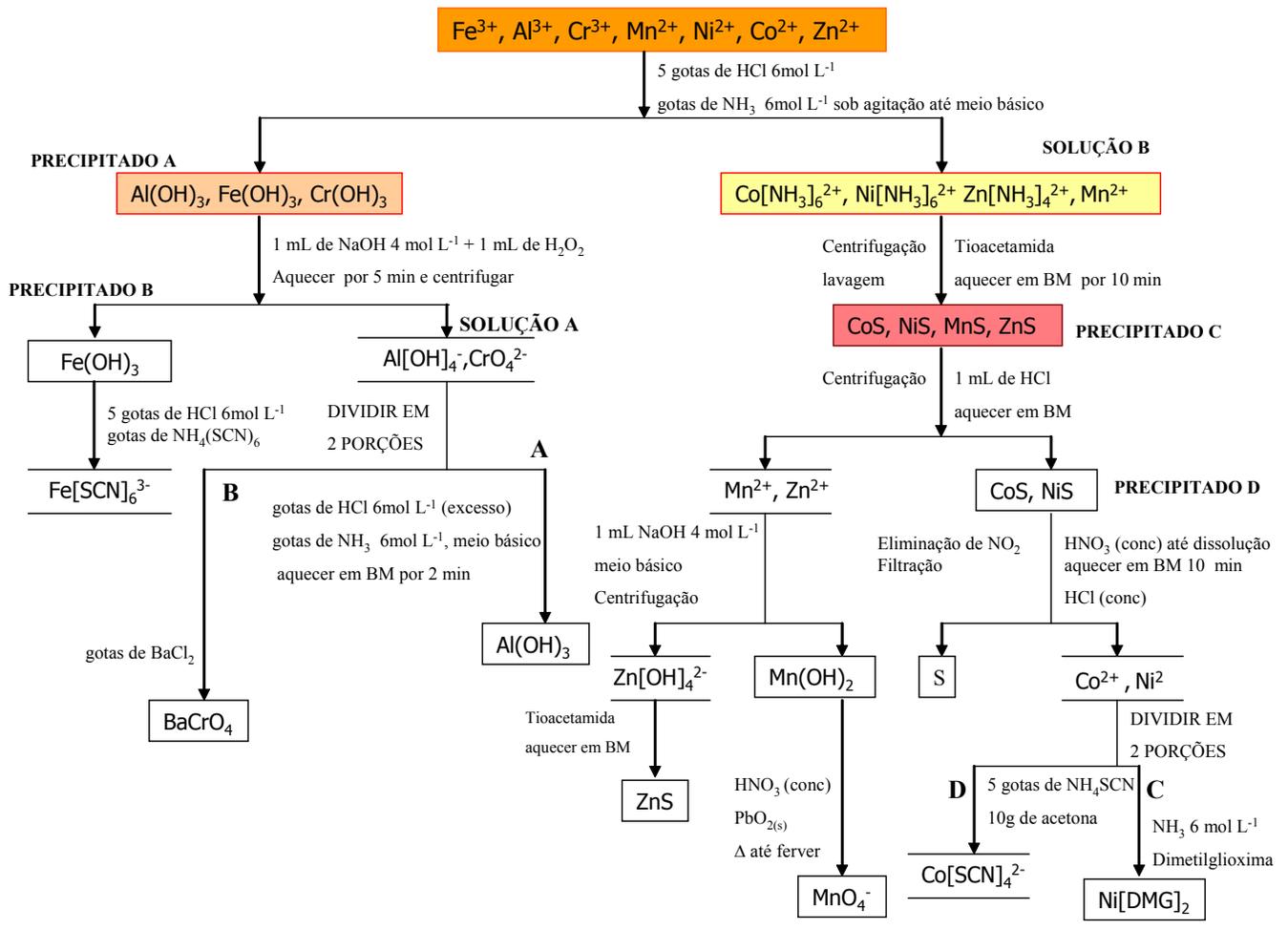


Figura 10. Esquema de separação da mistura de cátions do grupo III (BACCAN, 1995).

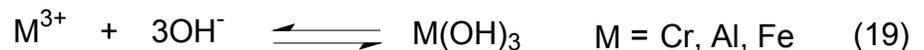
Nota-se que neste esquema, a partir de uma amostra contendo uma mistura de cátions do grupo III, é necessário adicionar ácido clorídrico concentrado e amônia para dar condições favoráveis para ocorrer a precipitação desejada. Isto significa que avaliar o meio reacional é muito importante para se compreender as condições em que determinadas reações químicas ocorrem. Afinal, quais são estas condições? Por exemplo, se fosse adicionado somente o ácido clorídrico o que aconteceria? E se fosse adicionado somente a base amônia, ocorreria precipitação de algum dos íons presentes na amostra? Considerando a adição de ácido clorídrico, que é um ácido forte, haveria em solução quantidade suficiente de íons cloreto para interagir com os íons metálicos presentes e favorecer a formação de cloretos de ferro, cromo, alumínio, manganês, níquel, cobalto e zinco. No entanto, estes cloretos são solúveis. A partir desta seqüência, não seria possível separar estes íons entre si, pois estariam todos juntos em solução. Baseado nesta constatação, a adição de cloreto não favorece a separação dos cátions presentes nesta amostra.

Seguindo o mesmo raciocínio, consideramos a adição de uma base, amônia. Em solução a mesma apresenta o equilíbrio mostrado na equação 7 (p. 44). A adição desta base na solução, em concentração adequada, fornece quantidade suficiente de íons hidroxila para interagir com os íons metálicos presentes e favorecer a formação de hidróxidos de todos os cátions presentes que irão precipitar. Portanto, não seria possível separar os íons entre si, pois permaneceria uma amostra sólida. A adição somente de amônia, também não favorece a separação dos cátions presentes na amostra inicial.

Com base nas considerações acima, geralmente é realizada a adição conjunta de ácido clorídrico e amônia, formando um tampão para ajustar o pH do meio (cujo valor deve estar por volta de 9,3). A formação deste tampão favorece a precipitação dos hidróxidos de alumínio, cromo e ferro. Isto indica que o íon hidroxila está

presente em quantidade suficiente para exceder os valores dos produtos de solubilidade destes sais e precipitá-los como hidróxidos, separando-os dos demais íons que permaneceram na solução sobrenadante formando complexos. Para os íons que formaram complexos [níquel(II), cobalto(II), manganês(II) e zinco (II)] ocorreu que o excesso de amônia neste meio tamponado excedeu o valor do produto de solubilidade destes cátions até que consegue dissociá-los para formarem os complexos amínicos destes íons. Esta comprovação é interessante porque nos leva a questionar por que os íons alumínio, ferro e cromo também não formariam complexos? Se continuar a adicionar base a este meio, também haverá formação de complexos de alumínio, cromo e ferro. No entanto, evita-se este procedimento porque o objetivo é separá-los entre si, e se a formação de todos os complexos fossem juntos, a separação entre eles não seria possível. Portanto, de acordo com este método, mantém-se o pH do tampão num valor tal que precipite os hidróxidos de Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} e os demais íons formem complexos.

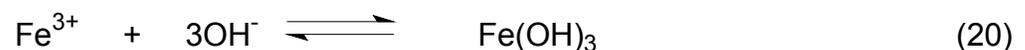
Observando novamente a Figura 10, analisaremos a formação do precipitado A. Na solução que contém o tampão, os cátions alumínio(III), ferro(III) e cromo(III) ao interagir com o ânion hidroxila, comportam-se como ácidos de Lewis. Assim, os cátions metálicos comportam-se como ácidos e o ânion hidroxila, como base, conforme mostra a equação 19:



Um método de classificação de ácido e base conhecido como conceito Ácido e Base Duro e Mole (PEARSON, 1997; MIESSLER & TARR, 2004), pode ser usado para fazer uma discussão sobre o comportamento dos íons que formam estes hidróxidos. Íons receptores duros apresentam, geralmente, carga positiva alta e

pequeno tamanho, sem elétrons desemparelhados na camada de valência e são pouco polarizáveis. Íons moles têm carga positiva baixa e tamanho grande, e geralmente têm pares de elétrons desemparelhados na camada de valência e são muito polarizáveis. Um íon duro tem uma nuvem eletrônica que é difícil polarizar ou deformar quimicamente. Elétrons são unidos firmemente para que a perda de um elétron seja difícil, enquanto um íon mole é facilmente deformado e até mesmo oxidado (CANHAM & OVERTON, 2003). Analisando o equilíbrio 19 e de acordo com esta classificação, os cátions Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} são considerados ácidos duros e o ânion OH^- , uma base dura. Neste caso as interações duro-duro são bastante favoráveis. Se compararmos com outro íon duro, como por exemplo, o cloreto (Cl^-), pode-se verificar que a interação dos cátions com este ânion não é forte o suficiente para que ocorra a precipitação. Ocorre que o cloreto possui raio (181 pm) maior que o íon hidróxido (140 pm), o que caracteriza este último como sendo um ânion mais duro que o cloreto, favorecendo sobremaneira a precipitação como hidróxido e não cloreto. A etapa seguinte é então separar os íons presentes no precipitado A.

Para separar os hidróxidos que constituem o precipitado A, adiciona-se hidróxido de sódio concentrado porque o excesso de base dissolve parte do precipitado, complexando o íon alumínio e o íon cromo, separando-os do sólido que permaneceu precipitado. Em seguida, adiciona-se também peróxido de hidrogênio (necessário na identificação do íon cromato) e aquece-se a mistura. Com isto, tem-se, portanto, uma solução A e o precipitado B. O mesmo apresenta uma coloração marrom avermelhada bem característica do hidróxido de ferro (III), mostrado na equação 20:



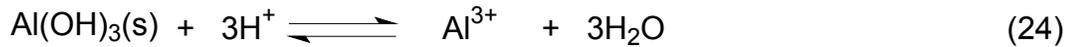
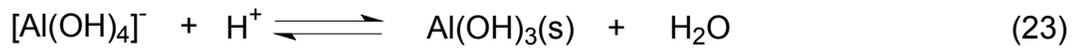
Para confirmar a presença de Fe^{3+} , adiciona-se a este sólido ácido clorídrico (equação 21), para baixar o pH e dissolver o precipitado. Em seguida, acrescenta-se tiocianato de amônio, formando o complexo vermelho de tiocianato de ferro, conforme a equação 22:



Para formar este complexo, o íon tiocianato, SCN^- , pode ligar-se através do átomo de nitrogênio, que atua como uma base intermediária interagindo com o íon Fe^{3+} , um íon duro. Um íon com característica intermediária significa que, dependendo da natureza do cátion, ele pode se comportar como mole ou duro. Neste caso, o íon Fe^{3+} , que é duro, preferencialmente se liga ao tiocianato pelo átomo de nitrogênio (duro) e não pelo sulfeto (mole). A coloração vermelha apresentada é característica para ferro (III), por isto, o identifica. Assim, tem-se no precipitado B, a presença confirmada do ferro trivalente.

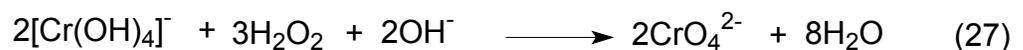
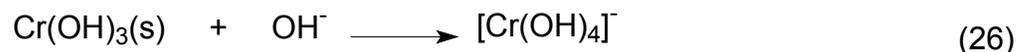
Na solução A temos o íon cromato e o complexo de alumínio. Esta solução é dividida em duas porções A e B, e os íons serão identificados individualmente.

Na porção A, é adicionado ácido clorídrico concentrado para neutralizar o excesso de hidróxido de sódio no meio reacional, convertendo o complexo de alumínio a hidróxido insolúvel de alumínio, como mostra a equação 23. Este então é dissolvido em excesso de ácido clorídrico (equação 24). A adição de amônia reprecipita hidróxido de alumínio de aspecto branco gelatinoso, como mostra a equação 25.



Neste ponto, surge uma pergunta: Se esta reação se processa em meio básico, por que será que é necessário utilizar ácido clorídrico e amônia para precipitar hidróxido de alumínio? Por que não se utiliza somente uma base como hidróxido de sódio, que já está presente no meio? Em excesso de hidróxido de sódio a precipitação de hidróxido de alumínio não ocorre devido à formação de um íon complexo solúvel. Por este motivo, adiciona-se o ácido para reduzir a concentração de íon hidroxila e posteriormente adiciona-se amônia para ocorrer a precipitação do hidróxido de alumínio. Assim, o íon alumínio está identificado.

A porção B, cujo meio está básico por causa da adição de hidróxido de sódio (equação 26) foi tratada com H_2O_2 , um forte agente oxidante. Os íons tetrahidroxocromato (III) são oxidados a íon cromato (equação 27). Após acidificar a solução com ácido acético e adicionar solução de cloreto de bário, forma-se um precipitado amarelo de cromato de bário, como mostra o equilíbrio 28.



Pelo exposto acima, o íon Cr^{3+} também já foi confirmado e o entendimento da separação e identificação dos três íons, Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} , parece estar bem esclarecido.

