

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

***“PERSPECTIVAS PARA O ENSINO DA QUÍMICA
ANALÍTICA QUALITATIVA”***

Dissertação de Mestrado



Terezinha Ribeiro Alvim

Orientador: Prof. Dr. João Carlos de Andrade

Campinas, 2005

UNIDADE	T.U.	
Nº CHAMADA	TIUNICAMP	
V	EX	
TOMBO BCI	65756	
PROC.	16-86-05	
C	<input type="checkbox"/>	D <input type="checkbox"/>
PREÇO	11,00	
DATA	21.9.05	
Nº CPD		

Biblioteca Básica

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP

AL88p

Alvim, Terezinha Ribeiro.

Perspectivas para o ensino da Química Analítica Qualitativa / Terezinha Ribeiro Alvim. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: João Carlos de Andrade.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Química analítica qualitativa. 2. Ensino de química.
3. Curso superior. I. Andrade, João Carlos. II. Instituto de Química. III. Título.

“Um lago evapora e, pouco a pouco, vai se esgotando. Mas quando dois lagos estão unidos, eles não secam tão facilmente, pois um alimenta o outro. O mesmo ocorre no campo do conhecimento. O saber deve ser uma força revigorante e vitalizadora. Isso só é possível quando há um intercâmbio estimulante com amigos afins, em cuja companhia se possa debater e procurar aplicar as verdades da vida. Desse modo, o conhecimento se amplia, incorporando múltiplas perspectivas, e se torna mais leve e jovial, enquanto que nos autodidatas tende a ser um pouco pesado e unilateral.”

(I CHING)

Ao meu pai,
José Campos Machado Alvim (em memória),
professor e educador.

A minha mãe,
Maria Leatrice Ribeiro Alvim

AGRADECIMENTOS

- Ao professor João Carlos de Andrade pela acolhida e excelente orientação.
- Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais e aos colegas da Coordenação do Curso de Química que tornaram possível a realização desta Dissertação de Mestrado.
- Às colegas de grupo, Audrey, Gyda e Janaína pela amizade e apoio constantes.
- Aos colegas do laboratório B200, pelo ambiente de trabalho agradável para realização desta Dissertação.

CURRICULUM VITAE RESUMIDO

Nome: Terezinha Ribeiro Alvim

Natural de Ouro Preto / MG - Brasil

Formação Acadêmica

- 1- Mestrado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas.
Início: 2003
- 2- Especialização em Ensino de Ciências.
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte.
Período: 1999
- 3- Especialização em Bioquímica.
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte.
Período: 1978 -1980.
- 4- Graduação em Licenciatura Plena para a Graduação de Professores.
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.
Período: 1989.
- 5- Graduação em Farmácia e Bioquímica.
Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
Período: 1974 - 1977

Atuação Profissional

- 1- Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais- CEFET-MG
Professora de 1º e 2º grau.
Período: 1997 até a data atual.
- 2- Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais- CEFET-MG
Professora substituta de 1º e 2º grau.
Período: 1994 - 1997.
- 3- Universidade Federal de Ouro Preto- UFOP.
Professora auxiliar.
Período: 1982 - 1987.

Produção Científica

1- Artigos completos publicados em periódicos e outros.

ALVIM, T. R., DE ANDRADE, J.C. A Importância da Química Analítica Qualitativa nos Cursos de Química das Instituições de Ensino Superior Brasileiras - aceito para publicação. *Química Nova.* , 2005.

ALVIM, T. R., DE ANDRADE, J.C., CESAR, J. Tendência das Disciplinas de Química Geral no Brasil. *Chemkeys.* , 2005.

2 - Trabalhos resumidos publicados em anais de evento.

ALVIM, T. R., DE ANDRADE, J.C. Situação da Disciplina de Química Analítica Qualitativa Inorgânica nos cursos de Química das IES brasileiras In: 2º Simpósio de Educação Química - SIMPEQUI, 2004, Rio de Janeiro.

2º Simpósio de Educação Química - A Química Transformando a Vida: O Ensino e a Sociedade. Petrópolis - RJ: Sermograf Indústrias Gráficas Ltda., 2004.

ALVIM, T. R., DE ANDRADE, J.C. O Ensino da Química Analítica Qualitativa Inorgânica - Por que e Para que? In: XLIII Congresso Brasileiro de Química, 2003, Ouro Preto.

XLIII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA- LIVRO DE RESUMOS. Segrac Editora e Gráfica, 2003.

RESUMO

PERSPECTIVAS PARA O ENSINO DA QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA. No meio acadêmico brasileiro convive-se com opiniões favoráveis e contrárias à manutenção da Química Analítica Qualitativa clássica nos currículos dos cursos superiores de Química, mas nenhuma posição é claramente assumida por qualquer grupo de pesquisadores ou de professores. Para se ter uma idéia concreta da situação, fez-se uma ampla consulta às Instituições de Ensino Superior (IES) brasileiras, constatando-se que a tradicional análise de cátions e ânions ainda é ensinada como conteúdo da Química Analítica na maioria delas. Pretende-se mostrar que o ensino da análise qualitativa clássica pode desempenhar um importante papel no desenvolvimento das habilidades técnicas dos estudantes, além de induzir neles uma atitude científica e desenvolver o raciocínio analítico. Pelo seu conteúdo, pode-se afirmar que os conhecimentos da Química Analítica Qualitativa Inorgânica Clássica possuem valores práticos reais, sendo importantes para a formação do químico e para a área de Química Analítica. Para complementar e mostrar a importância desse trabalho, fez-se uma busca intensiva nos métodos oficiais de análise publicados pela AOAC International, pela ASTM e pela Royal Society of Chemistry, onde foram identificados vários procedimentos que aplicam os princípios químicos e físicos dos testes qualitativos geralmente estudados nos laboratórios de ensino. Acredita-se que o docente pode despertar nos estudantes um maior interesse pela matéria ao enfatizar seus objetivos pedagógicos e os inúmeros usos práticos reais dos conhecimentos acadêmicos ensinados na disciplina de Química Analítica Qualitativa

ABSTRACT

PERSPECTIVES FOR TEACHING QUALITATIVE ANALYTICAL CHEMISTRY. In the Brazilian academic circles, there are opinions for and against the keeping of Classic Qualitative Analytical Chemistry in the curriculum of the advanced Chemistry courses, but there is no clear position adopted by any group of professors or researchers. To have a concrete idea of the situation, an ample survey was done of the Brazilian Institutions of Higher Learning (IES), giving evidence that the traditional analysis of cations and anions is still taught as part of the Analytical Chemistry course in the majority of them. A goal of this work is to show that the teaching of classical qualitative analysis can play an important role in the development of the technical skills of the students, aside from inducing in them a scientific attitude and developing an analytical rationality. By its content, it can be affirmed that the knowledge of Classic Inorganic Qualitative Analytical Chemistry has a practical value, being important for the formation of the chemist and for the area of Analytical Chemistry. To complement and show the importance of this work, an intensive search was made of the official methods of analysis published by the International AOAC, by the ASTM and by the Royal Society of Chemistry, where there were identified various procedures that apply the chemical and physical principles of the qualitative tests generally studied in the teaching laboratories. It is believed that the teacher can awaken more interest of the students in the subject by emphasizing its teaching objectives and the innumerable practical uses of the academic knowledge taught in the Qualitative Analytical Chemistry course.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xiv
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 1 - QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA – DA ANTIGUIDADE AOS DIAS ATUAIS	4
CAPÍTULO 2 - A QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA NAS INSTITUIÇÕES DE ENSINO SUPERIOR BRASILEIRAS	15
• A Pesquisa	15
• Análise dos dados	18
CAPÍTULO 3 - O ENSINO DA PESQUISA QUALITATIVA DE CÁTIOS E ÂNIOS	23
• O que existe na literatura	23
• O que é aplicado no Brasil	24
CAPÍTULO 4 - MÉTODOS ANALÍTICOS DE REFERÊNCIA QUE APLICAM OS FUNDAMENTOS DA ANÁLISE QUALITATIVA	33
• Testes de chama e os métodos espectrofotométricos de emissão e absorção atômicas	33
• Detecção dos íons amônio e a determinação de nitrogênio	36
• Separação dos cátions do Subgrupo III-A e as determinações gravimétricas de alumínio e ferro	37
• Detecção e determinação de níquel	40
• Detecção e determinação de ferro	42
• Teste do “aluminon” e determinação de alumínio.....	43
• Detecção e determinação de bário	44
• Detecção e determinação de estrôncio	45
• Detecção e determinação de cálcio	45
• Detecção de magnésio e determinação de magnésio e de fósforo	46
• Detecção e determinação de chumbo	47

• Identificação de estanho e determinação de ferro por dicromatometria	47
• Detecção e determinação de cloreto	48
• Detecção e determinação de sulfato	51
• Ensaio de corrosão para identificação de fluoreto e determinação de sílica	52
CAPÍTULO 5 - A IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE QUALITATIVA CLÁSSICA PARA A FORMAÇÃO DO QUÍMICO NA ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA.....	54
CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICE 1	70
APÊNDICE 2	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Instituições de Ensino Superior que forneceram as informações solicitadas e seus respectivos cursos	17
Tabela 2. Testes qualitativos para os ânions geralmente estudados em laboratório de ensino	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Caius Plinius Secundus (23 - 79 d.C.)	4
Figura 2. Robert Boyle (1627-1691)	6
Figura 3. Sigismund Andréas Marggraf (1709 - 1782)	7
Figura 4. Torbern Olof Bergman (1735 – 1784).....	8
Figura 5. Heinrich Rose (1795-1864)	9
Figura 6. Carl Remigius Fresenius (1818-1897)	9
Figura 7. Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) e Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899)	11
Figura 8. Espectroscópio construído por Kirchhoff e Bunsen	11
Figura 9. Fritz Feigl (1891-1971)	13
Figura 10. Número de instituições que forneceram as informações solicitadas em rela- ção ao número de instituições contatadas, por região do Brasil : (a) Públicas e (b) Parti- culares	16
Figura 11. Número de cursos que possuem uma disciplina com o nome de “Química Analítica Qualitativa” (ou similar) em suas grades curriculares.....	19
Figura 12. Número de cursos que possuem uma disciplina da área de Química Analítica contendo “análise química qualitativa inorgânica (teoria e prática)” em seu programa	19
Figura 13. Número de cursos em que o conteúdo “análise qualitativa de cátions e ânions por métodos químicos” constitui: (A) todo o programa experimental da discipli- na; (B) apenas parte do programa da disciplina	20
Figura 14. Cargas horárias atribuídas às disciplinas cujos conteúdos programáticos são equilíbrio químico e análise química qualitativa de cátions e ânions (teoria e prática)	21
Figura 15. Indicações sobre qual semestre letivo a disciplina com conteúdo pro- gramático “análise química qualitativa de cátions e ânions” é oferecida	22
Figura 16. Fluxograma simplificado para identificação dos cátions do Grupo I	26
Figura 17. Fluxograma simplificado para separação e identificação dos cátions do Grupo II	27

Figura 18. Fluxograma simplificado para separação e identificação dos cátions do Grupo III	28
Figura 19. Fluxograma simplificado para separação dos cátions do Grupo IV nos Grupos IVA e IVB	29
Figura 20. Fluxograma simplificado para separação e identificação dos cátions do Grupo IVB.....	29
Figura 21. Fluxograma simplificado para separação e identificação dos cátions do Grupo IVA	30
Figura 22. Fluxograma simplificado para a separação e identificação dos cátions do Grupo V	31
Figura 23. Chamas obtidas para os elementos: a - sódio; b - potássio; c - cálcio; d - estrôncio; e - bário	34
Figura 24. Esquema das etapas do processo de atomização que ocorrem na chama, partindo-se da amostra em solução.....	34
Figura 25. Precipitado obtido pela adição de solução de amônia a uma solução contendo os íons Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , em presença de cloreto de amônio	38
Figura 26. Precipitado obtido pela adição de solução de dimetilglioxima à solução contendo íons Ni^{2+} , ligeiramente alcalinizada com solução de amônia	40
Figura 27. Coloração da solução contendo íons Fe^{3+} após adição de solução de tiocianato de amônio	42
Figura 28. Precipitado obtido pela adição de solução de nitrato de prata à solução contendo íons Cl^{-}	49
Figura 29. Precipitado obtido após adição de solução de cloreto de bário a uma solução contendo íons sulfato	51
Figura 30. Destilador utilizado para determinação de nitrogênio em lodo	76
Figura 31. Fotômetro de chama usado para determinação de sódio e potássio em amostra de lodo obtido da ETE de Jundiáí	81
Figura 32. Curva de calibração para sódio.....	82
Figura 33. Curva de calibração para potássio	83

INTRODUÇÃO

Pesquisas realizadas nos Estados Unidos (Reed *et al.*, 1940; Bacon *et al.*, 1950; Hovey, 1963; Krohn, 1966) revelaram que, desde os anos 40 do século vinte, a disciplina de *Química Analítica Qualitativa Inorgânica* foi desaparecendo dos currículos das instituições norte-americanas de ensino superior que passaram a incluir a parte das suas atividades de laboratório na disciplina de Química Geral. Nesses casos, houve uma redução da carga horária destinada às atividades experimentais e a supressão da parte teórica específica da análise qualitativa, especialmente os equilíbrios químicos.

Vários artigos e opiniões foram publicados sobre esse assunto (Wasley, 1946; Swift, 1950; Strong III, 1957; Freiser, 1957) citando como principal motivo para a supressão da disciplina de *Qualitativa* o fato de que os processos analíticos ali ensinados não tinham valor prático real. Isto porque sua aplicação nas indústrias fora bastante reduzida devido ao desenvolvimento dos métodos instrumentais de análise. Diante disso, Strong (1957) sugeriu que um novo curso de *Química Analítica Qualitativa* deveria ensinar, na medida do possível, os princípios básicos das técnicas instrumentais, utilizando alguma atividade prática para isso. Simultaneamente, Freiser (1957) propôs uma disciplina na qual a ênfase seria dada aos métodos de separação e não à detecção dos íons.

Quando entrevistado por Rudy M. Baum, Henry Taube, Prêmio Nobel de Química de 1983, disse que foi um erro o desaparecimento da análise qualitativa dos currículos das universidades norte-americanas, porque esta constituía um meio de introduzir a química descritiva e de motivar os alunos a estudarem as reações químicas que, em sua opinião, “são o coração da química” (Baum, 1984).

Com algumas restrições havia um consenso em torno da idéia de que a análise qualitativa inorgânica era a melhor forma de ilustrar os princípios do equilíbrio químico em solução aquosa e a química inorgânica descritiva (Stubbs, 1959; Hovey, 1963; Toby, 1995). Este argumento justificou sua manutenção no currículo, mesmo que fosse como parte da Química Geral. Dessa forma, “ela passou das mãos dos químicos analíticos para os professores de química inorgânica e geral” (Laitinen, 1980).

Outro atributo importante do curso de *Química Analítica Qualitativa*, mencionado por alguns autores seria o de desenvolver no aluno uma atitude de pesquisador, ao trabalhar com amostras “desconhecidas”. Segundo Benedetti-Pichler *et al.* (1957) o processo de descobrir a composição química de uma amostra requer uma abordagem semelhante à usada em pesquisa. Frank (1957), dentro da mesma idéia, afirmou que a seqüência “pensar e agir” envolvida é muitíssimo similar a que se espera de um futuro pesquisador. Senise (1982), ao falar sobre o papel da Química Analítica na formação do Químico, destaca a função pedagógica que pode ser desempenhada pela *Química Analítica Qualitativa* de estimular o estudante a pensar e a raciocinar criativamente.

Mesmo com todo esse debate, o fato é que a situação da *Disciplina Química Analítica Qualitativa* nas Instituições de Ensino Superior brasileiras não era, até então (Alvim e de Andrade, 2005), publicamente conhecida. Convive-se com opiniões a favor e contra a manutenção dessa disciplina nos currículos, mas nenhuma posição sobre o assunto é claramente assumida por qualquer grupo de pesquisadores ou professores de Química não havendo uma discussão ampla e pública sobre o tema.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

1º) Mostrar e analisar a atual situação da disciplina de *Química Analítica Qualitativa* (ou de seu conteúdo) nos cursos superiores de Química brasileiros através de consulta a 117 instituições de ensino superior que oferecem Licenciatura e/ou Bacharelado em Química em suas diversas modalidades (Química Industrial, Química Tecnológica, Química de Alimentos e Química Ambiental), incluindo todas as regiões geográficas do Brasil.

2º) Reafirmar que a análise química qualitativa “clássica” envolve princípios químicos e conhecimentos práticos relevantes para a formação do Químico, e mostrar que estes são essenciais para a área de Química Analítica devido a sua aplicação, principalmente em métodos oficiais de análise publicados pela *Association of Official Analytical Chemists International* (Cunniff, 1997), *American Society for Testing and Materials* (2003) e *Royal Society of Chemistry*, (Watson, 1994).

3º) Mostrar que o ensino da análise química qualitativa “clássica” pode desempenhar um importante papel na aquisição de habilidades experimentais pelos estudantes, além de induzir neles uma atitude científica e desenvolver o raciocínio analítico.

CAPÍTULO 1

QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA – DA ANTIGUIDADE AOS DIAS ATUAIS

A análise química tem sua origem na antiguidade quando o controle da pureza do ouro e da prata e a prevenção de falsificações eram de suma importância para os administradores das comunidades. Desta forma o desenvolvimento de processos de análise destes metais e de outros materiais era necessário (Szabadváry,1966). O primeiro registro de um teste químico por via úmida de análise qualitativa foi feito há cerca de 2000 anos atrás por Plínio, o Idoso (Figura 1), naturalista romano, autor de *Historiae Naturalis libri*. O objetivo do teste era detectar sulfato de ferro(II) (*atramento sutório*) em acetato de cobre(II) (*aerugo* ou *aeruginis*)¹ e consistia em tratar uma tira de papiro embebida em extrato de noz de galha² com a solução sob exame. Se a tira adquirisse a cor preta, indicava presença de ferro (Hillis, 1945) A substância ativa é o tanino que consiste numa mistura de poliésteres do ácido gálico com açúcares (glicosídeos).



Figura 1. Caius Plinius Secundus (23 - 79 d.C.) Reproduzida de
<http://www.abocamuseum.it/bibliothecaantiqua/Autore_Biografia.asp?Id_Aut=517>.
Acesso em: nov. 2004.

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 (Farmacopéia brasileira, 1959).

Na idade média os processos analíticos usados eram principalmente físicos e aplicados aos metais, até que o uso dos ácidos minerais para dissolver os metais tornou possível trabalhar com as soluções obtidas. Os ácidos foram primeiro usados para análise do ouro e da 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, que veio a ser usado em toda a Europa (Szabadváry,1966).

No período da Iatroquímica³, séculos dezesseis e dezessete, a análise química por via úmida teve um grande desenvolvimento devido ao interesse pelos processos que aconteciam nos organismos vivos cujo meio é aquoso (Szabadváry,1966). O exame 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.

Muitas reações químicas aplicadas na análise qualitativa inorgânica clássica foram descobertas durante este período. O pesquisador inglês Robert Boyle (Figura 2) é considerado o principal responsável por isto (Welcher, 1957). Ele contribuiu muito com o desenvolvimento da Química Analítica na segunda metade do século dezessete estudando o uso de reações químicas para identificação de várias substâncias e introduzindo novos reagentes analíticos, principalmente para aplicação no exame das águas. Boyle parece ter sido o primeiro a empregar sulfeto de hidrogênio (“*volatile sulphureous spirit*”) com fins analíticos, para testar a presença de estanho e chumbo em água (Szabadváry,1966).

Um nome do século dezessete também importante para a análise química, foi o de Otto Tachenius (início do séc.XVII-?), farmacêutico e médico, que realizou um estudo sistemático do efeito do extrato da noz de galha em soluções de sais metálicos observando a cor desenvolvida para vários metais (Szabadváry,1966). Outro registro da época foi feito por Eberhard Gockel (1636-1703) que propôs a adição de ácido sulfúrico (*oleum vitrioli*) para detectar chumbo no vinho: o aparecimento de turbidez branca indicava presença de chumbo (Szabadváry,1966).

Vários trabalhos foram publicados nessa época sobre reações analíticas para

³ “Doutrina médica que surgiu durante o século XVI, que atribuíam a causas químicas tudo o que se passava no organismo são ou enfermo” (<http://proquimica.iqm.unicamp.br/iatroquimica.htm>.)

identificação das substâncias aplicadas a diferentes amostras (urina, remédios, etc.).



Figura 2. Robert Boyle (1627-1691). Reproduzida de <<http://www.groups.dcs.st-and.ac.uk/~history/PictDisplay/Boyle.html>>. Acesso em: fev. 2005.

No século dezoito o aumento das atividades de mineração na Europa fez o interesse da análise química deslocar-se da medicina para a mineralogia e metalurgia. Métodos para a análise de minerais foram desenvolvidos, novos elementos foram descobertos e, em adição aos exames qualitativos, a análise quantitativa por via úmida foi bastante usada (Szabadváry, 1966).

Em 1745, o químico alemão Sigismund Andréas Marggraf (Figura 3) fez um exame sistemático do comportamento de muitos metais em solução quando tratados com álcalis (carbonato ou hidróxido)⁴. Foi ele quem adaptou a reação do “azul da Prússia” (hexacianoferrato(II) de potássio) para fins analíticos com o objetivo de testar a presença de ferro em águas. Um outro trabalho feito por ele, bastante interessante como registro histórico, foi a descoberta da diferença entre o nitrato de sódio (obtido do sal-gema pela remoção do cloreto com ácido nítrico) e o nitrato de potássio (salitre). Ele afirmou que, embora similares em alguns aspectos, não eram a mesma substância, porque apresentavam cristais com formas diferentes por evaporação de suas soluções e, quando colocados em carvão incandescente, produziam chamas com cores diferentes: amarela para o nitrato de sódio e azulada para o salitre (Szabadváry, 1966).

⁴ O termo álcali correspondia a uma ampla faixa de substâncias, em alguns textos refere-se a carbonato e em outros a hidróxido.

Este é o mais antigo registro do teste de chama aplicado à análise.



Figura 3. Sigismund Andréas Marggraf (1709 - 1782). Reproduzida de <<http://histoirechimie.free.fr/Lien/MARGGRAFF.htm>>. Acesso em: fev. 2005.

Destacam-se no século dezoito os trabalhos do químico sueco Torbern Olof Bergman (Figura 4), reunidos em um livro com o título de *Opuscula physica et chimica*, em 1779. 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. O conjunto de seus trabalhos sobre análise química é considerado a base para o surgimento da Química Analítica como um ramo separado da Química (Szabadváry, 1966; Welcher, 1957).

Em fins do século dezoito a maioria das reações químicas usadas em análise qualitativa inorgânica já era conhecida.

No trabalho intitulado *De analysi aquarum* de Bergman encontram-se as descrições de todos os reagentes analíticos conhecidos na época, bem como a descrição de uma marcha analítica detalhada para o exame da água. Por exemplo, ele descreve, entre outros, o ácido oxálico (*acidum sacchari*) como o reagente mais sensível para cálcio (*cal*), o carbonato de amônio (*alkali volatili aeratum*) como um precipitante dos metais e das *terras* (magnésio, bário, cálcio e alumínio), e propõe o uso combinado desses para obtenção de mais informações. Por exemplo, após remover cálcio com ácido oxálico, podia-se precipitar o magnésio e o alumínio (*terra argilosa*) com solução de carbonato de amônio. O precipitado obtido poderia ser separado e

testado com ácido: se dissolvesse com efervescência tratava-se de magnésio e se dissolvesse sem efervescência era alumínio (Szabadváry 1966). Isto porque nestas condições precipitaria o carbonato de magnésio e o hidróxido de alumínio. Este procedimento e outros descritos podem ser considerados processos sistemáticos de análise. Segundo Welcher (1957), Kolthoff (1973) e Beck II (1994), Bergman forneceu a base para a introdução da análise sistemática.

