



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

RAFAEL DE BARROS SOUZA

**ELABORAÇÃO DE ROTEIROS DE EXPERIMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA
VOLTADOS PARA A SELETIVA INTERNACIONAL DAS OLIMPÍADAS DE
QUÍMICA**

RECIFE

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
QUÍMICA - BACHARELADO

RAFAEL DE BARROS SOUZA

ELABORAÇÃO DE ROTEIROS DE EXPERIMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA
VOLTADOS PARA A SELETIVA INTERNACIONAL DAS OLIMPÍADAS DE
QUÍMICA

TCC apresentado ao Curso de Química -
Bacharelado da Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e
da Natureza, como requisito para a
obtenção do título de bacharel em Química

Orientador(a): Profa. Maria José de
Filgueiras Gomes

RECIFE

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Souza, Rafael de Barros.

Elaboração de roteiros de experimentos de química analítica voltados para a seletiva internacional das olimpíadas de química / Rafael de Barros Souza. - Recife, 2025.

66 : il., tab.

Orientador(a): Maria José de Filgueiras Gomes

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Química - Bacharelado, 2025.

1. Ensino de química. 2. Olimpíadas de química. 3. Roteiros experimentais. 4. Material didático. 5. Química analítica. I. Gomes, Maria José de Filgueiras. (Orientação). II. Título.

540 CDD (22.ed.)

RAFAEL DE BARROS SOUZA

**ELABORAÇÃO DE ROTEIROS DE EXPERIMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA
VOLTADOS PARA A SELETIVA INTERNACIONAL DAS OLIMPIADAS DE
QUÍMICA**

TCC apresentado ao Curso de Química –
Bacharelado da Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e
da Natureza, como requisito para a
obtenção do título de bacharel em Química

Aprovado em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr. Maria José de Filgueiras Gomes (Orientadora)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^o. Dr. Antônio Carlos Pavão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Ricardo Oliveira da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

As competições internacionais de química, como a Olimpíada Internacional de Química (IChO), a Olimpíada Ibero-Americana de Química (OIAQ) e a Olimpíada Internacional de Química de Mendeleev (IMChO), exigem dos participantes um alto nível de conhecimento teórico e experimental. Em Pernambuco, a baixa taxa de sucesso dos estudantes nessas competições revela a necessidade de uma melhor preparação, principalmente na área de química experimental. Diante desse cenário, esta monografia tem como objetivo desenvolver um material didático inédito que auxilie na preparação dos alunos para essas competições. O estudo aborda os desafios enfrentados no ensino de química e os fatores que dificultam o uso da prática laboratorial, destacando-se a carência de laboratórios nas escolas de ensino médio, assim como recursos para aquisição de reagentes, equipamentos e vidrarias, além de técnicos especializados. Para superar essas limitações e melhorar a preparação para as olimpíadas internacionais de química, foi realizada uma seleção de conteúdos presentes nas provas experimentais dessas competições dos últimos dez anos, identificando-se a química analítica como um dos temas que mais aparecem nas questões, considerado um dos temas de grande relevância nessas provas. Com base nessa análise, foram selecionados seis temas e elaborados para cada um, roteiros experimentais detalhados, incluindo instruções, materiais necessários, metodologias e discussões teóricas para melhor compreensão dos fenômenos e assim facilitar a aprendizagem dos estudantes. Nesse sentido, a abordagem experimental proposta visa proporcionar uma preparação mais completa para as competições internacionais de química, incentivando os alunos a se familiarizarem com técnicas laboratoriais e aprimorarem suas habilidades práticas. Além de contribuir para um melhor desempenho nas competições, essa iniciativa busca despertar maior interesse pela ciência e fortalecer a formação acadêmica dos estudantes. Como perspectivas futuras, pretende-se expandir os tópicos abordados e aperfeiçoar os protocolos experimentais por meio de testes em ambientes laboratoriais, aprimorando, assim, a qualidade do ensino de química no contexto olímpico.

Palavras-chave: Ensino de química, Olimpíadas de química, Roteiros experimentais, Material didático, Química analítica.

ABSTRACT

International chemistry competitions, such as the International Chemistry Olympiad (IChO), the Ibero-American Chemistry Olympiad (OIAQ), and the Mendeleev Chemistry Olympiad (IMChO), require participants to have a high level of both theoretical and experimental knowledge. In Pernambuco, the low success rate of students in these competitions highlights the need for better preparation, especially in the area of experimental chemistry. In light of this scenario, this monograph aims to develop an original didactic material to support students' preparation for these competitions. The study addresses the challenges faced in chemistry education and the factors that hinder the use of laboratory practice, particularly the lack of laboratories in high schools, as well as limited resources for acquiring reagents, equipment, glassware, and specialized technicians. To overcome these limitations and enhance preparation for international chemistry olympiads, an analysis was conducted of the experimental exam contents from these competitions over the past ten years, identifying analytical chemistry as one of the most frequently appearing and highly relevant topics. Based on this analysis, six topics were selected, and for each, detailed experimental protocols were developed, including instructions, required materials, methodologies, and theoretical discussions to enhance students' understanding of the phenomena and facilitate their learning. In this regard, the proposed experimental approach aims to provide more comprehensive preparation for international chemistry competitions, encouraging students to become familiar with laboratory techniques and improve their practical skills. In addition to contributing to better performance in the competitions, this initiative seeks to spark greater interest in science and strengthen students' academic development. Looking ahead, the intention is to expand the range of topics covered and improve the experimental protocols through testing in laboratory settings, thereby enhancing the quality of chemistry education within the olympiad context.

Keywords: Chemistry education, Chemistry Olympiads, Experimental protocols, Didactic material, Analytical chemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 1 – Comparativo entre os alunos pernambucanos que realizaram a etapa II e os que foram aprovados para a etapa IV.....	11
Gráfico 2 – Alunos classificados para a IChO, nos últimos 30 anos, por estado	12
Gráfico 3 – Principais assuntos abordadas nas questões das provas práticas dos últimos anos da IChO	18
Figura 1.1 – Solução de KMnO_4	22
Figura 1.2 - Ponto final da titulação com solução de KMnO_4	25
Figura 1.3 - Bureta preenchida com solução de KMnO_4	26
Figura 2.1 - Estrutura do (EDTA).....	29
Figura 2.2 - Estrutura de um complexo metal/EDTA	31
Figura 2.3 - Estrutura do EDTA (H_4Y) e seus produtos de desprotonação	32
Figura 2.4 - Composição das soluções de EDTA em função do pH.....	33
Figura 3.1 - Estrutura do vermelho de alizarina.....	37
Figura 3.2 - Reação simplificada entre os íons fluoreto e zircônio presente no complexo “Zircônio – Alizarina S”, com formação do fluoreto de zircônio	38
Figura 3.3 - Círculo cromático.....	39
Figura 4.1 - Solução inicial após a adição do indicador; após adição de íons de prata, antes do ponto final da titulação; e no ponto final da titulação	44
Figura 4.2 - Ponto final da titulação pelo método de Volhard	46
Figura 5.1 - Indicadores e suas respectivas faixas de viragem	48
Figura 5.2 - Equilíbrio ácido-base para o indicador alaranjado de metila	51
Figura 5.3 - Equilíbrio ácido-base para o indicador azul de bromotimol.....	54
Figura 5.4 - Equilíbrio ácido-base para o indicador vermelho de metila.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tema dos roteiros elaborados e os respectivos conteúdos abordados...	17
Tabela 2 - Parâmetros sintéticos para titulação de alguns cátions metálicos com EDTA.	30

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	13
2.1 Ensino de Química Experimental no Ensino Médio.....	13
2.2 Olimpíadas científicas no desenvolvimento intelectual dos alunos	14
2.3 Experimentação nas Olimpíadas de Química.....	15
3 OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo Geral	17
3.2 Objetivos Específicos.....	17
4 METODOLOGIA	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 Tema 1: Determinação de teor de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em amostra de água oxigenada comercial por titulação com solução padrão de $KMnO_4$	21
5.1.1 Introdução	21
5.1.2 Materiais e Reagentes	22
5.1.3 Procedimento Experimental.....	22
5.1.4 Discussão Teórica	23
5.1.5 Questões.....	28
5.2 Tema 2: Titulação Complexiométrica - Determinação de teor de Fe em uma amostra, utilizando ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).	29
5.2.1 Introdução	29
5.2.2 Materiais e Reagentes	30
5.2.3 Procedimento Experimental.....	30
5.2.4 Discussão Teórica	31
5.2.5 Questão	34
5.3 Tema 3: Titulação - Determinação da concentração de fluoreto (F^-) em amostra de água mineral por Colorimetria.....	35
5.3.1 Introdução	35

5.3.2 Materiais e Reagentes	36
5.3.3 Procedimento Experimental	36
5.3.4 Discussão Teórica	37
5.3.5 Questões.....	39
5.4 Tema 4: Volumetria - Determinação da concentração cloreto (Cl^-) em amostra de água mineral	40
5.4.1 Introdução	40
5.4.2 Materiais e Reagentes	41
5.4.3 Procedimento Experimental	41
5.4.4 Discussão Teórica	42
5.4.5 Questões.....	46
5.5 Tema 5: Cálculo de pH de solução usando medidas de absorvância de indicador.	47
5.5.1 Introdução	47
5.5.2 Materiais e Reagentes	49
5.5.3 Procedimento Experimental	50
5.5.4 Discussão Teórica	51
5.5.5. Questões.....	56
5.6 Tema 6: Equilíbrio de Solubilidade - Determinação de Kps do $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ por titulação com solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em presença de KI.....	57
5.6.1 Introdução	57
5.6.2 Materiais e Reagentes	58
5.6.3 Procedimento Experimental	59
5.6.4 Discussão Teórica	59
5.6.5 Questões	62
6 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

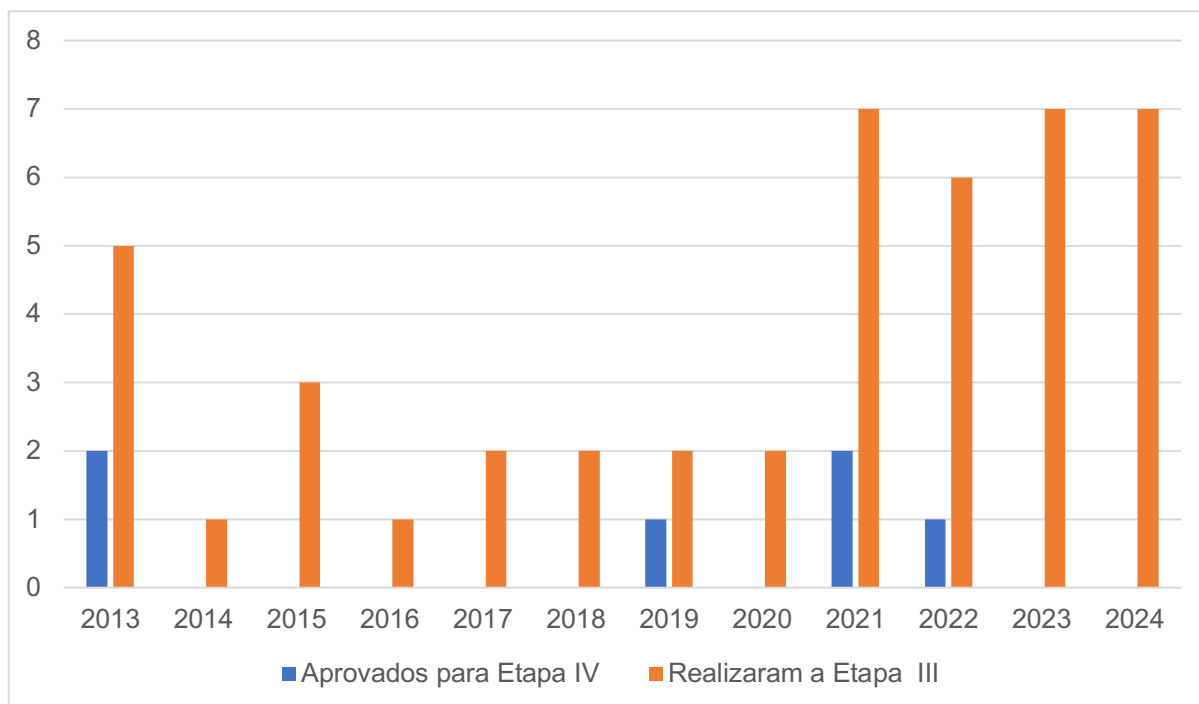
As Olimpíadas do Conhecimento, também denominadas Olimpíadas Científicas, são competições intelectuais que testam o conhecimento de alunos do ensino fundamental, médio e cursos de graduação, através da realização de provas teóricas e/ou práticas, em que os alunos com melhor desempenho são premiados com medalhas. Além de visar a descoberta de jovens talentos na educação e selecionar alunos para representar o Brasil nas olimpíadas internacionais, as olimpíadas buscam explorar as habilidades dos alunos por meio de novos desafios e impulsionar o rendimento escolar por meio do aprofundamento nas disciplinas, promovendo o interesse pela ciência e pela tecnologia entre os estudantes.