A discussão agora se concentra na solução contendo complexos amínicos dos íons Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} . Estes íons formaram os íons complexos $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (tetraminocinco (II)), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, (hexaminoníquel(II)) e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (hexaminocobalto (II)). A quantidade de NH_3 não é suficiente para complexar o íon Mn^{2+} .

A formação de complexos é característica para os íons de metais de transição deste grupo. Eles podem formar um grande número de compostos porque os metais exibem vários estados de oxidação e capacidade para formar complexos com uma ampla variedade de ligantes. Os compostos formados são coloridos e as cores geralmente resultam de transições eletrônicas nos orbitais d parcialmente preenchidos nestas espécies (SHRIVER, 2003).

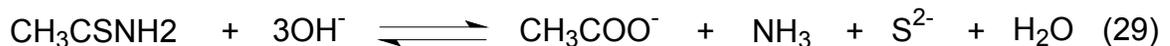
Em complexos o íon metálico funciona como um ácido de Lewis interagindo com uma série de íons ou moléculas que são bases de Lewis. Estas bases de Lewis possuem um ou mais pares de elétrons não compartilhados que, quando ligados ao íon metálico, são chamados ligantes, compartilhando um ou mais pares de elétrons com o ácido de Lewis. Nos complexos formados neste grupo, a amônia, uma base dura, atua como ligante e forma complexos com metais ácidos intermediários, como Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

Voltando à Figura 10 (p.56), vamos analisar a separação destes íons complexos entre si. Quando é adicionada a esta mistura uma solução de tioacetamida, CH_3CSNH_2 , e aquece-se por aproximadamente 10 minutos, o íon complexo se dissocia e observa-se a formação do precipitado C, constituído pelos sulfetos daqueles metais. Analisando novamente o meio reacional, verifica-se que NH_3 está em excesso e a concentração dos íons metálicos deve ser muito baixa. O que pode ocorrer se, a uma solução que contenha o íon complexo, for adicionado

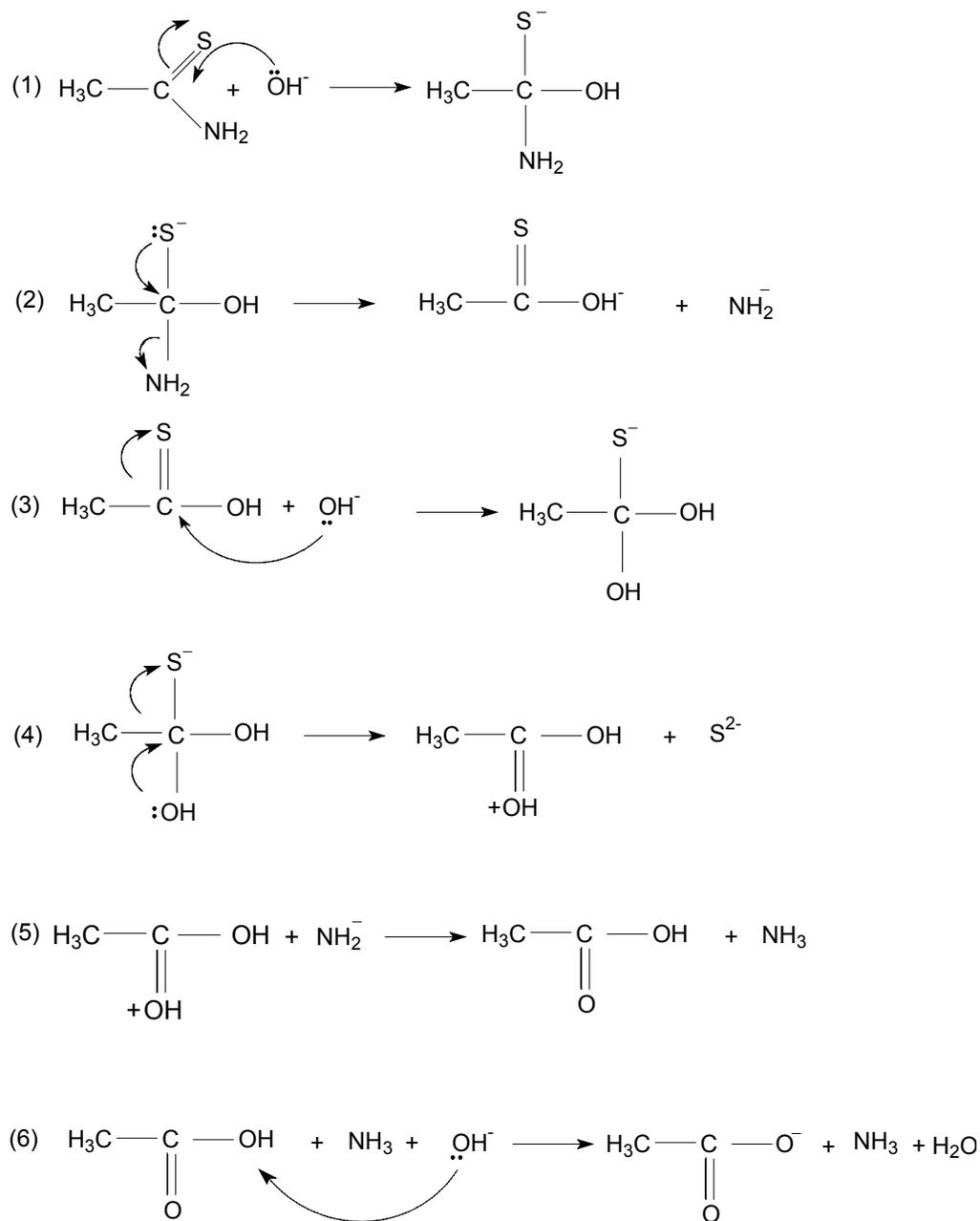
um reagente, o qual, sob condições adequadas, iria formar um precipitado com o íon central?

Será feita então uma análise bem minuciosa, tanto dos átomos de metais de transição quanto dos complexos que são formados a partir dos mesmos.

Para exemplificar, temos o complexo amínico de cobalto, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Estamos enfatizando o que acontece com os íons Co^{2+} e as moléculas de amônia quando é adicionado tioacetamida, neste meio alcalino. Não devemos esquecer que os íons e as moléculas que interagem inicialmente com os íons cobalto, permanecem todos em solução. Portanto, estão presentes: Co^{2+} , Cl^- , NH_3 , OH^- e H_2O . Com a adição de tioacetamida, temos outros íons em solução: os íons sulfeto e acetato, como mostra a equação 29:



Mas como se estabelece este equilíbrio? Como podem ocorrer interações entre todos os íons presentes? Como deve ser a reação após a adição de tioacetamida? Por que é favorável a formação do precipitado? A seguir, é mostrada uma proposta de mecanismo simplificado para esta reação:



Equação Final:

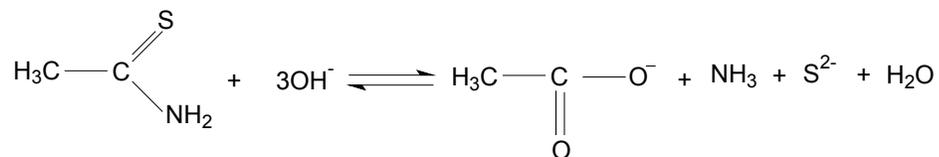
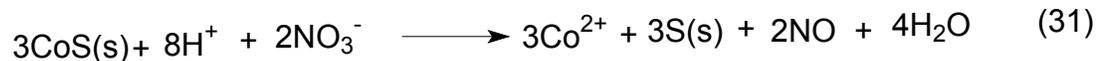


Figura 11. Mecanismo simplificado para reação de tioacetamida em meio alcalino.

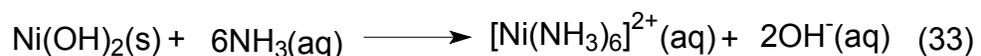
Assim, temos além das moléculas de água e amônia, os íons sulfeto e os íons acetato. Para formar então um precipitado é necessário que haja uma interação forte entre o íon sulfeto que foi liberado na solução e o íon metálico que está em solução na forma de complexo. Estendendo um pouco mais esta discussão, lembramos que o nosso exemplo é o complexo de cobalto (II). Imaginamos então que uma vez formado o complexo, como ele deveria se recombinar para formar uma outra espécie, tal como CoS ? Não se deve esquecer que, a idéia inicial de precipitar estes complexos é para ser útil no processo de separação e identificação, portanto, faz-se necessário provocar uma precipitação para iniciar o processo de separação dos cátions presentes. Experimentalmente é o que ocorre. Como em solução o equilíbrio é dinâmico, todos os íons presentes interagem entre si para formar ou não novas espécies. Por uma série de fatores, que vamos discutir, formam-se sulfetos muito pouco solúveis em água. A resposta pode estar na natureza dos cátions, em particular, cobalto(II), níquel (II) e zinco(II). Os complexos amínicos destes cátions são considerados lábeis, ou seja, complexos que sofrem um rápido equilíbrio [SHRIVER, 2003]. Numa reação característica deste complexo, o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, o equilíbrio é estabelecido em torno de 10^{-6} s. Isto significa que o equilíbrio se estabelece de maneira muito rápida tanto no sentido da formação dos sulfetos quanto na direção dos complexos. Analisando novamente os íons que estão presentes, pergunta-se: por que os íons OH^- não interagem com os íons cobalto para precipitar como hidróxidos? Ocorre que nas condições do meio, que tem NH_3 em excesso, os hidróxidos se dissociam mantendo o íon Co^{2+} em solução, na forma de complexos amínicos de cobalto. No entanto, como já vimos, na presença do íon sulfeto, uma base de Lewis que atua como um ligante e interage com o íon cobalto (II), um ácido de Lewis, forma-se um precipitado. Deve-se ressaltar que para formar o precipitado o produto das concentrações dos íons em solução tem que

exceder o valor do produto de solubilidade dos mesmos. Os sulfetos formados neste grupo, possuem valores de produtos de solubilidade pequenos (3×10^{-26} para CoS, $1,4 \times 10^{-24}$ para NiS, $1,4 \times 10^{-15}$ para MnS e 1×10^{-23} para ZnS), portanto, favorece a formação destes sulfetos na presença da concentração de sulfeto que é adicionado. A próxima etapa é separá-los.

Adicionando ácido clorídrico e aquecendo a mistura, parte dos complexos permanece em solução e outra parte forma o precipitado D. Quais íons estão formando este precipitado? Os íons níquel e cobalto, enquanto que, em solução, encontram-se os íons zinco e manganês. Para separar e identificar o Ni^{2+} e o Co^{2+} , é adicionado ácido nítrico para dissolver o precipitado, como mostram as equações 30 e 31:



Após serem dissolvidos, a solução é aquecida para remover óxidos de nitrogênio e o enxofre livre em solução, está presente em quantidade pequena o suficiente para ser identificado por análise qualitativa. Tem-se, portanto, íons Ni^{2+} e Co^{2+} na solução sobrenadante. Neste ponto, a solução é dividida em duas porções, C e D. Na porção C, adiciona-se amônia.



Como a concentração de amônia é suficientemente alta, o hidróxido formado no equilíbrio 32 reage com mais amônia para formar o íon complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, como mostra o equilíbrio 33. Para confirmar a presença do níquel neste complexo, é necessário então adicionar uma espécie química capaz de interagir com este complexo para torná-lo insolúvel. Tradicionalmente é adicionada a dimetilglioxima, que reage com íons níquel e precipita um complexo insolúvel vermelho, conforme mostra a Figura 12 (WHITTEN ET AL., 2000).

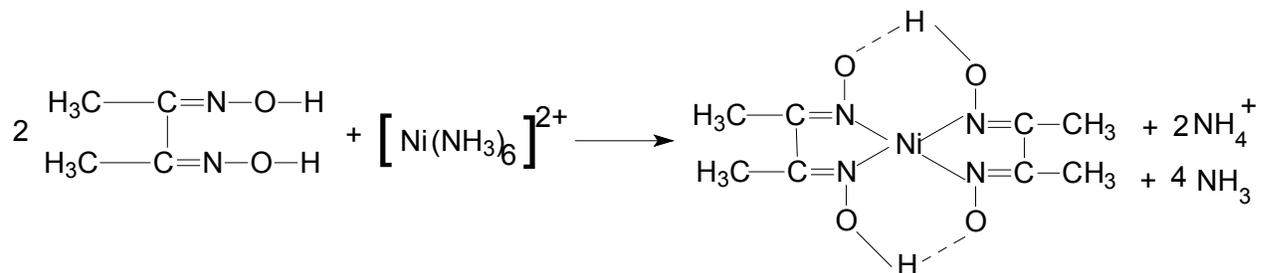


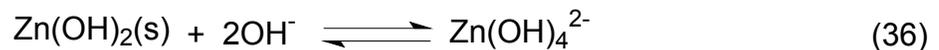
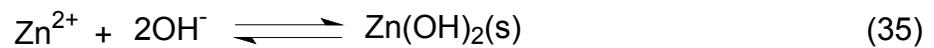
Figura 12. Reação da Dimetilglioxima com íons níquel formando o complexo $\text{Ni}(\text{HDMG})_2$.