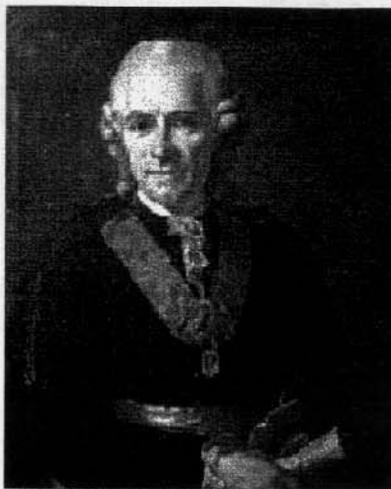


Figura 4. Torbern Olof Bergman (1735 – 1784). Reproduzida de <http://www.chemsoc.se/sidor/Sekt/ANALYT/torbern.htm>. Acesso em: fev. 2005.

A elaboração de esquemas de análise qualitativa sistemática incluindo todos os elementos conhecidos aconteceu com a publicação dos livros dos alemães Heinrich Rose (Figura 5) em 1829 e Carl Remigius Fresenius (Figura 6) em 1841 (Szabadváry 1966).

Em seu livro *Handbuch der analytischen Chemie*, Rose apresenta pela primeira vez um curso sistemático de análise qualitativa. Este não sofreu modificações essenciais em suas edições posteriores. Em 1851, uma edição foi publicada com outro título e texto mais detalhado sendo traduzida para o francês e para o inglês. Neste se encontra a descrição das reações características de cada elemento químico em uma primeira parte e numa segunda parte a descrição da marcha a seguir nas análises qualitativas, precedida de uma lista dos reagentes empregados nas análises (Rose, 1859). No prefácio, Rose menciona a pretensão de que esta nova edição fosse uma obra de referência para químicos experientes além de um livro texto para estudantes.



Figura 5. Heinrich Rose (1795-1864). Reproduzida de <<http://www.Homepage.mac.com/dtrapp/Elements/myth.html>>. Acesso em: nov. 2004.



Figura 6. Carl Remigius Fresenius (1818-1897). Reproduzida de <<http://www.chemsoc.org/networks/enc/fecs/Fresenius.htm>>. Acesso em: nov. 2004.

O livro de Fresenius, *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, lançado em 1841, tornou-se um grande sucesso. Fresenius selecionou apenas aqueles elementos mais comuns e classificou-os em grupos analíticos com base na solubilidade de seus sulfetos. A classificação dos cátions e a marcha analítica proposta para identificação dos mesmos são, essencialmente, as mesmas utilizadas, atualmente, no ensino desta matéria.

As edições seguintes do livro se enriqueceram das experiências reunidas nos cursos práticos ministrados em seu laboratório fundado em 1848 e das matérias

publicadas no periódico *Zietschrift fur analytische Chemie*, também fundado por Fresenius em 1862. Seu livro alcançou 16 edições escritas por ele e uma 17ª edição revisada pelo seu filho (Fresenius, 1922). Nesta última encontramos em sua primeira parte a explicação dos princípios químicos e das operações da química analítica e as descrições do sistema de classificação dos elementos em grupos analíticos e das reações analíticas dos cátions e dos ânions. Na segunda parte do livro é apresentada a marcha sistemática da análise química qualitativa. Além das informações conceituais e técnicas sobre a Química Analítica Qualitativa, seu livro também apresenta sugestões de como ensinar esta matéria, portanto, cumprindo duas funções a de informar e a de instruir.

Os livros mais recentes sobre o assunto apresentam uma estrutura bastante similar aos livros de Fresenius e de Rose. Primeiro apresentam os princípios teóricos depois descrevem as reações individuais dos cátions e ânions e por fim, a análise sistemática com as marchas analíticas.

Mesmo não se incluindo entre os métodos químicos de análise qualitativa, o principal tema deste histórico, também merece destaque o uso da espectroscopia como ferramenta analítica na segunda metade do século dezenove. Isto aconteceu a partir dos trabalhos dos cientistas Kirchhoff e Bunsen (Figura 7). Bunsen, professor de Química da Universidade de Heidelberg, utilizava as cores conferidas à chama do bico de Bunsen pelos sais metálicos em análise qualitativa (Pearson e Ihde, 1951). Para melhor diferenciar as cores, ele as via através de soluções ou vidros coloridos. Kirchhoff, professor de Física da mesma universidade, aconselhou Bunsen a fazer a luz da chama passar através de um prisma de vidro e, assim, ver o espectro produzido.

Em 1860 estes cientistas publicaram os resultados de seus experimentos com um espectroscópio visual (Figura 8) (Kirchhoff e Bunsen, 1860). Eles obtiveram os espectros de diferentes compostos de sódio, potássio, lítio, estrôncio, cálcio e bário em diferentes temperaturas e tipos de chamas, verificando que estes fatores não afetavam a posição das linhas espectrais produzidas pelo mesmo metal.

Desta forma foi proposto um método de análise qualitativa baseado na observação das linhas espectrais produzidas pela amostra sendo este mais sensível que os métodos químicos.



Figura 7. Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) e Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899). Reproduzido de <<http://siolinw.obspm.fr/.../niveau3-7/3-Bunsen.html>>. Acesso em: nov. 2004.

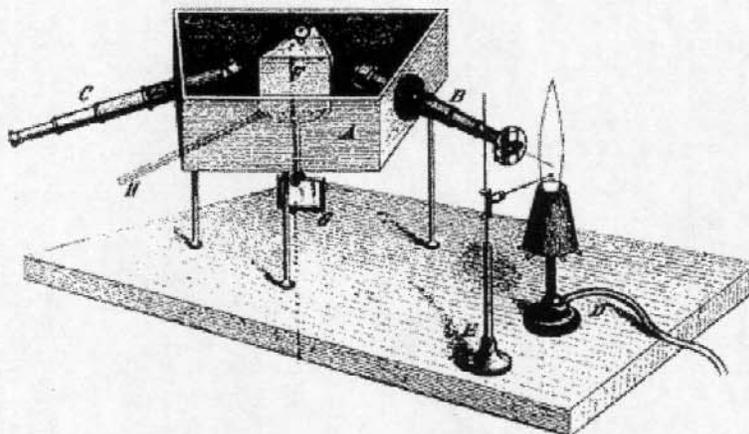


Figura 8. Espectroscópio construído por Kirchhoff e Bunsen. Reproduzido de <<http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Chem-History/Kirchhoff-Bunsen-1860.html>>. Acesso em: mar. 2005

Os autores também chamaram a atenção para a importância da espectroscopia na descoberta de novos elementos químicos. De fato, em 1861, eles publicaram um trabalho relatando a descoberta do rubídio e do céσιο.

O desenvolvimento das Técnicas microanalíticas no final do século dezenove e no início do século vinte deu um novo fôlego à análise qualitativa por métodos químicos.

Na segunda metade do século dezenove o microscópio passou a ser bastante usado como instrumento analítico, principalmente em Mineralogia (Hillis, 1945). O

grande avanço na análise química microscópica deu-se com os trabalhos de Theodor Heinrich Behrens (1843-1905), considerado o fundador desta área da análise química (Chamot e Mason, 1928). Em um livro publicado em 1894, Behrens descreveu as propriedades dos cristais de 59 elementos. Outros cientistas que contribuíram para o desenvolvimento deste ramo da microanálise foram Nicolaas Schoorl e Friedrich Emich (Hillis, 1945) e Emile Monnin Chamot, Clyde Walter Mason e Ardoino Martini (van Nieuwenburg, 1956).

Um outro ramo da microanálise qualitativa que se desenvolveu na primeira metade do século vinte é aquele conhecido como análise de toque ou testes de gota (“spot tests”).

Apesar de ser uma técnica muito antiga (vide o teste de Plinius para sulfato ferroso e os testes com extratos vegetais para acidez e basicidade de Boyle), a primeira descrição precisa de uma análise de toque foi feita em 1859 por Hugo Schiff (1834-1915). Ele detectou ácido úrico em urina usando papel de filtro impregnado com carbonato de prata (formava-se uma mancha marrom de prata) e determinou a sensibilidade da reação testando uma série de soluções diluídas de ácido úrico.

Os estudos de Christian Friedrich Schönbein e Friedrich Goppelsroeder, publicados em 1861 e 1910 respectivamente, sobre o efeito da capilaridade do papel de filtro e sua aplicação analítica levaram Fritz Feigl (Figura 9) e colaboradores a investigar a possibilidade de realizar reações que geram produtos coloridos, na forma de teste de gota, nas várias zonas do papel de filtro para detectar as espécies separadas por capilaridade (Feigl e Anger, 1972). O objetivo foi propor uma análise inorgânica qualitativa por capilaridade. Esses estudos foram conduzidos de 1917 a 1921 com soluções de sais dos metais do grupo do sulfeto de amônio (Feigl e Stern, 1921) e posteriormente, em 1923, com os cátions metálicos do grupo do sulfeto de hidrogênio (Feigl e Neuber, 1923). Eles observaram que muitas reações executadas em tubos de ensaio na análise qualitativa inorgânica clássica apresentavam grande sensibilidade quando executadas como testes de gota. Na sua busca por maior sensibilidade e seletividade das reações, Feigl desenvolveu novos reagentes e introduziu os conceitos de mascaramento e desmascaramento em química. Grande parte de seus trabalhos foi desenvolvida no Brasil, na cidade do Rio de Janeiro, onde ele passou a viver a partir de 1940. Os trabalhos desenvolvidos por este cientista e seus colaboradores foram

reunidos em livros (Feigl e Anger, 1966; Feigl e Anger, 1972) e vieram a consolidar esta nova área da análise química.



Figura 9. Fritz Feigl (1891-1971). Reproduzida de <http://www.iq.ufrj.br/index_2.html>. Acesso em: nov. 2004.

Muitos estudos sobre a aplicação do “spot test” em análise qualitativa inorgânica foram realizados a partir dos trabalhos de Feigl, como os trabalhos de Tananaeff (1924) que descreveu testes de gota para detecção individual dos cátions do 1º ao 3º grupo na presença dos outros e de van Nieuwenburg (1931) que propôs o uso das reações de gota em uma análise sistemática incluindo cátions e ânions após a separação dos grupos seguindo o esquema clássico do sulfeto de hidrogênio. Em um outro trabalho (Davies, 1940), o método do sulfeto de hidrogênio para a separação dos grupos também é mantido e os elementos de cada grupo são identificados por reações de gota.

O cientista austríaco Anton Benedetti-Pichler também foi um importante pesquisador das técnicas em micro escala aplicadas à Química (Benedetti-Pichler, 1937).

Paralelo aos trabalhos sobre a microanálise, estudos e aplicações de novos reagentes (principalmente orgânicos) foram desenvolvidos com o intuito de alcançar maior seletividade e sensibilidade nos testes qualitativos e também com vistas à aplicação na análise quantitativa. Um exemplo destes é o uso da dimetilglioxima para detecção e determinação de níquel (Tschugaeff, 1905; Brunck, 1907).

A partir da metade do século vinte os trabalhos publicados sobre a análise

qualitativa clássica tiveram seu foco voltado para as atividades do ensino. Vários destes propunham esquemas alternativos de separação dos cátions que visavam a substituição ou eliminação do uso do sulfeto de hidrogênio (West e Vick, 1957; Lumme e Tummavuori, 1973). Outros 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, na presença um do outro, sem o uso de cianeto de potássio (Sanyal, 1959; Chandra, 1961; Whitehead e Hatcher, 1962; Abrão, 1963; Chakraborty *et al*, 2002).

Encontram-se, principalmente, várias publicações que mostram abordagens não tradicionais da análise qualitativa nos laboratórios de ensino (Thompson e Bixler, 1971; Lambert e Meloan, 1977; Haendler *et al*, 1982; Petty, 1991; Solomon *et al*, 1991; Tan *et al*, 1998).

Atualmente pouco se publica sobre análise qualitativa inorgânica clássica e o que é publicado tem sido na área de Educação Química (Woodfield *et al*, 2004; Tan *et al*, 2004). Isto se deve, provavelmente, à política editorial das revistas científicas da área que tendem a privilegiar os trabalhos sobre temas considerados de última geração. De modo que não há espaço nestas revistas para pesquisas sobre reações químicas aplicadas à análise química. Esta política acaba por determinar o tipo de pesquisa a ser desenvolvida no meio acadêmico.

Cientificamente a Química Analítica Qualitativa clássica pode estar em estagnação, mas sua aplicação ainda encontra lugar como método de referência para alguns produtos (Cunniff, 1997; American Society for Testing and Materials, 2003) e na identificação de resíduos em laboratórios de ensino (Afonso *et al*, 2005).

A história mostra que nada é totalmente novo e que por isso o antigo não deve ser descartado e sim conhecido para que novos conhecimentos sejam construídos.

CAPÍTULO 2

A QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA NAS INSTITUIÇÕES DE ENSINO SUPERIOR BRASILEIRAS

• A Pesquisa

Após consulta na página do Ministério da Educação e no Guia do Estudante-Vestibular 2004, publicado pela Editora Abril, acessaram-se pela internet as páginas das instituições. Através de consulta à página e contato direto com a Coordenação do Curso por meio de correio eletrônico, buscou-se saber qual era a grade curricular do mesmo, as cargas horárias e os pré-requisitos das disciplinas curriculares, bem como as ementas e/ou programas das disciplinas da área de Química Analítica.

A partir dos dados obtidos extraíram-se as seguintes informações consideradas relevantes para análise:

- 1ª) Número de cursos em que existe uma disciplina com o nome de “Química Analítica Qualitativa” ou similar (ex. Análise Química Qualitativa, Laboratório de Análise Qualitativa, etc) na grade curricular.
- 2ª) Número de cursos em que o conteúdo “análise qualitativa de cátions e ânions por métodos químicos” faz parte do programa de uma disciplina da área de Química Analítica.
- 3ª) Número de cursos em que o conteúdo “análise qualitativa de cátions e ânions por métodos químicos” constitui todo o programa prático e em que ele é apenas uma parte do programa de uma disciplina da área de Química Analítica.
- 4ª) Carga horária atribuída à disciplina contendo o conteúdo mencionado acima.
- 5ª) Momento dos cursos (período, etapa, semestre, ano, etc.) em que a disciplina é oferecida e pré-requisito(s) para a mesma.
- 6ª) Número de cursos em que esse conteúdo é ensinado em disciplinas de Química Geral ou Inorgânica.

Das cento e dezessete IES brasileiras contatadas, sessenta e seis nos forneceram todos os dados solicitados, incluindo instituições públicas e instituições particulares (Figura 10; Tabela 1).

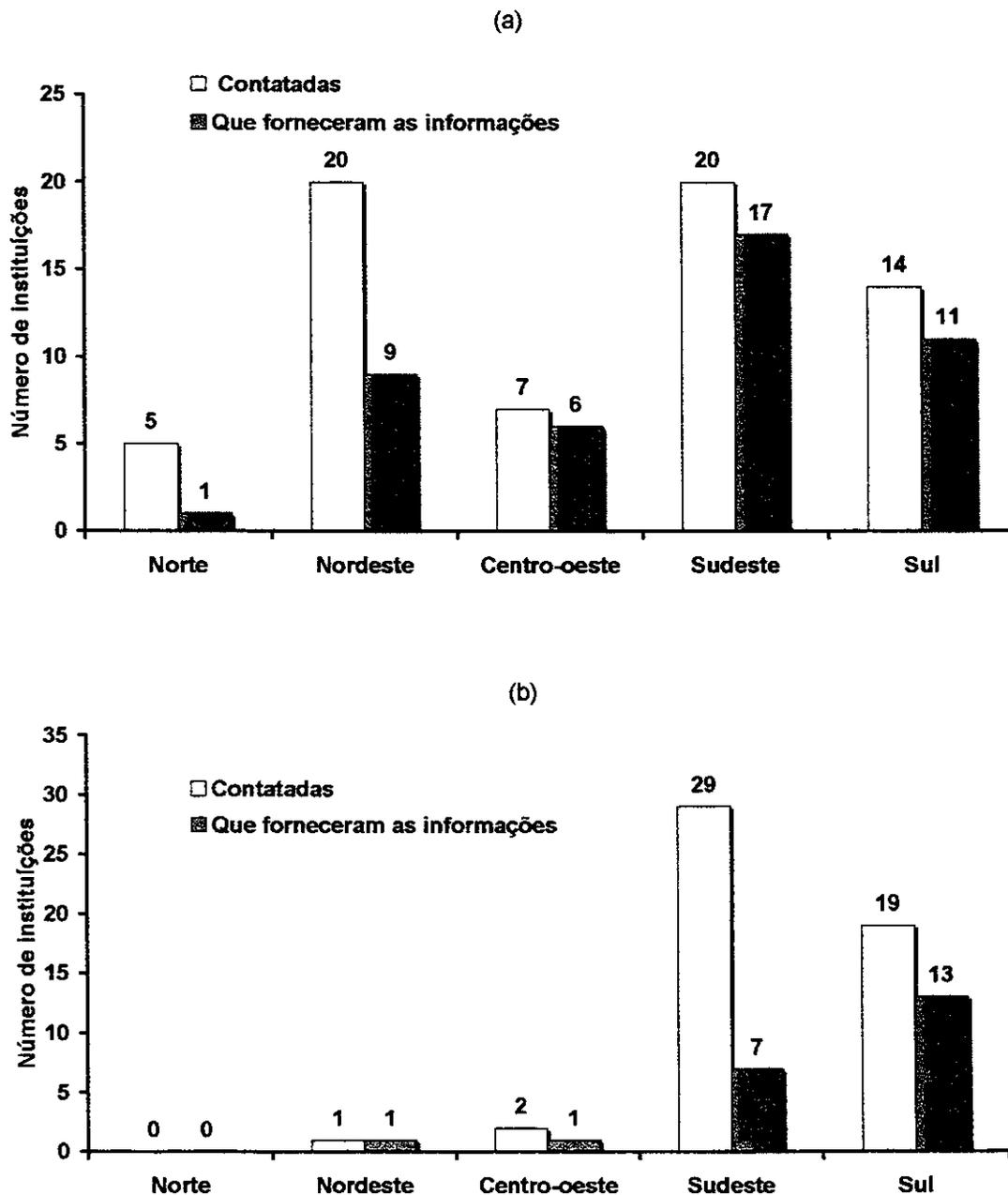


Figura 10. Número de instituições que forneceram as informações solicitadas em relação ao número de instituições contatadas, por região do Brasil: (a) Públicas e (b) Particulares.

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

INSTITUIÇÃO	CURSO(S)*	NATUREZA JURÍDICA**
Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás	QI	Pública
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP	B, L e QT	Pública
Instituto de Química de São Carlos / USP	B	Pública
Universidade de São Paulo	B, L e QT	Pública
Universidade do Estado do Rio de Janeiro	L	Pública
Universidade Estadual da Paraíba	B, L e QT	Pública
Universidade Estadual de Campinas	B, L e QT	Pública
Universidade Estadual de Goiás	QI	Pública
Universidade Estadual de Londrina	B, L e QT	Pública
Universidade Estadual de Maringá	B e L	Pública
Universidade Estadual de Santa Cruz	L	Pública
Universidade Estadual do Ceará	L	Pública
Universidade Estadual do Centro-Oeste	B, L e QT	Pública
Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul	L	Pública
Universidade Estadual do Oeste do Paraná	B, L e QT	Pública
Universidade Estadual do Piauí	L	Pública
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul	QA	Pública
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia	B, L e QT	Pública
Universidade Estadual Paulista	B, L e QT	Pública
Universidade Federal de Santa Maria	L e QI	Pública
Universidade Federal da Paraíba	B e L	Pública
Universidade Federal de Goiás	B, L e QI	Pública
Universidade Federal de Juiz de Fora	B e L	Pública
Universidade Federal de Minas Gerais	B e L	Pública
Universidade Federal de Pernambuco	B, L e QI	Pública
Universidade Federal de Santa Catarina	B, L e QT	Pública
Universidade Federal do Espírito Santo	L	Pública
Universidade Federal do Pará	B, L e QI	Pública
Universidade Federal do Paraná	B e L	Pública
Universidade Federal do Rio de Janeiro	B e L	Pública
Universidade Federal do Rio Grande do Sul	B e L	Pública
Universidade Federal Fluminense	B, L e QI	Pública
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro	B e L	Pública
Fundação Universidade de Brasília	B e L	Mista
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso	B e L	Mista
Fundação Universidade Federal de Ouro Preto	QI	Mista
Fundação Universidade Federal de Pelotas	B, L e QA	Mista
Fundação Universidade Federal de São Carlos	B e L	Mista
Fundação Universidade Federal de São João Del Rei	L	Mista
Fundação Universidade Federal de Sergipe	B, L e QI	Mista
Fundação Universidade Federal de Uberlândia	B e L	Mista
Fundação Universidade Federal de Viçosa	B e L	Mista

(continua)

(continuação)

INSTITUIÇÃO	CURSO(S)*	NATUREZA JURÍDICA**
Fundação Universidade Federal do Piauí	B e L	Mista
Fundação Universidade Federal do Rio Grande†	L	Mista
Centro Universitário La Salle	L e QT	Particular
Centro Universitário Univates	QA	Particular
Faculdades Integradas do Vale do Ribeira	L	Particular
Fundação Universidade Regional de Blumenau	B e L	Particular
Instituto Manchester Paulista de Ensino Superior	B	Particular
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis	QA	Particular
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro	B, L e QI	Particular
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul	L e QI	Particular
Universidade Católica de Brasília	L	Particular
Universidade Católica de Pelotas	QAm	Particular
Universidade Católica de Pernambuco	B, L e QI	Particular
Universidade da Região de Joinville	QI	Particular
Universidade de Passo Fundo	B e L	Particular
Universidade de Santa Cruz do Sul	L e QI	Particular
Universidade do Contestado	QA	Particular
Universidade do Sul de Santa Catarina	L	Particular
Universidade Metodista de Piracicaba	B	Particular
Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí	QA	Particular
Universidade Presbiteriana Mackenzie	L	Particular
Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul	B, L e QA	Particular
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões	B e L	Particular
Universidade São Francisco	L	Particular

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

QA = Química de Alimentos; QAm = Química Ambiental

** O termo *Particular* foi usado para designar as instituições de natureza privada, com ou sem fins lucrativos e a palavra *Mista* refere-se às Fundações Federais.

†Rio Grande do Sul

• Análise dos dados

Os resultados apresentados nas Figuras 11 e 12 mostram que a grande maioria das instituições analisadas (41 públicas e 21 particulares) tem nos currículos de seus cursos de Química uma disciplina de Química Analítica na qual a clássica análise qualitativa de cátions e ânions é ensinada. Portanto, o ensino da análise qualitativa inorgânica pelos métodos tradicionais ainda é tido como relevante dentro dos cursos de

Química, sendo esses conhecimentos merecedores de uma disciplina específica de Química Analítica para ministrá-los.