No âmbito da Química, o Programa Nacional Olimpíadas de Química (PNOQ) reúne diferentes modalidades, desde o ensino fundamental ao ensino superior, sendo uma das principais modalidades, a Olimpíada Brasileira de Química (OBQ), que busca selecionar alunos do ensino médio para representar o Brasil nas olimpíadas internacionais de química: Olimpíada Internacional de Química (IChO), Olimpíada Internacional Mendeleev de Química (IMChO) e Olimpíada Ibero-Americana de Química (OIAQ). O PNOQ estabeleceu até o ano de 2024, cinco etapas para selecionar os estudantes que representarão o País em competições internacionais. A primeira etapa no âmbito do Estado, organizada pela coordenação estadual. A Etapa II, apenas 70 estudantes por estado, cursando 1º e 2º ano (modalidade A) e com melhor desempenho na etapa I, são selecionados para participarem de um exame nacional (OBQ) com 15 questões de proposições múltiplas e 5 analítico-expositivas. Na etapa III, todos agraciados com medalhas na OBQ fazem um exame com conhecimentos de laboratório (na forma de um vídeo), destes, os 15 estudantes com maior média ponderada, com pesos 3 e 7 para etapa II e III, são convocados para a etapa IV, que consiste no curso de aprofundamento e excelência, ministrado por professores de universidades públicas. Por fim, esses estudantes fazem a etapa V, que consiste em um exame de caráter analítico-expositiva, com 7 questões de modo que o grupo de 8 estudantes com maior desempenho participam das Olimpíadas Internacionais de Química.

Em Pernambuco, a etapa III se mostrou desafiadora para os estudantes do Estado, uma vez que nos últimos 10 anos, dos 177 alunos aprovados nessa fase,

apenas 6 estudantes foram do Estado de Pernambucano, o que representa apenas 3,4%, sendo a sendo a maioria dos estudantes dos Estados do Ceará e São Paulo. Além disso, conforme o Gráfico 1, dos 45 alunos do estado que realizaram a etapa III, apenas 6 alunos conseguiram aprovação para a etapa IV.

Gráfico 1 – Comparativo entre os alunos pernambucanos que realizaram a etapa III e os que foram aprovados para a etapa IV.



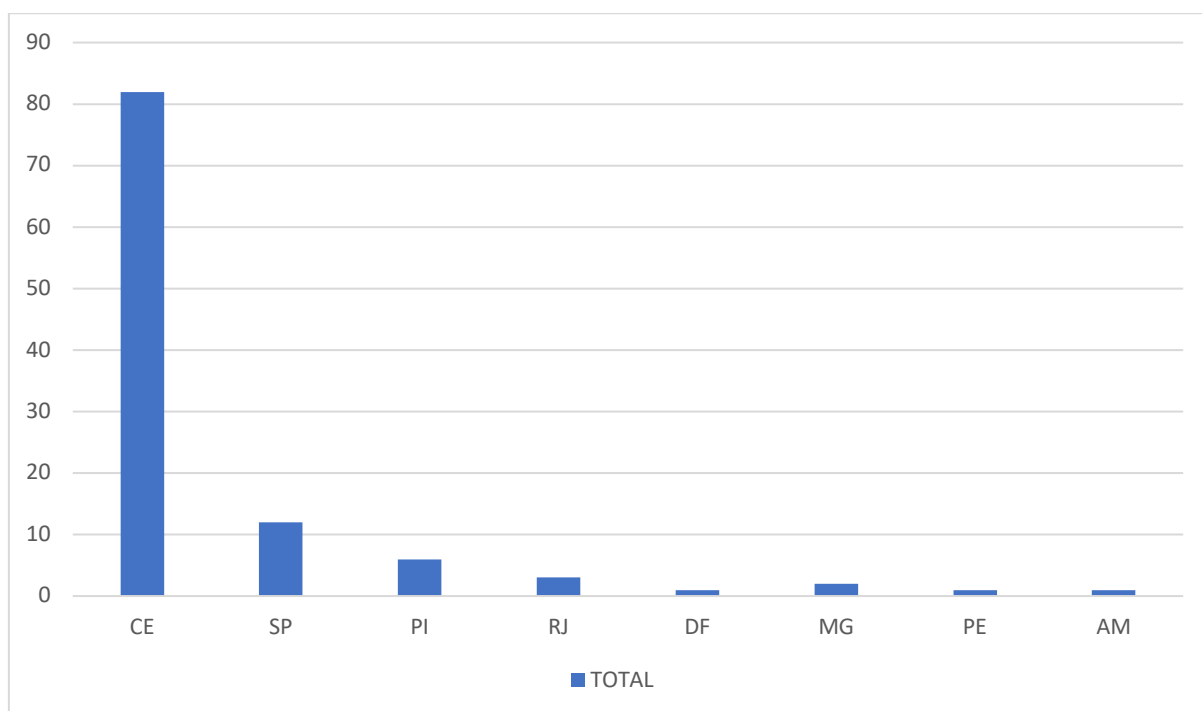
Fonte: autoria própria

Dada a característica da etapa III, que aborda conhecimentos práticos em química, a baixa taxa de aprovação nessa etapa pode ser atribuída à deficiência na formação experimental desses alunos, tendo em vista que muitas escolas não possuem laboratório e quando apresentam, realizam poucos experimentos, destacando assim a necessidade de um material didático específico para suprir essa lacuna. A partir de 2025, a Seletiva Internacional passa a apresentar seis etapas, sendo a etapa III o curso de nivelamento on-line com todos os estudantes agraciados com medalha na OBQ e a etapa IV um exame teórico. Em seguida os 20 estudantes com maior nota são classificados para um curso de formação presencial (etapa V), seguido da etapa VI que consiste em uma prova de seleção final. Essa última etapa aborda tanto conteúdos teóricos quanto práticos, evidenciando ainda uma necessidade de uma

preparação dos estudantes, direcionado a conhecimentos práticos em química para alcançar um bom desempenho.

No Estado de Pernambuco, de acordo com o Gráfico 3, o número de alunos classificados para a IChO nos 30 anos do PNOQ, é de apenas 1 estudante, o que reforça a necessidade de iniciativas que possam melhorar esse cenário.

Gráfico 2 – Alunos classificados para a IChO nos últimos 30 anos por estado.



Fonte: autoria própria

Vale ressaltar que na literatura não existem materiais didáticos direcionados para estudantes que se preparam para as seletivas internacionais, os quais abordem experimentos de química com mais profundidade. Nesse sentido, a elaboração de um material didático sobre práticas de laboratório na área de Química Analítica pode auxiliar os estudantes pernambucanos na preparação para a seletiva internacional do PNOQ, permitindo aos alunos uma preparação mais completa e eficiente para que possam conquistar uma vaga para representar o país nas olimpíadas internacionais de química.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ensino de Química Experimental no Ensino Médio

Nas escolas, o ensino de química experimental tem um papel importante para promover uma compreensão abrangente dos conceitos científicos e desenvolver habilidades essenciais entre os alunos, fornecendo uma abordagem prática que aprimora o engajamento, o pensamento crítico e as habilidades de resolução de problemas dos alunos. Estudos na literatura revelam que a realização de experimentos nas aulas de química leva os alunos a uma melhor compreensão de conceitos químicos, permitindo que eles observem e manipulem substâncias diretamente, o que promove uma compreensão mais profunda dos princípios científicos, além de incentivar a investigação científica e o pensamento crítico, à medida que os alunos aprendem a formular hipóteses, conduzir experimentos e analisar resultados (Almeida et al., 2024).

O ensino baseado em experimentos também tem um papel importante no engajamento dos alunos, uma vez que a realização de experimentos nas aulas de química aumenta o interesse e a motivação dos alunos, pois transforma conceitos abstratos em experiências tangíveis. Além disso, contribui para um melhor desempenho dos alunos em química, pois incentiva o aprendizado ativo e o desenvolvimento de habilidades em comparação com os métodos de ensino tradicionais (Ramadani & Pejchinovska-Stojkovikj, 2023).

O ensino de química experimental em escolas de ensino médio tem se mostrado uma tarefa complexa que possui alguns desafios. Tais desafios decorrem de vários fatores, incluindo limitações de recursos, engajamento dos alunos e questões de segurança. Um dos desafios mais significativos no ensino de química experimental é a ausência de recursos adequados. Muitas escolas, especialmente aquelas em regiões subdesenvolvidas, enfrentam dificuldades em relação a disponibilidade de equipamentos laboratoriais, produtos químicos e pessoal com treinamento adequado. De acordo com uma pesquisa realizada para investigação de restrições para ensino e aprendizagem de química, sendo ouvidos diretores, professores e estudantes, a ausência de técnicos de laboratório para apoiar os professores e a indisponibilidade dos aparelhos e reagentes necessários impedem a

implementação efetiva das atividades experimentais. Essa lacuna de recursos não apenas limita o escopo dos experimentos, mas também afeta a qualidade dos resultados de aprendizagem dos alunos (Nsanzimana et al., 2021).

Um dos desafios do ensino da química experimental também está em relacionar conceitos teóricos com a prática, pois embora a realização de atividades práticas possa engajar e melhorar sua compreensão de conceitos químicos, muitos estudantes encontram dificuldade em conectar o conhecimento teórico com aplicações práticas, e ver a relevância e aplicabilidade de conceitos abstratos para situações do mundo real, levando a uma desconexão entre teoria e prática (Campos et al, 2019).

2.2 Olimpíadas científicas no desenvolvimento intelectual dos alunos

As Olimpíadas Científicas desempenham um papel fundamental no desenvolvimento intelectual dos estudantes, incentivando o pensamento crítico, a resolução de problemas e o aprofundamento do conhecimento em diversas áreas do saber. Essas competições vão além da simples avaliação de conteúdos curriculares, representando uma oportunidade de explorar temas avançados, aprimorar habilidades cognitivas e vivenciar desafios que estimulam a construção do conhecimento de forma mais aprofundada e significativa. As olimpíadas de conhecimento contribuem para o desenvolvimento acadêmico dos estudantes, incentivando-os a se envolverem em uma preparação que requer um estudo mais avançado rigorosos. Por sua vez, tais estudantes alcançam um nível de conhecimento mais elevado em comparação com seus colegas que não se engajam na realização dessas olimpíadas, indicando que a participação nessas competições promove um maior desenvolvimento acadêmico (Yavuz, 2015).

Ao participar das olimpíadas do conhecimento, os estudantes obtêm informações valiosas sobre carreiras científicas e começam a despertar o interesse para determinadas áreas, de acordo com a sua afinidade. Além disso, durante sua preparação, tais estudantes, ao entrarem em contato com professores e pesquisadores universitários, tem um vislumbre do mundo profissional da ciência, que pode influenciar suas futuras escolhas profissionais. Além disso, as olimpíadas são eficazes na identificação de estudantes com talentos científicos excepcionais, pois é

possível reconhecer alunos com forte aptidão e interesse pela ciência ao envolvê-los em problemas científicos desafiadores. (Lim et al., 2014).

2.3 Experimentação nas Olimpíadas de Química

A experimentação nas Olimpíadas de Química integra atividades práticas que enriquecem a compreensão e o interesse dos estudantes pela disciplina. Essa abordagem torna a química mais envolvente e acessível, especialmente em competições como a Olimpíada de Química. Além de facilitar a compreensão de conceitos químicos complexos, a experimentação desperta um interesse mais profundo pelo tema. A competição também atua como um incentivo externo, estimulando os alunos a explorar a química de maneira interativa e dinâmica, tornando o aprendizado mais significativo e prazeroso. As olimpíadas podem ser estruturadas para incluir trabalho em equipe ou projetos em grupo, permitindo que os alunos colaborem e aprendam uns com os outros, de modo que, trabalhar em equipe em problemas desafiadores gera apoio de colegas, reforça a compreensão por meio de discussões e cultiva um espírito colaborativo que beneficia todos os participantes. Além disso, mesmo em desafios individuais, os alunos costumam compartilhar dicas e ideias, o que promove uma comunidade de aprendizado que reforça seu interesse pela química (Menargues; Gómez-Siurana, 2013).

As atividades experimentais permitem que os estudantes estabeleçam conexões entre o conhecimento teórico adquirido nos livros didáticos e os fenômenos químicos observados na prática. Essa abordagem fortalece conceitos fundamentais, como o comportamento de ácidos e bases, ao demonstrá-los de maneira concreta, por exemplo, através do uso de substâncias do cotidiano, como suco de repolho roxo e bromotimol azul, para identificar variações de pH. Essa vivência proporciona aos alunos uma compreensão mais concreta de conceitos abstratos, facilitando sua memorização e aplicação durante competições como as Olimpíadas de Química. Além disso, a experimentação torna o aprendizado mais envolvente e dinâmico, de modo que, ao substituir o modelo tradicional de aulas expositivas por atividades interativas, os estudantes assumem um papel ativo no processo de aprendizagem, o que estimula a curiosidade e incentiva questionamentos sobre os mecanismos das reações químicas. Esse alto nível de envolvimento é essencial na preparação para

competições, uma vez que promove uma compreensão mais intuitiva e aprofundada da química (Gomes, 2015).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Elaborar material de apoio aos participantes das fases finais da seletiva das olimpíadas internacionais de Química (IChO, OIAQ, IMChO), a partir de atividades experimentais que possam contribuir para a construção de conceitos científicos com foco na preparação de estudantes do ensino médio