Na porção D, é realizado o teste confirmatório para o íon cobalto. Assim como para o íon níquel, após a dissolução à quente, óxidos de nitrogênio são removidos e o enxofre livre em solução, está em quantidades pequena o suficiente para ser identificado por análise qualitativa. Tem-se, portanto, o íon Co^{2+} livre para se coordenar ao ligante $-\text{NCS}^-$ através do átomo de enxofre (O íon Co^{2+} é um ácido intermediário e, em relação ao Fe^{3+} , ele é mais mole, portanto, se coordena pelo enxofre e não pelo nitrogênio), de acordo com a equação 34. O tiocianato de cobalto de cor azul, é indicativo da presença do íon cobalto(II).



A discussão agora se concentra nos íons precipitados na presença de sulfetos que são solúveis em ácido clorídrico, Zn^{2+} e Mn^{2+} .

Adiciona-se hidróxido de sódio a esta solução. Quando uma base é adicionada à solução ligeiramente ácida de Zn^{2+} e Mn^{2+} , ocorrem as seguintes reações, representadas nos equilíbrios 35 e 36:



Forma-se um precipitado de hidróxido de zinco (equilíbrio 35) e com um ligeiro excesso de OH^- , uma base dura, dissolve o hidróxido de zinco formando o hidroxicomplexo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (tetrahidroxizincato), como mostra o equilíbrio 36. A adição de tioacetamida, que libera o íon S^{2-} , uma base mole e polarizável, leva à formação de um precipitado branco de sulfeto de zinco. Com isto, o íon zinco pode ser identificado.

Das espécies presentes inicialmente no precipitado de níquel, cobalto, zinco e manganês, é necessário ainda discutir como se identifica o íon manganês. Após a precipitação como MnS , este foi dissolvido pelo ácido clorídrico. Na presença de hidróxido de sódio concentrado, forma-se um precipitado branco de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, pouco solúvel em água. Para identificá-lo ferve-se uma solução diluída de íons manganês (II), isenta de cloreto, com dióxido de chumbo e um pouco de ácido nítrico concentrado, diluindo e deixando o sólido suspenso que contém o

dióxido de chumbo que não reagiu assentar. O líquido sobrenadante adquire uma cor vermelho-violeta (ou púrpura) devido ao ácido permangânico (conforme a equação 37), que confirma a presença do íon manganês.



Com esta seqüência de reações, fica bem estabelecido a completa separação e identificação de todos os sulfetos metálicos presentes no grupo III.

3.5 MATERIAL DIDÁTICO ELABORADO PARA O GRUPO IV

TESTE DE CHAMA - DISCUTINDO SEUS CONCEITOS MICROSCOPICAMENTE

Dentre os grupos de cátions estudados nesta disciplina será abordado aquele que contém os íons Na^+ , K^+ e NH_4^+ . Devido à solubilidade dos sais destes íons, eles não são precipitados por reagentes químicos tais como HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e NH_3 (ALEXEYEV, 1982). Isto quer dizer que, se quisermos constatar, numa amostra desconhecida, a presença ou não dos íons Na^+ e K^+ , não seria possível detectá-los por uma simples precipitação, uma vez que a solubilidade deles é tão alta que eles permaneceriam em solução, usando qualquer um dos agentes precipitantes já citados, comumente usados em testes de análise qualitativa.

O método utilizado para identificação dos íons Na^+ e K^+ é o teste de chama. Uma breve abordagem histórica deste método é apresentada a seguir. O íon amônio não é identificado por este método e será discutido posteriormente.

TESTE DE CHAMA

Espectroscopia por emissão de chama (em inglês, flame emission spectrometry - FES) é um dos métodos de análise mais familiares e é provavelmente o mais antigo para determinação de elementos químicos, baseado no seu espectro característico. Thomas Melville em 1752 e W.H. Fox Talbot em 1826, já trabalhavam fazendo observações do comportamento de sais via espectroscopia por emissão de chama. Contudo foi Robert Wilhelm Bunsen e Gustav Kirchhoff que em 1859 e 1860, respectivamente, estabeleceram o método com base numa fundamentação teórica e experimental. A chama de Bunsen, inventada somente poucos anos mais tarde, forneceu um meio no qual linhas de emissão dos elementos poderiam ser observadas mais claramente. Ao mesmo tempo, Kirchhoff reconheceu que as linhas de absorção descritas anteriormente por Fraunhofer coincidiam exatamente com as linhas de emissão de sais introduzidos na chama (HIEFTJE, 2000). Trabalhando juntos Robert Bunsen, químico, e Gustav Kirchhoff, físico, deram um passo decisivo para a espectroscopia por emissão de chama, ao reconhecer que linhas espectrais emitidas por metais ocorrem em comprimentos de onda definidos (OKUMURA, 2004).

O teste de chama, assim denominado atualmente, é um dos mais simples métodos analíticos baseados em espectroscopia atômica. Neste caso, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem ao estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico (OKUMURA,

2004). Em outras palavras, isto significa que cada elemento químico emite uma radiação característica, que o identifica.

Com o intuito de compreender as operações envolvidas nos ensaios de coloração da chama é necessário ter algum conhecimento da estrutura da chama do bico de Bunsen, mostrada na Figura 13.

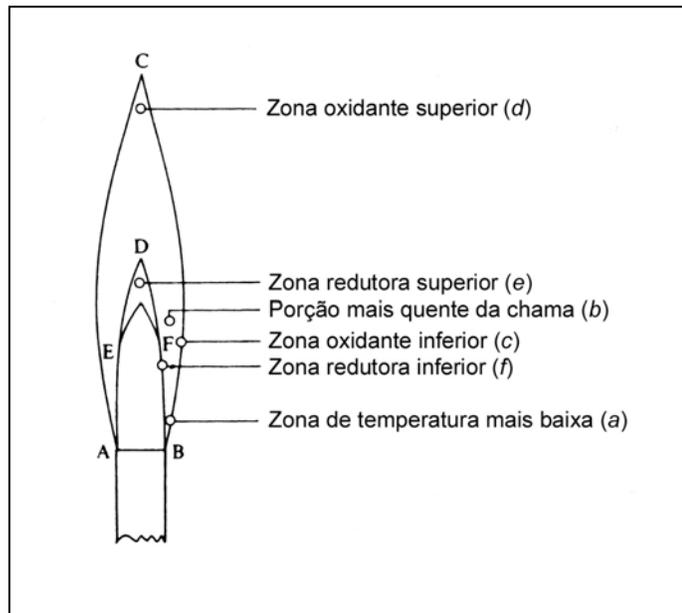


Figura 13. Estrutura da chama do bico de Bunsen (VOGEL, 1981).

Uma chama do bico de Bunsen consiste em três partes: um cone interno, uma ponta luminosa e um manto externo. As zonas da chama são as seguintes:

- (a) indica a zona de temperatura mais baixa;
- (b) indica a zona de fusão, porção mais quente da chama;
- (c) indica a zona oxidante inferior;
- (d) indica a zona oxidante superior;
- (e) indica a zona redutora superior;
- (f) indica a zona redutora inferior.

A mais baixa temperatura está na base da chama **a**, que é empregada para testar substâncias voláteis, a fim de determinar se elas apresentam alguma cor à chama. A parte mais quente da chama é a zona de fusão **b**, serve para testar as volatilidades relativas das substâncias. A zona oxidante inferior **c** pode ser usada para a oxidação de substâncias dissolvidas em sais do tipo carbonato de sódio. A zona oxidante superior **d** contém um grande excesso de oxigênio e pode ser usada para todos os processos de oxidação nos quais não é necessária uma temperatura muito alta. A zona redutora superior **e** está na ponta do cone interno e é rica em carbono incandescente. A zona redutora inferior **f** é uma zona redutora de menor poder que **e**, é onde os gases redutores se misturam com o oxigênio do ar (VOGEL,1981). É relevante lembrar que na disciplina Química Analítica Qualitativa o teste de chama é realizado para identificar os íons Na^+ e K^+ . A constatação ou não da presença destes íons numa determinada amostra se deve à coloração da chama, uma vez que cada elemento emite uma cor característica. Neste procedimento, portanto, deve-se ressaltar que o aspecto visual é fundamental no processo de identificação dos íons. Como a estrutura da chama já foi apresentada, vamos discutir como ocorre a identificação de um elemento através desse método.

O procedimento experimental é realizado no laboratório, onde o aluno já encontra um roteiro previamente elaborado pelo professor e que deve, sistematicamente, ser seguido. Este roteiro contém todas as etapas do procedimento experimental para identificação dos íons em estudo. Para exemplificar, vamos considerar o roteiro descrito para o íon sódio.

"A prova de chama para o sódio é feita colocando-se uma pequena porção de cloreto de sódio num vidro de relógio, molhando-se o fio em ácido clorídrico concentrado, mergulhando-se no sal e a seguir levando-se o fio à chama oxidante

do bico de Bunsen, observando-se a coloração amarela intensa produzida” (BACCAN ET AL., 1995).

Para o aluno que deve seguir este roteiro, algumas questões podem surgir: O que é chama? O que acontece quando aquecemos um material na chama do bico de Bunsen? Por que há emissão de cor? Para tentar responder estas questões, inicialmente, recorreremos a uma análise dos processos que ocorrem com a amostra (neste caso, uma pequena porção de NaCl sólido) quando ela é introduzida na chama. A sequência de etapas que acontecem com a amostra, passo a passo, é mostrada na Figura 14.

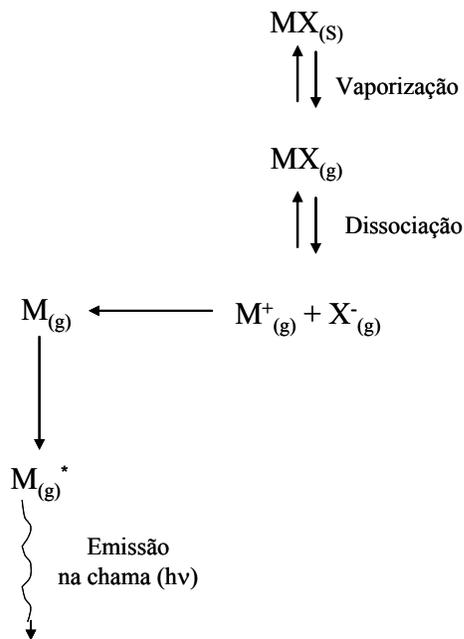
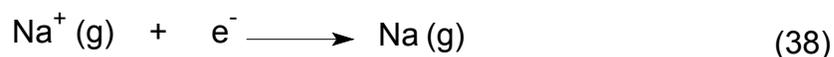


Figura 14. Etapas e/ou processos físicos e químicos que ocorrem na chama (VOGEL, 1986).

Na prática, quando o cloreto de sódio entra em contato com a chama, ocorre sublimação. Em rápida sucessão este sal deve ser dissociado. Após a dissociação, os íons Na^+ gasosos resultantes recebem elétrons das reações de combustão da chama² e são reduzidos a seus correspondentes átomos, como mostra a equação 38:



Particularmente para o átomo de sódio pode ocorrer o fenômeno mostrado na Figura 15.

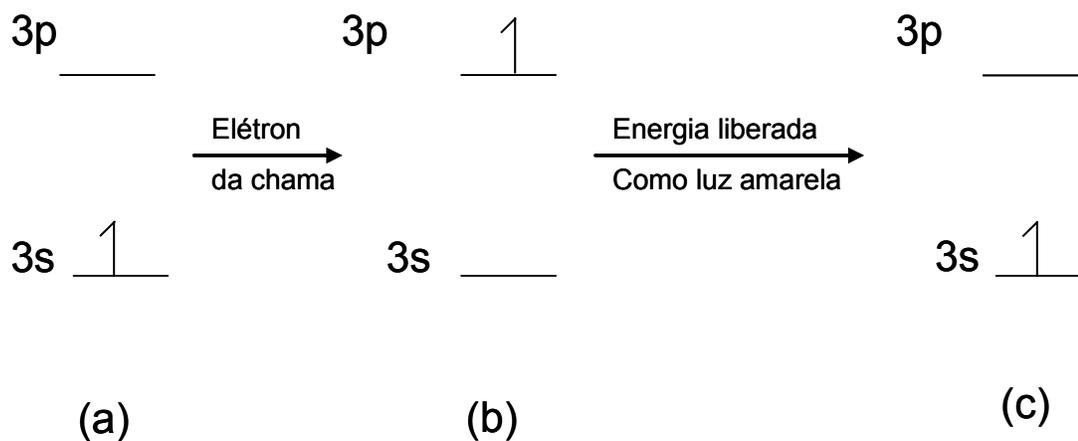


Figura 15. Esquema simplificado de absorção e emissão de energia para o átomo de sódio numa chama.

² Chama ou plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons (SKOOG ET AL., 2002).