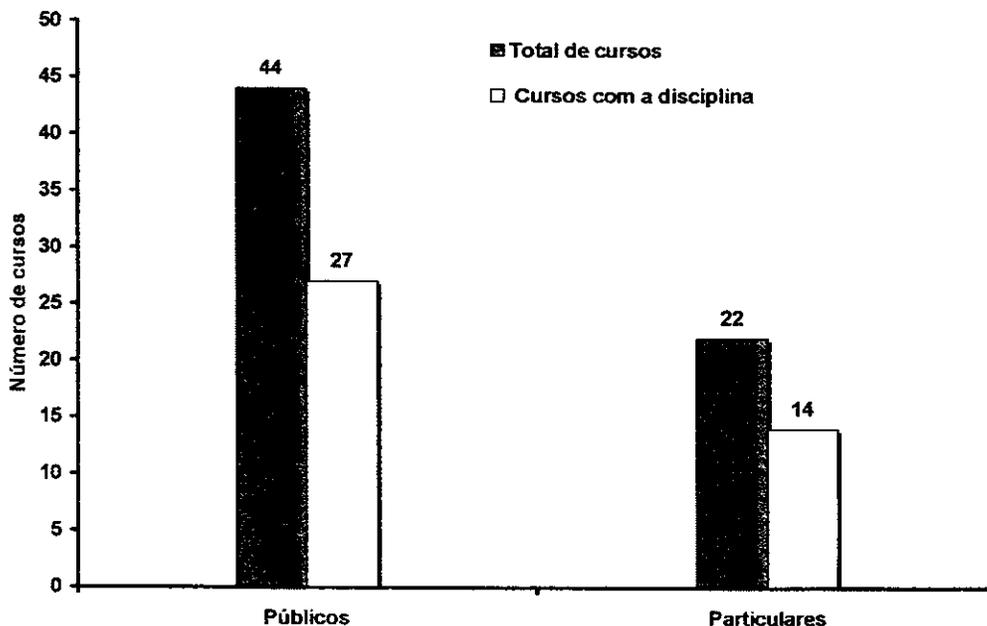


Figura 11. Número de cursos que possuem uma disciplina com o nome de “Química Analítica Qualitativa” (ou similar) em suas grades curriculares.

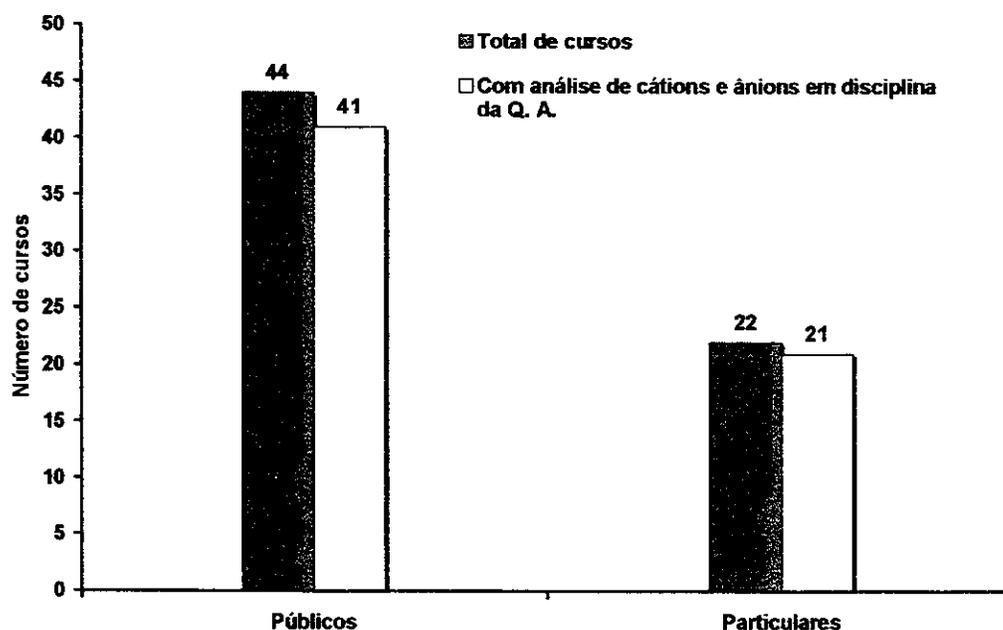


Figura 12. Número de cursos que possuem uma disciplina da área de Química Analítica contendo “análise química qualitativa inorgânica (teoria e prática)” em seu programa.

Os dados colhidos parecem indicar que essa conduta é uniforme e não é influenciada nem pela natureza da instituição (pública ou particular) nem pela região geográfica do país.

Outra informação relevante é que cinquenta dos sessenta e seis cursos analisados têm a análise de cátions e ânions como todo o programa da parte experimental de uma disciplina de Química Analítica, enquanto que em doze cursos esse conteúdo é um tópico do programa da disciplina que também contém tópicos da análise quantitativa, como gravimetria e volumetria (Figura 13).

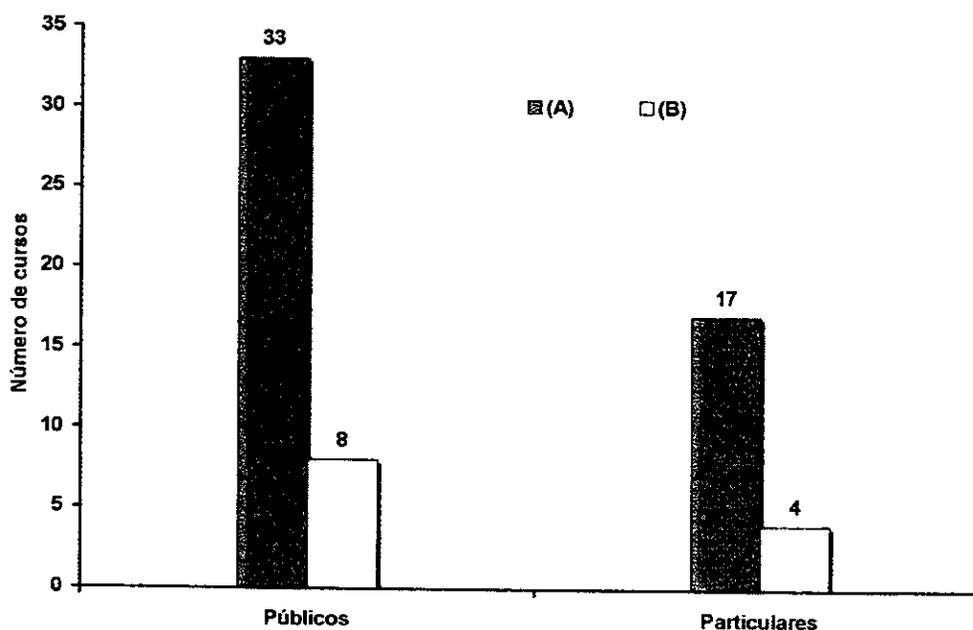


Figura 13. Número de cursos em que o conteúdo “análise qualitativa de cátions e ânions por métodos químicos” constitui: (A) todo o programa experimental da disciplina; (B) apenas parte do programa da disciplina

Quanto à carga horária, foi contabilizado o tempo total despendido com o ensino da teoria dos equilíbrios químicos e dos métodos de separação e identificação dos cátions e ânions, nos cinquenta cursos. Como este apresentou uma grande variação entre os cursos (de 60 a 200 horas), levantou-se o número de cursos por faixa de carga horária (Figura 14). Vê-se que os cursos particulares tendem a estabelecer uma carga horária menor quando comparados aos cursos públicos, que se distribuem igualmente

em três faixas de carga horária. Deve-se notar que apenas um curso particular dedica uma carga horária em torno de 120 horas para o ensino desses conteúdos. Isto indica que no Brasil os métodos químicos de análise qualitativa inorgânica e seus fundamentos teóricos são considerados conhecimentos necessários aos estudantes, pois os cursos de Química empregam uma carga horária significativa nessa disciplina, notadamente nos cursos públicos.

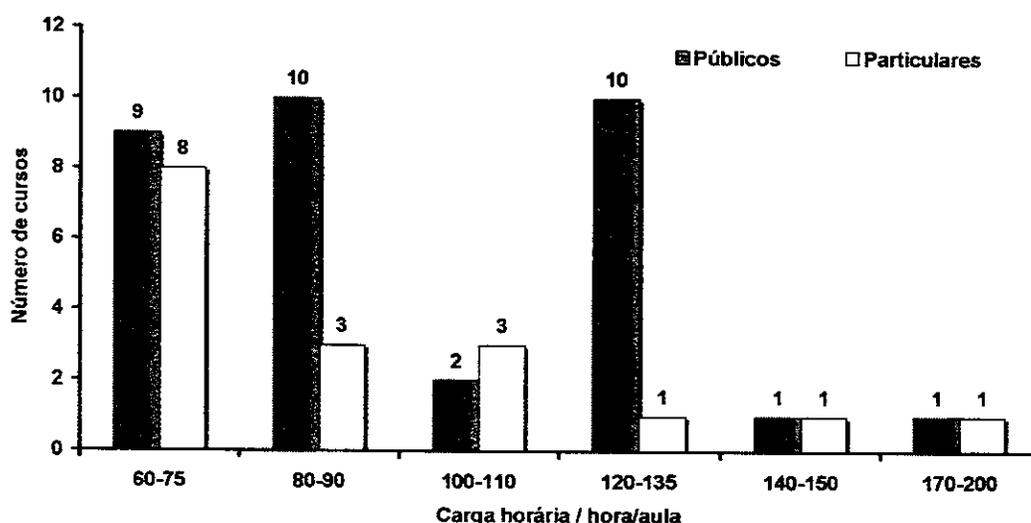


Figura 14. Cargas horárias atribuídas às disciplinas cujos conteúdos programáticos são equilíbrio químico e análise química qualitativa de cátions e ânions (teoria e prática).

Quanto ao momento em que este conteúdo é oferecido, verificou-se que, com exceção de um curso, todos os outros oferecem esse conteúdo a partir do 2º semestre. Mais exatamente, a maioria deles oferece a disciplina a partir do 3º semestre (Figura 15). Como a química analítica qualitativa inorgânica se caracteriza por um conjunto de conhecimentos técnicos e científicos aplicados, fundamentados em conceitos e teorias da química inorgânica e da físico-química, as IES brasileiras parecem considerar que seja difícil para um aluno ingressante executar os experimentos da análise qualitativa, sem um conhecimento prévio dos aspectos teóricos da matéria e um treinamento básico em técnicas de laboratório.

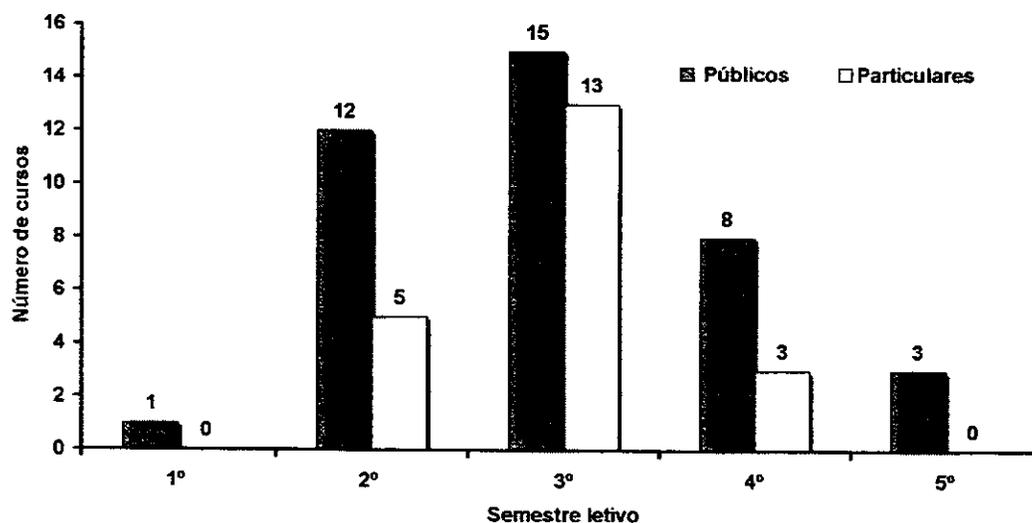


Figura 15. Indicações sobre qual semestre letivo a disciplina com conteúdo programático “análise química qualitativa de cátions e ânions” é oferecida.

E em relação aos pré-requisitos, apenas trinta e quatro cursos mencionam esta exigência de forma explícita. Destes, vinte e seis cursos estabeleceram como pré-requisito apenas a disciplina de Química Geral. Entre os restantes, três mencionam apenas a disciplina de Química Inorgânica, um menciona apenas uma disciplina da Química Analítica e três as disciplinas de Química Geral e Química Inorgânica, conjuntamente.

Além disso, pode-se destacar que apenas dois cursos ministram esse conteúdo em alguma disciplina do ciclo básico (Química Geral ou simplesmente Química). Também foi constatado que dois cursos públicos não têm esse conteúdo em seus currículos obrigatórios.

CAPÍTULO 3

O ENSINO DA PESQUISA QUALITATIVA DE CÁTIONS E ÂNIONS

• O que existe na literatura

Encontram-se na literatura sugestões de esquemas de análise sistemática para cátions que não usam o sulfeto de hidrogênio como agente precipitante (West e Vick, 1957; Lumme e Tummavuori, 1973) para serem aplicados no ensino. Segundo os autores estes apresentam a vantagem de eliminar a poluição do ar provocada pelos vapores do sulfeto de hidrogênio e em alguns esquemas também se elimina a liberação de vapores de amônia. O uso da tioacetamida, proposto pela primeira vez por Barber e Grzeskowiak (1949), também tem sido recomendado como alternativa para eliminar as conseqüências desagradáveis e inconvenientes do uso do sulfeto de hidrogênio gasoso em laboratórios de ensino. A hidrólise da tioacetamida a quente, tanto em meio ácido quanto em meio básico, gera sulfeto de hidrogênio homogeneamente:



Encontram-se também várias publicações que mostram abordagens não tradicionais da análise qualitativa nos laboratórios de ensino. Nestas nota-se uma preocupação em simplificar os procedimentos experimentais trabalhando com poucos reagentes e soluções (Thompson e Bixler, 1971; Haendler *et al*, 1982), ou selecionando os íons a serem estudados de acordo com sua relevância ambiental (Lambert e Meloan, 1977) e toxicidade dos resíduos gerados (Petty, 1991) ou ainda escolhendo trabalhar com substâncias do cotidiano do aluno (Solomon *et al*, 1991; Oliver-Hoyo *et al*, 2001). Alguns apresentam como vantagem pedagógica a elaboração pelos alunos de seus próprios esquemas de separação e identificação dos íons (Thompson e Bixler, 1971;

Haendler *et al*, 1982; Tan *et al*, 1998) permitindo ao aluno exercitar o raciocínio lógico e analítico e a capacidade de tomar decisões.

• O que é aplicado no Brasil

O conteúdo programático da *Química Analítica Qualitativa Inorgânica*, no Brasil, geralmente compreende a teoria do equilíbrio químico em solução aquosa e a separação e identificação de espécies químicas inorgânicas em solução ou em amostras sólidas, empregando os métodos clássicos. Como mostrado anteriormente, um grande número dos cursos de graduação tem em seu currículo esta disciplina. Alguns apresentam duas disciplinas, uma responsável pela parte teórica e outra pela parte experimental.

Verifica-se que, na maioria dos cursos brasileiros, o esquema ensinado para análise sistemática dos cátions é o publicado em Treadwell (1937) com pequenas modificações. Alguns cursos usam a tioacetamida para precipitar os cátions na forma de sulfetos em meio ácido e em meio alcalino, como descrito em Baccan *et al* (1997).

A classificação dos cátions em grupos analíticos usada varia com a instituição. Há cursos que usam aquela proposta em Fresenius (1922) e outros usam a descrita em Treadwell (1937) e Vogel (1981). A seguir é dada a classificação baseada em Fresenius⁵:

- Grupo I: Na^+ , K^+ , NH_4^+ - não precipitam com um mesmo reagente.
- Grupo II: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} - seus carbonatos são pouco solúveis e seus sulfetos são solúveis em água.
- Grupo III: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} - precipitam como hidróxidos e sulfetos em meio neutro ou alcalino.
- Grupo IV: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn^{2+} , Sn^{4+} - seus sulfetos são pouco solúveis em meio ácido e neutro.
- Grupo V: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} - precipitam como cloretos em água.

⁵ Na classificação original Fresenius dividiu os metais em seis grupos (Fresenius, 1922; Szabadváry, 1966). Prata, mercúrio(I) e chumbo pertencendo à primeira divisão do Grupo V (cujos cloretos são pouco solúveis) que possui na sua segunda divisão cobre, cádmio, mercúrio(II) e bismuto (cujos sulfetos precipitam de soluções ácidas, neutras ou alcalinas). Antimônio, estanho e arsênio fazendo parte do Grupo VI (cujos sulfetos precipitam de soluções ácidas).

Em geral, o aluno faz um estudo das reações usadas para identificação dos cátions de cada grupo e de alguns ânions, seguido do estudo das marchas analíticas para separação e identificação dos cátions nos grupos. Por fim é dada ao aluno a tarefa de analisar uma amostra “desconhecida”⁶ na qual ele deverá aplicar um esquema sistemático de separação e identificação das espécies iônicas presentes. A seqüência geralmente seguida pelo aluno ao analisar esta amostra compreende três etapas: 1^a - Testes preliminares (observação da aparência da amostra, testes de solubilidade, testes de chama, pesquisa dos íons amônio e carbonato e reações com ácido sulfúrico diluído e concentrado); 2^a- Pesquisa dos ânions; 3^a- Pesquisa dos cátions⁷.

Os ânions geralmente estudados são cloreto, brometo, iodeto, fluoreto, nitrato, nitrito, sulfeto, carbonato, sulfato, fosfato, borato e acetato. Apesar da existência de classificações dos ânions em grupos para análise sistemática, estas têm sido pouco usadas nos cursos, sendo os ânions pesquisados através de testes particulares. Os testes qualitativos para os ânions estudados na disciplina de *Química Analítica I* oferecida pelo Instituto de Química da UNICAMP são apresentados de forma resumida na Tabela 2.

As marchas analíticas geralmente usadas para separação e identificação dos cátions dos Grupos I, II, III, IV e V são dadas a seguir (Figuras 16 a 22). As dos Grupos I, II e III foram extraídas da disciplina de *Química Analítica I* oferecida pelo Instituto de Química da UNICAMP e as demais de Baccan (1997) e de Vogel (1981), que são os livros mais citados como referência bibliográfica nos cursos de Química analisados.

⁶ Trata-se de uma amostra cuja composição é conhecida pelo professor ou instrutor.

⁷ Esta ordem pode ser invertida, sendo os cátions pesquisados em primeiro lugar e depois os ânions.

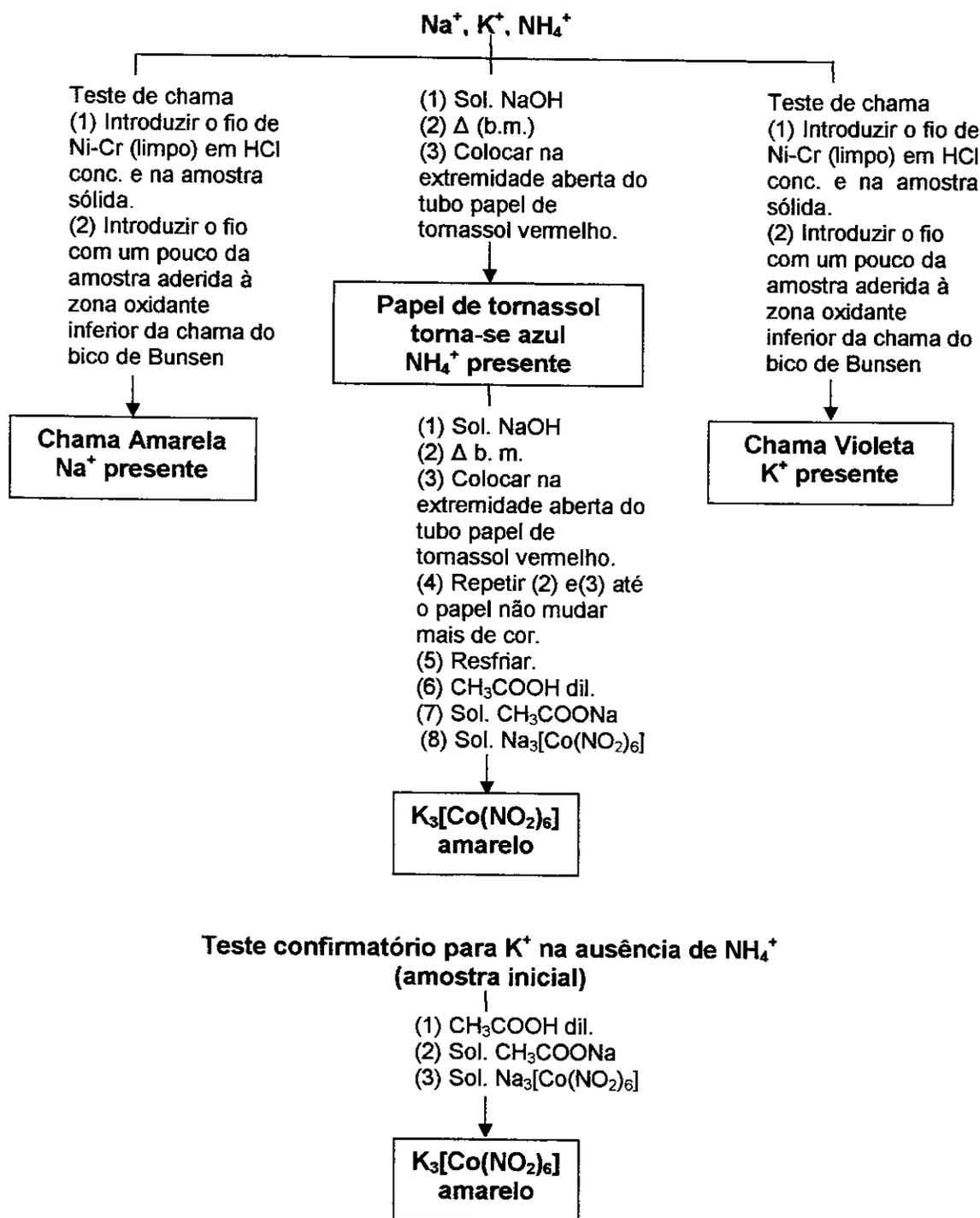


Figura 16. Fluxograma simplificado para identificação dos cátions do Grupo I

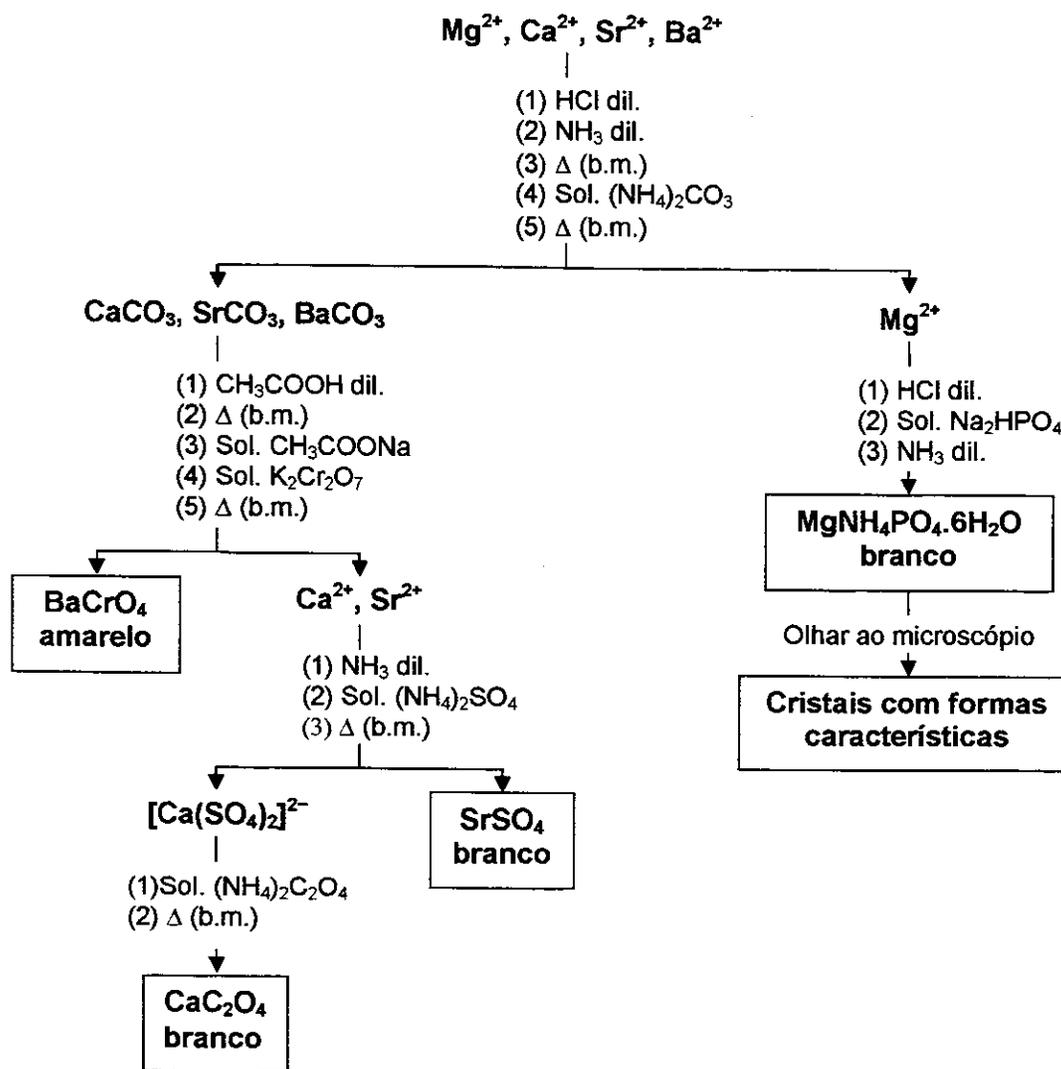


Figura 17. Fluxograma simplificado para separação e identificação dos cátions do Grupo II