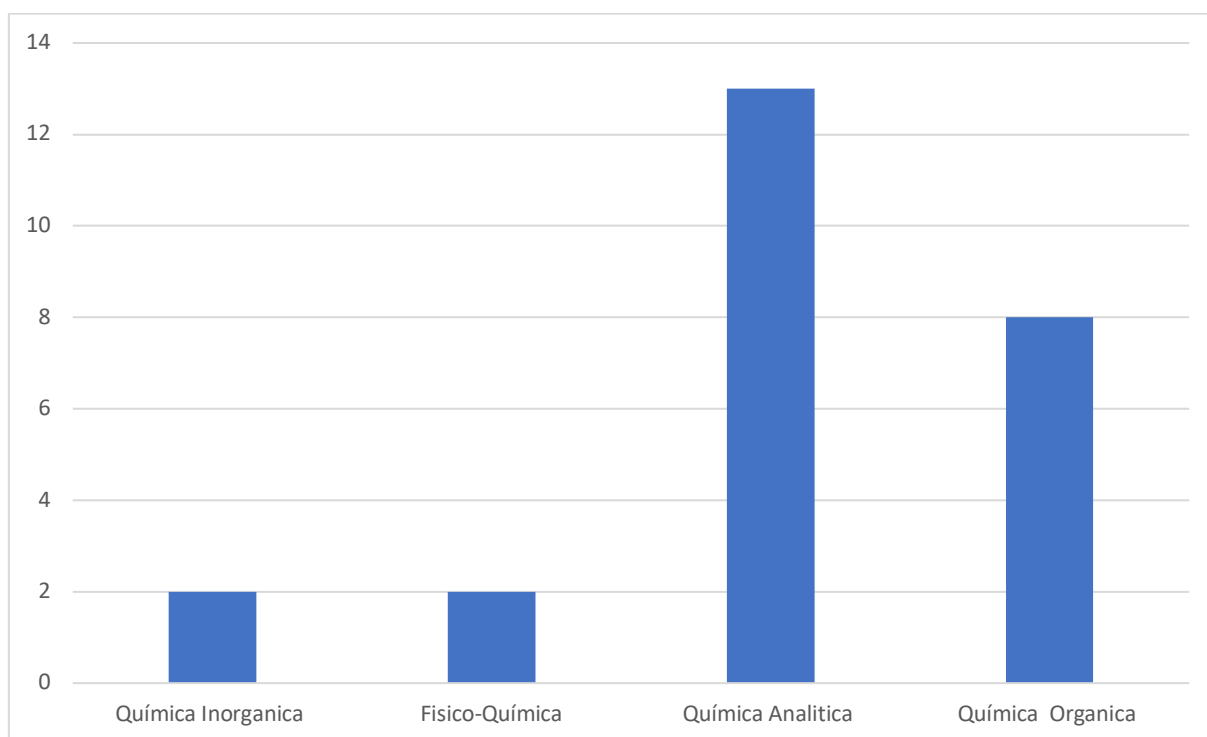
3.2 Objetivos Específicos

- Identificar experimentos de química analítica que possam ser aplicados nas escolas que possuem preparação olímpica;
- Levantar atividades experimentais que promovam a construção de conceitos científicos;
- Selecionar os conteúdos de química analítica mais recorrentes em provas das olimpíadas internacionais;
- Fazer uma discussão aprofundada sobre os fundamentos teóricos, relevantes para a preparação de alunos do ensino médio, de Pernambuco;
- Elaborar roteiros de práticas e indicar para cada experimento bibliografias para suporte;
- Possibilitar uma melhor compreensão dos conteúdos de química analítica, abordados nas olimpíadas através da utilização da experimentação no ensino médio.

4 METODOLOGIA

A metodologia adotada para a elaboração do material didático iniciou-se com uma análise detalhada das provas práticas dos últimos 10 anos da Olimpíada Internacional de Química (IChO). A análise dos principais assuntos abordados em cada questão permitiu concluir que a Química Analítica tem sido a área mais contemplada, conforme o Gráfico X.

Gráfico 3 – Principais assuntos abordadas nas questões das provas práticas dos 10 últimos anos da IChO.



Fonte: autoria própria

Esse levantamento teve como objetivo identificar os principais temas abordados em química experimental, envolvendo conteúdos de química analítica, característicos dessa etapa da competição que seleciona estudantes para representar o país, permitindo uma compreensão aprofundada do nível das questões e dificuldades que os participantes enfrentam.

Com base nessa análise, foram selecionados 6 conteúdos da área de química analítica, levando em consideração sua frequência nas provas e sua relevância para o desenvolvimento dos conhecimentos e habilidades dos alunos. Além disso, os

temas foram avaliados quanto ao seu potencial de aprofundamento conceitual, com o objetivo de enriquecer a preparação dos estudantes.

Para cada conteúdo selecionado, foi elaborado um roteiro experimental composto por 4 itens:

1. Introdução: Apresentação do tema a ser abordado, explicando alguns conceitos iniciais para proporcionar um melhor entendimento a respeito do conteúdo a ser abordado.
2. Materiais e Reagentes: Listagem de todas as vidrarias necessárias para a realização da prática, assim como os reagentes a serem utilizados.
3. Procedimento Experimental: Descrição de todas as etapas que devem ser seguidas para realização segura da prática, e do que deve ser medido para realização das determinações propostas na prática.
4. Discussão Teórica: Discussão teórica detalhada a respeito dos conteúdos abordados na prática, descrevendo os principais fundamentos químicos, reações, detalhes sobre os experimentos e o procedimento matemático para realização das determinações propostas.
5. Questões: Questão inédita, com um problema prático contextualizado, projetado para exemplificar o tema e incentivar a aplicação do conhecimento adquirido.

De acordo com essa sequência, foi organizada uma apostila com os roteiros dos experimentos de química analítica escolhidos contendo o nome dos experimentos, seus objetivos, os reagentes e materiais necessários, o procedimento experimental e as referências.

Tabela 1 – Tema dos roteiros elaborados e os respectivos conteúdos abordados.

Tema	Título	Conteúdos abordados
1	Determinação de teor de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) em amostra de água oxigenada comercial por titulação com solução padrão de permanganato de potássio (KMnO ₄).	Volumetria; titulação redox; estequiometria; reações de oxirredução; erro relativo e desvio padrão
2	Determinação de teor de Fe ³⁺ em uma amostra de água de abastecimento, utilizando ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).	Volumetria; titulação complexiométricas; reações de

		complexação com EDTA; equilíbrio iônico; indicadores metalocrômicos
3	Determinação da concentração de fluoreto (F^-) em amostra de água mineral por Colorimetria.	Colorimetria; reações de complexação; Lei de Lambert-Beer
4	Determinação da concentração cloreto (Cl^-) em amostra de água mineral.	Volumetria; titulação de precipitação; reações de precipitação; método de Mohr; método de Volhard; equilíbrio de solubilidade; erro relativo e desvio padrão
5	Cálculo de pH de solução usando medidas de absorbância de indicador.	Equilíbrio iônico; indicadores ácido-base; absorbância; Lei de Lambert-Beer; determinação de pH por absorbância
6	Determinação de K_{ps} do $Ca(IO_3)_2$ por titulação com solução padrão de $Na_2S_2O_3$ em presença de KI.	Volumetria; titulação redox; equilíbrio de solubilidade; cálculo de K_{ps}

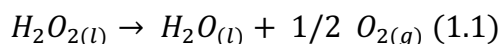
Fonte: Autoria própria

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tema 1: Determinação de teor de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em amostra de água oxigenada comercial por titulação com solução padrão de KMnO₄.

5.1.1 Introdução

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um composto químico amplamente utilizado devido às suas propriedades oxidantes e antimicrobianas. Trata-se de um líquido incolor, ligeiramente mais viscoso que a água e solúvel em diversos solventes polares. É normalmente encontrado em soluções que contêm cerca de 6%, 12% ou 30% de peróxido de hidrogênio, conhecidas como soluções a 20 volumes, 40 volumes e 60 volumes, respectivamente. Essa terminologia se baseia no volume de oxigênio liberado quando a solução é aquecida até a ebulição (Vogel, 2017). O H₂O₂ se decompõe espontaneamente em água e oxigênio molecular (equação 1.1), sendo essa reação catalisada por metais de transição, luz ultravioleta (UV). Esta característica confere ao peróxido de hidrogênio suas propriedades desinfetantes e branqueadoras, pois a liberação de oxigênio ativo promove a oxidação de compostos orgânicos e microrganismos (Mattos et al., 2003).



A água oxigenada é o nome comercial da solução aquosa de H₂O₂, geralmente encontrada em concentrações de 3% a 6%. O teor de H₂O₂ em uma amostra de água oxigenada pode ser determinado por volumetria, através de titulação com solução padrão de permanganato de potássio (KMnO₄), a qual apresenta uma coloração violeta bem característica, conforme figura 1.1, em que o íon permanganato (MnO₄⁻) reage como peróxido, em meio ácido (equação 1.2), sofrendo redução a íons Mn²⁺, com liberação de oxigênio molecular [1].

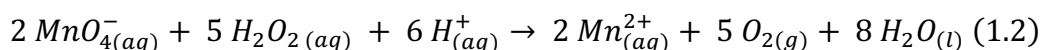


Figura 1.1 - Solução de KMnO_4



Fonte: Youtube (2022)

5.1.2 Materiais e Reagentes

- Béquer, 100 mL;
- Béquer, 250 mL;
- Pipeta volumétrica, 10 mL;
- Erlenmeyer, 250 mL;
- Proveta, 10 mL;
- Proveta, 25 mL;
- Bureta gradua âmbar, 25 mL;
- Oxalato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- Solução de permanganato de potássio (KMnO_4);
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 3 mol/L;
- Água destilada;
- Água oxigenada comercial;

5.1.3 Procedimento Experimental

Parte 1 – Padronização de solução de permanganato de potássio (KMnO_4) com solução de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

1. Pese 0,335 g de oxalato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em um vidro de relógio usando uma balança analítica;
2. Transfira o sal pesado para um béquer de 250 mL, adicione 50 mL de água destilada e 10 mL de ácido sulfúrico 2,0 mol/L;
3. Aqueça a solução a aproximadamente 80°C (não deixar ferver pois o oxalato pode decompor-se a temperaturas mais altas);
4. Preencha uma bureta âmbar de 25 mL com a solução de KMnO_4 e titule a solução preparada;
5. A temperatura da solução no início da titulação deve ser de aproximadamente 60°C, e o ponto final é identificado quando a cor violeta persistente do permanganato permanece na solução por pelo menos 30 segundos;
6. Anote o volume de titulante consumido;
7. Realize a análise em triplicata e calcule o erro relativo e o desvio padrão relativo percentual da análise;

Parte 2 – Determinação de teor de peróxido de hidrogênio em amostra de água oxigenada comercial.

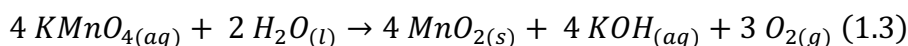
1. Com uma pipeta volumétrica transfira 5 mL da amostra de água oxigenada comercial para um balão volumétrico de 100 mL e complete o volume com água destilada;
2. Transfira, com uma pipeta volumétrica, 10 mL da solução preparada para um erlenmeyer de 250 mL;
3. Adicione ao erlenmeyer, com uma proveta, aproximadamente 10 mL de água destilada e somente depois adicione 10 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 3 mol/L;
4. Preencha uma bureta de 25 mL com a solução de KMnO_4 padronizada e titule a solução do erlenmeyer até a solução adquirir uma coloração violeta claro, que persiste por aproximadamente 1 minuto.

5.1.4 Discussão Teórica

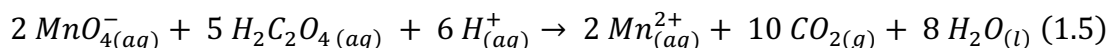
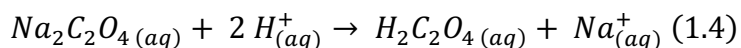
Em uma titulação é essencial saber a concentração do titulante, já que no cálculo para encontrar a concentração do analito é necessário ter o valor da molaridade e o volume gasto do titulante. No entanto, a maioria das substâncias

usadas nas titulações é considerada padrão secundário, apresentando menor grau de pureza que os padrões primários, sendo empregado devido a alguns fatores como custo e/ou dificuldade na aquisição dos padrões primários. Assim, se faz necessário a padronização que consiste em determinar a concentração de uma solução através de uma titulação, empregando para isso um padrão primário que reage com o titulante, o qual desejamos encontrar a concentração (Skoog, 2014).

O KMnO_4 não é um padrão primário, uma vez que é difícil de obter esta substância com elevado grau de pureza e completamente livre de dióxido de manganês (MnO_2). Além disso, sua estabilidade é limitada, podendo reagir com espécies redutoras, geralmente presentes em água destilada (traços de matéria orgânica), para formar o dióxido de manganês (equação 1.3), sendo essa reação catalisada pela luz, motivo pelo qual as soluções de KMnO_4 devem ser armazenadas em recipientes escuros e protegidos de exposição à luz (Vogel, 2017). É por esse motivo, que o uso do permanganato de potássio como titulante deve ser com uma bureta âmbar, pois na presença de luz, o oxigênio é liberado, de acordo a equação 1.3.



A padronização de uma solução de KMnO_4 pode ser realizada por meio de titulação de uma solução de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (padrão primário), acidificada com H_2SO_4 que é apropriado pois o íon sulfato não sofre a ação de permanganato. Em soluções ácidas, o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é convertido em ácido não ionizado (equação 1.4) e reage com íons permanganato (MnO_4^-), produzindo íons manganês (Mn^{2+}) e dióxido de carbono de acordo com a equação 1.5 (Skoog, 2014).

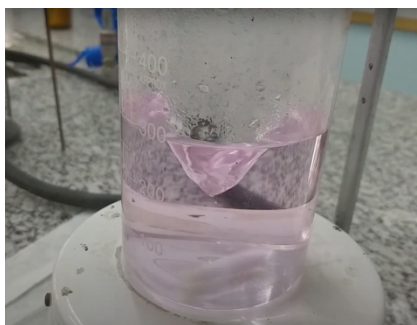


A reação entre o KMnO_4 e o $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é lenta, no entanto logo após a formação dos íons Mn^{2+} , resultantes da redução do MnO_4^- , a reação torna-se mais rápida, tendo em vista que os íons Mn^{2+} atuam como catalisador. Sendo assim, observa-se que no início da titulação as primeiras gotas da solução de permanganato adicionadas conferem a solução uma coloração violeta que demora a ficar incolor, mesmo sob

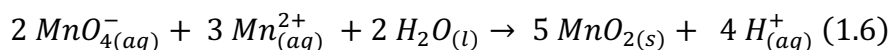
temperaturas elevadas. Nessa titulação, é importante ressaltar que o titulante permanganato de potássio é um auto indicador, pois sua cor muda de violeta para incolor quando a reação termina. Além disso, a temperatura é um fator importante, sendo o controle da temperatura feito com termômetro para não atingir 100° C, temperatura na qual o oxalato é decomposto (Baccan, 2019).