A Figura 15 mostra que numa chama, o átomo em (a) adquire energia e é promovido para o orbital 3p (b). Como o elétron cai do estado excitado 3p para o estado fundamental 3s (c), a energia é liberada como luz amarela (CANHAM & OVERTON, 2003). No processo, a energia das reações de combustão na chama é transferida para o sal do metal. Esta transferência promove elétrons dos átomos do metal a estados excitados. Esta energia posteriormente, é liberada na forma de radiação visível (luz) quando os elétrons retornam ao estado fundamental de menor energia. Particularmente para o sódio, a cor amarela é resultado da energia (fóton) emitida quando um elétron cai do orbital $3p^1$ para o orbital $3s^1$ de um átomo de sódio neutro, como mostrou a Figura 15.

Assim como o sódio, cada metal alcalino pode sofrer várias transições eletrônicas e uma delas corresponde a uma cor de chama característica apresentada na Tabela 5. A cor observada é oriunda da transição eletrônica permitida de mais baixa energia. Lembrando que os níveis eletrônicos são s, p, d e f, existe uma regra de seleção (ATKINS, 1990) que estabelece que o elétron, quando é excitado, passa de um nível s para o nível p, ou do p para o d, ou do d para o f, sendo estas as transições eletrônicas permitidas (BORN, 1986). Para os metais alcalinos esta transição corresponde a $np - ns$, onde $n = 2$ para lítio, $n = 3$ para sódio, $n = 4$ para potássio, $n = 5$ para rubídio e $n = 6$ para césio. As demais transições permitidas posicionam-se fora da região do visível para o olho humano. Isso pode ser observado na Figura 16 onde a transição de 590 nm ($3p - 3s$) para o Na é visível e a de 330 nm ($4p - 3s$) não se encontra na região do visível e sim no ultravioleta.

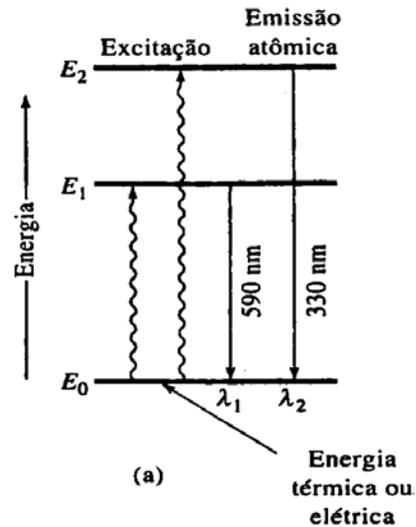


Figura 16. Diagrama de níveis simplificado do átomo de Sódio (SKOOG, 2002).

Na Tabela 6, merece destaque o valor observado para o átomo de césio, cujo valor destoa daqueles observados para os demais metais alcalinos. Particularmente para este átomo, a transição permitida seria 6p-6s que corresponde a um comprimento de onda de 852 nm, no entanto, este valor está fora da região do visível. A cor azul observada visivelmente para o césio corresponde à transição 6p-7s, cujo comprimento de onda é 455nm. Embora esta transição seja mais energética que aquela esperada para o césio, é a que verdadeiramente é observada visualmente.

Tabela 6. Cores da chama e comprimentos de onda para metais alcalinos (LEE, 1991).

<i>Metal</i>	<i>Cor</i>	<i>Comprimento de onda (nm)</i>
Lítio	Vermelho	671
Sódio	Amarelo	589
Potássio	Lilás	766
Rubídio	Vermelho-violeta	780
Césio	Azul	455

Um registro importante para o teste de chama do íon sódio é que ele é tão sensível e persistente, que mesmo traços deste metal produz uma cor amarela intensa que encobre toda a cor devido a qualquer outro íon presente na amostra. Indo um pouco mais além nesta afirmação, um aluno curioso pode perguntar se é possível fazer um teste para o potássio na presença do íon sódio. A resposta a esta questão é simples e facilmente encontrada na literatura (BACCAN ET AL., 1995):

“Prepara-se uma mistura de cloreto de potássio e cloreto de sódio e observa-se a chama através do vidro de cobalto. Uma coloração “lilás” de curta duração, quando vista através do vidro de cobalto, prova a existência de potássio na amostra”.

Agora já se sabe que é possível fazer um teste para sódio e potássio juntos e que o potássio tem como característica peculiar a cor da chama que se extingue rapidamente e é facilmente mascarada pelo sódio.

Uma vez constatada a presença de átomos de sódio (caracterizado pela cor amarela) e potássio (identificado pela cor lilás), num sal como cloreto de sódio e/ou cloreto de potássio, respectivamente, um ponto pode chamar atenção: E o átomo de cloro? Será que ele também não emite cor? O que acontece com os íons cloreto após dissociação com os íons sódio e/ou potássio?

Quando um átomo absorve radiação eletromagnética, como por exemplo a luz, ocorre uma transição eletrônica (promoção de elétrons de um estado de menor energia para um estado de maior energia). Esta energia adicional é geralmente emitida também na forma de radiação eletromagnética e, se esta quantidade de energia está na região do visível, ela é percebida como a cor correspondente à esta energia. Em se tratando de átomos de elementos tais como os halogênios (F, Cl, Br, I) os estados excitados permanecem em energia tão alta que a sua energia correspondente não é perceptível, mesmo em equipamentos mais sofisticados (HARRIS, 1999). Para exemplificar esta afirmação, tomamos como exemplo o átomo de cloro. Uma das transições eletrônicas possíveis para este átomo corresponde à uma energia de aproximadamente 71958 cm^{-1} , o que corresponde a um comprimento de onda de 139 nm (ALKEMADE, 1970). Este valor não é perceptível ao olho humano, que como sabemos, enxerga uma região no espectro visível entre 400 e 800nm, conforme ilustrado na Figura 17 (BROWN ET AL., 1999).

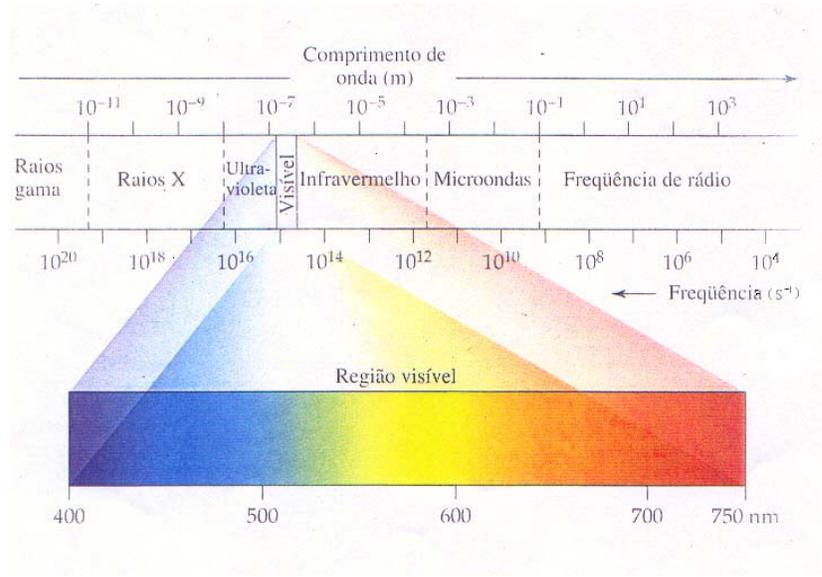


Figura 17. O espectro visível compreende a faixa de comprimentos de onda de 400-800 nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Se esta afirmação estiver correta para o íon Cl^- , ela também deve ser útil para os demais halogênios, F^- , Br^- e I^- , cujos comprimentos de onda são 976 , 158 e 183nm, respectivamente (NIST, 2004). Levando em conta estas considerações, o que acontece então com os cloretos quando entram em contato com a chama? Muito provavelmente eles volatilizam e se dissipam por todo o meio na forma de calor, sem provocar interferência alguma na cor emitida pelos cátions dos metais alcalinos (BROWNING, 1969). Assim, imaginamos que se fosse usado qualquer outro halogênio no teste de chama, ele não seria perceptível e não influenciaria na cor emitida do metal alcalino.

Com isto, sabemos o que ocorre com a amostra quando ela é introduzida na chama até o momento em que há emissão de cor. Aparentemente está bem estabelecido que o átomo após ser excitado pelo calor proveniente da chama, emite

energia que é liberada como luz, cuja cor e comprimentos de onda são específicos para cada elemento.

Uma questão particularmente relevante que se faz agora é: será que todos os átomos de sódio presentes na amostra foram excitados pela chama? Será que todos eles são promovidos a um estado de maior energia? 100% deles participam da emissão de cor amarela constatando a presença do íon sódio? Estas perguntas são pertinentes uma vez que a identificação é estritamente qualitativa, livre de qualquer outra interpretação mais aprofundada ou quantitativa. Para responder a estas perguntas, recorreremos à literatura e fazemos algumas considerações.

Para o teste de chama, comumente realizado nas aulas de Química Analítica Qualitativa, é usada uma chama de ar-gás combustível (Gás Liquefeito de Petróleo, GLP), que opera em uma temperatura entre 1700 e 1900 °C (1973 e 2173 K, respectivamente). Dessa forma, podemos fazer uma aproximação para o íon sódio, com estimativa para uma temperatura de 2000 K. Há registros na literatura (CHRISTIAN, 1994) que para o íon sódio, apenas $9,9 \times 10^{-6}$ átomos de sódio são excitados pelo calor da chama nesta temperatura. Isto significa que teríamos para cada 100.000 átomos de sódio, apenas 1 no estado excitado. Esta consideração se torna relevante porque, embora o teste de chama seja considerado o método mais simples para espectroscopia de emissão, ele é muito eficaz porque embora o número de átomos no estado excitado seja tão pequeno, o teste de chama é sensível o suficiente para expressar a cor do metal presente na amostra.

Desta forma, acreditamos que o teste de chama envolve inúmeros conceitos químicos que podem ser explorados nas aulas de Química Analítica Qualitativa usando fotometria de chama. Alguns deles são: vaporização, energia de dissociação, atomização, excitação, regra de seleção e transição eletrônica. De maneira imprescindível o aspecto visual é o fator determinante nas observações das

aulas em que se realizam os testes de chama. É importante esclarecer que este método realizado em aula de desta disciplina é muito eficiente e bastante consolidado. Por este motivo, acreditamos que ele deve ser bem explorado nas aulas.

É importante ressaltar que a identificação dos íons sódio e potássio é relativamente simples quando realizado através do teste de chama. Contudo, este método não é considerado conclusivo na identificação do íon potássio, e não se presta para a identificação do íon amônio. A partir desta constatação, pergunta-se: Como confirmar a presença desses dois íons numa amostra desconhecida?

Uma maneira de proceder é discutida a seguir. Deve-se extrair uma pequena alíquota da amostra desconhecida e colocar num tubo de ensaio. Em seguida, deve-se aquecer o tubo (em banho-maria) e verificar através do papel indicador tornassol rosa se o meio está básico (para isto, o papel deve apresentar cor azul). Em caso afirmativo, confirma-se a presença de íons amônio na amostra. Com aquecimento, ocorre liberação da amônia. Deve-se eliminar toda a amônia, garante-se isto verificando com o papel tornassol até apresentar cor de rosa, indicando que o meio está ácido e, portanto, toda a amônia já foi liberada. Mas por que é tão importante eliminar toda a amônia presente no meio? Como temos discutido neste trabalho, é muito importante analisar as condições do meio reacional para poder entender o processo global de identificação e separação de íons. Voltando à questão, é necessário eliminar amônia porque os íons amônio também reagem com cobaltonitrito formando um precipitado amarelo, $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, de aparência idêntica ao do sal potássio. Por isso, antes de fazer este teste com cobaltonitrito para o potássio deve-se eliminar qualquer traço de NH_4^+ na amostra. O próximo passo é descobrir se há ou não potássio na amostra.

Para o potássio, adicionam-se gotas de ácido acético e acetato de sódio. Em seguida, adiciona-se cobaltonitrito de sódio. Em caso afirmativo, deverá ocorrer a formação de um precipitado amarelo, como mostra a equação 40, confirmando a presença de potássio na amostra.



Analisando novamente as condições do meio reacional, outra pergunta pode surgir nesta etapa. Por que se faz necessário adicionar ácido acético e acetato de sódio, que constitui um tampão, para a formação desse precipitado? A resposta a esta pergunta deve-se em parte, à natureza do reagente adicionado, o cobaltonitrito. Para trabalhar com este reagente deve-se tomar algum cuidado porque ele se decompõe facilmente e para se ter o resultado satisfatório com a amostra, deve-se prepará-lo pouco tempo antes de realizar o experimento. Em meio ácido, ocorre a decomposição do reagente, como mostram as equações 40 e 41:



Em meio básico, ocorre precipitação de hidróxido de cobalto, $\text{Co}(\text{OH})_3$, que apresenta coloração marrom escuro. Sendo assim, faz-se necessário então formar um tampão para manter as condições favoráveis para a precipitação do potássio na

presença do cobaltonitrito. A identificação do íon sódio é então realizada através do teste de chama, especificamente.