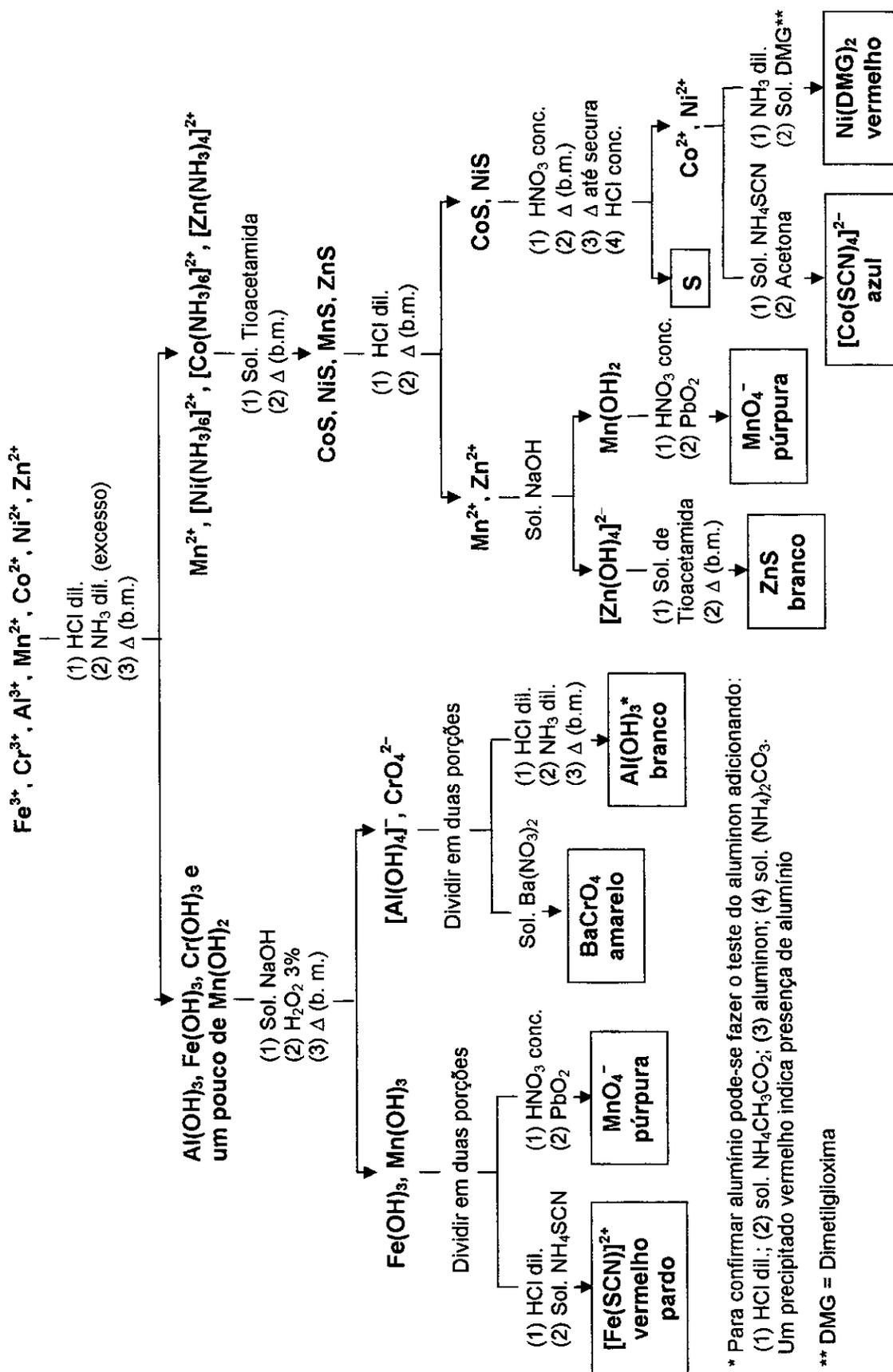


Figura 18. Fluxograma simplificado para separação e identificação dos cátions do Grupo III

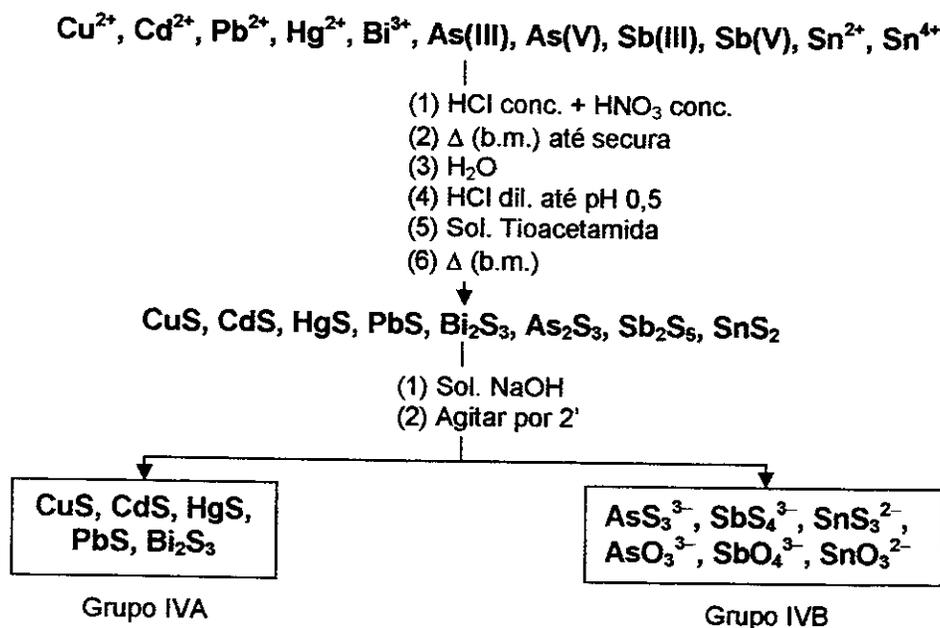


Figura 19. Fluxograma simplificado para separação dos cátions do Grupo IV nos Grupos IVA e IVB

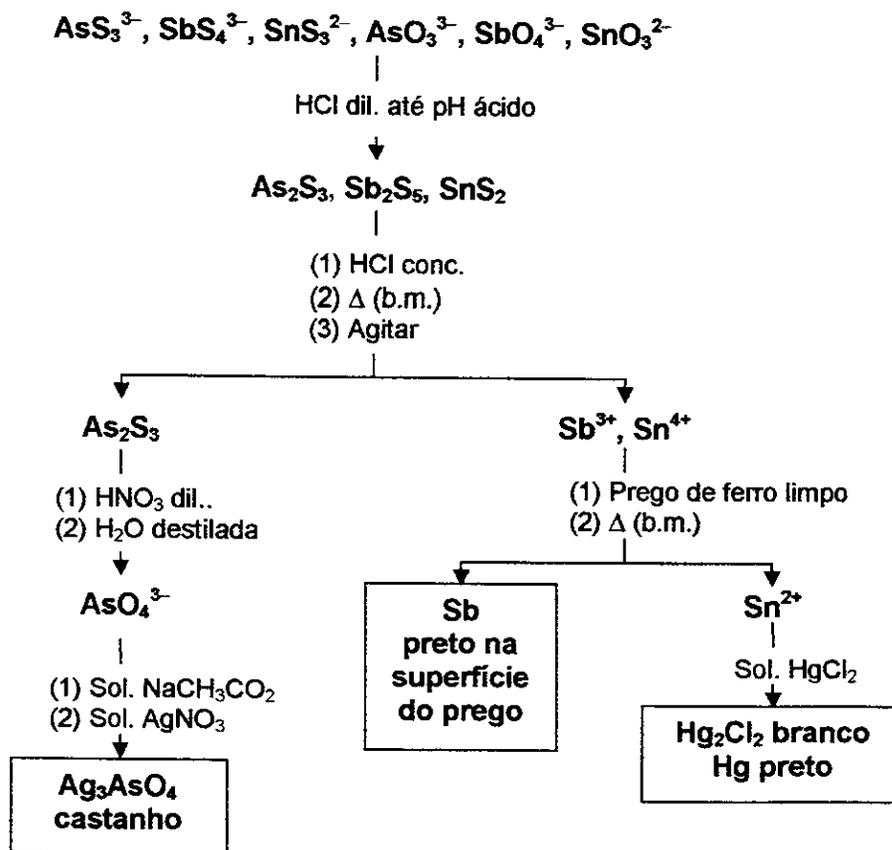


Figura 20. Fluxograma simplificado para separação e identificação dos cátions do Grupo IVB

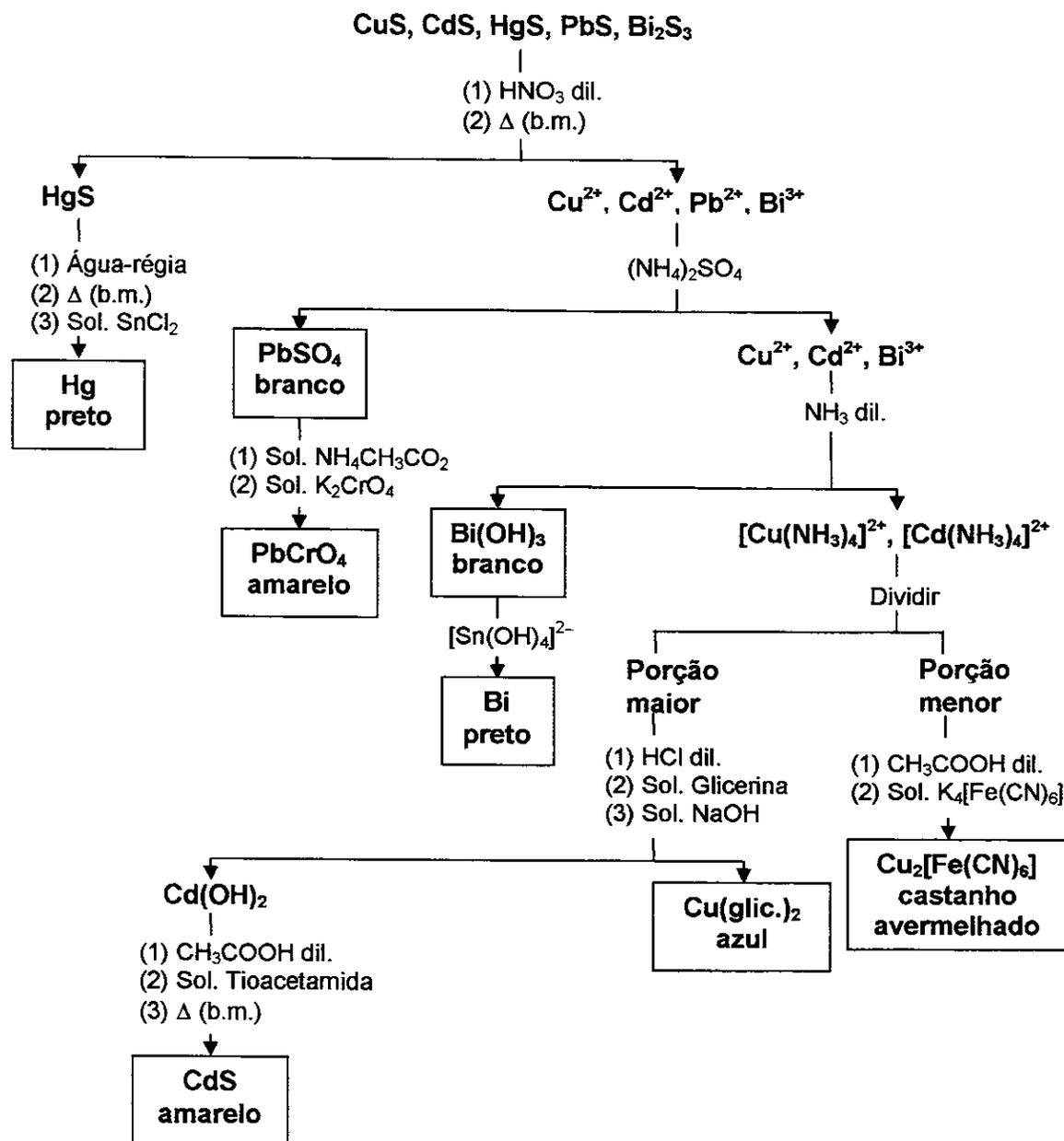


Figura 21. Fluxograma simplificado para separação e identificação dos cátions do Grupo IVA

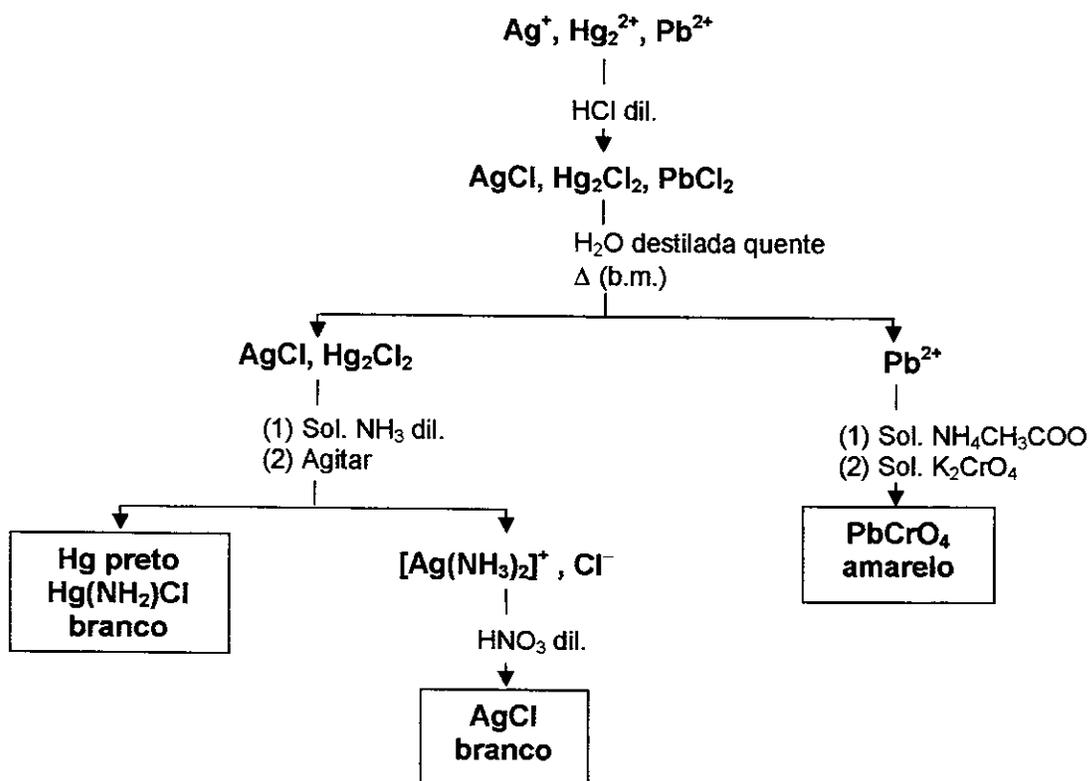


Figura 22. Fluxograma simplificado para a separação e identificação dos cátions do Grupo V

Tabela 2 – Testes qualitativos para os ânions geralmente estudados em laboratório de ensino.

ÂNION	TESTE	PROCEDIMENTO	RESULTADO
Cl ⁻	Íons prata	(1) HNO ₃ dil. (2) Sol. AgNO ₃	Precipitado branco de AgCl
Br ⁻	Ácido sulfúrico concentrado	H ₂ SO ₄ conc (capela)	Solução marrom avermelhada (HBr) e vapores de mesma cor (Br ₂)
I ⁻	Ácido sulfúrico concentrado	H ₂ SO ₄ conc (capela)	Vapores de cor violeta (I ₂)
SO ₄ ²⁻	Íons bário	(1) HCl dil. (2) Sol. BaCl ₂	Precipitado branco de BaSO ₄
F ⁻	Ácido sulfúrico concentrado	H ₂ SO ₄ conc. (capela)	Gás fluoreto de hidrogênio que em contato com o vidro torna-o esbranquiçado.
NO ₃ ⁻	Sulfato de ferro(II) e ácido sulfúrico concentrado (ensaio do anel marrom)	(1) H ₂ SO ₄ dil. (2) FeSO ₄ (3) H ₂ SO ₄ conc	[Fe(NO)]SO ₄ anel marrom
NO ₂ ⁻	Sulfato de ferro(II)	(1) H ₂ SO ₄ dil. (2) FeSO ₄	[Fe(NO)] ²⁺ cor marrom esverdeada
CO ₃ ²⁻	Ácido clorídrico	(1) HCl dil. (2) recolhimento em solução saturada de Ba(OH) ₂	Película de BaCO ₃ na superfície da solução
CH ₃ COO ⁻	Ácido sulfúrico	(1) H ₂ SO ₄ dil.(1:1) (2) Δ	Odor de vinagre
PO ₄ ³⁻	Íons prata	AgNO ₃	Precipitado amarelo claro de Ag ₃ PO ₄
S ²⁻	Ácido clorídrico	HCl dil.	Odor de ovo podre
BO ₃ ³⁻	Ácido sulfúrico concentrado / etanol (ensaio da chama)	(1) H ₂ SO ₄ conc. (2) Etanol (3) Levar na chama	Chama verde

CAPÍTULO 4

MÉTODOS ANALÍTICOS DE REFERÊNCIA QUE APLICAM OS FUNDAMENTOS DA ANÁLISE QUALITATIVA

Histórica e tecnicamente sempre existiu uma íntima relação entre as análises qualitativa e quantitativa, a primeira antecedendo a segunda e servindo-lhe de guia. Muitos métodos analíticos quantitativos (gravimétricos, volumétricos e espectrofotométricos) foram criados a partir dos testes qualitativos usados para detecção dos elementos. Para ilustrar esta correlação, além de mostrar a aplicabilidade da análise qualitativa clássica, fez-se uma busca dos métodos oficiais de análise publicados pela *Association of Official Analytical Chemists International*, AOAC (1997), pela *American Society for Testing and Materials*, ASTM (2003) e pela *Royal Society of Chemistry*, RSC (1994) que utilizam os princípios químicos e físicos dos processos clássicos da análise qualitativa estudados nos laboratórios de ensino. Foram identificados mais de 100 métodos com estas características. Para consulta estão listados no Apêndice 1, em ordem alfabética, os vários métodos e processos encontrados com as respectivas matrizes em que são aplicados e seus respectivos números de referência de modo a orientar a busca dos mesmos nas publicações citadas.

Seguem-se as descrições sucintas dos métodos e seus procedimentos.

- **Testes de chama e os métodos espectrofotométricos de emissão e absorção atômicas**

O primeiro deles é a identificação do íon sódio e pesquisa dos íons potássio, cálcio, estrôncio e bário pelo teste de chama usando, preferencialmente, os cloretos destes cátions. Chamas de cores características são normalmente observadas (Figura 23). Como se sabe, o teste de chama baseia-se no fenômeno da excitação térmica dos átomos dos elementos na fase vapor, seguida da emissão espontânea de radiação.

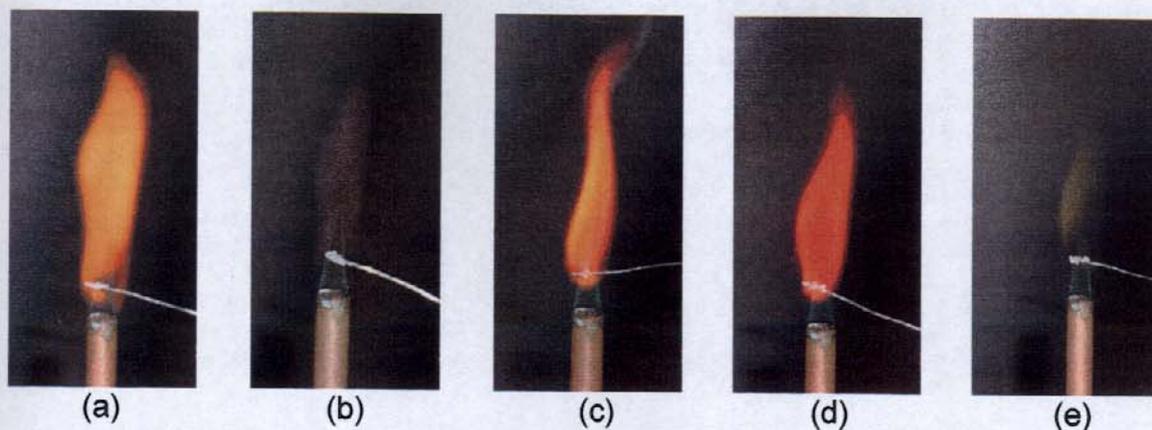


Figura 23. Chamas obtidas para os elementos: a - sódio; b - potássio; c - cálcio; d - estrôncio; e - bário

Quando a radiação emitida encontra-se na região visível do espectro eletromagnético são observadas cores na chama, características para cada elemento, já que os átomos excitados de um mesmo elemento emitem fótons de energias características ao retornarem ao estado fundamental.

Os possíveis fenômenos responsáveis pela emissão da radiação que ocorrem na chama estão representados na Figura 24.

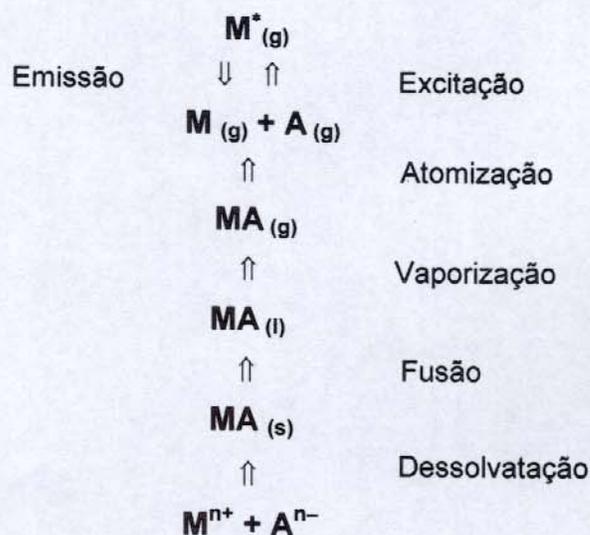


Figura 24. Esquema das etapas do processo de atomização que ocorrem na chama⁸, partindo-se da amostra em solução.