O ponto final da titulação com o KMnO_4 é alcançado quando, após a adição de uma gota, a solução adquire uma cor levemente violeta (figura 1.2) persistente por pelo menos 30 segundos motivo pelo qual uma gota só deve ser adicionada após o descoramento da gota anterior (Vogel, 2017). O ponto final dado pelo excesso de permanganato em solução ácida não é permanente, ou seja, a coloração enfraquece gradualmente, devido à presença dos íons MnO_4^- e íons Mn^{2+} , de acordo com a equação 1.6 (Vogel, 2017).

Figura 1.2 - Ponto final da titulação com solução de KMnO_4 .



Fonte: Youtube (2020)



Uma vez titulada a solução padrão de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, com o volume de solução de permanganato gasto, é possível determinar a concentração de KMnO_4 da seguinte forma:

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5} \rightarrow \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5}$$

$$\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{2 \cdot n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5 \cdot V(\text{MnO}_4^-)} \rightarrow [\text{MnO}_4^-] = \frac{2 \cdot m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5 \cdot V(\text{MnO}_4^-) \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$$

Diferentemente de soluções incolores ou de cor clara, em que se lê o menisco inferior, soluções intensamente coloridas como a de KMnO_4 devem ser lidas pelo menisco superior, pois a parte inferior pode não ser claramente visível (Figura 1.3). Também é importante destacar que a linha de visão deve estar alinhada com o menisco, evitando assim o erro de paralaxe, que pode ocorrer ao medir o volume de um líquido com uma bureta, pipeta ou proveta.

Figura 1.3 - Bureta preenchida com solução de KMnO_4 .



Fonte: Youtube (2020)

Parte 2 – Determinação de teor de peróxido de hidrogênio em amostra de água oxigenada comercial.

O doseamento H_2O_2 é realizado por meio da reação com KMnO_4 em meio ácido (equação 1.2), pois nesse meio o MnO_4^- é reduzido a íons Mn^{2+} e o H_2O_2 é oxidado, ocorrendo a formação de oxigênio gasoso (Vogel, 2017). Após o preparo da solução de H_2O_2 , com diluição de 1 para 20 da amostra de água oxigenada e acidulação, titulou-se a solução de peróxido com KMnO_4 até que a solução apresentasse uma cor levemente violeta, indicado assim o ponto final. Com o volume de solução de permanganato gasto, é possível determinar a quantidade de H_2O_2 presente na solução:

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

$$[H_2O_2] = \frac{5 \cdot [MnO_4^-] \cdot V(MnO_4^-)}{2 \cdot V(H_2O_2)}$$

$$[H_2O_2]_{(Água\ Oxigenada)} = 20 \times [H_2O_2]$$

O H_2O_2 sofre decomposição liberando oxigênio gasoso (equação 1.1). A concentração da água oxigenada, em volumes, é dada calculando o volume de gás oxigênio em litros, medidos nas CNTP, que 1 L da água oxigenada libera após a decomposição de todo H_2O_2 presente (Vogel, 2017). Por exemplo, em uma água oxigenada 20 volumes, 1 L dessa solução libera 20 L de O_2 , nas CNTP, após a decomposição de todo H_2O_2 presente. Sendo assim, sabendo a concentração molar do H_2O_2 na água oxigenada, é possível determinar sua concentração em volumes:

$$[H_2O_2]_{(Água\ Oxigenada)} = x \text{ mol/L} \rightarrow \text{Em 1 L de solução, tem-se } x \text{ mol } H_2O_2$$

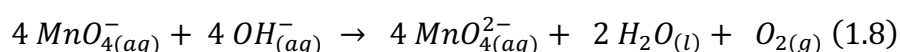
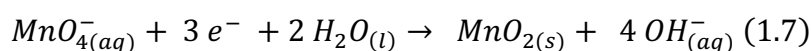
$$1 \text{ mol } H_2O_2 \text{ ————— } 0,5 \text{ mol } O_2$$

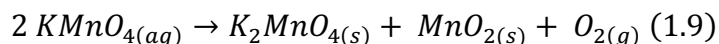
$$1 \text{ mol } H_2O_2 \text{ ————— } 11,2 \text{ L } O_2$$

$$x \text{ mol } H_2O_2 \text{ ————— } V \text{ L } O_2$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol } H_2O_2 \text{ ————— } 11,2 \text{ L } O_2 \\ x \text{ mol } H_2O_2 \text{ ————— } V \text{ L } O_2 \end{array} \right\} V = 11,2 \cdot x \text{ L } O_2 \rightarrow C_{(Água\ ox.)} = (11,2 \cdot x) \text{ volumes}$$

É importante destacar que $KMnO_4$ pode atuar como agente oxidante na presença de muitos compostos inorgânicos, sendo de grande relevância o pH do meio e a temperatura, tendo em vista que as soluções aquosas de $KMnO_4$ não são completamente estáveis. Dessa forma, caso o meio reacional não esteja ácido, a determinação de peróxido de hidrogênio não será possível, já que algumas reações poderão ocorrer com o permanganato: em meio neutro ou ligeiramente alcalino, será formado o MnO_2 que é insolúvel em água e de coloração marrom ou preta, dependendo da temperatura (equação 1.7); em meio fortemente alcalino o $KMnO_4$ se reduz a K_2MnO_4 (estado de oxidação 6+), que possui uma coloração verde (equação 1.8). Além disso, ao serem aquecidos a temperaturas maior que 100°C , os cristais de permanganato se decompõem para liberar oxigênio, conforme a equação 1.9 (J.D. Lee, 1999).





O erro relativo de uma medida é definido como a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro, dividido pelo valor verdadeiro, podendo ser expresso em percentual, partes por mil ou partes por milhão. Seu valor porcentual pode ser calculado com a seguinte expressão:

$$E_r = \frac{x_{\text{medido}} - x_{\text{verdadeiro}}}{x_{\text{verdadeiro}}} \times 100 \%$$

O desvio padrão em termos relativos (DPR) pode ser calculado pela divisão entre o desvio padrão e o valor médio do conjunto de dados obtidos, de acordo com a expressão:

$$DPR = \frac{s}{x_{\text{médio}}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - x_{\text{médio}})^2}{N - 1}}}{x_{\text{médio}}}$$

5.1.5 Questões

- 1) Uma determinada solução aquosa de KMnO_4 que se encontrava armazenada em um laboratório foi padronizada usando $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ como padrão primário. Para isso, preparou-se uma solução dissolvendo-se 0,315 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 250 mL de água destilada. Em seguida, transferiu-se 25 mL da solução para um erlenmeyer e adicionou-se 15 mL de solução de H_2SO_4 de concentração 2 mol/L. Em seguida, preencheu-se uma bureta âmbar com a solução de KMnO_4 e titulou-se a solução do erlenmeyer até que adquirisse uma coloração levemente violeta. O procedimento foi realizado em triplicata, sendo medidos os seguintes volumes da solução titulante, em mL: 38,0; 38,2; 38,1. Determine a concentração, em mol/L, de KMnO_4 e a incerteza, baseada no desvio padrão.
- 2) Uma amostra de água oxigenada comercial foi analisada para determinar seu teor de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para isso, utilizou-se uma solução padronizada de permanganato de potássio (KMnO_4) como titulante. Uma alíquota de 25,00 mL da amostra de água oxigenada foi diluída para 250,0 mL em um balão volumétrico. Em seguida, uma alíquota de 20,00 mL dessa solução diluída foi titulada com uma solução padronizada de KMnO_4 (solução do item 1) gastando 18,75 mL da

solução titulante até o ponto final. Com base nos dados fornecidos, calcule a concentração, (m/m)% e em volumes, de peróxido de hidrogênio na amostra original de água oxigenada.

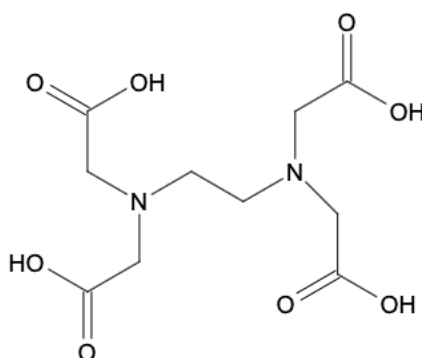
5.2 Tema 2: Titulação Complexométrica - Determinação de teor de Fe em uma amostra de água de abastecimento, utilizando ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).

5.2.1 Introdução

A determinação de íons metálicos em amostras de água é muito importante do ponto de vista ambiental, por ser um parâmetro usado para monitorar a qualidade da água, bem como para garantir a conformidade com regulamentações ambientais. A presença e a concentração de íons metálicos podem influenciar processos químicos, propriedades mecânicas, óticas e elétricas dos materiais, e até mesmo a saúde humana, como no caso de contaminantes em alimentos e água.

Neste contexto, o ácido etilenodiaminotetracético, mais conhecido como EDTA (Figura 2.1) se destaca como um agente quelante amplamente utilizado.

Figura 2.1 - Estrutura do (EDTA)



Fonte: autoria própria

Sua capacidade de formar complexos estáveis com uma ampla variedade de íons metálicos permite sua aplicação em métodos titulométricos, conhecidos como complexometria. Este tipo de análise se baseia na interação do EDTA com metais, formando complexos solúveis que podem ser quantificados com alta precisão. Além disso, a seletividade do EDTA pode ser ajustada por meio do controle do pH da

solução, tornando-o uma ferramenta versátil na determinação de íons metálicos em matrizes complexas, como águas residuais, ligas metálicas e até fluidos biológicos.

Tabela 2 - Parâmetros sintéticos para titulação de alguns cátions metálicos com EDTA

Metal	Tipo de titulação	pH	Indicador	Mudança de Cor
Alumínio	indireta	7-8	Negro de ericromo T	Azul → Vermelho
Cálcio	direto	12	Azul de metil-timol	Azul → Cinza
Cobalto	direto	6	Alaranjado de xilenol	Verde → Amarelo
Ferro(III)	direto	2-3	Azul de variamina	Azul → Amarelo
Chumbo	direto	6	Alaranjado de xilenol	Verde → Amarelo
Mercúrio	direto	6	Alaranjado de xilenol	Verde → Amarelo
Estanho(II)	direto	6	Alaranjado de xilenol	Verde → Amarelo
Zinco	direto	10	Negro de ericromo T	Verde → Azul
Níquel	indireta	10	Negro de ericromo T	Azul → Verde

Fonte: adaptado de Vogel (2017)

O uso do EDTA na química analítica não só proporciona resultados precisos e confiáveis, mas também é um exemplo de como a ciência pode oferecer soluções eficientes e sustentáveis para desafios práticos, atendendo às demandas de diferentes setores da sociedade.

5.2.2 Materiais e Reagentes

- Erlenmeyer, 50 mL;
- Béquer, 100 mL;
- Pipeta volumétrica, 20 mL;
- Bureta graduada, 25 mL;
- Água destilada;
- Solução de HCl 0,1 M;
- Solução padrão de EDTA 0,10 M
- Indicador Azul de Variamina;
- Fita indicadora de pH

5.2.3 Procedimento Experimental

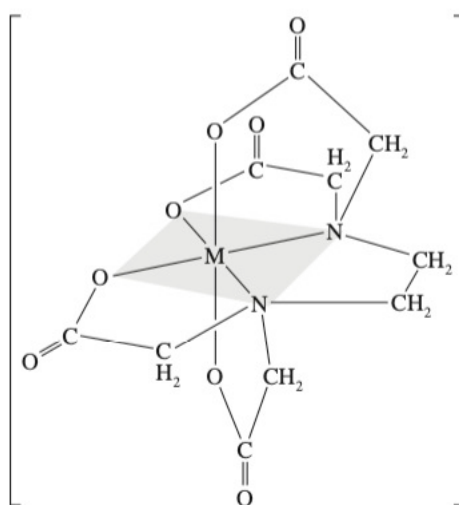
1. Dissolva, em um béquer de 100 mL 0,5 g do indicador azul de variamina em 50 mL de água destilada;
2. Transfira com uma pipeta volumétrica 20,0 mL da amostra de água de abastecimento contendo íons Fe(III) para uma Erlenmeyer;

3. Dilua o a solução do erlenmeyer a 50 mL com água destilada;
4. Adicione pequenas quantidades de solução 0,1 M de HCl até que o pH da solução seja ajustado para um valor entre 2 – 3;
5. Use uma fita de pH para confirmar o pH da solução;
6. Adicione 5 gotas do indicador ao Erlenmeyer e aqueça até 40°C;
7. Preencha uma bureta de 25mL com a solução de EDTA 0,1 M;
8. Titule com solução padrão de EDTA 0,1 M até a ocorrer a mudança de cor de azul para amarelo;
9. Realize a análise em triplicata e calcule o erro relativo e o desvio padrão relativo percentual da sua análise.