CAPÍTULO 4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados e analisados os resultados dos questionários aplicados tanto para a aquisição de dados sobre a disciplina Química Analítica Qualitativa quanto para a avaliação do material que foi desenvolvido para cada um dos grupos de cátions estudados na mesma.

Para mostrá-los, decidimos organizá-los em duas partes. Na parte I apresentaremos os resultados que se referem ao questionário para obter informações sobre a disciplina Química Analítica Qualitativa, e na parte II, os resultados obtidos para os questionários aplicados sobre o material didático elaborado para os grupos de cátions.

Ressaltamos que, no decorrer da exposição dos resultados, particularmente na questão subjetiva do questionário um e do questionário padrão, trechos das observações de aula e também dos relatos dos alunos serão transcritos.

4.1. Análise dos Resultados: Parte I

O acompanhamento das aulas foi uma etapa importante em nosso trabalho, pois, como pretendíamos conhecer o processo de condução da disciplina, bem como o ambiente de sala de aula, esse acompanhamento forneceu informações a este respeito.

A disciplina em estudo foi Química Analítica Qualitativa (código na Unicamp - QA 111), oferecida no primeiro semestre, integrante do currículo do curso de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP - SP). Ela tem duração de 120 horas e não exige pré-requisito; é a primeira disciplina da área de química analítica ministrada aos alunos iniciantes do curso de Química.

Para obter dados para este estudo, os alunos que cursaram a disciplina QA - 111 no 1º semestre de 2004, responderam a um questionário. Este foi aplicado com o intuito de focalizar as possíveis dificuldades encontradas durante as aulas. No total, 64 alunos participaram desta etapa do trabalho. Foram nove questões de múltipla escolha que contemplam uma série de questionamentos sobre as reações químicas realizadas nas aulas de laboratório, além de uma questão discursiva que tratava de opiniões e sugestões para o ensino desta disciplina. Os resultados serviram para uma avaliação qualitativa e quantitativa da compreensão do conteúdo ensinado na disciplina, bem como a observação e participação dos alunos durante as aulas realizadas no laboratório. O questionário 1 foi aplicado em comum acordo com os professores que ministraram a disciplina na penúltima aula do semestre, uma vez que, para respondê-lo era essencial que a turma já tivesse praticamente concluído a disciplina.

Questionário 1

1. Quando efetuava a separação dos íons de determinado grupo, como você interpretava a seqüência de etapas utilizadas para tal?
 - a. Apenas seguindo o procedimento experimental fornecido pelo professor;
 - b. Buscando uma propriedade física ou química que justificasse o procedimento seguido;
 - c. Procurando uma justificativa para cada uma das observações experimentais;
 - d. Imaginando que aquele era um procedimento já consolidado, e que deveria apenas ser seguido.

A Tabela 7 abaixo mostra o percentual de respostas dos alunos com relação a esta questão.

Tabela 7. Opinião dos alunos em percentual para a questão 1.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	20
(b)	35
(c)	38
(d)	7

Observando a Tabela acima, percebe-se que os percentuais das alternativas b e c somadas totalizam 73% das respostas. Isto indica que a maioria dos alunos procurava uma justificativa tal como uma propriedade física ou química para compreender o procedimento experimental que é seguido. Isto talvez seja um indício de que o aluno procurava uma resposta ou fundamento sobre o que ele observou no laboratório.

2. Nos casos em que a separação entre os íons é uma consequência da diferença de solubilidade entre os sais, você considera que:

- a. Isto já é suficiente para entender o procedimento experimental;
- b. A explicação da diferença de solubilidade entre os sais não é necessária para justificar o procedimento experimental;
- c. Deve-se tentar justificar a diferença de solubilidade entre os sais, pois somente assim é possível entender o roteiro seguido no experimento;
- d. Como o procedimento experimental seguido foi adequado para a separação, outros aspectos não são relevantes no experimento.

A Tabela 8 mostra o percentual de respostas dos alunos com relação a questão 2.

Tabela 8. Opinião dos alunos em percentual para a questão 2.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	27
(b)	5
(c)	63
(d)	5

Nota-se que a maioria dos alunos optou pela alternativa c, que atingiu percentual de 63%. Isto indica que na opinião dos alunos só é possível entender o roteiro experimental se a diferença de solubilidade entre os sais for discutida. Isto aponta que é relevante que haja uma discussão sobre os aspectos envolvidos na solubilidade dos sais presentes numa determinada amostra, podendo contribuir para a compreensão das etapas de separação dos mesmos.

3. Você considera que a disciplina QA-111:

- a. Não está vinculada a algum conhecimento prévio necessário para entendê-la;
- b. Deve explorar apenas que a separação é possível em função de algum aspecto visual;
- c. Deve explorar apenas os procedimentos experimentais, não importando as características do método analítico;
- d. Deve enfatizar todos os conceitos que justificam os métodos analíticos.

A Tabela 9 abaixo mostra o percentual de respostas dos alunos com relação a questão 3.

Tabela 9. Opinião dos alunos em percentual para a questão 3.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	3
(b)	1
(c)	1
(d)	95

Pode-se perceber que 95% dos alunos considerou que a disciplina deve enfatizar todos os conceitos que justificam os métodos analíticos. Isto talvez indique um anseio da grande maioria dos alunos por informações adicionais.

4. Em quantos experimentos você sentiu necessidade de consultar material bibliográfico complementar àquele indicado/fornecido pelo professor, para entendê-los?
- Em nenhum deles;
 - Em 25% deles;
 - Em 50% deles;
 - Em todos eles.

A Tabela 10 apresenta o percentual de respostas dos alunos com relação a questão 4.

Tabela 10. Opinião dos alunos em percentual para a questão 4.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	24
(b)	46
(c)	15
(d)	15

Nesta questão os percentuais das alternativas b, c e d somadas totalizam 76% das respostas. Isto indica que a maioria dos alunos sentiu necessidade de consultar material bibliográfico complementar àquele indicado pelo professor para compreender os experimentos, em pelo menos 25%, 50% ou em todos os experimentos.

5. A consulta a materiais adicionais deveu-se a:

- a. Curiosidade para saber, um pouco mais, além das informações presentes no material utilizado;
- b. Impossibilidade de entender o procedimento apenas com o material sugerido nas referências para esta disciplina;
- c. Necessidade de mais informações para complementar o entendimento do procedimento;
- d. Não consultei material adicional.

A Tabela 11 abaixo mostra o percentual de respostas dos alunos com relação a esta questão.

Tabela 11. Opinião dos alunos em percentual para a questão 5.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	24
(b)	12
(c)	49
(d)	15

Os valores mostrados na tabela mostram que 85% dos alunos consultou material adicional (somadas as alternativas a, b e c), seja pela curiosidade de aprender um pouco mais ou pela necessidade de obter informações sobre os experimentos e não as encontrava na literatura disponível.

6. A disciplina QA-111 é muito dependente da observação da mudança de algum aspecto visual do tipo aparecimento de precipitado, liberação de gás ou mudança de coloração. Em alguns casos você identificou o conceito químico que justificava a mudança observada?
- Em nenhum deles;
 - Em alguns deles;
 - Na maioria deles;
 - Em todos eles.

A Tabela 12 apresenta o percentual de respostas dos alunos com relação a questão 6.

Tabela 12. Opinião dos alunos em percentual para a questão 6.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	0
(b)	35
(c)	58
(d)	7

Na questão 6, a alternativa “a” não foi assinalada, isto implica que em algum experimento, ou na maioria deles ou em todos, os alunos conseguiram identificar o conceito químico que justificava a mudança observada no experimento. No entanto, o que o aluno registra nas aulas e relatórios da disciplina é se ocorreu ou não formação de precipitado, ou se percebeu ou não mudança de coloração num determinado experimento. Ou ainda se ocorreu liberação ou não de gás numa reação específica. Isto não significa que ele identificou o conceito químico que justifica estas mudanças, mas que ele somente relatou as reações químicas e /ou fenômenos que ele realizou durante as aulas do laboratório. Talvez nesta questão os alunos ainda não tenham compreendido a diferença entre o conceito químico que explica a reação e os seus fundamentos e os fatos observados nas aulas do laboratório.

7. Qual dos aspectos você considera mais importante para o bom desempenho nesta disciplina:

- a. Habilidade experimental;
- b. Raciocínio
- c. Memorização
- d. Observação

A Tabela 13 abaixo mostra o percentual de respostas dos alunos com relação a questão 7.

Tabela 13. Opinião dos alunos em percentual para a questão 7.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	14
(b)	33
(c)	11
(d)	42

Observando os valores apresentados nesta tabela, as alternativas “b” e “d” juntas totalizam 75% das respostas, indicando que a maioria dos alunos apontou que o raciocínio e a observação são os dois aspectos mais importantes para o bom desempenho dos alunos na disciplina.

8. Como você avalia o nível de dificuldade dos experimentos realizados?

- a. Através do número de etapas realizadas;
- b. Pela dificuldade da observação de alguma mudança no aspecto do sistema;
- c. Pela dificuldade de justificar a mudança observada;
- d. Todos os experimentos têm o mesmo nível de dificuldade.

A Tabela 14 abaixo mostra o percentual de respostas dos alunos com relação a questão 8.

Tabela 14. Opinião dos alunos em percentual para a questão 8.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	20
(b)	56
(c)	18
(d)	6

Os valores apresentados na tabela mostram que o maior nível de dificuldade desses alunos foi na capacidade de observar mudanças no sistema. Isto significa que para maioria dos alunos (56%) não é fácil perceber algumas mudanças no aspecto visual. Isto talvez possa ser um indício de que o aluno ainda não tenha habilidade para isto.

9. Nos casos em que a diferença de solubilidade permite a separação de diferentes grupos de íons, isto significa que:

- a. Os grupos são muito parecidos;
- b. A diferença de solubilidade é explicada da mesma forma para os íons dos vários grupos, pois ela é responsável pela separação;
- c. As propriedades dos íons dos vários grupos são muito parecidas;
- d. Não existe qualquer relação entre os grupos, uma vez que a solubilidade depende das características particulares dos íons envolvidos.

A Tabela 15 abaixo mostra o percentual de respostas dos alunos com relação a questão 9.

Tabela 15. Opinião dos alunos em percentual para a questão 9.

<i>Alternativas</i>	<i>Percentual (%)</i>
(a)	11
(b)	42
(c)	30
(d)	17

De acordo com os valores apresentados na tabela, verifica-se que 42% dos alunos pesquisados afirmaram que a separação dos grupos é possível porque as propriedades dos íons dos vários grupos são muito parecidas. Isto indica que a separação de íons em grupos se deve à semelhança no seu comportamento, o que é comprovado experimentalmente.

10. Após ter realizado todos os experimentos que objetivo você imagina ter alcançado nesta disciplina? Dê sua opinião sobre o que poderia ser melhorado, contemplado ou evitado no desenvolvimento da disciplina, tanto em conteúdo quanto em abordagem, bem como qualquer outro aspecto que você considera importante.

Um resumo dos aspectos mais relevantes descritos pelos alunos nesta questão mostrou que a experiência para trabalhar em laboratório, professores e monitores bastante atenciosos, maior contato com processos químicos, desenvolvimento do raciocínio lógico e percepção para mudanças ocorridas em reações químicas são alguns pontos positivos mais citados pelos alunos. Por outro lado, falta de critérios

para correção dos relatórios, ausência de explicação de cada etapa das reações químicas realizadas na marcha analítica, uso excessivo de multimídia, grande volume de conteúdo teórico, pouca interação entre teoria e prática e ausência de discussão antes das aulas de laboratório, foram alguns dos pontos negativos citados.

Uma consideração geral sobre a análise deste questionário revela que a maioria dos alunos pesquisados reconhece a necessidade de um material didático para complementar a parte teórica. Afirmam também que discussões mais elaboradas a cerca do que é ensinado/abordado na teoria ajudariam na compreensão do que é executado na marcha analítica.

4.2. Análise dos Resultados: Parte II

Os próximos resultados discutidos se referem aos questionários que foram aplicados aos alunos para obter informações sobre o material elaborado para os grupos I, II e III. Os questionários são constituídos por sete questões de múltipla escolha e uma questão discursiva. Inicialmente é apresentado o questionário padrão, denotando que o mesmo questionário foi aplicado para três turmas da disciplina em estudo (Química Analítica Qualitativa) em três semestres diferentes. Como a disciplina é oferecida no primeiro semestre, o questionário que contempla as questões que se referem ao material didático elaborado para o grupo I dos íons prata, chumbo e mercúrio, foi aplicado no primeiro semestre de 2004, com a participação de 30 alunos. No primeiro semestre de 2005, foi aplicado o questionário que está relacionado ao material didático elaborado para o grupo II constituído pelos íons magnésio, cálcio, estrôncio e bário, ao qual responderam 41 alunos. E aquele que apresenta as questões que se referem ao material didático

elaborado para o grupo III dos íons alumínio, ferro, crômio, níquel, cobalto, manganês e zinco, foi aplicado no primeiro semestre de 2006, com a participação de todos os 60 alunos da turma. As sete questões objetivas, além da questão discursiva que constituem o questionário padrão estão mostradas a seguir.