⁸ A ionização não está representada porque as temperaturas geralmente obtidas na chama usando GLP/bico de Bunsen não são suficientemente altas para popular significativamente estes estados.

O mesmo princípio é empregado na determinação dos elementos através das técnicas de espectrofotometria de emissão e absorção atômicas (Skoog *et al.*, 2002).

A técnica de emissão atômica baseia-se na emissão de radiação de comprimentos de onda característicos por átomos livres no estado excitado de cada elemento. Como a intensidade da radiação é proporcional à concentração do elemento na amostra sua determinação quantitativa pode ser feita. Na espectrofotometria de absorção atômica mede-se a intensidade da radiação absorvida no comprimento de onda da linha de ressonância por átomos livres do elemento no estado fundamental. A determinação quantitativa do elemento é feita aplicando-se a Lei de Beer.

Nas aulas de *Análise Qualitativa*, o teste de chama tem sido suficiente para confirmar a presença de sódio devido a sua grande sensibilidade conferindo à chama uma intensa coloração amarela mesmo em pequenas concentrações. A cor amarela corresponde à linha em 589 nm do espectro de emissão do sódio, que é a linha geralmente empregada na determinação de sódio por espectrofotometria de emissão devido a sua alta sensibilidade (Dean, 1960). O aparecimento desta linha amarela pode ser explicado, simplificada, do seguinte modo: os elétrons no orbital 3s dos átomos de sódio no estado fundamental são excitados e promovidos para o orbital 3p por colisões energéticas com partículas dos gases da chama movendo-se a alta velocidade; quando estes elétrons excitados retornam ao estado fundamental, ocorre a emissão de radiação de comprimento de onda igual a 589 nm. Esta linha é, na realidade, um duplete composto uma linha a 589,76 nm e outra a 589,16 nm.

O sódio geralmente é determinado por emissão em chama com fotômetros operando com mistura ar – butano (gás de cozinha) que gera uma chama com temperatura de cerca de 1900 °C. Pela lei de distribuição de Boltzman a razão entre o número de átomos excitados e no estado fundamental depende da temperatura.

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp(-\Delta E/kT)$$

em que:

N_j , N_0 = número de átomos no estado excitado e no estado fundamental respectivamente;

g_j , g_0 = pesos estatísticos do estado excitado e do estado fundamental respectivamente;

ΔE = diferença de energia entre os estados excitado e fundamental (energia de excitação);

k = constante de Boltzmann ($1,380662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$);

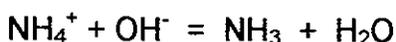
T = temperatura (K).

Como o sódio e os demais metais alcalinos possuem energias de excitação relativamente baixas para o nível de energia imediatamente superior ao estado fundamental, a temperatura da chama ar – butano é suficiente para permitir suas determinações.

A Fotometria de Chama além de ser amplamente utilizada na rotina para determinar sódio e potássio (Apêndice 1) tem sido aplicada em trabalhos de pesquisa nas áreas de Biologia (Oz e Spivak, 2003), Ciências Forenses (Singh *et al*, 2002), de Alimentos (Chen *et al*, 2005) e outras (de Almeida *et al*, 2003).

• Detecção dos íons amônio e a determinação de nitrogênio

Um segundo caso é o teste usado para a identificação dos íons amônio com solução concentrada de hidróxido de sódio (Figura 16). Este teste baseia-se na seguinte reação:



Esta mesma reação é usada no método de Kjeldahl para a determinação de nitrogênio.

Johan Kjeldahl apresentou seu método de análise de nitrogênio à Sociedade Dinamarquesa de Química em 7 de março de 1883. Desde então, tem sido extensivamente estudado, modificado e melhorado. Hoje, o método de Kjeldahl para determinação de nitrogênio associado a formas orgânicas é o método de referência mais usado para determinação de proteínas e de nitrogênio em diversas matrizes (Apêndice 1).

O nitrogênio associado a formas orgânicas é convertido em íons amônio pela ação do ácido sulfúrico e os íons amônio são então convertidos em amônia pela ação

do hidróxido de sódio (Kjeldahl, 1883; Jeffery *et al.*, 1992). A amônia produzida é destilada por arraste de vapor e recolhida em recipiente contendo excesso de solução padrão de um ácido. O excesso do ácido é então titulado com solução padrão de base na presença de vermelho de metila. Uma modificação do método, que se mantém até os dias atuais, é o uso da solução de ácido bórico para absorver a amônia destilada (Winkler, 1913), seguida de sua titulação com solução padrão de ácido sulfúrico. Os indicadores geralmente usados nesta titulação são misturas de azul de metileno ou verde de bromocresol com vermelho de metila (Ma e Zuazaga, 1942). Também existem variações do método para determinar nitrogênio de origem inorgânica (van Raij *et al.*, 2001).

A simples reação usada para identificação do íon amônio em análise qualitativa constitui a base de um método analítico amplamente usado e pouco ensinado nas instituições de ensino.

- **Separação dos cátions do Subgrupo III-A e as determinações gravimétricas de alumínio e ferro**

Em uma das etapas da análise sistemática dos cátions (Figura 18), os íons alumínio, ferro(III) e cromo(III) são precipitados como hidróxidos em uma mistura tamponada pelo sistema amônia-cloreto de amônio de $\text{pH} \cong 9$. Quando os três íons estão presentes a cor do precipitado formado é a do hidróxido de ferro(III) (Figura 25). Essas reações podem ser representadas pelas equações:

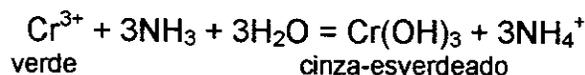
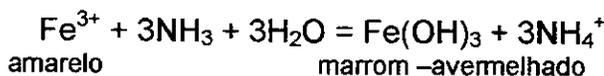
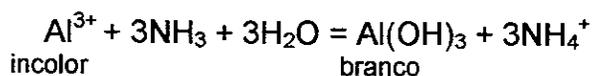
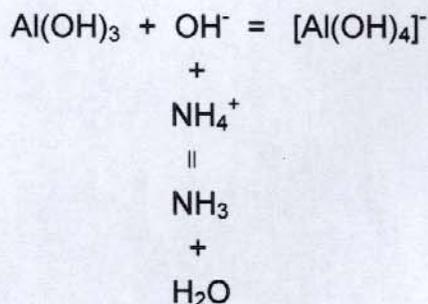




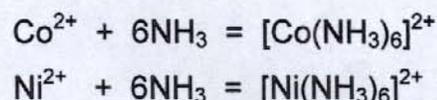
Figura 25. Precipitado obtido pela adição de solução de amônia a uma solução contendo os íons Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , em presença de cloreto de amônio.

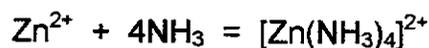
O tamponamento juntamente com a presença dos íons amônio têm a função de evitar a precipitação dos hidróxidos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Os íons amônio tendem a combinar-se com os íons hidróxido diminuindo a concentração dos últimos no meio. Isto faz com que os valores dos produtos de solubilidade dos hidróxidos dos cátions do Grupo II não sejam atingidos, evitando a precipitação dos mesmos, inclusive o de menor produto de solubilidade, o hidróxido de magnésio ($K_s = 7,1 \times 10^{-12}$ a 25 °C). Um outro papel importante dos íons amônio em solução é garantir a precipitação completa do hidróxido de alumínio, que devido ao seu caráter anfótero, é solúvel em excesso de íons hidróxido:



Além disso, a presença de cloreto de amônio, juntamente com o aquecimento, favorece a coagulação dos precipitados que tendem a formar soluções coloidais.

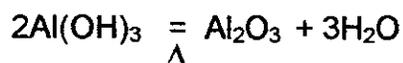
A precipitação dos cátions Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} não ocorre devido à formação de seus amin-complexos, solúveis na presença de excesso de amônia:





O excesso de amônia pode ter o efeito indesejado de solubilizar o hidróxido de alumínio (ver equilíbrios representados anteriormente) e o aluno deve estar atento a este fato ao executar as marchas analíticas, pois em amostras contendo pequenas quantidades de alumínio este pode se “perder” durante o procedimento. Se manganês(II) estiver presente na solução pode ocorrer a precipitação parcial do seu hidróxido.

Usando o mesmo procedimento, encontra-se o método para determinação de alumínio e ferro por gravimetria baseado na precipitação pela adição de ligeiro excesso de solução de amônia em presença de cloreto de amônio (Blum, 1916). Por calcinação os hidróxidos obtidos são convertidos nos respectivos óxidos:



Suas massas são determinadas e os teores de alumínio e ferro são calculados.

A precipitação é feita na presença do indicador vermelho de metila e de sais de amônio para controle do pH. Adiciona-se ligeiro excesso de amônia para evitar a coprecipitação dos hidróxidos de Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . O aquecimento durante a precipitação e a lavagem do precipitado com solução de cloreto de amônio ou nitrato de amônio para favorecer a coagulação dos hidróxidos são procedimentos comuns às análises qualitativa e quantitativa, pois o fenômeno químico em ambas é o mesmo.

Este tem sido o método de referência para determinação de alumínio, ferro, cromo, titânio e manganês (todos ou apenas alguns destes) em materiais como cimento, vidros e argila (Apêndice 1). Todo o procedimento seguido na análise quantitativa destes materiais se assemelha à marcha analítica para separação e identificação dos Grupos IIIA, II e I de cátions.

Além disso, constatou-se que a ASTM recomenda o método clássico ensinado nas aulas de *Qualitativa* para detecção de alumina hidratada entre os métodos de referência

para análise de pigmentos azuis, ou seja, a adição de hidróxido de sódio seguida de acidificação e precipitação com solução de amônia.

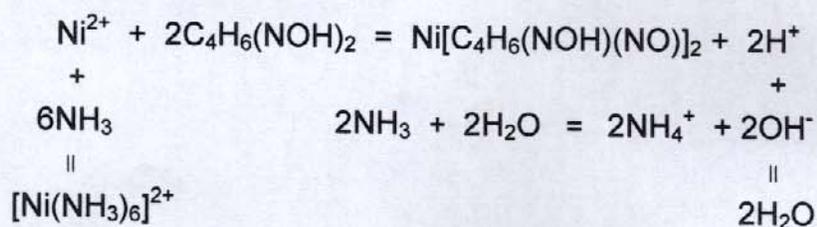
• Detecção e determinação de níquel

A identificação do íon níquel(II) com solução alcoólica de dimetilglioxima (Tchugaeff, 1905), teste muito sensível para níquel, produz um precipitado vermelho de dimetilglioximato de níquel(II) (Figura 26).



Figura 26. Precipitado obtido pela adição de solução de dimetilglioxima à solução contendo íons Ni^{2+} , ligeiramente alcalinizada com solução de amônia.

O complexo não se forma em meio ácido, necessitando de um meio ligeiramente amoniacal para a sua formação, mas o excesso de amônia pode levar à formação de complexos solúveis com os íons níquel(II):



Observando os equilíbrios acima se deduz que o controle do pH nesse teste também é importante, já que o complexo vermelho de dimetilglioximato de níquel(II) não se formará se o meio for muito ácido ou houver grande excesso de amônia. Para isto a

reação deve ser feita em meio ligeiramente alcalinizado com amônia ($\text{pH} \cong 7,5$) ou tamponado com uma mistura de ácido acético / acetato de sódio (pH um pouco acima de 5).

Ferro(II) e cobalto(II) formam complexos solúveis com dimetilglioxima de cores vermelha e castanho-amarelada, respectivamente, mas este teste pode ser feito na presença de íons cobalto desde que se use excesso do reagente e a quantidade de cobalto não seja muito grande. Os íons ferro(III), alumínio e cromo(III) que formam hidróxidos pouco solúveis com solução de amônia são separados previamente na marcha analítica bem como zinco e manganês (Figura 18).

Vários métodos de referência para determinação de níquel usam esta reação. Um deles é o método gravimétrico desenvolvido por Brunck (1907). No procedimento descrito por Brunck o reagente é adicionado, em ligeiro excesso, à solução da amostra fracamente ácida e quente e logo após, adiciona-se solução de amônia, gota a gota e com agitação enquanto se processa a precipitação até que um fraco odor de amoníaco seja sentido. Nos métodos atuais a adição de amônia é controlada medindo-se o pH da solução de modo a não ultrapassar o valor de 7,5 (ASTM, 2003). A partir da massa do precipitado obtido após lavagem e secagem, calcula-se a quantidade de níquel na amostra. As interferências dos íons ferro(III), alumínio e cromo(III) são eliminadas pela adição de ácido cítrico ou ácido tartárico. A possível interferência de cobalto é evitada pela adição de excesso de solução de dimetilglioxima. Este tem sido o método de referência recomendado pela ASTM para análise de níquel em ligas metálicas e outros produtos com alto teor de níquel (Apêndice 1).

As condições para obtenção de melhores resultados são as mesmas em ambas as análises, qualitativa e quantitativa.

Na marcha analítica para separação e identificação dos cátions do Grupo IIIB (Figura 18) adiciona-se primeiro a solução de amônia e depois a solução de dimetilglioxima em excesso. Este também é o procedimento em alguns métodos da ASTM, sendo a adição da amônia controlada de modo que o pH não ultrapasse o valor de 7,5. Junnila *et al* (1999) obtiveram um resultado mais exato quando a solução de amônia era adicionada antes da dimetilglioxima. Segundo os autores esta ordem

permitiria uma precipitação homogênea na qual o níquel complexado com amônia seria liberado para formar o complexo menos solúvel e mais estável com dimetilglioxima.

Entre os outros métodos de referência para determinação de níquel que utilizam a reação entre os íons deste elemento e a dimetilglioxima estão os fotométricos:

- 1- por extração, em que o complexo de dimetilglioxima de níquel(II) é extraído com clorofórmio e são feitas medidas fotométricas a aproximadamente 405 nm;
- 2- por oxidação, em que o níquel(II) é oxidado a níquel(III) e este forma um complexo solúvel com dimetilglioxima que absorve em 445 nm.

• Detecção e determinação de ferro

A reação entre os íons ferro(III) e tiocianato gerando complexos de cor vermelha parda característica (Figura 27) tem sido usada para confirmar a presença de ferro no ensino da análise qualitativa e para sua determinação colorimétrica e espectrofotométrica, não apenas como método de referência para análises de rotina (Apêndice 1), como também na pesquisa de métodos analíticos para alimentos (Araújo *et al*, 1997; Riganakos e Veltsistas, 2003), fármacos (Basavaiah e Swamy, 2001; Misiuk, 2005) e águas (Pons, Forteza e Cerdà, 2004) . Esta também é usada para indicar o ponto final da titulação no método de Volhard.

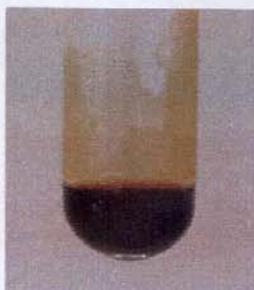
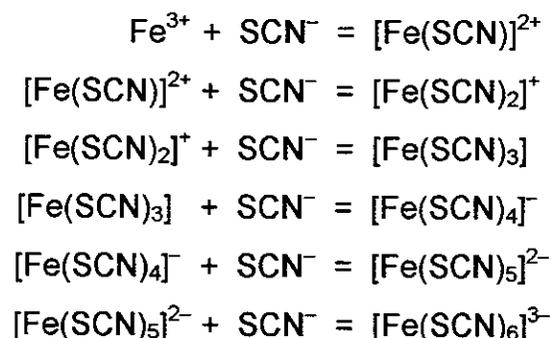


Figura 27. Coloração da solução contendo íons Fe^{3+} após adição de solução de tiocianato de amônio.

A formação de um produto vermelho sangue entre ferro(III) e tiocianato parece ter sido descoberta por Jakob Winterl (1732-1809) que na época considerou que a reação

ocorria entre cianeto⁹ e ferro (Szabadváry 1966). Encontram-se na literatura diferentes conclusões sobre a natureza dos compostos formados responsáveis pela cor produzida (Lewin e Wagner, 1953; Perrin, 1958; Sultan e Bishop, 1982).

Os íons tiocianato podem formar uma série de complexos com ferro(III):



Há claras evidências de que a espécie catiônica $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ predomina e é responsável pelo desenvolvimento da cor nas condições ácidas requeridas para evitar a hidrólise do ferro(III) e a baixas concentrações de tiocianato (Sultan e Bishop, 1982) com alguma formação da espécie $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^{+}$ (Perrin, 1958). Evidências da existência das espécies neutra e aniônicas foram obtidas em concentrações de tiocianato maiores que $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Lewin e Wagner, 1953).

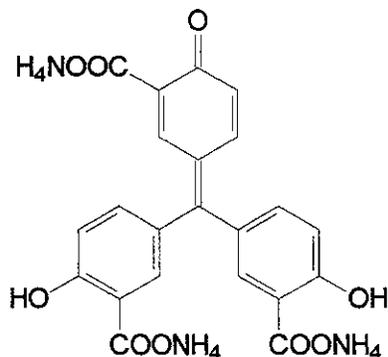
• Teste do “aluminon” e determinação de alumínio

Após separação como hidróxido de alumínio (precipitado branco gelatinoso), este é dissolvido com ácido clorídrico e então se adiciona acetato de amônio e o reagente “aluminon” (sal de amônio do ácido aurino-tricarboxílico). Deixa-se em repouso por alguns minutos e alcaliniza-se com solução de amônia contendo carbonato de amônio ou simplesmente com solução de carbonato de amônio. Um precipitado vermelho é obtido devido à formação de um complexo de adsorção entre o hidróxido de alumínio e o corante “aluminon”.

A laca formada pelo hidróxido de cromo se decompõe em meio alcalinizado com

⁹ Ácido tiociânico ainda não havia sido identificado.

hidróxido de amônio e a presença do íon carbonato provoca o descoloramento dos precipitados vermelhos formados pelos metais alcalino-terrosos com o reagente.

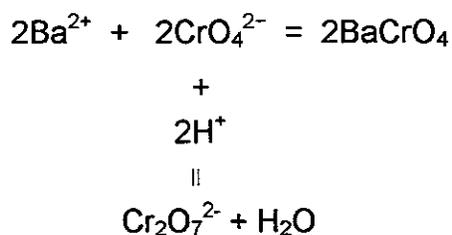


(sal de amônio do ácido aurino-tricarboxílico)

Desde que foi proposto como reagente para detecção de alumínio (Hammett e Sottery, 1925), o “aluminon” tem sido usado para determinação de alumínio em solos por espectrofotometria (Hsu, 1963; Cabrera, Madrid e Arambarri, 1981) e outras matrizes (Apêndice 1).

• Detecção e determinação de bário

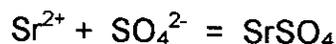
A reação com íons cromato para confirmar a presença de bário (Figura 17) produzindo um precipitado amarelo de cromato de bário nos casos positivos é também a base da determinação gravimétrica de bário (Erdey, 1965) aplicada a águas (Apêndice1). Em ambos os métodos, qualitativo e quantitativo, a precipitação deve ocorrer em meio tamponado com ácido acético/acetato ($\text{pH} \cong 5,0$) para evitar a Interferência do estrôncio. Este efeito pode ser representado pelas equações:



A concentração de íons H^+ controla a disponibilidade dos ânions cromato cuja concentração irá permitir a precipitação do cromato de bário ($K_s = 1,6 \times 10^{-10}$ a $18\text{ }^\circ\text{C}$), mas não a do cromato de estrôncio ($K_s = 3,6 \times 10^{-5}$ a $18\text{ }^\circ\text{C}$).

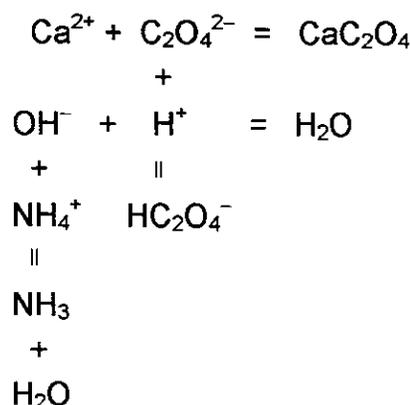
• Detecção e determinação de estrôncio

Estrôncio é identificado na marcha analítica qualitativa (Figura 17) pelo aparecimento de um precipitado branco após a adição de uma solução saturada de sulfato de amônio à solução da amostra em presença de amônia e aquecimento até ebulição. Os íons cálcio não interferem nestas condições devido a possível formação de complexo solúvel com excesso de sulfato. O método gravimétrico para determinação de estrôncio em águas e pigmentos usa a mesma reação:



• Detecção e determinação de cálcio

Há muito tempo o oxalato de amônio tem sido o reagente de escolha para detecção de cálcio na análise qualitativa. Este teste é feito em meio amoniacal e a quente (Figura 17). A formação de precipitado branco indica presença de cálcio. A precipitação do cálcio como oxalato também é usada na sua determinação gravimétrica que tem sido um método de referência para várias matrizes (Apêndice 1). Tanto na pesquisa qualitativa quanto no método quantitativo, é necessário separar previamente os íons estrôncio e bário. Geralmente o método quantitativo é aplicado na presença de magnésio em condições que evitam sua coprecipitação (não levar a fervura e adicionar excesso de reagente). A precipitação do oxalato de cálcio é feita a quente adicionando o reagente à solução da amostra acidificada contendo o indicador vermelho de metila (faixa de viragem: pH 4,4 - 6,2). Então, adiciona-se solução de amônia, gota a gota, até que a cor fique amarela. Os equilíbrios envolvidos são:



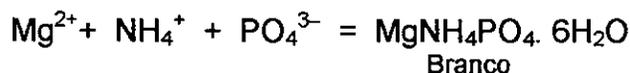
Destes percebe-se que a presença de amônia facilita a precipitação do oxalato de cálcio.

O oxalato de cálcio pode ser convertido em carbonato de cálcio ou óxido de cálcio sendo que o último é a forma de pesagem mais usada (Jeffery *et al.*, 1992). Usa-se também converter o óxido em sulfato e determinar cálcio como sulfato (Willis e MacIntire, 1917). Outro procedimento bastante usado para determinar cálcio após precipitação como oxalato consiste em dissolver o precipitado em ácido sulfúrico e titular a solução obtida com solução padrão de permanganato de potássio.

• Detecção de magnésio e determinação de magnésio e de fósforo

A pesquisa qualitativa de magnésio é feita adicionando solução de hidrogenofosfato de amônio à solução da amostra acidificada com ácido clorídrico e então solução de amônia até meio básico (Figura 17). Os cristais do sal formado (fosfato de magnésio e amônio hexaidratado) são observados ao microscópio e identificados pela forma. Uma cristalização rápida a partir de uma solução concentrada ou contendo grande quantidade de sais de amônio produz cristais na forma de estrelas ou de dendrites facilmente identificáveis.

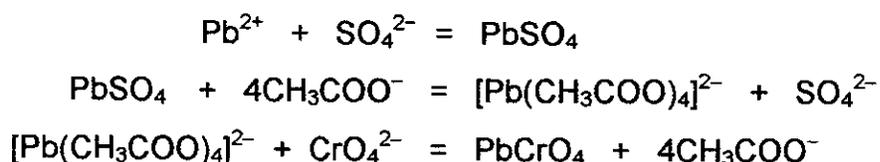
A equação da reação é:



Esta mesma reação é a escolhida para determinar magnésio e fósforo por gravimetria em várias matrizes (Apêndice 1). O procedimento é basicamente o mesmo do teste qualitativo, sendo que o precipitado obtido é geralmente calcinado a pirofosfato.