5.2.4 Discussão Teórica

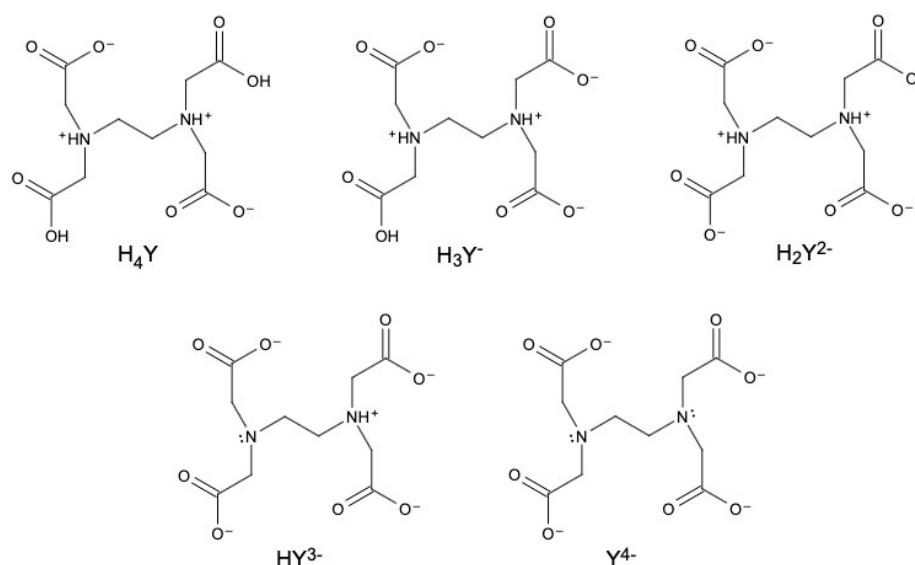
A molécula do EDTA apresenta em sua estrutura seis sítios potenciais para formação de ligações coordenadas (quatro grupos carboxílicos e dois grupos amino) com íons metálicos, ou seja, trata-se de um ligante hexadentado, formando um complexo de coordenação de geometria octaédrica (Figura 2.2). Por se tratar de uma espécie poliprótica, quando dissolvido em água, o EDTA se apresenta sob diferentes formas, ou seja, são observados diferentes produtos de dissociação (Figura 2.3), que são comumente representadas por: H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} [3].

Figura 2.2 - Estrutura de um complexo metal/EDTA



Fonte: Skoog (2014)

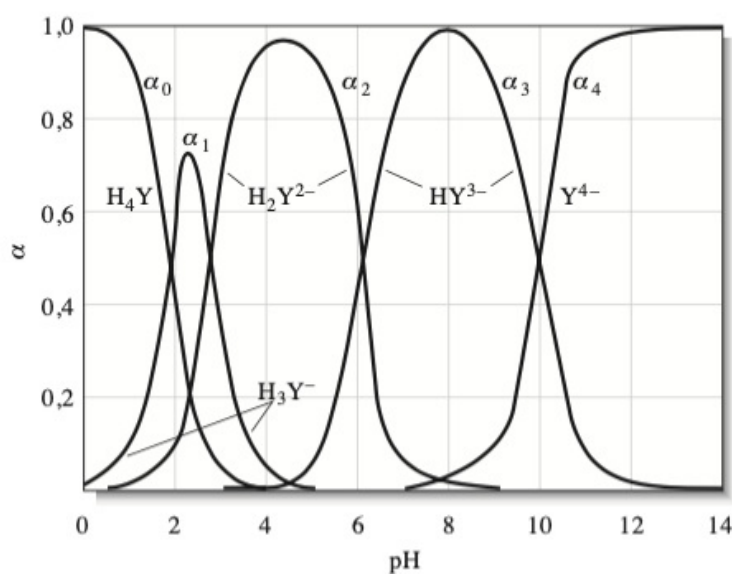
Figura 2.3 - Estrutura do EDTA (H_4Y) e seus produtos de desprotonação



Fonte: autoria própria

Além disso, a predominância em solução de um dos produtos em relação aos outros varia de acordo com o pH do meio (Figura 2.4). Devido a essas características, as soluções de EDTA são particularmente úteis como titulantes porque o EDTA se coordena com a maioria dos íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do íon, exceto os metais alcalinos como monovalentes como Li^+ , Na^+ e K^+ (Skoog, 2014).

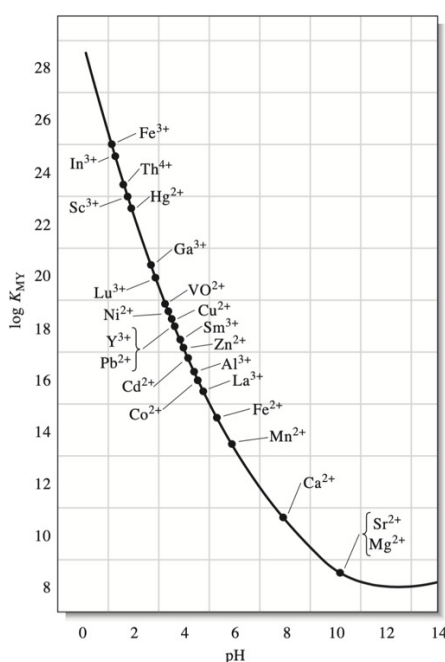
Figura 2.4 - Composição das soluções de EDTA em função do pH.



Fonte: Skoog (2014)

A eficiência da complexação em uma titulação com EDTA está diretamente relacionada à constante de formação e estabilidade do complexo íon metálico-EDTA, sendo a seletividade dependente do pH do meio, de modo que em pH ácido, o EDTA não está predominantemente na forma desprotonada Y^{4-} , cuja estrutura em pH fortemente básico apresenta os seis sítios de complexação livres, sendo em $pH \geq 10$ a sua capacidade máxima complexante (Pereira; Lima, 2019).

Figura 2.4 – pH mínimo necessário para a titulação de vários cátions com EDTA e respectivos valores de constante de formação.

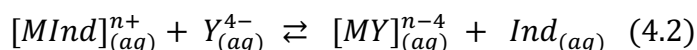
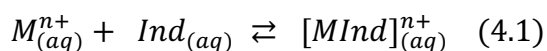


Fonte: Skoog (2014)

De modo geral, complexos com constantes de formação elevadas são formados em pH ácido, podendo-se citar o complexo ferro (III)-EDTA que possui constante de formação da ordem de 10^{25} e tem a sua formação favorecida em pH ácido (Figura 2.5). Além disso, o pH alto leva a precipitação do íon $Fe(III)$ na forma de hidróxido, interferindo na medição, o que torna necessário um ajuste para um pH ácido (Skoog, 2014).

Outro fator importante nas titulações de complexação é a visualização do ponto final, sendo empregados indicadores metalocrômicos que mudam de cor quando se ligam a íons metálicos (equação 4.1). No entanto, quando o EDTA é adicionado à solução, por apresentar maior afinidade pelo íon metálico e consequentemente maior constante de formação e estabilidade, o EDTA substitui o indicador metalocrômico na

complexação com o íon metálico, resultando na liberação do indicador na forma livre, que apresenta uma cor diferente, de modo que a mudança de cor indica que o íon metálico reagiu completamente (equação 4.2).



Especificamente na titulação de íons Fe(III), utiliza-se como indicador o azul de varamina, sendo o pH da solução ajustado para a faixa de 2 a 3, com a adição de uma solução diluída de HCl. Iniciada a titulação, a solução de EDTA é gotejada lentamente de modo que o ponto final da titulação é alcançado quando a coloração azul inicial da solução desaparece, surgindo assim uma coloração amarelada (Vogel, 2017).

O erro relativo de uma medida é definido como a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro, dividido pelo valor verdadeiro, podendo ser expresso em percentual, partes por mil ou partes por milhão. Seu valor porcentual pode ser calculado com a seguinte expressão:

$$E_r = \frac{x_{medido} - x_{verdadeiro}}{x_{verdadeiro}} \times 100 \%$$

O desvio padrão em termos relativos (DPR) pode ser calculado pela divisão entre o desvio padrão e o valor médio do conjunto de dados obtidos, de acordo com a expressão:

$$DPR = \frac{s}{x_{médio}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - x_{médio})^2}{N - 1}}}{x_{médio}}$$

5.2.5 Questão

- 1) Uma amostra de água foi coletada em uma região afetada por drenagem ácida de minas de ferro, onde o ambiente é caracterizado por elevada acidez e elevada presença de íons Fe(III). Para avaliar a qualidade da água e os impactos ambientais, foi realizado uma titulação complexométrica utilizando EDTA. Para isso, 20 mL da amostra de água coletada foram transferidos para uma erlenmeyer e diluídos com água destilada até um volume de 50 mL. Em seguida, adicionou-

se 5 gotas de solução do indicador azul de varamina ao sistema, ajustando-se o pH com uma solução diluída de HCl 1M para um valor entre 2-3. O valor do pH da solução foi medido com o auxílio de uma fita de pH. Por fim, preencheu-se uma bureta com solução padrão de EDTA 0,2 M, iniciando-se a titulação. Após a observação da mudança de cor de azul para amarelo, fechou-se a bureta sendo gastos 12,3 mL. Considere que amostra de água não apresenta uma concentração elevada de outros íons que possam interferir na titulação.

- a) Determine a concentração, em g/L, de Fe^{3+} na amostra de água;
- b) Explique qual o motivo do ajuste de pH para uma faixa de 2-3;
- c) Desenhe a fórmula estrutura predominante do EDTA na faixa de pH em que ocorreu a titulação.

5.3 Tema 3: Titulação - Determinação da concentração de fluoreto (F^-) em amostra de água mineral por Colorimetria.

5.3.1 Introdução

Entre os diversos íons presentes na água mineral, o fluoreto (F^-) é amplamente estudado devido à sua relevância para a saúde pública. Em concentrações adequadas, o F^- possui um papel essencial na prevenção de cáries dentárias, reforçando a estrutura do esmalte dentário. No entanto, em níveis elevados é possível a ocorrência de fluorose dental, intoxicação renal e até mesmo problemas ósseos. Sendo assim, a determinação da concentração de flúor em águas minerais é crucial para garantir que os padrões de segurança estabelecidos pelas autoridades sanitárias sejam atendidos.

Neste contexto, o método colorimétrico na região do visível baseado no complexo de zircônio (IV) com vermelho de alizarina S oferece uma alternativa simples, econômica e eficiente para a determinação de flúor em amostras de água. Este método explora a capacidade F^- de competir com o corante alizarina na formação de um complexo estável com o íon zircônio. Na presença de fluoreto, a solução de coloração vermelha do complexo de zircônio-alizarina sofre uma alteração para a cor amarela, que ocorre linearmente em uma faixa de 0,05 a 1,0 mg/L de fluoreto. Essa mudança de cor pode ser avaliada visualmente, comparando-se a coloração da amostra com as soluções de calibração previamente preparadas, que servem de

referência, sendo a intensidade da coloração diretamente relacionada com a concentração da espécie de interesse, de acordo com a lei de Lambert-Beer.

A Lei de Lambert-Beer estabelece uma relação entre a absorvância de uma solução e sua concentração quando atravessada por uma radiação luminosa monocromática e colimada (raios paralelos). A absorvância (A) é definida como o simétrico do logaritmo decimal da transmitância (T), que corresponde à razão entre a potência radiante que emerge da amostra (P_x) e a potência incidente (P_x^o) conforme as equações:

$$T = \frac{P_x}{P_x^o} \quad A = -\log T$$

A lei é expressa matematicamente por $A = \varepsilon \cdot b \cdot C$, em que A é absobancia da amostra, ε é o coeficiente de absorção molar (L/mol.cm), b é o caminho optico, ou seja, o caminho percorrido pela radiação na solução (cm) e C é a concentração molar da especia absorvente (mol/L) (Lima, 2013).

5.3.2 Materiais e Reagentes

- Tubos de ensaio, 10 mL;
- Pipeta graduada, 1 mL;
- Pipeta graduada, 10 mL;
- Suporte para tubo de ensaio;
- Amostra de água mineral;
- Solução de fluoreto de sódio (NaF), 9 mg/L (concentração de fluoreto);
- Indicador Zirconil Alizarina;

5.3.3 Procedimento Experimental

1. Transfira 9,0 mL de água mineral da amostra para um tubo ensaio;
2. Calcule o volume da solução padrão de fluoreto, com concentração de 9,0 mg/L, necessário para preparar um conjunto de soluções de calibração, com volume final de 9,0 mL, com as seguintes concentrações de íons fluoreto (mg/L): 0,0; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 6,5; 8,0;

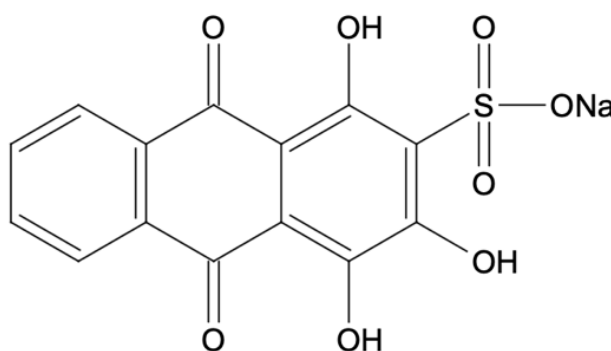
3. Usando pipetas graduadas de 1,0 mL e 10,0 mL, adicione os volumes calculados da solução padrão de fluoreto aos tubos de ensaio;
4. Adicione 1,0 mL do indicador Zircônio Alizarina em cada tubo e complete o volume até a marca de 10,0 mL com água destilada;
5. Misture as soluções obtidas nos tubos de ensaio. Deixe o suporte com os tubos de ensaio em repouso por pelo menos 20 minutos;
6. Compare a cor da amostra com as soluções de calibração observando-as de cima para baixo e de frente;
7. Selecione o tubo de ensaio com a solução padrão que possui a coloração, ou seja, a concentração padrão mais próxima da concentração de fluoreto na amostra de água;

5.3.4 Discussão Teórica

A análise em questão consiste em uma comparação visual entre a cor de uma solução formada pela mistura de uma amostra de água mineral a ser analisada com um indicador “Zircônio – Alizarina” e as colorações de um conjunto de soluções padrão com concentrações conhecidas de fluoreto (soluções de calibração) misturas com o indicador “Zircônio – Alizarina”.