Questionário Padrão

Caro Aluno,

Este questionário é parte do trabalho de tese de Doutorado de Josivânia M. Dantas. Em anexo, encontra-se a primeira versão de um material didático complementar para a disciplina Química Analítica Qualitativa. Trata-se da discussão de conceitos químicos envolvidos nas etapas de separação e identificação dos diversos grupos de cátions. Após uma breve leitura do texto, responda às questões propostas. Sua contribuição é imprescindível para a continuidade do nosso trabalho. Você não precisa se identificar ao respondê-lo. Antecipadamente, agradecemos sua colaboração.

1. Com relação à clareza das idéias apresentadas no texto, você considerou que o material:
 - a. não é claro o suficiente;
 - b. é difícil de ser compreendido.
 - c. é claro e fácil de ser entendido;
 - d. é claro, porém difícil de ser entendido;

2. Antes de ler o material, você imaginava que os conceitos discutidos no material didático estavam envolvidos nas transformações que você observou no laboratório, quando efetuava a marcha analítica para este grupo de íons?
 - a. Sim
 - b. Não

3. Com relação ao processo de separação e identificação dos cátions do grupo I, realizado no laboratório, qual é sua opinião antes e depois de ler o material?
 - a. A minha impressão é a mesma antes e depois da leitura do texto, porque eu já imaginava que estes conceitos estavam envolvidos no procedimento experimental.
 - b. Antes eu achava que tinha assimilado o conteúdo, depois da leitura do material, não tenho mais a mesma impressão;
 - c. Acho que não consegui relacionar as observações experimentais ao conteúdo que as explica.
 - d. Acho que me limitei somente a observar as alterações que ocorreram durante o procedimento experimental.

4. Considerando que se faça o mesmo tipo de abordagem apresentada para este grupo com os demais, você acredita que:
 - a. Seria interessante ter este tipo de material como referência complementar para a disciplina;
 - b. Não gostei deste tipo de abordagem, portanto, não considero válida a idéia de se estender para outros grupos;
 - c. O material disponível na literatura é suficiente, não precisa de complemento.

d. A abordagem apresentada é interessante, mas não serve como complemento para esta disciplina.

5. Comparando-se o material apresentado para o grupo I, com o material disponível na biblioteca para ser consultado para essa disciplina, você acha que ele apresenta algum diferencial?

- a. Não, pois ele apresenta o mesmo tipo de abordagem dos demais;
- b. Sim, pois ele aborda os conceitos de uma forma diferente das outras fontes;
- c. Sim, pois ele enfatiza todos os conceitos envolvidos em cada uma das etapas da marcha;
- d. Sim, pois ele relaciona a teoria com a prática de laboratório.

6. Você acha que se tivesse um material deste tipo à disposição, enquanto efetuava/estudava a análise sistemática de cátions deste grupo:

- a. teria o mesmo desempenho apresentado, pois teria observado as mesmas coisas;
- b. teria observado as mesmas coisas, mas o nível de entendimento teria sido melhor;
- c. procuraria interpretar as observações de outra maneira;
- d. não sei avaliar qual a importância deste material para a disciplina.

7. Após a leitura do material, você acha que o entendimento da marcha para os cânticos deste grupo é :

- a. muito mais difícil do que imaginava inicialmente;
- b. tem o mesmo nível de dificuldade que imaginava antes;
- c. o texto só dificulta o entendimento da marcha;
- d. o texto não acrescenta nada ao entendimento da marcha.

8. Após ter feito a leitura/análise do material que lhe foi entregue, faça qualquer sugestão/comentário adicional que julgar necessário, e que possa nos servir de subsídio para melhorá-lo e adequá-lo às necessidades dos alunos que cursam esta disciplina.

ANÁLISE DAS RESPOSTAS

Os resultados estão apresentados nos gráficos a seguir. Deve-se ressaltar que cada gráfico mostra o percentual de respostas em função das alternativas de cada questão presente no questionário padrão. Para cada material didático elaborado (MDE) foi aplicado um questionário. O MDE1 se refere ao grupo I. O MD2 e o MDE3 se referem aos grupos II e III, respectivamente.

A Figura 18 mostra o percentual de respostas dos alunos com relação à questão 1.

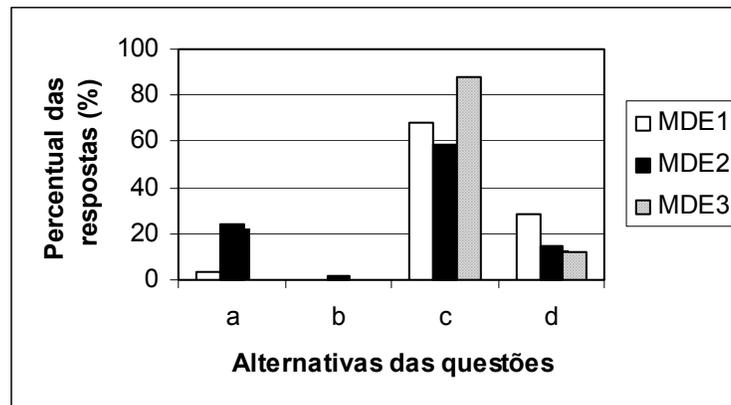


Figura 18. Percentual das respostas em função das alternativas da questão 1.

A questão 1 se refere à clareza das idéias apresentadas no material didático (p. 99). Nota-se que a maioria dos alunos considerou que o MDE1, MDE2 e MDE3 apresentavam uma linguagem clara e de fácil compreensão (alternativa c), atingindo percentuais de aceitação de 68, 59 e 88%, respectivamente. De acordo com nossa convivência com os alunos nos três semestres observados, o MDE3 que foi aplicado no primeiro semestre de 2006, apresentava uma linguagem mais adequada e mais didática, portanto mais acessível. Talvez este seja o argumento pelo qual o MDE3 tenha atingido o maior percentual entre os textos aplicados. A alternativa b, que indicava que o texto era difícil de ser compreendido, praticamente não foi assinalada em nenhum dos três textos, o que confirma que os alunos consideraram que o material não era difícil de ser compreendido.

A Figura 19 mostra o percentual de respostas dos alunos com relação à questão 2.

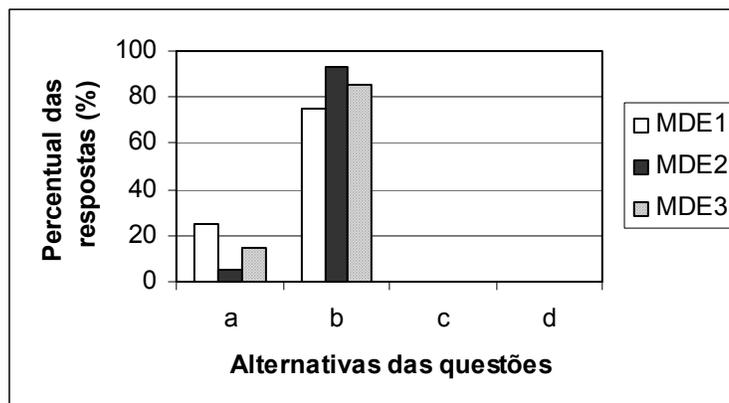


Figura 19. Percentual das respostas em função das alternativas da questão 2.

A questão 2 se refere aos conceitos químicos discutidos no material. O que se pretendia nesta questão era saber se o aluno conseguiu identificar ou não os conceitos químicos envolvidos na separação de cátions realizada no laboratório (p.100). Nota-se que a grande maioria dos alunos indicou (nos três MDE) que não imaginavam que haviam tantos conceitos químicos envolvidos naquele procedimento experimental. Esta alternativa b atingiu percentual de 75% no MDE1, 93% para o MDE2 e 85% para o MDE3. Isto pode ser um indício de que, aparentemente, a grande maioria dos alunos pesquisados não conseguia relacionar o que ele observava durante as aulas práticas com os conceitos químicos correspondentes.

A Figura 20 mostra o percentual de respostas dos alunos com relação à questão 3.

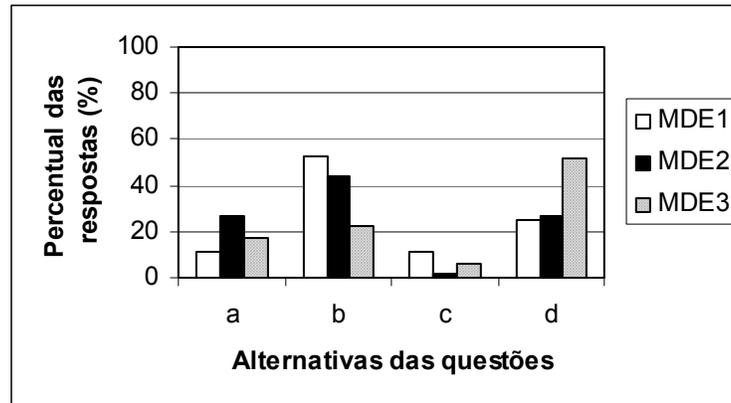


Figura 20. Percentual das respostas em função das alternativas da questão 3.

A questão 3 se refere à opinião do aluno antes e depois de ler o material didático elaborado (p.100). Nota-se que para o MDE1 53% dos alunos assinalou que achava que já tinha assimilado o conteúdo, mas depois da leitura do material, não tinha mais a mesma impressão. Isto pode significar que ele reconhece que no material que ele leu, havia informações adicionais àquelas que ele já teria estudado. Para o MDE2, pouco menos da metade dos alunos, cerca de 43% dos alunos também assinalou que não tinha mais a mesma impressão da marcha analítica depois de ler o material. O índice percentual de 27% foi o mesmo para as alternativas “a” e “d”. Para o MDE3, observa-se que a maioria dos alunos considerou que se limitou apenas à observação nos experimentos.

A Figura 21 mostra o percentual de respostas dos alunos com relação à questão 4.

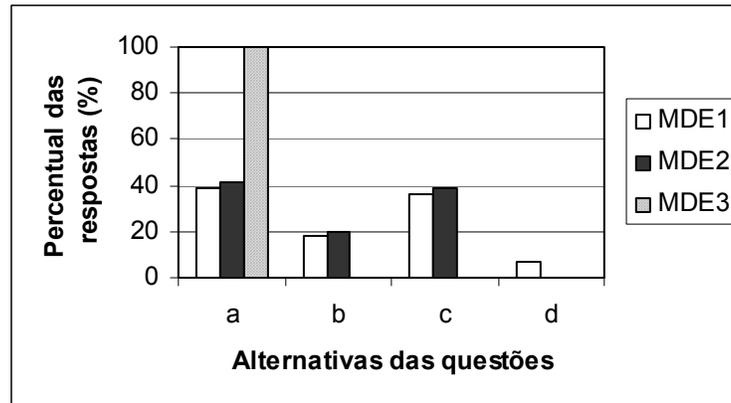


Figura 21. Percentual das respostas em função das alternativas da questão 4.

Na questão 4, o intuito era saber qual a opinião dos alunos se fosse feito o mesmo tipo de abordagem apresentada no MDE1 com todos os outros grupos de cátions (p. 100). Nota-se que, para o MDE3, a resposta foi unânime, todos os alunos assinalaram que seria interessante ter este tipo de material como referência complementar para a disciplina. Embora com menor percentual, de 41% para o MDE2 e 39% para o MDE1, foi esta alternativa a preferida pelos alunos. A alternativa “d”, que indicava que o material não seria útil como referência complementar para a disciplina, não foi apontada em nenhum dos três materiais avaliados, o que confirma que os alunos consideraram que o material é interessante e serve como complemento para a mesma.

A Figura 22 mostra o percentual de respostas dos alunos com relação à questão 5.

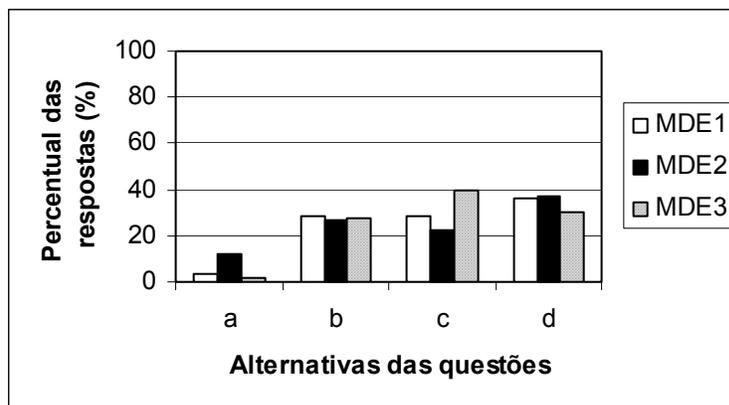


Figura 22. Percentual das respostas em função das alternativas da questão 5.