• Detecção e determinação de chumbo

O procedimento da marcha analítica para separação e identificação de chumbo (Figura 21) é basicamente o mesmo recomendado na determinação de chumbo total em pigmentos (Apêndice 1). Após precipitar o chumbo como sulfato de chumbo, este é dissolvido com acetato de amônio (ácido acético + hidróxido de amônio) a quente, e o chumbo complexado solúvel é então precipitado com a adição de solução de cromato de potássio. No processo qualitativo a formação de precipitado amarelo indica presença de chumbo e no processo quantitativo o precipitado obtido é secado e sua massa é determinada como cromato de chumbo. As reações envolvidas podem ser representadas assim:



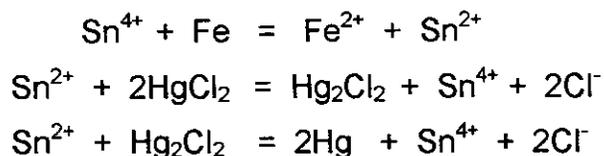
A determinação de chumbo por gravimetria como sulfato também é recomendado como método oficial para algumas matrizes.

• Identificação de estanho e determinação de ferro por dicromatometria

No teste qualitativo coloca-se na solução da amostra ferro sólido para reduzir estanho(IV) a estanho(II) e depois adiciona-se, de uma só vez, solução de cloreto de mercúrio(II). Se estanho estiver presente ocorrerá formação do precipitado branco de

calomelano, cloreto de mercúrio(I). Em excesso de estanho(II) o precipitado tomar-se-á cinza devido à redução do mercúrio(I) a mercúrio metálico.

As equações das reações envolvidas são:



Na determinação de ferro por dicromatometria com redução pelo cloreto estanoso (Baccan *et al*, 2004), este é usado para reduzir ferro(III) a ferro(II). Mesmo um pequeno excesso dos íons estanho(II) é indesejável porque estes interferem ao reagir com o ânion dicromato. Uma das maneiras usadas para eliminá-lo é adicionar, de uma só vez, solução de cloreto de mercúrio(II). O precipitado branco leitoso de cloreto de mercúrio(I) que se forma não interfere na análise, mas se existir grande excesso de estanho, haverá a formação de um precipitado cinza de mercúrio metálico que inutilizará a análise. Portanto este é mais um dos procedimentos da análise qualitativa empregado na análise quantitativa.

• Detecção e determinação de cloreto

Entre as reações usadas para detecção de ânions temos como exemplo a identificação de cloreto com solução de nitrato de prata em meio acidificado com ácido nítrico (Tabela 2). Esta reação, cujo uso é bastante antigo resulta na formação de um precipitado branco, floculento, de cloreto de prata (Figura 28).

Esta reação pode ser representada pela equação:

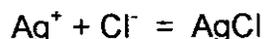
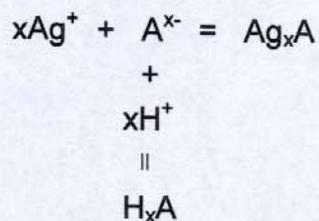




Figura 28. Precipitado obtido pela adição de solução de nitrato de prata à solução contendo íons Cl^- .

Neste teste a adição de ácido nítrico tem a função de evitar a interferência dos ânions fosfato, borato, acetato, oxalato e carbonato que também formam sais pouco solúveis com íons prata em meio neutro. Por exemplo:



Em que A^{x-} representa um dos ânions. O ácido promoverá o “deslocamento” do equilíbrio de precipitação do sal de prata pouco solúvel para a esquerda, no sentido de sua solubilização.

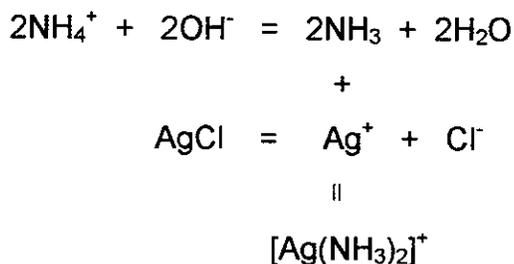
Foi constatado que o teste qualitativo para cloreto com nitrato de prata é recomendado pela ASTM em análise de óleos isolantes, além de ser bastante usado em outros procedimentos, como por exemplo, nos filtrados durante a lavagem de precipitados para verificar se o mesmo está livre de cloretos.

A formação de cloreto de prata pouco solúvel é a base de vários métodos de referência para a determinação de cloreto (Apêndice 1), entre eles, o método gravimétrico. Como se faz no teste qualitativo, a precipitação quantitativa de cloreto de prata deve ser feita na amostra acidificada com ácido nítrico. A adição de ácido no método gravimétrico tem dois propósitos: evitar as interferências já mencionadas anteriormente e, juntamente com excesso de nitrato de prata, fornecer concentrações relativamente altas de eletrólitos para favorecer a coagulação do precipitado que se

forma inicialmente como colóide. A lavagem do precipitado é feita com solução de ácido nítrico diluído para evitar a peptização durante esta etapa.

Têm-se também os métodos volumétricos de Mohr e de Volhard recomendados como referência para análise de vários materiais que empregam a reação dos íons cloreto com os íons prata. O primeiro (Mohr, 1856) consiste na titulação dos íons cloreto com solução padrão de nitrato de prata usando como indicador os íons cromato. O modo como o ponto final é detectado constitui uma aplicação do princípio da precipitação fracionada também aplicado na separação sistemática dos cátions metálicos na *Qualitativa*. Um estudo (Finlayson, 1992) mostrou que o pH da solução analisada pode estar entre 4 e 10,5.

Devem estar ausentes os cátions cobalto(II), cobre(II) e níquel(II), cujas soluções são coloridas (rosa, azul e verde respectivamente), pois dificultariam a detecção do ponto final da titulação e bário, estrôncio e chumbo que reagem com cromato formando precipitados amarelos. Um fator importante é que o pH do meio não deve estar acima de 9, se sais de amônio estiverem presentes. Isto devido ao efeito de quantidades apreciáveis de amônia sobre a solubilidade dos sais de prata (íons prata formam complexos solúveis com amônia):



Esses fatos são ensinados nas aulas de análise qualitativa.

O método de Volhard modificado (Rosanoff e Hill, 1907) consiste na adição de excesso de solução padrão de nitrato de prata à solução da amostra acidificada e, após remoção do precipitado de cloreto de prata, titulação do excesso de íons prata com solução padrão de íons tiocianato usando como indicador íons ferro(III). Esse método utiliza uma outra reação química empregada na análise qualitativa, a reação dos íons ferro(III) com íons tiocianato, formando um complexo solúvel de cor vermelha. O

procedimento requer a acidificação do meio com ácido nítrico diluído antes da adição da solução de nitrato de prata, pelos motivos já mencionados anteriormente, e antes da titulação com tiocianato para evitar a hidrólise do ferro(III) o que também é um conhecimento aplicado à análise qualitativa. O método modificado em que se elimina a etapa de separação do cloreto de prata pela adição de nitrobenzeno (Caldwell e Moyer, 1935) também tem sido recomendado.

Por fim tem-se a determinação de cloreto por Titulação Potenciométrica com solução padrão de nitrato de prata (Skoog *et al*, 1966). Também neste método é importante a acidificação prévia do meio com ácido nítrico diluído pelos mesmos motivos explicados anteriormente.

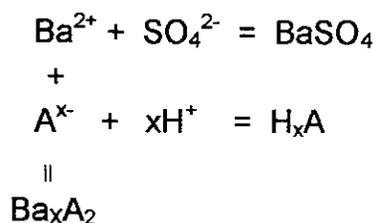
• Detecção e determinação de sulfato

O teste qualitativo para sulfato com solução de cloreto de bário em meio ácido baseia-se na formação do precipitado branco de sulfato de bário (Tabela 2; Figura 29).



Figura 29. Precipitado obtido após adição de solução de cloreto de bário a uma solução contendo íons sulfato.

O meio ácido (pela adição de ácido clorídrico diluído) é necessário para evitar a interferência dos ânions carbonato, fosfato, arsenato, sulfeto e borato, cujos sais de bário são pouco solúveis em meio neutro e alcalino, mas solúveis em meio ácido. Este efeito pode ser representado pelas equações:



Em que A^{x-} representa um dos ânions interferentes.

Este teste, bastante antigo, ainda é recomendado pela ASTM para pesquisa qualitativa de sulfato em óleos isolantes.

Utilizando essa reação, têm-se os métodos de referência para determinação de enxofre (após oxidação a sulfato), de sulfato e de bário por gravimetria aplicados a diversas matrizes além da determinação de sulfato por turbidimetria aplicada a águas e solos (Apêndice 1).

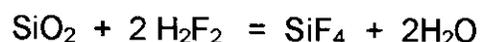
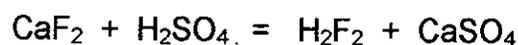
A determinação gravimétrica (Baccan *et al.*, 2004; Jeffery *et al.*, 1992) com a precipitação dos íons sulfato pela lenta adição de solução de cloreto de bário, em excesso, à solução da amostra fracamente ácida obedece a um procedimento similar ao da análise qualitativa. O precipitado de sulfato de bário obtido é convenientemente filtrado, secado e pesado. Da massa determinada calcula-se o teor de sulfato na amostra.

Na determinação de sulfato por turbidimetria (Hochgesang, 1964; Jeffery *et al.*, 1992) a solução contendo os íons sulfato é transformada em uma suspensão de sulfato de bário sob condições controladas. Quando a luz atravessa a suspensão, parte da radiação incidente é refletida ou refratada e a restante é transmitida. A medida da intensidade da radiação transmitida em função da concentração de sulfato é a base da turbidimetria. Para realizar essas medidas usa-se um espectrofotômetro ou um fotocolorímetro.

- **Ensaio de corrosão para identificação de fluoreto e determinação de sílica**

As reações que ocorrem no ensaio de corrosão para fluoretos (Tabela 2) são as mesmas do processo de determinação quantitativa de sílica ou dióxido de silício

aplicada a diversas matrizes (Apêndice 1). Este ensaio consiste em tratar a amostra sólida com ácido sulfúrico concentrado e detectar a liberação do gás fluoreto de hidrogênio colocando-se um vidro sobre o recipiente da reação. Se o gás for liberado na reação o vidro ficará esbranquiçado devido à sua ação corrosiva. Supondo que a amostra seja de fluoreto de cálcio podemos representar estes fenômenos pelas equações:



No método quantitativo a sílica é expelida como tetrafluoreto de silício volátil (Jeffery *et al.*, 1992). A perda de massa do resíduo corresponde à quantidade de dióxido de silício puro presente na amostra.

Além de métodos quantitativos de referência usando os princípios dos métodos qualitativos, verificou-se também o uso dos próprios procedimentos da análise qualitativa em métodos recomendados pela AOAC, pela ASTM e pela última edição da Farmacopéia brasileira (1988) para separação e detecção dos elementos em algumas matrizes.

Como ilustração fez-se a determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl e de sódio e potássio por Fotometria de Chama, em amostras de lodo obtido da estação de tratamento de esgoto (ETE) de Jundiaí. Ambos os métodos têm sido utilizados em análise de rotina de solos e lodos no Instituto Agrônomo de Campinas.

Escolheram-se estes métodos oficiais como exemplos pela relevância histórica e atual dos mesmos. O método de Kjeldahl, mesmo sendo muito antigo, tem sido amplamente usado em amostras reais merecendo destaque no ensino da Química Analítica. E a espectrofotometria de emissão em chama, entre os métodos espectrofotométricos oficiais, é o exemplo mais direto da aplicação do princípio dos testes de chama além de ser o de mais fácil execução em laboratórios de ensino, pelo baixo custo relativo e simplicidade de operação do equipamento. Os protocolos e os resultados das análises feitas estão descritos no Apêndice 2.

CAPÍTULO 5

A IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE QUALITATIVA CLÁSSICA PARA A FORMAÇÃO DO QUÍMICO NA ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

As informações obtidas das IES brasileiras mostraram que os cursos de Química mantêm o ensino da análise qualitativa clássica em disciplina de Química Analítica. Pela pesquisa realizada isto é válido tanto para os cursos de Licenciatura como para os de Bacharelado em suas diversas modalidades.

Pode-se justificar a importância da análise qualitativa clássica no ensino da Química Analítica tomando como base o conteúdo ministrado e as habilidades que podem ser desenvolvidas pelos alunos durante o curso.

Com relação ao conteúdo os exemplos descritos no capítulo 4 mostram que os fenômenos e princípios químicos e físicos aplicados na análise qualitativa para identificação dos íons são os mesmos aplicados na análise quantitativa e usados em métodos de referência para determinação de várias espécies químicas. Portanto o estudo dos testes qualitativos inclui o estudo dos fundamentos de métodos quantitativos oficiais de análise podendo o professor chamar a atenção dos alunos para isto.

Tome-se como exemplo os testes de chama e as técnicas espectrofotométricas de emissão e de absorção atômicas em que o fenômeno envolvido é o mesmo. Aspectos relacionados ao fundamento de ambas as técnicas, qualitativa e quantitativa, como os possíveis fenômenos que ocorrem na chama responsáveis pela emissão da radiação (Figura 24), a estrutura e os tipos de chama, os fatores que influenciam a intensidade da cor (radiação), a influência dos ânions (o que aconteceria se usasse sulfato em vez de cloreto de cálcio?), as diferenças entre os métodos de emissão e absorção e outros podem ser abordados nas aulas de Qualitativa.

Também se mostra que os diversos procedimentos usados em análise qualitativa são semelhantes aos da análise quantitativa sendo aplicados à análise química em geral, principalmente aqueles usados para condicionamento do meio e separação de interferentes.

Isto pode ser visto de forma mais evidente nos testes que empregam reações de

precipitação e os respectivos métodos gravimétricos. A natureza de um precipitado (cristalino ou coloidal), o fenômeno da peptização e como evitá-lo e o processo de precipitação de uma solução homogênea (precipitação com tioacetamida), são assuntos estudados em *Qualitativa* pertinentes às análises qualitativa e quantitativa. Além disso, operações básicas em análise gravimétrica, como, verificar se a precipitação foi quantitativa e escolha da solução de lavagem dos precipitados, são ensinadas na análise qualitativa.

Procedimentos usados para condicionamento do meio como ajuste de pH, adição de solvente orgânico, adição de um ligante (mascaramento) e aquecimento são feitos pelos alunos todo o tempo ao realizarem a pesquisa de cátions e ânions em suas amostras.

Sulfato de bário, branco, precipita ao ser formado em solução aquosa neutra, mas os íons bário também reagem com outros ânions formando sais brancos pouco solúveis que precipitam em água. No entanto, em um meio tornado ligeiramente ácido pela adição de ácido clorídrico apenas sulfato de bário precipitará. Portanto, o método analítico para detecção de sulfato consiste em adicionar solução de cloreto de bário à solução da amostra previamente acidificada com ácido clorídrico diluído e este é específico para sulfato. O mesmo acontece com o teste para cloreto com nitrato de prata em que o meio ácido dá ao teste uma melhor seletividade.

Os hidróxidos dos metais, exceto os alcalinos, são escassamente solúveis em água quando não são praticamente insolúveis, no entanto é possível separar os cátions Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} dos cátions Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} por precipitação com solução de amônia em meio tamponado de $pH \cong 9$ e em presença de íons amônio (capítulo 4, pág. 37). Neste caso os fenômenos que geram o resultado analítico vão além das reações de formação dos hidróxidos.

Entre outros, se tem o exemplo da reação do níquel com dimetilglioxima que necessita de um meio ligeiramente alcalino (amoniacoal) para ocorrer. Tanto o teste para detecção quanto o método para determinação de níquel por precipitação com dimetilglioxima consistem em procedimentos que deverão resultar na precipitação quantitativa do níquel da solução da amostra e para isto é necessário que o meio seja

condicionado adequadamente (capítulo 4, pág. 40). Neste caso o condicionamento visa melhorar a sensibilidade dos métodos qualitativo e quantitativo.

Em todo procedimento analítico o condicionamento do meio pode determinar o grau de seletividade e a sensibilidade do método e conseqüentemente a obtenção de resultados confiáveis. Melhorar estes parâmetros ao desenvolver um método tem sido uma preocupação constante do Químico Analítico. O ensino da análise qualitativa clássica possibilita um estudo profundo sobre condicionamento do meio e seletividade.

As marchas analíticas para análise sistemática dos cátions e dos ânions consistem basicamente em seqüências de procedimentos que visam separar os íons interferentes até obtenção, ao final, apenas da espécie de interesse cuja presença pode ser detectada através de um teste confirmatório. Portanto, o estudo teórico e prático das marchas é um ótimo instrumento para ensinar quais são os possíveis interferentes e como separá-los nos métodos usados para detectar e determinar as espécies iônicas estudadas. Alguns exemplos são as interferências de bário, estrôncio e chumbo que reagem com cromato formando precipitados amarelos no método de Mohr, a interferência de cobalto na pesquisa de ferro com tiocianato e vice-versa, as interferências de ferro(II) e cobalto como também de ferro(III), alumínio e cromo(III) na pesquisa de níquel com dimetilglioxima.

Parece claro que o objeto de estudo da Química Analítica Qualitativa não são as reações químicas inorgânicas, mas, sim, os processos analíticos que aplicam estas reações e que, como mostrado, têm sido recomendados e usados para detecção e determinação dos cátions e ânions em amostras reais.

Quanto ao aspecto pedagógico, a natureza dos procedimentos executados na análise qualitativa clássica possibilita o contato direto do aluno com uma ampla variedade de substâncias e fenômenos através da observação e manipulação. Isto muito ajuda no ensino e pode facilitar a aprendizagem de técnicas de laboratório e das propriedades das substâncias inorgânicas, tais como cor, odor, estado físico nas condições do ambiente, solubilidade, comportamento em meio ácido e básico, etc.

Somenté a repetição consciente de uma mesma operação várias vezes pode levar o aluno a adquirir a habilidade necessária para executá-la com eficiência. As atividades experimentais da análise qualitativa propiciam o treinamento de habilidades

experimentais tais como, uso e limpeza de vidrarias (tubo de ensaio, béquer, pipeta, proveta), uso de cadinho, uso da centrífuga, uso de indicadores ácido-base, uso da capela, uso do almofariz, uso do bico de Bunsen, aquecimento de líquidos e sólidos em banho-maria, em chapa aquecedora ou na chama, manuseio de reagentes e soluções e separação e lavagem de precipitados.

Conhecer as propriedades das substâncias é fundamental para sua correta identificação e manipulação e uso adequado. Por exemplo, uma das habilidades requeridas ao executar o método de Volhard é detectar visualmente o ponto final da titulação pelo aparecimento de leve cor vermelha devido à formação do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. É preciso que o aluno saiba que a cor vermelha buscada não é aquela intensa normalmente obtida num teste qualitativo para ferro(III) quando se tem alta concentração destes íons. A cor será mais intensa quanto maior a concentração de tiocianato ou de íons ferro(III). Portanto, em presença de pequenas concentrações de ferro(III) a adição de pequena quantidade de tiocianato produzirá uma cor vermelha bem clara. Este é um conhecimento que pode ser ensinado em análise qualitativa.

Um caso real que mostra o valor destes conhecimentos foi o lamentável episódio ocorrido no Brasil em maio e junho de 2003. Um erro em uma indústria farmacêutica provocou intoxicação em dezenas de pessoas com mortes, devido à contaminação de um medicamento com carbonato de bário. O Celobar[®], medicamento responsável pela tragédia, deveria conter sulfato de bário puro. Este é usado como contraste para exames radiológicos do aparelho digestivo na forma de suspensão. Quando ingerido permanece insolúvel ao longo do trato digestivo, não ocorrendo absorção dos íons bário, de alta toxicidade para o organismo humano. Já a solubilidade do carbonato de bário no meio ácido do estômago possibilita a absorção dos íons bário no trato intestinal o que, dependendo da concentração, pode ser fatal.

Identificar, caracterizar uma substância ou espécie química é um dos objetivos da Química Analítica, portanto treinar os alunos nesta habilidade é fundamental dentro do ensino de Química Analítica e o ensino da análise qualitativa pode desempenhar muito bem este papel.

Outro papel pedagógico que a clássica Química Analítica Qualitativa pode desempenhar é o de permitir ao aluno vivenciar, um pouco, como se dá a interação da

teoria com a prática na construção do conhecimento científico: a teoria determinando o tipo de experimento a ser executado e o experimento auxiliando na construção da teoria. Seja ao analisar uma amostra “desconhecida” ou ao planejar e executar um esquema de separação dos íons proposto por ele, o aluno tem a oportunidade de checar os resultados obtidos à luz da teoria e avaliar os procedimentos realizados, e se preciso for, alterá-los. Isto pode acontecer com ou sem a orientação do professor.

Como dito por Swift (1950), felizmente nenhum livro didático de análise qualitativa é capaz de abordar todos os imprevistos que podem surgir no desenrolar de uma análise, principalmente quando executada por estudantes. Um exemplo disto foi relatado por Godinho e Eberlin (1985). Os autores contam que em uma aula prática de Qualitativa os alunos tentaram separar os íons Ag^+ e Pb^{2+} usando a reação com excesso de base forte. O esperado era a formação de um precipitado preto de Ag_2O enquanto o chumbo ficaria em solução como $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. No entanto o resultado foi outro. Ao invés do precipitado preto, um precipitado de cor amarela intensa foi obtido. Após alguns testes os autores constataram que este resultado não era devido à contaminação. Os livros textos de Química Analítica Qualitativa não mencionam nada sobre esta reação. Pesquisando-se na literatura eles descobriram que o composto amarelo formado é o Ag_2PbO_2 .

Diante de resultados inesperados ou “errados”, o aluno pode sentir frustração e desânimo ou motivação e ânimo para buscar a explicação para os mesmos. Cabe ao professor incentivar o aluno a apresentar a segunda reação. Uma forma de fazê-lo é promover o engajamento do aluno no planejamento dos experimentos de modo que ele seja responsável por todo o processo. Neste caso, após o estudo teórico e prático das reações analíticas dos íons, o aluno pode elaborar uma marcha analítica para detecção dos cátions e ânions em amostras cuja composição exata é desconhecida.

Haendler *et al* (1982) e Packer (1966) relataram que o interesse e motivação dos alunos pelas aulas aumentam quando é dada a eles a oportunidade de elaborar e executar seus esquemas para separação e identificação dos íons a partir do estudo prévio das reações individuais de cada íon. Deste modo ele estará exercitando a capacidade de tomar decisões e resolver problemas que podem surgir em uma análise química.

É evidente que este não é um atributo exclusivo da Química Analítica Qualitativa, mas a sua natureza envolvendo uma variedade de espécies (substâncias, elementos ou íons) e reações químicas e procedimentos experimentais relativamente simples que utilizam vidraria, instrumentos e equipamentos também relativamente simples (tubos de ensaio, pipetas de Pasteur, bico de Bunsen, banho-maria, chapa aquecedora, centrífuga) é bastante propícia para desenvolver nos alunos as habilidades mencionadas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

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, pelos cursos brasileiros, conhecimentos essenciais e necessários para a formação do Químico.

Este trabalho mostrou que, de fato, estes conhecimentos são úteis e possuem valor prático real, pois são aplicados em mais de cem métodos oficiais de análise recomendados e usados para determinação e detecção de várias espécies químicas em várias matrizes.