O corante vermelho de alizarina S (figura 3.1), em presença de íon zircônio (Zr(IV)) forma um complexo estável de coloração vermelha.

Figura 3.1 - Estrutura do vermelho de alizarina

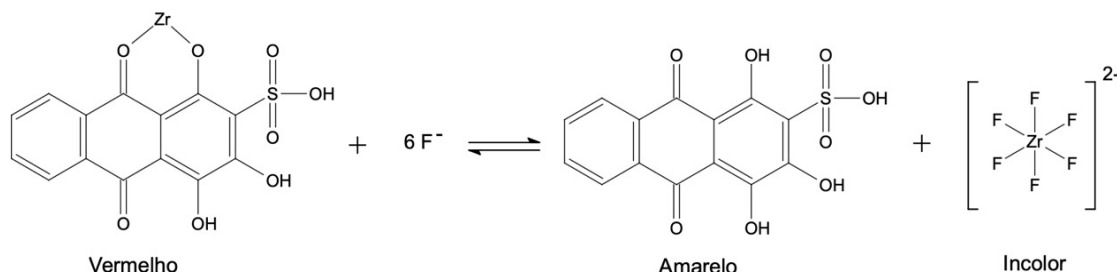


Fonte: autoria própria

Na presença de íons fluoreto, a solução sofre uma mudança de coloração assumindo coloração amarela, devido a formação de um complexo de zircônio e fluoreto (figura 3.2). Tal mudança ocorre devido a maior estabilidade do complexo de

“Zircônio – fluoreto”, sendo assim mais favorecida a sua formação que o complexo “Zircônio – Alizarina ” (Rocha, 2015).

Figura 3.2 - Reação simplificada entre os íons fluoreto e zircônio presente no complexo “Zircônio – Alizarina S”, com formação do fluoreto de zircônio



Fonte: autoria própria

Assim como em outros testes colorimétricos, o método visual de alizarina está sujeito a. interferência de substâncias que podem ser encontradas na água. Além disso, como a mudança de cor é lenta, a comparação entre a cor da amostra e as soluções de referência, após a adição do reagente, de ser feita preferencialmente após 1h (Lima, 2014).

A cor em compostos químicos pode ser observada quando uma substância absorve em um comprimento de onda específico dentro do espectro da luz visível. Nesse processo, determinada frequência é absorvida e o restante é transmitido, de modo que a cor percebida é a complementar à cor absorvida. O círculo cromático (figura 3.3) ilustra de maneira simplificada esse conceito de cores complementares. Quando uma determinada cor é absorvida, a cor percebida está localizada na posição oposta no disco de cores. Assim, se uma substância absorve luz na faixa do vermelho, a cor que será observada é o verde e o vice-versa (Martins et al., 2015).

Figura 3.3 - Círculo cromático



Fonte: Martins, 2015

5.3.5 Questões

- 1) Indique os volumes da solução padrão de fluoreto, usados para preparação das soluções de calibração.
- 2) A reação de formação do fluoreto de zircônio (Figura Y) deve ocorrer em um meio ácido ou básico? Justifique
- 3) Explique como pode ser estimado o comprimento de onda do máxima de absorção do complexo “Zircônio – Alizarina S”, utilizando o círculo cromático?
- 4) Uma vez determinado o comprimento de onda de absorção do complexo em questão e utilizando a lei de Lambert-Beer, proponha um método para determinação quantitativa da concentração de fluoreto em uma amostra de água. Explique cada etapa do método proposto.

5.4 Tema 4: Volumetria - Determinação da concentração cloreto (Cl^-) em amostra de água mineral

5.4.1 Introdução

O método analítico de volumetria de precipitação se baseia na titulação de uma espécie química em solução aquosa que, no decorrer do processo, resulta na formação de um composto de baixa solubilidade. Entre os diversos métodos volumétricos de precipitação, destacam-se os que empregam solução padrão de nitrato de prata, conhecidos como métodos argentimétricos, que são usados na determinação de haletos e de alguns íons metálicos (Baccan, 2019).

Entre os argentimétricos para determinação volumétrica de cloreto, pode-se destacar o método de Mohr e o método de Volhard. O primeiro trata-se de uma titulação direta dos íons cloreto com uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3), na presença de uma quantidade apropriada de cromato de potássio (K_2CrO_4) usado como indicador, de modo que, no ponto final, quando a precipitação do cloreto se completar, o excesso de íons Ag^+ devesse reagir com o indicador ocasionando a precipitação do cromato de prata (Ag_2CrO_4), de cor vermelha. Já o segundo, consiste em um método indireto originalmente de determinação de íons cloreto em meio ácido em que um excesso de uma solução padrão de AgNO_3 é adicionado a solução contendo os íons Cl^- a serem titulados e o excesso de Ag^+ é determinado, em seguida, por meio de uma titulação de retorno com uma solução padronizada de tiocianato de potássio (KSCN), na presença de íons Fe(III) , usados como indicador (Andrade, 2019).

Os métodos de Mohr e Volhard são amplamente utilizados na análise química para a determinação de íons haletos (como cloretos) em soluções aquosas. Ambos os métodos apresentam boa precisão e confiabilidade quando utilizados em condições adequadas, sendo úteis para diferentes contextos analíticos. Como desvantagens, método de Mohr exige um controle rigoroso do pH da solução, devendo operar em uma faixa próxima à neutralidade (entre 6,5 e 10), pois fora desse intervalo o indicador pode sofrer decomposição ou gerar precipitados indesejados, além disso é suscetível à interferência de íons como carbonatos e fosfatos, que podem

comprometer a exatidão dos resultados. Já para o método de Volhard, uma das principais limitações é o fato de ser um método indireto, o que torna o processo mais complexo e sujeito a erros, principalmente se não houver um controle rigoroso das etapas, além disso a necessidade de filtração do precipitado de haleto de prata antes da titulação aumenta o tempo de análise e pode acarretar perdas de material. Outro fator limitante é a exigência de meio ácido para que a reação com tiossulfato ocorra de forma adequada, o que demanda cuidado com o pH da solução, também pode haver interferência do indicador férrico (Fe^{3+}), que reage com tiossulfato formando um complexo avermelhado no ponto final, mas que pode apresentar coloração indefinida caso outras espécies estejam presentes na amostra (Vogel, 2017)

5.4.2 Materiais e Reagentes

- Erlenmeyer, 100 mL;
- Béquer de 100 mL;
- Pipeta graduada, 1 mL;
- Pipeta volumétrica, 10 mL;
- Pipeta de Pasteur;
- Bureta, 25 mL;
- Solução de AgNO_3 0,02 M;
- Solução padrão de cloreto de sódio (NaCl), 0,05 M
- Solução de K_2CrO_4 a 10%
- Solução de sulfato férrico amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$) em ácido nítrico 20% (v/v);
- Solução padrão de tiocianato de potássio (KSCN) 0,02 M.

5.4.3 Procedimento Experimental

Parte 1 - Padronização da solução de nitrato de prata pelo método de Mohr

1. Transfira 10,0 mL da solução padrão de NaCl 0,05 M para um erlenmeyer usando uma pipeta volumétrica.
2. Adicione aproximadamente 20,0 mL de água destilada e 10 gotas de solução aquosa de K_2CrO_4 a 10%.
3. Preencha uma bureta com a solução de AgNO_3 e titule o conteúdo do erlenmeyer enquanto mistura vigorosamente.

4. Adicione as últimas gotas lentamente, misturando bem. A titulação termina quando, pela adição do titulante, ocorre uma leve mudança de cor, não desaparecendo esta mudança na suspensão amarelada.
5. Realize a titulação em triplicata.
6. Determine a concentração da solução de nitrato de prata.

Parte 2 - Determinação de cloreto pelo método de Volhard

1. Transfira com uma pipeta volumétrica uma alíquota de 10,0 mL da amostra de água mineral para um béquer de 100 mL;
2. Adicione 5,0 mL de HNO_3 2 M usando uma proveta;
3. Adicione, empregando a mesma bureta usada na padronização, 20,0 mL da solução de AgNO_3 0,02 M no béquer contendo a amostra e misture bem a suspensão;
4. Preencha uma segunda bureta com a solução padrão de KSCN 0,02 M;
5. Aqueça o béquer por 3 minutos em chapa térmica e em seguida filtre o seu conteúdo;
6. Lave o sólido no filtro 3 vezes com ácido nítrico diluído (1:200), a fim de garantir que não haja perda de íons prata em adsorção no sólido e para manter o pH da solução baixo;
7. Recolha o filtrado e as águas de lavagem em um erlenmeyer, da solução indicadora sulfato férrico amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ em ácido nítrico 20% (v/v);
8. Titule a solução do erlenmeyer com solução padrão de KSCN 0,02 M. O ponto final é alcançado quando uma gota produzir um produto de coloração marrom clara.
9. Realize a análise em triplicata e calcule o erro relativo e o desvio padrão relativo percentual da sua análise.

Nota: Durante a titulação, a coloração marrom desaparece lentamente. Dessa forma, o titulante deve ser adicionado a uma taxa lenta e constante, sob forte agitação, até que a coloração marrom clara persiste na solução.

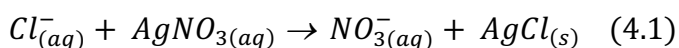
5.4.4 Discussão Teórica

Parte 1 - Padronização da solução de nitrato de prata pelo método de Mohr.

A padronização de uma solução é o processo de determinação com exatidão da concentração de uma solução. Tal procedimento é essencial em química analítica, especialmente em titulações, para garantir que os cálculos baseados na solução sejam precisos e exatos, uma vez que a concentração de determinadas soluções pode ter se alterado ao longo do tempo devido a fatores como evaporação, absorção e umidade ou decomposição. Para uma solução de nitrato de AgNO_3 , a padronização é necessária pois essa espécie é sensível a luz, podendo sofrer decomposição em sua presença alterando assim a sua concentração (Hilário et al., 2019)

O procedimento de padronização em questão é realizado com base o método de Mohr, o qual é usado para determinação de Cl^- em soluções, usando solução de AgNO_3 como titulante e K_2CrO_4 como indicador. A ação do indicador se baseia no fato de que tanto o AgCl ($K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$) como o Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-12}$) são espécies pouco solúveis, tendo o AgCl uma solubilidade menor, embora possua maior K_{ps} . Ao adicionar íons Ag^+ em uma solução contendo Cl^- e íons cromato (CrO_4^{2-}), será formado inicialmente um precipitado de AgCl de cor branco, de modo que após o consumo de todo Cl^- , os íons Ag^+ passam a reagir com os íons CrO_4^{2-} , formando um precipitado de Ag_2CrO_4 , cuja coloração é vermelho-tijolo, indicando assim o ponto final da titulação (Vogel, 2017).

Neste processo, após a montagem das vidrarias para a titulação, adiciona-se o indicador à solução contendo Cl^- e, em seguida, inicia-se a titulação gotejando a solução de AgNO_3 . Com o gotejamento a solução, amarelada (figura 4.1) devido à presença de CrO_4^{2-} , adquire uma coloração “leitosa” (figura 4.1) pela formação de um precipitado branco (equação 4.1) de AgCl .



Após o consumo de todo cloreto presente na solução, o pequeno excesso da solução titulante reage com íons cromato, formando um outro precipitado (equação 4.2), o Ag_2CrO_4 , que apresenta coloração vermelho-tijolo bem característica (figura 4.1) .

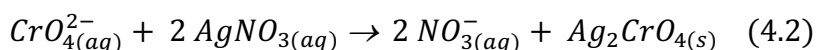
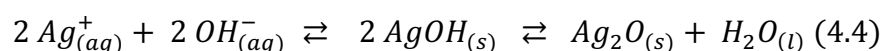
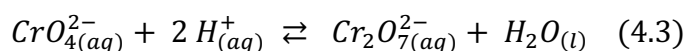


Figura 4.1- Solução inicial após a adição do indicador; após adição de íons de prata, antes do ponto final da titulação; e no ponto final da titulação



Fonte: Youtube (2021)

A solução a ser titulada deve ser neutra ou levemente básica, ou seja, deve apresentar um pH entre 6,5 e 9,0, pois o CrO_4^{2-} se transforma em dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) em meio ácido (equação 4.3), diminuindo assim a concentração de cromato. (Vogel, 2017). Entretanto, o meio não pode apresentar pH muito elevado, uma vez que nessas condições os íons de prata precipitam na forma de hidróxidos ou óxido de prata (equação 4.4) (Baccan, 2019).



No método de Mohr, a realização de uma titulação em branco é uma etapa para garantir a exatidão dos resultados obtidos. A titulação do branco consiste em executar todo o procedimento experimental, utilizando os mesmos reagentes e volumes que seriam empregados na análise da amostra, porém sem a presença da substância a ser determinada. Essa prática tem como principal objetivo identificar e corrigir possíveis interferências provenientes de impurezas presentes nos reagentes, na água utilizada ou mesmo nas vidrarias. Traços de íons cloreto eventualmente existentes nesses materiais podem reagir com o nitrato de prata, consumindo parte do titulante e levando à superestimação do teor de cloreto na amostra real. Ao realizar o branco, o volume de nitrato de prata gasto nessa titulação é registrado e, posteriormente, subtraído do volume total utilizado na titulação da amostra, garantindo assim maior precisão e confiabilidade nos resultados analíticos.

Parte 2 - Determinação de cloreto pelo método de Volhard

O método de Volhard é baseado na titulação de retorno, sendo empregado na determinação indireta de íons cloreto, em meio ácido, podendo também ser usado para a determinação de brometo e iodeto. Neste processo, um excesso de nitrato de prata é adicionado à amostra a ser analisada, sendo titulada posteriormente com uma solução padrão de tiocianato (SCN^-), usando como indicador íons de Fe^{3+} (Andrade, 2019).