Na questão 5 o objetivo era descobrir se, na opinião dos alunos, o material apresentava algum diferencial quando comparado aos demais disponíveis na biblioteca para ser consultado (p. 101). Nota-se que a maioria dos alunos considerou que os materiais MDE1, MDE2 e MDE3 apresentavam um diferencial em relação aos demais existentes, seja porque ele relaciona a teoria com a prática do laboratório (alternativa d), ou porque aborda os conceitos de forma diferente (alternativa b) e /ou ainda porque enfatiza os conceitos químicos envolvidos na marcha analítica (alternativa c). As alternativas b, c e d juntas, atingiram um percentual de aceitação de 93% para o MDE1, 86% e 98% para o MDE2 e MDE3, respectivamente.

A Figura 23 mostra o percentual de respostas dos alunos com relação à questão 6.

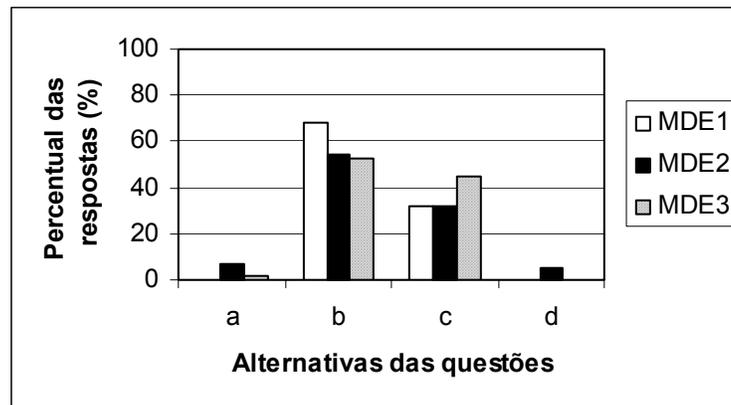


Figura 23. Percentual das respostas em função das alternativas da questão 6.

Na questão 6 o intuito era saber do aluno se ele já tivesse um material com este tipo de abordagem, qual seria o seu desempenho durante a realização da aula no laboratório (p. 101). Nota-se que a maioria dos alunos assinalou que teria observado os mesmos fenômenos, as mesmas reações, mas o seu nível de entendimento teria sido melhor. O percentual de aceitação foi 68% para o MDE1 e 54% para o MDE2 e MDE3.

A Figura 24 mostra o percentual de respostas dos alunos com relação à questão 7.

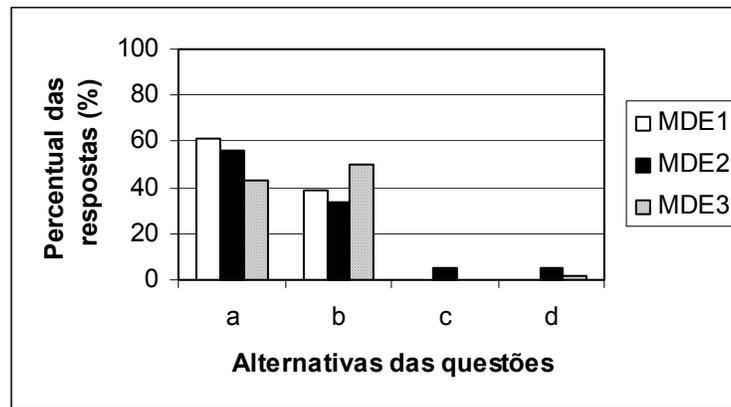


Figura 24. Percentual das respostas em função das alternativas da questão 7.

A questão 7 se refere ao entendimento da marcha analítica após a leitura do material didático (p. 102). Nota-se que a maioria dos alunos considerou que o entendimento da marcha analítica é muito mais difícil do que se imaginava inicialmente. Esta alternativa atingiu percentuais de 61% para o MDE1, 56% para o MDE2. Para o MDE3, o maior percentual atingido foi 50%, onde os alunos assinalaram que o entendimento da marcha analítica era difícil antes mesmo de ler o material complementar.

A questão 8, que é uma questão subjetiva, o intuito era obter opiniões e sugestões dos alunos para melhorar o material didático, assim como eles poderiam fazer comentários sobre o mesmo (p. 102). Aqui serão mostrados, de forma sucinta, registros destas opiniões dos alunos.

Para o material didático (MDE1) que foi aplicado no primeiro semestre de 2004, através das respostas pudemos constatar que o mesmo teve uma ótima aceitação dos alunos que cursaram a disciplina neste período. O aluno 6 emitiu sua opinião sobre os conceitos abordados no material:

“O material vem a esclarecer alguns conceitos importantes, que sem eles, tem-se a impressão de que se está apenas seguindo uma série de experimentos e observações, sem entender o porquê do acontecido”.

Sobre o entendimento e compreensão da disciplina o aluno 19 declarou:

“O material apresentado é importante para o aluno de QA-111 entender melhor o porquê das reações das “marchas analíticas”. Na maioria das vezes, apesar de identificar qual íon reage com qual substância precipitante, os alunos não compreendem o que está por trás das reações, as características dos reagentes que fazem com que este ou aquele íon não precipite. Textos como este seriam extremamente úteis para os novos alunos da Química relacionarem a experimentação com a teoria.”

Para o material didático (MDE2) que foi aplicado no primeiro semestre de 2005, através das respostas dos alunos, constatamos que a iniciativa de preparar um material didático complementar com ênfase na teoria e conceitos relacionados ao teste de chama, teve uma boa aceitação pelos alunos. Os alunos 6 e 30 declararam, respectivamente:

“O texto é muito esclarecedor e preencheu lacunas”.

“Eu gostaria muito se pudesse ter tido a oportunidade de ler este material antes de fazer o teste de chama no laboratório, acho que asseguraria muito mais meu aprendizado nesta disciplina.”

Estas e outras opiniões apresentadas foram extremamente relevantes para que o material passasse por algumas modificações, com o intuito de aperfeiçoá-lo. Vale ressaltar que o material aqui apresentado já inclui algumas das sugestões dos alunos.

Para o material didático (MDE3) que foi aplicado no primeiro semestre de 2006, analisando as respostas, verificamos que alguns alunos disseram, por exemplo, que o material foi muito bem discutido e explicado, e um deles reflete sobre isto:

“Este material de apoio seria extremamente útil aos alunos antes de realizarem os experimentos, pois facilitaria e muito o entendimento e o bom andamento do experimento no laboratório.”

Com relação à opinião desses alunos, sobre possíveis mudanças no material escrito, parece haver concordância de que a proposta do material apresentado é muito válida. O aluno 11 revelou, inclusive que:

“Muitas vezes nós, alunos, nos prendemos à observação de dados físicos (precipitação, coloração) e não nos damos a oportunidade de aprender a fundo o que acontece em cada reação, esquecendo que existem outras teorias relacionadas a este processo. Não possuo nenhuma sugestão para a melhoria do material, ficando apenas os meus parabéns por esta iniciativa que, com certeza, ajudará muitos estudantes no estudo inicial de química analítica qualitativa.”

Diante de tais opiniões, há indícios de que a abordagem de conceitos químicos apresentados neste trabalho foi muito bem aceita pelos alunos.

Concluimos que o questionário foi um bom instrumento para sabermos a opinião dos alunos sobre os materiais didáticos que foram elaborados. Além disso, foi possível obter sugestões para melhorar o material, principalmente, torná-lo mais didático, mais compreensível para os alunos.

CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS

Apresentar uma proposta de ensino (aula), às vezes, remete-nos a lembrar a experiência vivida. Então, percebemos quantas portas foram ultrapassadas, quantos “não” recebidos, quantas barreiras a transpor. A vontade de “absorver” toda e qualquer informação que nos chega, gera a ansiedade de querer escrever tudo de uma só vez e fazer uma tese o quanto antes. E só perceber mais tarde que muitos rascunhos não viraram escritos, suas idéias se perderam. Com o passar do tempo consegue-se enxergar, com alguma dificuldade (e com auxílio de professores, colegas de grupo e o orientador) que é necessário buscar o direcionamento correto, uma seqüência de idéias e conhecimentos gradativamente construídos e lapidados, até se chegar ao tema. Muitas idéias surgiram, muitas delas se quer chegaram a ser escritas. Outras rascunhadas, mas abandonadas porque “fugiam” da idéia central do tema. Quantas horas sem escrever um único parágrafo, por causa do cansaço ou por falta de inspiração, nos convidaram ao desânimo. E ao conseguir retornar aos textos, reconhecer que ainda muito se tem a aprender e a fazer. E neste retorno, com um olhar mais maduro, mais crítico, consegue-se seguir em frente, evitando caminhos mais longos, seguindo na direção mais acertada.

O tema desta proposta relaciona-se com o ensino de conceitos químicos na análise sistemática de cátions, realizada nas aulas de química analítica qualitativa. O desafio de trabalhar estes conceitos perpassa por questões complexas, já que os comentários e posições assumidas por alguns professores de química de nível superior são um tanto discrepantes. Alguns defendem uma postura de que a química analítica qualitativa é de suma importância na formação acadêmica dos alunos de química, e que, portanto, deve ter sua carga horária aumentada além das

120 horas usuais por semestre destinadas a ela. Por outro lado, uma parcela considerável de docentes pondera que a carga horária da disciplina é demasiada para o conteúdo explorado e que esta poderia ser diminuída. O professor Nivaldo Baccan (IQ - Unicamp), por exemplo, considera que:

“A química geral contempla informações cabíveis em diferentes partes da química e a análise qualitativa aditada de equilíbrio químico fortalece os aspectos analíticos, mas é suporte para toda área envolvendo conceitos de equilíbrio químico. Por isto, os elementos aprendidos antes e em paralelo são suficientes para uma boa compreensão e acompanhamento do material integrado nesta disciplina.”

Algumas experiências vivenciadas com os alunos de graduação nos últimos três anos me direcionaram no sentido de encontrar o percurso correto, até chegar à tese. Neste sentido, muitos comentários de alunos foram relevantes durante este “caminhar” e ressaltar o quão é importante fazer parte do universo deles, para compreender melhor suas experiências e dificuldades no “aprender” química.

Pensando assim, após este período com alunos, muitas discussões e leitura sobre a disciplina, permite-nos emitir com um pouco de propriedade o “nosso” olhar ou o nosso repensar sobre a mesma.

Assim, duas opiniões tomam corpo: quais as vantagens da disciplina ser oferecida no primeiro semestre? E quais as vantagens da disciplina ser oferecida no terceiro semestre?

A primeira delas se refere ao fato da disciplina ser oferecida logo no primeiro semestre da graduação. Os alunos são ingressantes e, portanto, o universo de todo o conhecimento de química que irão apreender é apenas um fragmento de química. Não têm ainda maturidade para compreender certos conceitos mais elaborados; muito menos estabelecer relações concretas entre o que se vê na marcha e no que

ela se fundamenta. Então nós sugerimos que o professor deve usar este material procurando estabelecer ou fazer associações com conteúdos que os alunos estudam em aulas de química geral. É imprescindível neste período, que os alunos estejam cursando esta disciplina concomitantemente. O material abrange uma série de conceitos químicos que devem ser discutidos com os alunos durante as aulas teóricas, preferencialmente, antes de executar a marcha analítica no laboratório. É interessante que o conceito de equilíbrio químico seja incansavelmente trabalhado nas aulas. Depoimentos dos alunos mostram que eles conseguem compreender os fenômenos observados (formação de precipitado, mudança de coloração) quando eles já têm assimilado o conteúdo nas aulas teóricas. Alguns dos depoimentos dos alunos são mostrados a seguir:

“Ao aliar a teoria à prática (teoria interdisciplinar, pois ela foi vista em química geral), dá para começar a ter uma noção da grandiosidade da química.”

“É importante observar que o aluno ao estudar o conteúdo aqui apresentado deve realmente ter algum estudo sobre química geral para aproveitar melhor a riqueza deste trabalho, ou seja, deve haver um entendimento prévio dos conceitos aqui apresentados.”

Conforme discutido nas ementas (item 1.3. pág. 13) a discussão dos conceitos envolvidos na análise sistemática de cátions requer um conhecimento prévio dos alunos em química geral. Isto pode ser constatado pelos alunos no primeiro semestre de 2006, que afirmaram que o professor de química geral tinha trabalhado em sala de aula alguns dos conceitos discutidos no material didático elaborado. Portanto, é fato que a disciplina pode ser oferecida no primeiro

semestre, desde que a disciplina química geral esteja sendo trabalhada simultaneamente. Daí vai depender de toda a habilidade do professor de química analítica qualitativa fazer a interdisciplinaridade e aproveitar bem as discussões em sala de aula para usar o material como ferramenta de ensino.

A outra maneira de refletir sobre o período em que esta proposta de material possa ser trabalhada é considerar que ela seja oferecida após o terceiro semestre. Neste período, os alunos já terão cursado química geral e química inorgânica e, portanto, terão mais subsídios, conhecimento básico para compreender e discutir os conceitos químicos que explicam a separação de cátions nas aulas experimentais. Isto significa que eles vão poder associar o conceito com a prática. Nossa proposta para utilização deste material a partir do terceiro semestre é que o professor pode usá-lo durante as aulas teóricas. O conceito de equilíbrio químico que é bastante discutido na disciplina pode ser exemplificado através das reações que os alunos irão realizar na aula prática no laboratório. Desta forma, ele exemplifica este conceito e já faz uma associação com o que será observado nas aulas do laboratório. Os conceitos presentes no material podem ser amplamente discutidos na aula que antecede o experimento, porque os alunos já terão cursado as disciplinas de química geral e química inorgânica. Assim, ao realizarem os experimentos eles terão capacidade de compreender os fenômenos observados, tais como formação de precipitado, mudança de coloração, liberação de gases e saber o porquê deles ocorrerem. Saber, por exemplo, porque determinado precipitado se formou na presença de um íon específico.