Além de ensinar os procedimentos analíticos e os fundamentos de métodos utilizados na prática pode-se afirmar que um curso de análise química qualitativa pelos métodos clássicos contribui para:

- 1- Facilitar a aprendizagem das propriedades das substâncias através da observação e manipulação freqüente das mesmas.
- 2- A aquisição de habilidades experimentais básicas e necessárias para o desenvolvimento de um trabalho seguro e confiável em laboratórios de Química, como a utilização correta de vidrarias e outros materiais, da centrífuga, da capela de exaustão, do bico de Bunsen, do banho-maria, da chapa aquecedora e dos reagentes.
- 3- O desenvolvimento do raciocínio analítico requerido no trabalho investigativo realizado do princípio ao fim de uma marcha analítica.
- 4- Induzir no aluno uma atitude científica quando este se deparar com resultados inesperados ou “errados” durante a execução das marchas analíticas, buscando, por si, a explicação para o fato, seja devido a sua curiosidade e interesse ou por incentivo do professor. E, também, quando lhe é dada a tarefa de determinar a composição química de uma amostra, planejando e executando todos os procedimentos necessários.

- 5- Obtenção de uma visão sintética da Química, pois a Química Analítica Qualitativa é um conhecimento aplicado, fundamentado em conceitos e teorias da química inorgânica e da físico-química. Em apenas uma etapa da marcha analítica podem-se enumerar diversos conhecimentos envolvidos que, em geral, são estudados isoladamente.

Pelo exposto, acredita-se que é importante manter o ensino da Química Analítica Qualitativa Inorgânica “clássica” nos cursos superiores de Química, pois este contribui significativamente para a formação do Químico, principalmente na área de Química Analítica. Deve-se estar atento para as conseqüências da retirada deste conteúdo dos currículos de Química. Antes de se propor a eliminação dos métodos clássicos de análise química das aulas de Química Analítica, é preciso refletir a respeito do Químico que se deseja formar. Será aquele incapaz de identificar rapidamente, e sem o uso de um equipamento de custo elevado, o conteúdo de um frasco sem rótulo? Ou o contrário? Seria um paradoxo formar um profissional em Química que desconhecesse os métodos químicos de análise.

Um exemplo em que um simples teste químico mostrou-se mais eficiente que métodos instrumentais sofisticados foi dado por Lott (1983) em discurso pronunciado ao receber o Prêmio Benedetti-Pichler da Sociedade Americana de Microquímica. Ele citou o caso de uma fábrica de fermento na qual o açúcar tinha sido contaminado com bicarbonato de sódio sendo necessário identificar as amostras contaminadas. Para isto estas poderiam ser dissolvidas em água e analisadas por espectrofotometria de emissão ou de absorção atômica em chama, ou usando um eletrodo íon-seletivo para sódio. Ou ainda, fazendo uso de um difratômetro de raios X para caracterizar os cristais de bicarbonato. Entretanto o procedimento usado foi simplesmente adicionar gotas de ácido clorídrico diluído à amostra e verificar a ocorrência de efervescência. A este respeito, Laitinen (1980) menciona que é uma pena que os químicos modernos, muitas vezes, não apreciem o poder de um tubo de ensaio para se obter respostas rápidas e simples onde estas são suficientes.

Além de tornar evidentes os inúmeros usos práticos reais dos conhecimentos acadêmicos ensinados na *Disciplina Química Analítica Qualitativa*, este trabalho mostra o potencial desta disciplina, sob o aspecto pedagógico, para promover o

desenvolvimento da autonomia e da capacidade criativa dos alunos.

Acredita-se que se o docente reconhecer e enfatizar estes aspectos da *Química Analítica Qualitativa Clássica* em suas aulas, os estudantes terão um maior interesse pela matéria, tornando a aprendizagem um processo significativo e prazeroso.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. Separation and Identification of Copper in the Presence of Cadmium. *J. Chem. Educ.*, 40, 413, 1963.
- AFONSO, J. C.; da SILVEIRA, J. A.; OLIVEIRA, A. de S.; LIMA, R. M. G. Análise Sistemática de Reagentes e Resíduos sem Identificação. *Quim. Nova*, 28, 157, 2005.
- ALVIM, T. R.; de ANDRADE, J. C. A Importância da Química Analítica Qualitativa nos Cursos de Química das Instituições de Ensino Superior Brasileiras. *Quim. Nova*, aceito para publicação.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM Standards Source* CD. West Conshohocken, 2003.
- ARAÚJO, A. N.; GRACIA, J.; LIMA, J. L. F. C.; POCH, M.; LUCIA, M.; SARAIVA, M. F. S. Colorimetric Determination of Iron in Infant Fortified Formulas by Sequential Injection Analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357, 1153, 1997.
- BACCAN, N.; GODINHO, O. E. S.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E. *Introdução à Semimicroanálise Qualitativa*. 7. ed., Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.
- BACCAN, N.; de ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3. ed. revisada, 2ª reimpressão, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2004.
- BACON, E. K.; HEATH, F. H.; MARTIN, C. S.; REED, R. D.; ROGERS, H. W.; WEIDNER, B. V. Qualitative Analysis in College Chemistry. *J. Chem. Educ.*, 27, 675, 1950.
- BARBER, H. H.; GRZESKOWIAK, E. Thioacetamide in Place of Gaseous Hydrogen Sulfide for Precipitation of Insoluble Sulfides. *Anal. Chem.*, 21, 192, 1949.
- BASAVAIHAH, K.; SWAMY, J. M. Application of Potassium Dichromate and Iron-Thiocyanate in the Spectrophotometric Investigations of Phenothiazines. *Farmaco*, 56, 579, 2001.
- BAUM, R. M. Henry Taube Wins ACS's Highest Award in Chemistry. *Chem. Eng. News*, 62, 31, 1984.
- BECK II, C. M. Classical Analysis – A Look at the Past, Present, and Future. *Anal. Chem.*, 66, 224A, 1994.
- BENEDETTI-PICHLER, A. A. Qualitative Analysis of Microgram Samples. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 483, 1937.

- BENEDETTI-PICHLER, A. A.; SCHNEIDER, F.; STEINBACH, O. F. Qualitative Analysis in the Training of Chemists. *J. Chem. Educ.*, 34, 381, 1957.
- BLUM, W. The Determination of Aluminum as Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1282, 1916.
- BRUNCK, O. Use of Dimethylglyoxime for Determination of Nickel. *Z. Angew. Chem.*, 20, 3844, 1907 (CA 2, 240).
- CABRERA, F.; MADRID, L.; de ARAMBARRI, P. Use of Ascorbic and Thioglycollic Acids to Eliminate Interference from Iron in the Aluminon Method for Determining Aluminum. *Analyst*, 106, 1296, 1981.
- CALDWELL, J. R.; MOYER, H. V. Determination of Chloride, A Modification of the Volhard Method. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 38, 1935.
- CHAKRABORTY, A.; CHAKRABORTY, A.; CHAKRAVARTI, A. K. Detection of Copper(II) and Cadmium(II) without Cyanide in Qualitative Analysis. *J. Indian. Chem. Soc.*, 79, 19, 2002.
- CHAMOT, E. M.; MASON, C.W. Chemical Microscopy. II. Its Value in the Training of Chemists. *J. Chem. Educ.*, 5, 258, 1928.
- CHANDRA, R. Non-Cyanide Detection of Cadmium in the Presence of Copper. *J. Chem. Educ.*, 38, 409, 1961.
- CHEN, M.-J.; HSIEH, Y.-T.; WENG, Y.-M.; CHIOU, R. Y.-Y. Flame Photometric Determination of Salinity in Processed Foods. *Food Chem.*, 91, 765, 2005.
- CUNNIFF, P. A. (Ed.) *Official Methods of Analysis of AOAC International*. AOAC INTERNATIONAL . 3rd. revision, 16th ed., Gathersburg, 1997.
- DAVIES, W. C. A Scheme for Qualitative Chemical Analysis Employing Spot Tests. *J. Chem. Educ.*, 17, 231, 1940.
- DEAN, J. A. *Flame Photometry*, New York: MacGraw-Hill Book Company, 1960.
- de ALMEIDA, L. F.; MARTINS, V. L.; da SILVA, E. C.; MOREIRA, P. N. T.; ARAÚJO, M. C. U. An Automatic Flow-Batch Standard-Addition Method for Sodium Determination in Alcohol Fuel by Flame Photometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 249, 2003.
- ERDEY, L. *Gravimetric Analysis*, Part II, 1th ed., Oxford : Pergamon Press, 1965
- FARMACOPÉIA DOS ESTADOS UNIDOS DO BRASIL, 2. ed., São Paulo: Siqueira, 1959.

- FARMACOPÉIA brasileira. 4. ed. São Paulo: Atheneu, 1988.
- FEIGL, F.; ANGER, V. *Spot Tests in Organic Analysis*, 7th ed., Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1966.
- FEIGL, F.; ANGER, V. *Spot Tests in Inorganic Analysis*, 6th ed., Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1972.
- FEIGL, F.; STERN, R. The Application of Spot Reactions in Qualitative Analysis. *Z. Anal. Chem.*, 60, 1, 1921. (CA 15: 2598).
- FEIGL, F.; NEUBER, F. The Detection of the Elements of the Hydrogen Sulfite with Particular Regard to Spot Reactions. *Z. Anal. Chem.*, 62, 373, 1923. (CA 17: 2687).
- FINLAYSON, A. C. The pH Range of the Mohr Titration for Chloride Ion Can Be Usefully Extended to 4-10,5. *J. Chem. Educ.*, 69, 559, 1992.
- FRANK, R. E. Identification Analysis, A Stimulating Revival of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 34, 382, 1957.
- FREISER, H. Why Teach Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 34,387, 1957.
- FRESENIUS, W. (Rev.) *Fresenius, C. R. – Traité D'Analyse Chimique Qualitative*, 17th ed., Paris: Masson et C^{ie}, 1922.
- GODINHO, O. E. S.; EBERLIN, M. N. Revendo uma Velha Reação no Laboratório de Análise Qualitativa. *Quim. Nova*, 8, 115, 1985.
- GUIA DO ESTUDANTE VESTIBULAR, ed 2004, São Paulo: Editora Abril, 2004.
- HAENDLER, B. L.; COOK, R.; SIEMIENCOW, G. An Individualized Approach to Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 59, 333, 1982.
- HAMMETT, L. P.; SOTTERY, C. T. A New Reagent for Aluminum. *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 142, 1925.
- HILLIS, M. O. The History of Microanalysis. *J. Chem. Educ.*, 22, 348, 1945.
- HOCHGESANG, F. P. Nephelometry and Turbidimetry. *In: KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J. (Ed) Treatise on Analytical Chemistry, Part I, vol. 5. 2th ed. New York: Interscience Publishers, 1966. Chapter 63. p. 3289-3328.*
- HOVEY, N. W. The Present and Future of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 40, 410, 1963.
- HSU, P. H. Effect of Initial pH, Phosphate, and Silicate on the Determination of Aluminum with Aluminon. *Soil. Sci.*, 96, 230, 1963.

- <http://www.mec.gov.br/sesu/ies.shtml>. Acesso em: jan. 2004.
- JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. (Org.) *VOGEL - Análise Química Quantitativa*. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992.
- JUNNILA, P.; LAVTVALA, M.; MATILAINEN, R.; TUMMAVUORI, J. Optimization of the Gravimetric Determination Method of Nickel as Dimethylglyoximate for Nickel Raw Materials. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365, 325, 1999.
- KJELDAHL, J. Neue Method zur Bestimmung des Stickstoffs in Organischen Körpern. *Z. Anal. Chem.*, 22, 366, 1883.
- KIRCHHOFF, G.; BUNSEN, R. Chemical Analysis by Observation of Spectra. *Annalen der Physik und der Chemie*, 110, 161, 1860. Disponível em: <<http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Chem-History/Kirchhoff-Bunsen-1860.html>> Acesso em: mar. 2005.
- KOLTHOFF, I. M. Development of Analytical Chemistry as a Science. *Anal. Chem.*, 45, 24A, 1973.
- KROHN, A. What Has Happened to Qualitative Analysis? A 1966 Survey. *J. Chem. Educ.*, 43, 419, 1966.
- LAITINEN, H. A. Analytical Chemistry in a Changing World. *Anal. Chem.*, 52, 605A, 1980.
- LAMBERT, J. L.; MELOAN, C. E. A Simple Qualitative Analysis Scheme for Several Environmentally Important Elements. *J. Chem. Educ.*, 54, 249, 1977.
- LEWIN, S. Z.; WAGNER, R. S. The Nature of Iron (III) Thiocyanate in Solution. *J. Chem. Educ.*, 30, 445, 1953.
- LOTT, P. F. Serendipity in Analytical Chemistry. *Anal. Chem.*, 55, 245A, 1983.
- LUMME, P.; TUMMAVUORI, J. Phthalic Acid as a Reagent in Inorganic Qualitative Analysis of Metal-Ions. 1. New System for Qualitative Analysis. *Acta Chem. Scand.*, 27, 851, 1973.
- MA, T. S.; ZUAZAGA, G. Micro-Kjeldahl Determination of Nitrogen. A New Indicator and an Improved Rapid Method. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 280, 1942.
- MISIUK, W. Extractive Spectrophotometric Methods for the Determination of Doxepin Hydrochloride in Pharmaceutical Preparations Using Titanium (IV) and Iron (III) Thiocyanate Complexes. *Farmaco*, 60, 61, 2005.

- MOHR, F. Neue Mafsanalytische Bestimmung des Chlors in Verbindungen. *Ann.*, 97, 335, 1856.
- OLIVER-HOYO, M.; ALLEN, D.; SOLOMON, S.; BROOK, B.; CIRAOLO, J.; DALY, S.; JACKSON, L. Qualitative Análisis of Fourteen White Solids and Two Mixtures Using Household Chemicals, *J. Chem. Educ.*, 78, 1475, 2001.
- OZ, M.; SPIVAK, C. E. Effects of Extracellular Sodium on μ - Opioid Receptors Coupled to Potassium Channels Coexpressed in *Xenopus* Oocytes. *Pflugers Arch.*, 445, 716, 2003.
- PACKER, J. E. Research Topics from Qualitative Inorganic Analysis. *J. Chem. Educ.*, 43, 197, 1966.
- PEARSON, T. H.; IHDE, A. J. Chemistry and the spectrum before Bunsen and Kirchhoff. *J. Chem. Educ.*, 28, 267, 1951.
- PERRIN, D. D. The Ion $\text{Fe}(\text{CNS})_2^+$. Its Association Constant and Absorption Spectrum. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3852, 1958.
- PETTY, J. T. A Short Qualitative Analysis Scheme without Hazardous Wastes. *J. Chem. Educ.*, 68, 942, 1991.
- PLINIUS SECUNDUS, C. *Historia Naturalis*, 77 d. C. . Disponível em:
<http://penelope.uchicago.edu/Thayer/L/Roman/Texts/Pliny_the_Elder/34*.html> e
<<http://www.perseus.tufts.edu/cgi-bin/ptext?lookup=Plin.+34.26>>. Acesso em: fev. 2005.
- PONS, C.; FORTEZA, R.; CERDÀ, V. Expert Multi-Syringe Flow-Injection System for the Determination and Speciation Analysis of Iron Using Chelating Disks in Water Samples. *Anal. Chim. Acta*, 524, 79, 2004.
- REED, R. D.; CORTELYOU, W. P.; CALANDRA, A. Aims or Objectives of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 17, 220, 1940.
- ROSANOFF, M. A.; HILL, A. E. A Necessary Modification of Volhard's Method for the Determination of Chlorides. *J. Am. Chem. Soc.*, 29, 269, 1907.
- ROSE, H. *Traité Complet de Chimie Analytique*, Paris: Librairie de Victor Masson, 1859.
- RIGANAKOS, K. A.; VELTSISTAS, P. G.; Comparative Spectrophotometric Determination of the Total Iron Content in Various White and Red Greek Wines. *Food Chem.*, 82, 637, 2003

- SANYAL, S. Separating Copper from Cadmium without Cyanide. *J. Chem. Educ.*, 36, 387, 1959.
- SENISE, P. E. A. A Química Analítica na Formação do Químico. *Quim. Nova*, 5, 137, 1982.
- SINGH, D.; PRASHAD, R.; PARKASH, C.; BANSAL, Y. S.; SHARMA, S. K.; PANDEY, A. N. Linearization of the Relationship Between Serum Sodium, Potassium concentration, Their Ratio and Time Since Death in Chandigarh Zone of North-West India. *Forensic Sci. Int.*, 130, 1, 2002.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1966.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5.ed. São Paulo: Bookman, 2002.
- SOLOMON, S.; FÜLEP-POSZMIK, A.; LEE, A. Qualitative Analysis of Eleven Household Compounds. *J. Chem. Educ.*, 68, 328, 1991.
- STRONG III, F. C. The Qualitative Analysis Course Should Teach Analysis. *J. Chem. Educ.*, 34, 400, 1957.
- STUBBS, M. F. Qualitative Analysis in the General Chemistry Program. *J. Chem. Educ.*, 36, 387, 1959.
- SULTAN, S. M.; BISHOP, E. A Study of the Formation and Stability of the Iron (III)-Thiocyanate Complex in Acidic Media. *Analyst*, 107, 1060, 1982.
- SZABADVÁRY, F. *History of Analytical Chemistry*, Londres: Pergamon Press, 1966.
- SWIFT, E. H. A Proposal for a Reversal of Trends. *J. Chem. Educ.*, 27, 677, 1950.
- TAN, Y. S. S.; TAN, B. H. I.; LEE, H. K.; YAN, Y. K.; HOR, T. S. A. Designing a Self-Contained Qualitative Analysis Test for Transition Metal Ions. *J. Chem. Educ.*, 75, 456, 1998.
- TAN, K. C. D.; GOH, N. K.; CHIA, L. S.; TREAGUST, D. F. Major Sources of Difficulty in Students' Understanding of Basic Inorganic Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.* 81, 725, 2004.
- TANANAEFF, N. A. Qualitative Analysis of the Elements of the First to Third Groups when Present Together, with Special Regard to Spot Tests. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 140, 320, 1924 (CA, 19, 1108).
- THOMPSON, M. L.; BIXLER, J. W. Abridged Qualitative Analysis with Limited Reagents. *J. Chem. Educ.*, 48, 113, 1971.

- TOBY, S. What's Present? Qualitative Analysis Problems in General Chemistry. *J. Chem. Educ.*, 72, 1008, 1995.
- TREADWELL, F. P. *Analytical Chemistry, vol. I – Qualitative Analysis*, 9th ed., New York: John Wiley & Sons, 1937.
- TSCHUGAEFF, L. Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel. *Ber.*, 38, 2520, 1905.
- van NIEUWENBURG, C. J. Systematical Qualitative Analysis by Means of Modern Drop Reactions. *Mikrochemie*, 3, 199, 1931 (CA, 25, 2935).
- van NIEUWENBURG, C. J. Modern Qualitative Analysis and Industrial Practice. *Analyst*, 81, 450, 1956.
- van RAIJ, B.; de ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H; QUAGGIO J.A. (Ed.) *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001.
- VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- WASLEY, W. L. The Objectives of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 23, 357, 1946.
- WATSON, C. (Ed.) *Official and Standardized Methods of Analysis of Royal Society of Chemistry*, 3rd. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994.
- WELCHER, F. J. History of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 34, 389, 1957.
- WEST, P. W.; VICK, M. M. Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations without the Use of Sulfites. *J. Chem. Educ.*, 34, 393, 1957.
- WHITEHEAD, T. H.; HATCHER, G. K. The Separation and Identification of Cadmium and Copper Ions. *J. Chem. Educ.*, 39, 399, 1962.
- WILLIS, L. G.; MACINTIRE, W. H. A Rapid Method for the Determination of Lime as Calcium Sulfate. *Ind. Eng. Chem.*, 9, 1114, 1917.
- WINKLER, L. W. The Volumetric Determination of Ammonia. *Z. Angew. Chem.*, 26, 231, 1913. (CA 7, 2175)
- WOODFIELD, B. F. ; CATLIN, H. R.; WADDOUPS, G. L.; MOORE, M.S.; SWAN, R.; ALLEN, R.; BODILY, G. The Virtual Chemlab Project: A Realistic and Sophisticated Simulation of Inorganic Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 81, 1672, 2004.

APÊNDICE 1

Métodos analíticos oficiais que aplicam os conhecimentos ensinados na disciplina de Química Analítica Qualitativa, as matrizes em que são usados e os respectivos números de referência.

Método/ Processo	Matriz(es)	Referência
Determinação de alumínio e ferro por gravimetria com solução de amônia	Águas	AOAC O. M. 920.196
	Argila para cerâmica	ASTM C 323
	Calcário e derivados	AOAC O. M. 917.01 e ASTM C 25
	Cimento	ASTM C 114
	Pigmentos e tintas	ASTM D 215, D 717 e D 718
Determinação de alumínio por fotocolorimetria com aluminon	Vidros	ASTM C 169, C 146
	Calcário e derivados	AOAC O. M. 965.02
Determinação de alumínio por fotocolorimetria com aluminon	Metais e suas ligas	ASTM E 107
	Pigmentos e tintas	ASTM D 49, D 715 e D 215
Determinação de bário por gravimetria com ácido sulfúrico	Pigmentos e tintas	ASTM D 49, D 715 e D 215
Determinação de bário por gravimetria com solução de íons dicromato	Águas	AOAC O. M. 920.201
Determinação de cálcio por gravimetria com solução de íons oxalato	Águas	AOAC O. M. 920.199
	Calcário e derivados	AOAC O. M. 917.02 e ASTM C 25
	Pesticidas	AOAC O. M. 921.06C
	Pigmentos e tintas	ASTM D 126 e D 717
Determinação de cálcio por precipitação como oxalato seguida de dissolução do precipitado e titulação com solução padrão de permanganato de potássio	Vidros	ASTM C 169
	Argila para cerâmica	ASTM C 323
	Cereais e seus produtos	AOAC O. M. 944.03
	Cimento	ASTM C 114
	Fertilizantes	AOAC O. M. 945.03
	Pesticidas	AOAC O. M. 921.06B
	Pigmentos e tintas	ASTM D 49, D 50 e D 215
Plantas	AOAC O. M. 910.01	
Determinação de chumbo por gravimetria com solução de íons dicromato	Ração animal	AOAC O. M. 927.02
	Aditivos alimentares	AOAC O. M. 968.15
	Pesticidas	AOAC O. M. 920.21
Determinação de chumbo por gravimetria com ácido sulfúrico	Pigmentos e tintas	ASTM D 1301 e D 49
	Aditivos alimentares	AOAC O. M. 968.15
	Pesticidas	AOAC O. M. 922.04
Determinação de cloreto pelo método de Mohr	Pigmentos e tintas	ASTM D 126 e D 49
	Águas	ASTM D 512
	Couro	ASTM D 4653
	Fertilizantes	AOAC O. M. 928.02
	Laticínios	AOAC O. M. 960.29
Determinação de cloreto pelo método de Mohr	Sabões e seus produtos	ASTM D 460, D 800

(continua)

(continuação)