Em uma determinação de cloreto pelo método de Volhard, adiciona-se a solução a ser analisada um volume conhecido de solução de nitrato de prata, de maneira a garantir que todo Cl^- precipite na forma de AgCl (equação 4.3) restando um excesso de íons prata. Posteriormente, inicia-se a titulação, na qual se determina o excesso de íons prata através da titulação com a solução de tiocianato como titulante e como indicador uma solução saturada sulfato de amônio e ferro(III) em ácido nítrico 20%. O meio ácido evita a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e a formação de sais prata pouco solúveis com os íons CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Baccan, 2019).

No decorrer da titulação do excesso, o SCN^- reage com o Ag^+ (equação 4.5) formando um precipitado branco de tiocianato de prata (AgSCN). Quando a reação se completa, o excesso de SCN^- reage com os íons Fe^{3+} (equação 4.6), formando um complexo de tiocianato de ferro ($[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$) de cor marrom-avermelhada (figura 4.4), alcançado assim o ponto final da titulação [3].

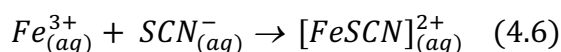
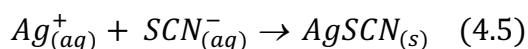


Figura 4.2 - Ponto final da titulação pelo método de Volhard



Fonte: Turma 57 da EPED (2006)

Vale destacar que devido ao composto AgSCN ser menos solúvel que o AgCl , os íons SCN^- podem reagir com o AgCl (equação 4.7), dissolvendo-o lentamente, o que pode promover erro negativo na determinação. Dessa forma, antes da titulação com o SCN^- o precipitado de AgCl deve ser removido da solução, através de uma filtração. Entretanto, tal procedimento pode levar a alguns erros, de modo que uma alternativa é a adição de uma pequena quantidade de nitrobenzeno à solução contendo AgCl e agitar. O nitrobenzeno forma uma película protetora sobre as partículas de AgCl , impedindo a reação com os íons SCN^- (Baccan, 2019).



5.4.5 Questões

- 1) Em um processo de padronização de uma solução de AgNO_3 , utilizando-se o método de Mohr, foi utilizado como padrão primário uma solução de NaCl 0,050 M. Transferiu-se 10,0 mL da solução padrão de NaCl para um erlenmeyer usando uma pipeta volumétrica e, em seguida, adicionou-se aproximadamente 20 mL de água destilada e 10 gotas de solução aquosa de K_2CrO_4 a 10%. Preencheu-se uma bureta com a solução de nitrato de prata e titulou-se o conteúdo do erlenmeyer sob agitação constante. A titulação foi realizada em triplicata, sendo medidos os seguintes volumes, em mL: 25,8; 25,5; 25,7. Determine a concentração da solução

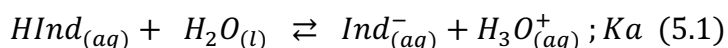
de AgNO_3 . Calcule o erro relativo e o desvio padrão relativo percentual da sua análise.

- 2) Uma determinada marca de água mineral foi submetida a uma análise para determinação do teor de cloreto, utilizando o método de Volhard. Para tanto, transferiu-se com uma pipeta volumétrica 10 mL da amostra de água mineral para um erlenmeyer, seguido de 5 mL de solução de HNO_3 , 2 mol/L. A partir de uma bureta, foram adicionados 20 mL da solução de AgNO_3 (Item 1), misturando-se bem a suspensão formada. O precipitado formado foi filtrado e a solução sobrenadante foi titulada com uma solução de NH_4SCN , 0,02 mol/L, usando como indicador uma solução ácida de íons Fe^{3+} . Sabendo que após adição de 16 mL de solução de NH_4SCN a solução adquiriu uma coloração marrom-avermelhado, determine a concentração, em mg/L, de Cl^- na água mineral.

5.5 Tema 5: Cálculo de pH de solução usando medidas de absorbância de indicador.

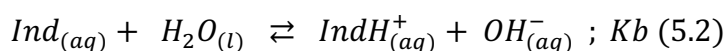
5.5.1 Introdução

Os indicadores ácido-base são substâncias que mudam de cor dependendo do pH do meio em que estão inseridos, sendo amplamente utilizados para determinar a acidez ou a basicidade de uma solução. São ácidos ou bases orgânicas fracas cuja forma não ionizada apresenta uma cor diferente do seu ácido/base conjugado, de modo que, uma vez adicionadas a uma solução, os equilíbrios químicos de ionização são estabelecidos (equação 5.1 e equação 5.2), sendo eles deslocados para o lado dos reagentes ou produtos a depender do pH da solução. Como as cores das espécies protonada (cor ácida) e desprotonada (cor básica) são diferentes, a depender do pH a solução apresentará a predominância de uma dessas cores, ou uma mistura delas.



Cor ácida

Cor básica



Cor básica

Cor ácida

Como o olho humano não é muito sensível a mudanças colorações, um observador consegue diferenciar as cores de uma solução de um indicador quando a concentração da espécie protonada é aproximadamente 10 vezes maior ou menor que da espécie desprotonada, ou seja, para um indicador ácido, quando $[HInd]/[Ind^-] \geq 10$ será observada a cor ácida e quando $[HInd]/[Ind^-] \leq 0,1$ será observada a cor básica (Previdello et al., 2006).

$$K_a = \frac{[Ind^-].[H_3O^+]}{[HInd]} \rightarrow \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \quad (5.3)$$

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \geq 10 \rightarrow \frac{[H_3O^+]}{K_a} \geq 10 \rightarrow pH \leq pK_a - 1 \rightarrow \text{Cor Ácida}$$

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \leq 0,1 \rightarrow \frac{[H_3O^+]}{K_a} \leq 0,1 \rightarrow pH \geq pK_a + 1 \rightarrow \text{Cor Básica}$$

Dessa forma, para valores de $pH \leq pK_a - 1$ e $pH \geq pK_a + 1$, as soluções apresentarão as cores ácida e básica, respectivamente, sendo observado uma cor intermediária na faixa de pH entre esses valores, denominada de faixa de viragem do indicador. Em uma titulação ácido-base, o indicador deve ser escolhido cuidadosamente de modo que o pH do ponto final da titulação seja próximo a sua faixa de viragem (Vogel, 2017).

Figura 5.1 - Indicadores e suas respectivas faixas de viragem

Alguns Indicadores Ácido/Base Importantes				
Nome Comum	Faixa de Transição de pH	pK_a^*	Mudança de Cor†	Tipo de Indicador‡
Azul de timol	1,2–2,8	1,65§	V–A	1
	8,0–9,6	8,96§	A–Az	
Amarelo de metila	2,9–4,0		V–A	2
Alaranjado de metila	3,1–4,4	3,46§	V–L	2
Verde de bromocresol	3,8–5,4	4,66§	A–Az	1
Vermelho de metila	4,2–6,3	5,00§	V–A	2
Púrpura de bromocresol	5,2–6,8	6,12§	A–P	1
Azul de bromotimol	6,2–7,6	7,10§	A–Az	1
Vermelho fenol	6,8–8,4	7,81§	A–V	1
Púrpura de cresol	7,6–9,2		A–P	1
Fenolftaleína	8,3–10,0		I–V	1
Timolftaleína	9,3–10,5		I–Az	1
Amarelo de alizarina GG	10–12		I–A	2

*Em força iônica de 0,1.

†Az = azul; I = incolor; L = laranja; P = púrpura; V = vermelho; A = amarelo.

‡(1) Tipo ácido: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) Tipo básico: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$.

§Para a reação $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$.

Fonte: Skoog (2014)

Uma maneira de determinar o valor do pH de uma solução desconhecida é pelo monitoramento dos valores de absorvância em dois comprimentos de onda

específicos: os de máxima absorção das espécies HInd e Ind⁻ de um indicador ácido. Segundo a lei de Lambert - Beer, a concentração de espécie é proporcional à sua absorvância (A) de acordo com a equação $A = \epsilon \cdot b \cdot C$, onde ϵ é a absortividade (molar, quando C é a concentração da espécie em mol/L) e b é o caminho óptico (Previdello et al., 2006). Dessa forma, ao se medir a absorvância total de uma solução com um indicador específico, as concentrações de HInd e Ind⁻ podem ser calculadas pelas expressões seguintes:

$$A_{total}^{\lambda_1} = A_{HInd}^{\lambda_1} + A_{Ind^-}^{\lambda_1}$$

$$A_{total}^{\lambda_1} = \epsilon_{HInd}^{\lambda_1} \cdot b \cdot [HInd] + \epsilon_{Ind^-}^{\lambda_1} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

$$A_{total}^{\lambda_2} = A_{HInd}^{\lambda_2} + A_{Ind^-}^{\lambda_2}$$

$$A_{total}^{\lambda_2} = \epsilon_{HInd}^{\lambda_2} \cdot b \cdot [HInd] + \epsilon_{Ind^-}^{\lambda_2} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

Com o auxílio de um espectrofotômetro na região do visível capaz de medir a absorvância total da solução nos comprimentos λ_1 e λ_2 , é possível calcular as concentrações de HInd e Ind⁻ e encontrar o valor de $[H_3O^+]$ (equação 5.3), calculando assim, conseqüentemente, o pH da solução.

5.5.2 Materiais e Reagentes

- Espectrofotômetro UV-VIS
- Béquer, 25 mL;
- Balão volumétrico, 25 mL
- Pipeta graduada, 2 mL;
- Proveta, 10 mL
- Pipeta de Pasteur;
- Bulbo de borracha para pipeta de Pasteur;
- Pipetador de borracha;
- Tubos de ensaio;
- Cubeta, caminho óptico = 1 cm;
- Indicador alaranjado de metila, $2 \cdot 10^{-4}$ M;
- Indicador azul de bromotimol, $1 \cdot 10^{-3}$ M;
- Indicador vermelho de metila;

- Solução HCl 1M;
- Solução NaOH, 1M;
- Solução tampão, pH = 7

5.5.3 Procedimento Experimental

Parte 1 - Medidas de absorbância do indicador ácido-base alaranjado de metila em ácido forte e em base forte

1. Pipete 1,5 mL da solução do indicador alaranjado de metila $2,00 \times 10^{-4}$ mol/L em um balão volumétrico de 25,0 mL, adicione 2,5 mL de HCl 1 mol/L dentro do balão e complete o volume com água destilada. Anote as absorbâncias a 470 nm e 520 nm.
2. Pipete 2,0 mL da solução do indicador alaranjado de metila $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L em um balão volumétrico de 25,0 mL, adicione 2,5 mL de NaOH 1 mol/L dentro do balão e complete o volume com água destilada. Anote as absorbâncias a 470 nm e 520 nm.
3. Calcule as absorvidades molares a 470 nm e 520 nm das formas ácidas e básicas do alaranjado de metila.

Parte 2 - Medidas de absorbância do indicador ácido-base azul de bromotimol em solução tampão

1. Pipete 1,0 mL da solução do indicador azul de bromotimol $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em um balão volumétrico de 25,00 mL, e complete o volume usando a solução tampão de pH = 7,00.
2. Anote as absorbâncias a 430 nm e 620 nm.
3. Calcule as concentrações da forma ácida e da forma básica da solução de azul de bromotimol no balão volumétrico.
4. Calcule a constante de dissociação ácida do azul de bromotimol.

Parte 3 - Determinação do pH da solução usando o indicador ácido-base vermelho de metila

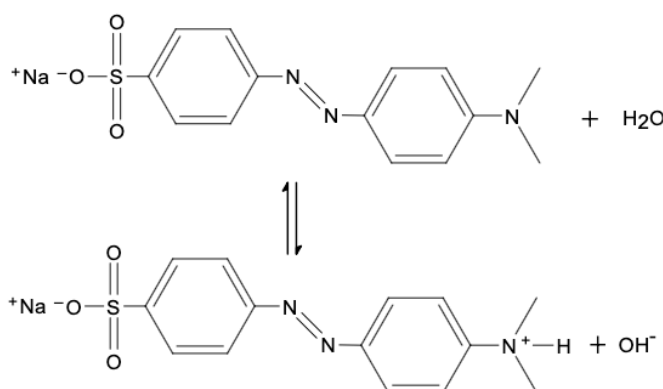
1. Com uma proveta transfira 10 mL da solução desconhecida selecionada para um béquer. Adicione três gotas do indicador vermelho de metila dentro da solução e misture completamente.
2. Anote a absorbância a 470 nm e a 520 nm.
3. Calcule a razão entre as concentrações da forma básica e da forma ácida do vermelho de metila na solução.
4. Calcule o pH da solução desconhecida selecionada.

5.5.4 Discussão Teórica

Parte 1 - Medidas de absorbância do indicador ácido-base alaranjado de metila em ácido forte e em base forte

A parte 1 do experimento tem como objetivo descobrir as absorptividades molares da espécie protonada e desprotonada de um indicador nos comprimentos de onda de máxima absorção. Para isso, foi utilizada uma solução de concentração $2 \cdot 10^{-4}$ M do indicador alaranjado de metila (Figura 5.2).