Acreditamos que este material seja útil para os alunos que cursarão esta disciplina, porque ele foi elaborado de forma bastante criteriosa, valorizando os conceitos químicos presentes em cada uma das etapas de separação e identificação dos cátions. Sua utilização requer uma habilidade do professor em utilizá-lo de

forma complementar, disponibilizando assim como uma referência a mais para a aprendizagem química desta disciplina.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

A análise sistemática de cátions tem, indiscutivelmente, seu valor pedagógico comprovado.

No desenvolvimento deste trabalho, discutindo os conceitos químicos, ficou estabelecido que a divisão em grupos de cátions está baseada na diferença de solubilidade entre eles.

A discussão da análise sistemática de cátions envolveu um vasto número de conceitos, tais como: carga nuclear efetiva, geometria, formação de complexos, estrutura cristalina, carga e raio iônicos, interações químicas, ácidos e bases duros e moles. Isto mostra a riqueza de informações que esta disciplina propicia, o que foi reconhecido pelos alunos que avaliaram os materiais elaborados.

Na análise dos questionários aplicados sobre a disciplina foi constatado que os alunos apontaram que os conceitos básicos e gerais aprendidos em outras disciplinas são muito úteis e aplicáveis na mesma. Um bom aproveitamento da disciplina demanda compreensão conceitual, participação, esforço dos alunos e motivação e habilidade do professor para discutir os conceitos químicos envolvidos na mesma, para torná-la mais compreensível.

Com relação aos materiais didáticos elaborados, os alunos foram motivados a questionar e fazer associações entre a teoria e a identificação dos íons que foi realizada no laboratório. A maioria dos alunos assinalou que o material apresentou uma abordagem diferente dos demais disponíveis na literatura, e, portanto, aprova o texto como referência complementar para a disciplina Química Analítica Qualitativa, significando que este material atendeu ao objetivo proposto.

Esta disciplina pode ser ministrada tanto no primeiro quanto no terceiro semestre desde que o professor tenha habilidade de perceber as dificuldades dos alunos em cada período e trabalhar o texto de maneira coerente, propiciando discussões e aproveitando o potencial de aprendizagem dos alunos.

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. C.; da SILVEIRA, J. A.; OLIVEIRA, A. de S.; LIMA, R. M. G. *Quím. Nova*, 28, 157, 2005.
- ALBERTI, G.; BEIN, T. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. vol 7. Pergamon Press. New York: 1996.
- ALEXEEV, V. *Análise Qualitativa*. Trad. Maria Adelaide Duarte. Lopes da Silva. Porto: 1982.
- ALKEMADE, C. T. J. *Analytical Flame Spectroscopy*. Springer-Verlag. New York: 1970.
- ALVIM, T. R.; ANDRADE, J. C. *Quim.Nova*. 29, 168, 2006.
- ALVIM, T. R. *Perspectivas para o ensino da Química Analítica Qualitativa*. Campinas, 2005. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. 4th ed. Oxford University Press. Great Britain: 1990.
- ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Trad. Ignez Caracelli. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- BACCAN, N.; GODINHO, O.E.S.; ALEIXO, L. M; STEIN, E. *Introdução à semimicroanálise qualitativa*. 6.ed. Editora da UNICAMP. Campinas: 1995.
- BACON, E. K.; HEATH, F. H.; MARTIN, C. S.; REED, R. D.; ROGERS, H. W.; WEIDNER, B. V. *J. Chem. Educ.* 27, 675, 1950.
- BENEDETTI-PICHLER, A. A.; SCHNEIDER, F.; STEINBACH, O. F. *J. Chem. Educ.* 34, 381, 1957.
- BLAKE, B. *J. Chem. Educ.* 80, 1348, 2003.

- BORN, M.; *Física Atômica*. Trad. Egídio Namorado. 4. ed. Fund. Calouste Gulbenkian. Lisboa: 1986.
- BROWN, T. L. LEMAY, Jr, H. E.; BURSTEN, B. E. *Química Ciência Central*. LTC. Rio de Janeiro: 1999.
- BROWNING, D. R. *Spectroscopy*. Mc-Graw-Hill. London:1969.
- CANHAM, G.R.; OVERTON, T. *Descriptive Inorganic Chemistry*. 3rd ed. Freeman. New York: 2003.
- CHANDRA, R. *J. Chem. Educ.* 38, 409, 1961.
- CHANDRA, R.; JINDAL, H. R. *J. Chem. Educ.* 39, 396, 1962.
- CHRISTIAN, G. D. *Analytical Chemistry*. 5th ed. Wiley. New York: 1994.
- CLIFFORD, A.F. *Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis*. 4^a ed. Prentice Hall. New Jersey: 1964.
- DICIONÁRIO DE QUÍMICA. Goiânia: AB, 2000.
- DUARTE, H. A. *Quim. Nov. Esc.* 17, 22, 2003.
- FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4.ed. Atheneu. São Paulo: 1988.
- FERNANDES, J. *Química Analítica Qualitativa: cursos técnicos e profissionalizantes do 2º grau, curso de química industrial e curso superior de química*. Hemus. São Paulo: 1982.
- FOWLES, G. W. A. *J.Chem. Educ.* 39, 401, 1962.
- FREISER, H. *J. Chem Educ.* 34, 387, 1957.
- GARRET, A. B. *Semimicro Qualitative Analysis*. 3.ed. John Wiley & Sons. New York: 1966.
- GIL, V. M.; PAIVA, J. C. M. *J. Chem. Educ.* 83, 170, 2006.
- GILREATH, E. S. *J. Chem. Educ.* 34, 391, 1957.

- GILREATH, E. S. *Qualitative Analysis*. Mc-Graw-Hill. New York: 1954.
- HAENDLER, B. L.; COOK, R.; SIEMIENCOW, G. *J. Chem. Educ.* 59, 333, 1982.
- HARRIS, D. C.; *Análise Química Quantitativa*. 5.ed. LTC. Rio de Janeiro:1999.
- HIEFTJE, G.M. *J. Chem. Educ.* 77, 577, 2000.
- HILLIS, M. O. *J. Chem Educ.* 22, 348, 1945.
- HOGNESS, T. R. *Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium*. 5 ed. Holt and Winston. New york:1966.
- HOVEY, N. W. J. The Present and Future of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 40, 410, 1963.
- HUHEEY, J. E. KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic Chemistry*. 4 ed. Harper Collins. Nova York: 1993.
- ISENBERG, N.; COLLINS, C. J.; MACFARLAND, S. A.; STRAX, P. A. *J. Chem. Educ.* 39, 401, 1962.
- KING, E. J. *Qualitative Analysis and Electrolytic Solutions*. Harcourt, Brace & World. New York: 1959.
- KOTZ, J. C.; TREICHEL Jr, P. *Química e Reações Químicas*. 4 ed. LTC. Rio de Janeiro: 2002.
- KROHN, A. *J. Chem. Educ.* 43, 419, 1966.
- LAMBERT, J. L.; MELOAN, C. E. *J. Chem. Educ.* 54, 249, 1977.
- LAYDE, D. E.; BUSCH, D. H. *Introduction to qualitative Analysis*. 2nd ed. Allyn and Bacon. Boston:1975.
- LEE, J. D. *Concise Inorganic Chemistry*. 4th ed. Chapman & Hall. London: 1991.

- LETCHER, T. M.; BATTINO, R. *J. Chem. Educ.* 78, 103, 2001.
- MEITES, L.; PODE, J. S. F.; THOMAS, H. C. *J. Chem. Educ.* 43, 667, 1966.
- MIESSLER, G.L.; TARR, D. A. *Inorganic Chemistry*, 3rd. Prentice Hall. New Jersey: 2004.
- MONROE, M.; ABRAMS, K. *J. Chem. Educ.* 61, 885, 1984.
- NACIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. <http://Physics.nist.gov/PhysRef.data/Handbook/Tables/lithiumtable1.htm>. Acesso em 10 de nov de 2004.
- NEESE, W. D. *Introduction to Mineralogy*. Oxford University Press. New York: 2000.
- OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E.T.G. *Quím. Nova*. 27, 832, 2004.
- PACKER, J. E. *J. Chem. Educ.* 43, 197, 1966.
- PEARSON, R. G. *Chemical Hardness*. Wiley-VHC. Weinheim:1997.
- PETRUCCI, R. H.; MOEWS Jr, P. C. *J. Chem. Educ.* 39, 391, 1962.
- PETTY, J. T. *J. Chem. Educ.* 68, 942, 1991.
- REED, R. D.; CORTELYOU, W. P.; CALANDRA, A. *J.Chem. Educ.* 17, 220, 1940.
- RICH, R. J. *J.Chem Educ.* 39, 403, 1962.
- SANTOS FILHO, P. F. dos. *Estrutura Atômica e Ligação Química*. Editora da UNICAMP. Campinas: 1999.
- SANYAL, S. Separating Copper from Cadmium Without Cyanide. *J. Chem. Educ.* 36, 387, 1959.
- SENISE, P. A. *Quim. Nova*. 10, 137, 1982.

- SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. 3. ed. Trad. Maria Aparecida B. Gomes. Bookman. Porto Alegre: 2003.
- SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. *Quím. Nova*. 27, 1016, 2004.
- SKOOG, D.A. HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Trad. Ignez Caracelli. 5. ed. Bookman. Porto Alegre: 2002.
- SLOWINSKI, E. J. *Qualitative Analysis and the Properties of Ions in Aqueous Solution*. Saunders. Philadelphia: 1971.
- SOLOMON, S.; POSZMILK, A. F.; LEE, A. *J. Chem. Educ.* 68, 328, 1991.
- SORUM, C. H. *Introduction to Semimicro Qualitative Analysis*. 4th ed. Prentice Hall. New Jersey: 1977.
- STRONG III, F. C. The Qualitative Analysis Course Should Teach Analysis. *J. Chem. Educ.* 34, 400, 1957.
- STUBBS, M. F. *J. Chem. Educ.* 36, 387, 1959.
- SWIFT, E. H. SCHAEFER, W. P. *Qualitative Elemental Analysis*. Freeman and Company. San Francisco:1962.
- SZABADVÁRY, F. *History of Analytical Chemistry*. Pergamon Press. Londres: 1996.
- TAN, K. C. D.; GOH, N. K.; CHIA, L. S. *J. Chem. Educ.* 81, 725, 2004.
- TAN, K. C. D.; GOH, N. K.; CHIA, L. S.; TREAGUST, D. F. *Res. Sci Tech. Educ.* 19, 223, 2001.
- TAN, Y. S. S.; TAN, B. H. I.; LEE, H. K.; YAN, Y. K.; HOR, T. S. A. *J. Chem. Educ.* 75, 456, 1998.
- THOMPSON, M. L.; BIXLER, J. W. *J. Chem. Educ.* 48, 113, 1971.
- TOBY, S. *J. Chem. Educ.* 72, 1008, 1995.

- TUBINO, M. **Programa da disciplina Química Analítica Qualitativa.** Campinas, 2006. 6 f. Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas.
- VAN DER SLUYS, W. G. *J. Chem. Educ.* 78, 111, 2001.
- VAVOULIS, A. *J. Chem. Educ.* 39, 395, 1962.
- VOGEL, A. *Análise Inorgânica Quantitativa.* Trad. Aida Espínola. 4 ed. Guanabara. Rio de Janeiro: 1986.
- VOGEL, A.I. *Química Analítica Qualitativa*, 5^a ed. rev. por G. Svehla. Mestre Jou, São Paulo: 1981.
- WALDRON, K. A.; FEHRINGER, E. M.; STREEB, A. E. TROSKY, J. E.; PEARSON, J. J. *J. Chem. Educ.* 78, 635, 2001.
- WASLEY, W. L. *J. Chem. Educ.* 23, 357, 1946.
- WEISZ, H. *J. Chem. Educ.* 33, 334, 1956.
- WELCHER, F. J. *J. Chem. Educ.* 34, 389, 1957.
- WELLS, A.F. *Structural Inorganic Chemistry.* 3rd. Oxford University Press, Great Britain: 1962.
- WEST, P. W.; VICK, M. M. *J. Chem. Educ.* 34, 393, 1957.
- WHITEHEAD, T. H.; HATCHER, G. K. *J. Chem. Educ.* 39, 399, 1962.
- WHITTEN, K. W.; DAVIS, R. E.; PECK, M. L. *General Chemistry With Qualitative Analysis.* 6. ed. Saunders. Philadelphia: 2000.
- ZORKII, P.M.; GRINEVA, O.V.; *J. Inc.Phén.Mac.Chem.* 48, 81, 2004.