Método/ Processo	Matriz(es)	Referência
Determinação de cloreto pelo método de Volhard	Carnes e derivados	AOAC O. M. 935.47
	Cerveja	AOAC O. M. 940.18
	Condimentos	AOAC O. M. 941.13
	Laticínios	AOAC O. M. 935.43
	Nozes e derivados	AOAC O. M. 950.52
	Óleos lubrificantes e combustíveis	ASTM E 776
	Peixes e outros produtos marinhos	AOAC O. M. 937.09
	Plantas	AOAC O. M. 915.01
	Ração animal	AOAC O. M. 943.01
	Reagentes químicos	ASTM E 291, E 359
Determinação de cloreto por gravimetria com solução de nitrato de prata	Vinhos	AOAC O. M. 966.10-método I
	Café	AOAC O. M. 925.14
	Cosméticos	AOAC O. M. 951.04
	Carnes e derivados	AOAC O. M. 920.155
	Cervejas	AOAC O. M. 940.18
	Frutas e seus produtos	AOAC O. M. 928.06
	Metais e suas ligas	ASTM E 120
	Pigmentos e tintas	ASTM D 283, D 444 e D 1845
Determinação de cloreto por titulação potenciométrica com solução de nitrato de prata	Resinas epóxi	ASTM D 1847
	Argamassa e concreto	ASTM C 1218
	Bebidas destiladas	AOAC O. M. 966.09
	Cimento	ASTM C 114
	Corantes	AOAC O. M. 980.25
	Laticínios	AOAC O. M. 983.14
	Óleos lubrificantes e combustíveis	ASTM E 776
	Ovos e derivados	AOAC O. M. 933.06
	Peixes e outros produtos marinhos	AOAC O. M. 976.18
	Plantas	AOAC O. M. 963.05
	Produtos alimentícios industrializados	AOAC O. M. 971.27, 986.26
	Ração animal	AOAC O. M. 969.10
	Reagentes químicos	ASTM E 291
	Resinas epóxi	ASTM D 1847
Determinação de estrôncio por gravimetria com ácido sulfúrico	Vinhos	AOAC O. M. 966.10-método II
	Águas	AOAC O. M. 911.03
Determinação de ferro pelo método do Tiocianato	Pigmentos e tintas	ASTM D 1845
	Águas	AOAC O. M. 920.197
	Metais e suas ligas	ASTM E 76, E 106, E 107, E478
Determinação de ferro por Dicromatometria com redução pelo cloreto estano	Pigmentos e tintas	ASTM D 715, D 1301
	Metais e suas ligas	ASTM E 75, E 76
	Pigmentos e tintas	ASTM D 50 e D 718

(continua)

(continuação)

Método / Processo	Matriz(es)	Referência
Determinação de fósforo por gravimetria com solução de íons magnésio	Metais e suas ligas	ASTM E 1371
	Fermento químico em pó	AOAC O. M. 965.18
Determinação de magnésio por gravimetria com solução de íons fosfato	Águas	AOAC O. M. 920.200
	Calcário e derivados	AOAC O. M. 919.01
	Pigmentos e tintas	ASTM D 126, D 717 e D 49
Determinação de níquel por gravimetria com solução de dimetilglioxima	Metais e suas ligas	ASTM E 35, E 478, E 76, E 1473, E 354, E 350, E 353, E 351, E 1587
Determinação de nitrogênio e de proteína pelo método de Kjeldahl	Açúcar e derivados	AOAC O. M. 920.176, 969.37
	Águas	AOAC O. M. 973.48 e ASTM D 3590
	Alimentos em geral	AOAC O. M. 945.56
	Cacau e seus produtos	AOAC O. M. 970.22, 939.02
	Carnes e derivados	AOAC O. M. 928.08
	Cereais e seus produtos	AOAC O. M. 979.09
	Cerveja	AOAC O. M. 920.53
	Condimentos	AOAC O. M. 920.173 e 935.58
	Fertilizantes	AOAC O. M. 955.04 e 892.01
	Laticínios	AOAC O. M. 991.20, 991.21, 991.22 e 920.123
	Materiais orgânicos	ASTM E 258
	Metais e suas ligas	ASTM E 120
	Nozes e derivados	AOAC O. M. 950.48
	Óleos lubrificantes e combustíveis	ASTM D 3228, E 778
	Ovos e derivados	AOAC O. M. 932.08, 925.31
	Peixes e frutos do mar	AOAC O. M. 940.25
	Plantas	AOAC O. M. 959.04
	Ração animal	AOAC O. M. 976.05
	Solos	van Rajj <i>et al.</i> , 2001
	Vinhos	AOAC O. M. 920.70
Determinação de sódio e potássio por espectrofotometria de emissão em chama	Águas	Métodos W57 e W63 da RSC
	Bebidas destiladas	AOAC O. M. 963.08 e 09
	Bebidas para reposição eletrolítica	AOAC O. M. 977.29
	Fertilizantes	AOAC O. M. 983.02 e 974.01
	Frutas e seus produtos	AOAC O. M. 965.30 e 966.16
	Laticínios	AOAC O. M. 990.23
	Peixes e frutos do mar	AOAC O. M. 969.23
	Plantas	AOAC O. M. 956.01
	Vinhos	AOAC O. M. 963.13

(continua)

(continuação)

Método/ Processo	Matriz(es)	Referência
Determinação de sulfato por gravimetria com solução de cloreto de bário	Acetato de celulose	ASTM D 871e D 817
	Águas	AOAC O. M. 925.54
	Carvão	ASTM D 2492
	Cimento	ASTM C 114
	Cosméticos	AOAC O. M. 951.05
	Couro	ASTM D 4655
	Fermento químico em pó	AOAC O. M. 920.46
	Fertilizantes	AOAC O. M. 980.02
	Metais e suas ligas	ASTM E 76, E 351
	Óleos lubrificantes e combustíveis	ASTM E 775, E 870
	Pesticidas	AOAC O. M. 920.31
	Pigmentos e tintas	ASTM D 49, D 50, D 126, D 283, D 444, D 1301, D 1845
	Reagentes químicos	ASTM E 224, E 534, E 359
	Sabões e seus produtos	ASTM D 460, D 800
	Vinagre	AOAC O. M. 930.35
Vinhos	AOAC O. M. 955.26	
Vidros	ASTM C 169	
Determinação de sulfato por turbidimetria	Águas	AOAC O. M. 973.57 e ASTM D 516
	Solos	van Raij <i>et al.</i> , 2001
Determinação de tiocianato por fotometria	Águas	ASTM D 4193
Determinação de vários elementos por espectrofotometria de absorção atômica em chama	Águas	AOAC O. M. 974.27 e 973.53 e 973.54
	Alimentos em geral	AOAC O. M. 971.20
	Bebidas destiladas	AOAC O. M. 967.08 e 970.12
	Cervejas	AOAC O. M. 987.02 e 987.03
	Fertilizantes	AOAC O. M. 975.01 e 975.02
	Laticínios	AOAC O. M. 991.25
	Material biológico	AOAC O. M. 985.40, 983.24, 991.11
	Metais e suas ligas	ASTM E 350, E 352, E 353, E 354, E 1473, E 1587
	Pigmentos e tintas	AOAC O. M. 974.02
	Plantas	AOAC O. M. 975.03
Ração animal	AOAC O. M. 968.08	
Vinhos	AOAC O. M. 970.19	
Determinação de vários elementos por espectrofotometria de emissão atômica em plasma	Metais e suas ligas	ASTM E 350
	Plantas	AOAC O. M. 985.01
	Produtos alimentícios dietéticos e infantis	AOAC O. M. 984.27
	Resíduos sólidos	AOAC O. M. 990.08

(continua)

(continuação)

Método/ Processo	Matriz(es)	Referência
Eliminação de silicatos pela adição dos ácidos fluorídrico e sulfúrico	Pigmentos e tintas	ASTM D 1301
Fusão com carbonato de sódio para converter sulfato de bário em carbonato de bário	Pigmentos e tintas	ASTM D 715
Identificação do pigmento azul da Prússia	Pigmentos e tintas	ASTM D 1135
Pesquisa de cálcio, zinco, ferro, cromo e outros pelos métodos tradicionais da análise qualitativa	Pigmentos e tintas	ASTM D 1394
Pesquisa qualitativa de alumina hidratada pela adição de hidróxido de sódio seguida de acidificação e precipitação com solução de amônia	Pigmentos e tintas	ASTM D 1135
Pesquisa qualitativa de alumínio com solução de aluminon	Fermento em pó	AOAC O. M. 925.06
Pesquisa qualitativa de carbonatos, sulfatos, silicatos, cálcio, bário, titânio, chumbo e outros	Pigmentos e tintas	ASTM D 215
Pesquisa qualitativa de chumbo com iodeto de potássio	Pigmentos e tintas	ASTM D 50
Pesquisa qualitativa de cloreto com solução de nitrato de prata e de sulfato com solução de cloreto de bário	Óleos isolantes	ASTM D 878
Pesquisa qualitativa de fósforo com solução de molibdato	Fermento em pó	AOAC O. M. 965.18
Pesquisa qualitativa de magnésio e cálcio com fosfato de amônio e amônia	Pigmentos e tintas	ASTM D 126 e D 1135
Pesquisa qualitativa de nitrato com solução de sulfato ferroso e ácido sulfúrico concentrado	Fertilizantes	AOAC O. M. 920.01
Pesquisa qualitativa de perborato de sódio pelo ensaio da chama para sódio e boro	Cosméticos	AOAC O. M. 952.18
Pesquisa qualitativa de sais dos metais alcalino-terrosos	Pigmentos e tintas	ASTM D 1135

(continua)

(continuação)

Método/ Processo	Matriz(es)	Referência
Pesquisa qualitativa de titânio com peróxido de hidrogênio ou com zinco ou estanho metálicos	Pigmentos e tintas	ASTM D 1394
Separação de chumbo por precipitação com ácido sulfúrico para determinação de ferro	Pigmentos e tintas	ASTM D 1301
Separação de cromo(VI) com solução de sulfato ferroso e posterior precipitação do cromo(III) e ferro(III) com solução de hidróxido de sódio para determinação de tiocianato	Águas	ASTM D 4193
Separação do cobre pela adição de solução de amônia para determinação de ferro	Pigmentos e tintas	ASTM D 1301
Separação do ferro pela adição de solução de amônia para determinação de sulfato	Carvão e coque	ASTM D 2492 e D 1757
Solubilização de sulfato de chumbo pela adição de ácido acético ou acetato de amônio em excesso para posterior determinação do chumbo com solução de dicromato de potássio	Pigmentos e tintas	ASTM D 1301

APÊNDICE 2

I) DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO PELO MÉTODO DE KJELDAHL MODIFICADO EM LODO (van Raij et al , 2001).

1- Equipamentos:

- 1.1 - Blocos digestores com controle de temperatura até cerca de 400 °C.
- 1.2 - Tubos de digestão, tipo Folin-Wu de capacidade mínima de 50 ML.
- 1.3 - Funis de vidro pequenos (diâmetro de 25 mm).
- 1.4 - Equipamento para destilação a vapor (Foto abaixo)

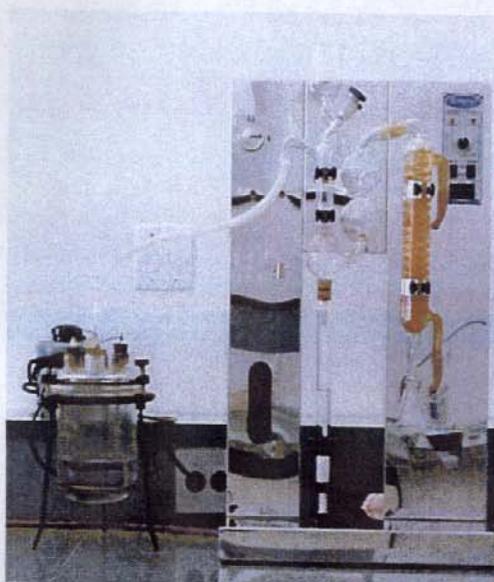


Figura 30. Destilador utilizado para determinação de nitrogênio em lodo.

2- Reagentes:

- 2.1 - Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 - 18 mol L^{-1}).
- 2.2 - Mistura digestora: misturar 1000 g de sulfato de potássio (K_2SO_4) p.a., 100 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) p.a. e 10 g de selênio p.a. Todos os reagentes devem ser previamente moídos (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) e secos. Estocar a mistura em recipiente fechado. Identificar e datar. Cuidado: evitar inalar o selênio ou

seu contato com a pele, para isso alguns cuidados devem ser tomados no seu manuseio, como o uso de máscara e luvas de segurança.

2.3 - Solução de hidróxido de sódio 10 mol L^{-1} : dissolver cuidadosamente 400 g de NaOH em 600 mL de água destilada, esfriar. Transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume. Acondicionar em recipiente de plástico, com tampa. Identificar e datar.

2.4 - Mistura indicadora de vermelho de metila e verde de bromocresol: dissolver 0,30 g de verde de bromocresol e 0,165 g de vermelho de metila em 500 mL de etanol. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.

2.5 - Solução de ácido bórico 20 g L^{-1} e indicador: dissolver 80 g de ácido bórico em cerca de 2 L de água destilada aquecida a $60\text{-}70^{\circ}\text{C}$. Esfriar, adicionar 80 mL da mistura indicadora e acrescentar água destilada até completar o volume a 4 L. Acrescentar gota a gota uma solução de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ até que o ácido bórico - indicador adquira coloração púrpura avermelhada ($\pm \text{pH } 5,0$). Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.

2.6 - Solução de ácido sulfúrico $0,036 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 8,0 mL de ácido sulfúrico concentrado em 4 L de água deionizada. Agitar. Padronizar a solução com THAM (tris-hidroximetil amino metano, massa molar = $121,14 \text{ g mol}^{-1}$) usando vermelho de metila como indicador (dissolver 0,2 g de vermelho de metila em 60 mL de etanol e diluir com água a 100 mL). Para a padronização da solução de ácido sulfúrico $0,036 \text{ mol L}^{-1}$, pesar em balança analítica, em béquer de 50 mL, cerca de 0,130 g de THAM. Adicionar cerca de 10 mL de água deionizada para dissolver o reagente, 5 gotas do indicador vermelho de metila e proceder a titulação com a solução de H_2SO_4 , sob agitação com agitador magnético, até o ponto de viragem amarelo para laranja. Repetir três vezes a titulação, pois o ponto de viragem é de difícil visualização. Corrigir a massa de THAM titulada levando em consideração a pureza do reagente. A padronização da solução de H_2SO_4 é dada por:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{mmol mL}^{-1}) = \frac{m_{\text{THAM}} \times 0,5}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0,12114}$$

em que: m_{THAM} é a massa, de THAM (em g) utilizada na padronização do ácido sulfúrico; $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ é o volume, do ácido sulfúrico (em mL) gasto na titulação ; 0,5 é o fator para a reação do ácido sulfúrico com o THAM (0,5 mmol de H_2SO_4 por mmol de THAM) e 0,12114 é a massa molar do THAM em g mmol^{-1} .

A concentração da solução de H_2SO_4 é expressa (fator do ácido sulfúrico) em miligramas de N por mililitro do ácido gasto na titulação, multiplicando-se a concentração (em mmol mL^{-1}) do ácido por 28,02 (mg N mmol^{-1} de H_2SO_4). Identificar e datar o frasco.

3 - Procedimentos¹⁰:

3.1 - Digestão da amostra:

3.1.1 - Pesar uma massa de 0,100 g (± 1 mg) de resíduo (lodo) seco a 60°C e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) em um pedaço pequeno de papel lenço, pois como a amostra em pó é muito leve isso evita perdas na parede do tubo digestor. Transferir para um tubo de digestão (tipo Folin-Wu). Adicionar ao tubo de digestão 1 g da mistura digestora, com uma medida (tipo colher).

3.1.2 - Adicionar 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocar os tubos de digestão em um bloco digestor e cobrir os tubos com um pequeno funil de vidro. Aquecer cuidadosamente até a temperatura atingir cerca de 360°C e deixar por 3 horas. O conteúdo dos tubos deve ficar claro. Fazer uma prova em branco.

3.1.3 - Remover os tubos do bloco digestor e deixar esfriar à temperatura ambiente. Antes de retirar os funis, lavar com cerca de 5 mL de água deionizada, destilar todo conteúdo do tubo.

3.2 - Destilação.

3.2.1 - Ligar a resistência do frasco produtor de vapor e regular a quantidade de vapor produzida, ajustando o reostato, assegurando que o destilado não esteja quente ao sair do condensador. Estando este conectado a água corrente para o resfriamento da serpentina.

¹⁰ Os procedimentos foram feitos em triplicata

3.2.2 - Abrir a rolha de escape do vapor localizada sobre o frasco com a resistência elétrica. Conectar o tubo de digestão ao suporte de borracha, verificando se a ponta do tubo de teflon está mergulhada no líquido dentro do tubo.

3.2.3 - Acrescentar ao tubo de digestão, através da torneira localizada sobre o conjunto de destilação, 15 ml de NaOH 10 mol L⁻¹. Fechar a rolha de escape do vapor localizada sobre o frasco com a resistência elétrica, para permitir o fluxo de vapor dentro do sistema. Recolher o destilado em um erlenmeyer contendo 20 mL da solução de ácido bórico e indicador, mantendo a ponta do condensador mergulhada na solução. Interromper a destilação após o volume de destilado ter atingido 40 mL, retirar o frasco de ácido bórico, abrir a rolha para escape do vapor, desconectar o tubo de digestão e enxaguar com água destilada o tubo de teflon.

3.2.4 - Titular o conteúdo do erlenmeyer (destilado) com a solução padronizada de H₂SO₄. A viragem deve ocorrer de verde para rosa.

4 - Cálculos:

$$N \left(\text{mg kg}^{-1} \right) = \frac{\left(V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}} \right) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1000}{V_{\text{destilado}} \times m_{\text{solo}}}$$

no qual: $V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}}$ e $V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}$ são os volumes de ácido sulfúrico, (em mL) gastos nas titulações das amostras e da prova em branco, respectivamente; $F_{\text{ácido}}$ é o fator do ácido sulfúrico, (em mg N mL⁻¹ de ácido); V_{total} é o volume, (em mL) do extrato de digestão; $V_{\text{destilado}}$ é o volume, (em mL) da alíquota do extrato destilado, m_{solo} é a massa do solo, (em g) e 1000 (g kg⁻¹) é o fator para converter g para kg. Como destilou-se o volume total do tubo de digestão, o V_{total} é igual ao $V_{\text{destilado}}$.

Os procedimentos foram feitos em triplicata.

5 - Resultado:

Efetuada os cálculos obteve-se o valor típico de 24,56 g kg⁻¹ para a concentração de nitrogênio em amostra de lodo da ETE de Jundiaí, com um desvio padrão relativo de 1,43%.

II) DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO EM LODO POR FOTOMETRIA DE CHAMA (van Raij et al , 2001).

1- ABERTURA DA AMOSTRA (Método EPA 3051, 1994).

1.1-Aparelhos, materiais e reagentes:

1.1.1 - Forno de microondas especial para laboratório.

1.1.2 - Papel de filtro para filtração lenta, faixa azul.

1.1.3 - Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas.

1.1.4 - Ácido nítrico concentrado, p.a.

1.2 - Procedimento¹¹:

1.2.1 - Pesar 0,5 g (± 1 mg) da amostra seca e moída (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) em papel manteiga, transferir para frasco de digestão de teflon, adicionar 10 mL de ácido nítrico concentrado p.a. e deixar em repouso por no mínimo 2 horas (o ideal é que as amostras fiquem por aproximadamente 12 horas em repouso).

1.2.2 - Programar o equipamento com controle de pressão (microondas), conforme Tabela 4 (Raij *et al.*, 2001):

Tabela 4. Dados para programação do microondas (marca CEM, modelo MDS – 2000).

Potência.....	600 W ou 950 W
Pressão.....	415 kPa (60 psi)
Tempo total.....	10 minutos
Tempo de digestão na pressão acima.....	5,5 minutos

1.2.3 - Após as amostras terem passado pelo processo de digestão, deixar esfriar, transferir quantitativamente o conteúdo dos frascos para um balão volumétrico de 50 mL e completar o volume com água deionizada.

¹¹ O procedimento foi feito em triplicata

2 - DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO.

2.1 - Equipamento:



Figura 31. Fotômetro de chama Micronal, modelo B 256, usado para determinação de sódio e potássio em amostra de lodo obtido da ETE de Jundiaí.

2.2 - Reagentes:

2.2.1 - Solução padrão de sódio ou potássio (1000 mg L^{-1})

2.2.2 - Água deionizada

2.3 - Procedimento¹²:

Para a maioria dos fotômetros de chama esse procedimento pode ser seguido, qualquer dúvida consultar o manual do fabricante.

2.3.1 - Preparar as soluções padrões de 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 mg L^{-1} de sódio ou potássio.

2.3.2 - Ligar o fotômetro de chama, em seguida, a bomba de vácuo. Regular a chama (azul e larga).

2.3.3 - Acertar o zero do aparelho com água deionizada. Depois com o padrão alto (20 mg L^{-1}) ajustar o valor da intensidade para 80.

¹² O procedimento foi feito em triplicata

2.3.4 - Após estabilizar, fazer a leitura dos padrões em ordem crescente (2,5; 5,0; 10,0; e 20,0 mg L⁻¹). Após isso realizar as leituras das amostras, previamente abertas.

2.3.5 - Fazer o gráfico da curva de calibração, correlacionando os resultados das leituras com as concentrações de potássio ou sódio.

$$I = a + b \times C$$

Onde: (I) é o valor da intensidade e © é a concentração de Sódio ou Potássio em mg L⁻¹.

2.3.6 - Depois para determinar a concentração de Sódio ou Potássio na amostra, substituir na equação da reta encontrada o valor correspondente para Intensidade e calcular a concentração do íon de interesse.

2.4 - Resultados:

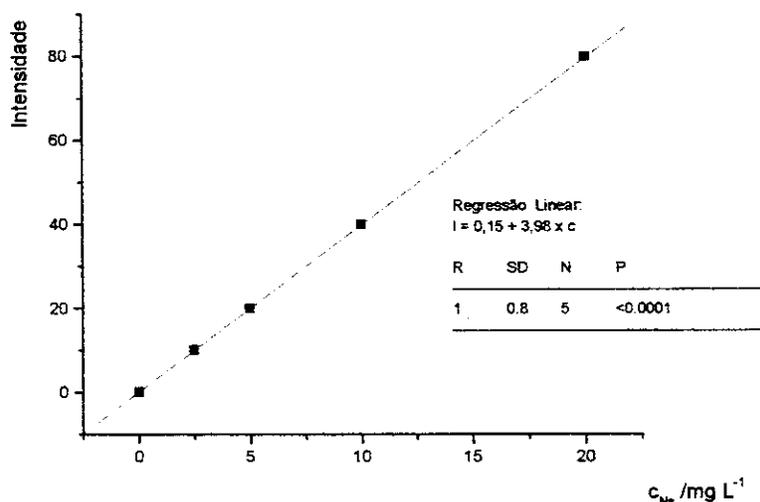


Figura 32. Curva de calibração para sódio.

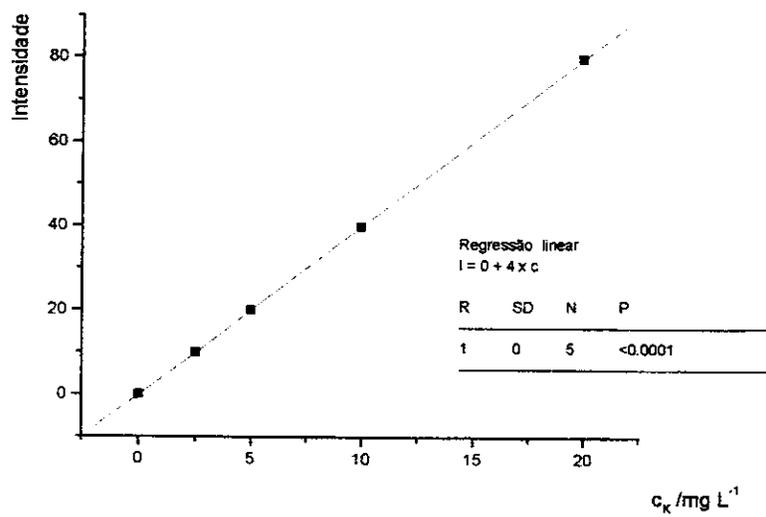


Figura 33. Curva de calibração para potássio.

Utilizando as curvas de calibração acima foram obtidos os valores típicos de $0,96 \text{ g kg}^{-1}$ para sódio e $1,03 \text{ g kg}^{-1}$ para potássio.