Figura 5.2 - Equilíbrio ácido-base para o indicador alaranjado de metila



Fonte: autoria própria

Para o cálculo das absorptividades foram preparadas duas soluções com pH conhecidos, com a presença do indicador. A primeira (Solução A) foi preparada misturando-se, em um balão volumétrico de 25 mL, 1,5 mL da solução do indicador e 2,5 mL de solução HCl 1 M, completando-se o balão com água destilada, de modo

que o HCl sofreu uma diluição de dez vezes, obtendo uma concentração de 0,1M, ou seja, pH = 1. A segunda solução (Solução B) foi preparada de maneira análoga, utilizando-se 2 mL da solução do indicador e uma solução de NaOH, 1M, obtendo-se assim uma solução de pH = 13. Na solução A, com a diluição, a concentração do indicador passou a ser $1,2 \times 10^{-5}$ M, já na solução B, passou a ser $1,6 \times 10^{-5}$ M

Na solução A é possível considerar que todas as moléculas do indicador se encontram na forma ácida ($[HInd] \cong 1,2 \cdot 10^{-5}$ M e $[Ind^-] \cong 0$), uma vez que o pH da solução é bastante ácido. Já na solução B, as moléculas do indicador se encontram na sua forma desprotonada ($[Ind^-] \cong 1,6 \cdot 10^{-5}$ M e $[HInd] \cong 0$), uma vez que o pH do meio é bastante básico. Dessa forma, com os valores de $[HInd]$ e $[Ind^-]$ das duas soluções e sabendo que os comprimentos de onda de máxima absorção do alaranjado de metila são 470 nm e 520 nm, com os valores de absorbância dessas soluções, medidos com auxílio de um espectrofotômetro e usando uma cubeta de 1 cm de caminho óptico, nos respectivos comprimentos de onda, é possível calcular as absorvidades molares da seguinte forma:

$$A_{Solução A}^{470} = A_{Hind}^{470} + A_{Ind^-}^{470}$$

$$A_{Solução A}^{470} = \epsilon_{Hind}^{470} \cdot b \cdot [HInd] + \epsilon_{Ind^-}^{470} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

$$A_{Solução A}^{470} = \epsilon_{Hind}^{470} \cdot b \cdot [HInd] = \epsilon_{Hind}^{470} \cdot 1 \cdot 1,2 \times 10^{-5}$$

$$\epsilon_{Hind}^{470} = \frac{A_{Solução A}^{470}}{1,2 \times 10^{-5}}$$

$$A_{Solução A}^{520} = A_{Hind}^{520} + A_{Ind^-}^{520}$$

$$A_{Solução A}^{520} = \epsilon_{Hind}^{520} \cdot b \cdot [HInd] + \epsilon_{Ind^-}^{520} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

$$A_{Solução A}^{520} = \epsilon_{Hind}^{520} \cdot b \cdot [HInd] = \epsilon_{Hind}^{520} \cdot 1 \cdot 1,2 \times 10^{-5}$$

$$\epsilon_{Hind}^{520} = \frac{A_{Solução A}^{520}}{1,2 \times 10^{-5}}$$

$$A_{Solução B}^{470} = A_{Hind}^{470} + A_{Ind^-}^{470}$$

$$A_{Solução B}^{470} = \epsilon_{Hind}^{470} \cdot b \cdot [HInd] + \epsilon_{Ind^-}^{470} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

$$A_{\text{Solução B}}^{470} = \varepsilon_{\text{Ind}^-}^{470} \cdot b \cdot [\text{Ind}^-] = \varepsilon_{\text{Ind}^-}^{470} \cdot 1 \cdot 1,6 \times 10^{-5}$$

$$\varepsilon_{\text{Ind}^-}^{470} = \frac{A_{\text{Solução B}}^{470}}{1,6 \times 10^{-5}}$$

$$A_{\text{Solução B}}^{520} = A_{\text{HInd}}^{520} + A_{\text{Ind}^-}^{520}$$

$$A_{\text{Solução B}}^{520} = \varepsilon_{\text{HInd}}^{520} \cdot b \cdot [\text{HInd}] + \varepsilon_{\text{Ind}^-}^{520} \cdot b \cdot [\text{Ind}^-]$$

$$A_{\text{Solução B}}^{520} = \varepsilon_{\text{Ind}^-}^{520} \cdot b \cdot [\text{Ind}^-] = \varepsilon_{\text{HInd}}^{520} \cdot 1 \cdot 1,6 \times 10^{-5}$$

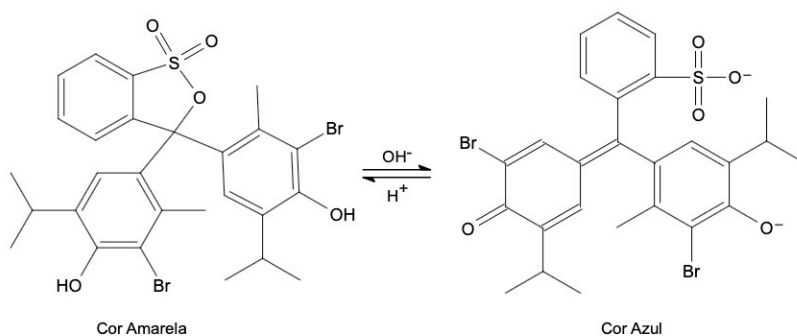
$$\varepsilon_{\text{Ind}^-}^{520} = \frac{A_{\text{Solução B}}^{520}}{1,6 \times 10^{-5}}$$

Parte 2 - Medidas de absorbância do indicador ácido-base azul de bromotimol em solução tampão

O indicador azul de bromotimol é um indicador ácido-base que, em seu equilíbrio de ionização (figura 5.3) a forma ácida (HInd) apresenta cor amarela e a forma básica (Ind⁻), azul. [1] A absorção máxima do azul de bromotimol na sua forma ácida é a 430 nm e a da sua forma básica é a 620 nm. As absorptividades molares do azul de bromotimol na sua forma ácida são 16600 L/mol.cm a 430 nm e 0 L/mol.cm a 620 nm. As absorptividades molares do azul de bromotimol na sua forma básica são 3460 L/mol.cm a 430 nm e 38000 L/mol.cm a 620 nm. (49th IChO, 2017)

Uma vez conhecidos os comprimentos de onda de máxima absorção e as absorptividades molares das espécies ácidas e básicas de um indicador, é possível calcular sua constante de acidez (K_a).

Figura 5.3 - Equilíbrio ácido-base para o indicador azul de bromotimol



Fonte: autoria própria

A transferência de 1 mL da solução de azul de bromotimol para um balão volumétrico de 25 mL, com adição de uma solução tampão de pH = 7 até completar o volume do balão, tem como objetivo manter constante a concentração de H_3O^+ , de modo que calculando as concentrações das espécies HInd e Ind^- , seja possível calcular o valor do K_a do indicador.

Com auxílio de um espectrofotômetro e usando uma cubeta de 1 cm de caminho óptico para medir a absorbância da solução nos respectivos comprimentos de onda de absorção máxima, é possível calcular as concentrações das espécies HInd e Ind^- e, conseqüentemente, o K_a do indicador, da seguinte forma:

$$A^{430} = A_{HInd}^{430} + A_{Ind^-}^{430} \rightarrow A^{430} = \epsilon_{HInd}^{430} \cdot b \cdot [HInd] + \epsilon_{Ind^-}^{430} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

$$A^{430} = 16600.1 \cdot [HInd] + 3460.1 \cdot [Ind^-]$$

$$A^{620} = A_{HInd}^{620} + A_{Ind^-}^{620} \rightarrow A^{620} = \epsilon_{HInd}^{620} \cdot b \cdot [HInd] + \epsilon_{Ind^-}^{620} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

$$A^{620} = 0.1 \cdot [HInd] + 3800 \cdot [Ind^-]$$

Com os valores de [HInd] e [Ind^-], calculados através das medidas de absorbância em 430 nm e 620 nm, e sabendo que $[H_3O^+]$ é igual 10^{-7} M, devido à presença do tampão, usando a Equação 3, calcula-se o K_a do indicador com a seguinte expressão:

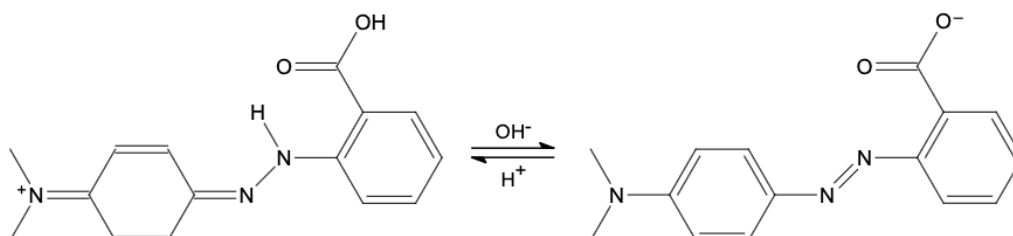
$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$

Parte 3 - Determinação do pH da solução usando o indicador ácido-base vermelho de metila

O vermelho de metila base é um indicador ácido-base que, em seu equilíbrio de ionização (figura 5.4) a forma ácida (HInd) apresenta cor rosa-avermelhado e a forma básica (Ind^-), amarela (Vogel, 2017). Os comprimentos de onda de máxima absorção desse indicador são 470 nm e 520 nm e as absortividades molares da sua forma ácida são 9810 L/mol.cm a 470 nm e 21500 L/mol.cm a 520 nm, já da sua forma básica são 12500 L/mol.cm a 470 nm e 1330 L/mol.cm a 520 nm. O pKa do vermelho de metila é 4,95 (49th IChO, 2017).

Uma vez conhecidos os comprimentos de onda de máxima absorção, as absorptividades molares das espécies ácidas e básicas de um indicador e o valor do seu K_a , é possível calcular o valor do pH de uma solução desconhecida.

Figura 5.4 - Equilíbrio ácido-base para o indicador vermelho de metila



Fonte: autoria própria

Dessa forma, após a transferência de 10 mL da solução de pH desconhecido para um béquer e a adição de 3 gotas do indicador vermelho de metila, é possível calcular as concentrações das espécies $HInd$ e Ind^- usando um espectrofotômetro e uma cubeta de 1 cm de caminho óptico para medir a absorbância da solução nos respectivos comprimentos de onda de absorção máxima. Tal cálculo pode ser realizado da seguinte forma:

$$A^{470} = A_{HInd}^{470} + A_{Ind^-}^{470} \rightarrow A^{470} = \varepsilon_{HInd}^{470} \cdot b \cdot [HInd] + \varepsilon_{Ind^-}^{470} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

$$A^{470} = 9810.1 \cdot [HInd] + 21800.1 \cdot [Ind^-]$$

$$A^{520} = A_{HInd}^{520} + A_{Ind^-}^{520} \rightarrow A^{520} = \varepsilon_{HInd}^{520} \cdot b \cdot [HInd] + \varepsilon_{Ind^-}^{520} \cdot b \cdot [Ind^-]$$

$$A^{520} = 12500.1 \cdot [HInd] + 1330 \cdot [Ind^-]$$

Com os valores de $[HInd]$ e $[Ind^-]$, calculados através das medidas de absorbância em 470 nm e 520 nm, e sabendo o valor de K_a do indicador, usando a Equação 3, calcula-se $[H_3O^+]$ da solução e, consequentemente, seu pH com as seguintes expressões:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [HInd]}{[Ind^-]}$$

$$pH = -\log([H_3O^+])$$

5.5.5. Questões

- 1) Em um experimento para calcular de absorvidade molar, pipetou-se 1,5 mL de solução de do indicador alaranjado de metila $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L em um balão volumétrico de 25 mL e, em seguida, transferiu-se para o balão 2,5 mL de solução de HCl 1 mol/L, completando-se o volume do balão com água destilada. Em um outro balão de 25 mL, pipetou-se 2 mL da mesma solução indicador, adicionando-se 2,5 mL de solução de NaOH 1mol/L, completando-se o volume do balão com água destilada. Por fim, com o auxílio de um espectrofotômetro, usando uma cubeta de 1 cm, mediu-se a absorbância de cada uma das soluções nos comprimentos de onda de 470 nm e 520nm, obtendo-se os seguintes valores:

SOLUÇÃO	ABSORBÂNCIA EM 470 NM	ABSORBÂNCIA EM 520 NM
Indicador + HCl	0,342	0,036
Indicador + NaOH	0,024	0,402

Com base nos valores medidos de absorbância de cada solução, calcule os valores de absorvidade molar, em L/mol.cm, da espécie protonada e desprotonada do alaranjado de metila.

- 2) O indicador azul de bromotimol é um indicador ácido-base que apresenta cor amarela quando ele está presente na sua forma ácida (HInd) e apresenta a cor azul quando ele está presente na sua forma básica (Ind⁻). A absorção máxima do azul de bromotimol na sua forma ácida é a 430 nm e a da sua forma básica é a 620 nm. Os valores de absorvidade molar do azul de bromotimol, nas suas formas ácida e básica, são:

Espécie	Absortividade molar em 430 nm (L/mol.cm)	Absortividade molar em 620 nm (L/mol.cm)
Ácida (HInd)	16600	0
Básica (Ind ⁻)	3460	3800

Com o objetivo de calcular o K_a do azul de bromotimol, preparou-se uma solução adicionando-se 1 mL de azul de bromotimol 1×10^{-3} mol/L a um balão volumétrico de 25 mL, completando-se o volume com uma solução tampão de pH = 7. Em seguida, mediu-se a absorbância da solução, usando uma cubeta de 1 cm, nos

comprimentos de onda de 430 nm e 620 nm, obtendo-se 0,431 e 0,067, respectivamente. Calcule o valor do K_a do indicador.

- 3) O vermelho de metila ($pK_a = 4,95$) é um indicador que apresenta cor rosa-avermelhado quando ele está presente na sua forma ácida (HInd) e apresenta cor amarela quando ele está presente na sua forma básica (Ind⁻). Os valores de absortividade molar deste indicador, nas suas formas ácida e básica, são:

Espécie	Absortividade molar em 470 nm (L/mol.cm)	Absortividade molar em 520 nm (L/mol.cm)
Ácida (HInd)	9810	21800
Básica (Ind ⁻)	12500	1330

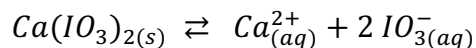
Com objetivo de medir o pH de uma solução desconhecida, transferiu-se com auxílio de uma proveta 10 mL da solução desconhecida selecionada para um béquer. Adicionou-se três gotas do indicador vermelho de metila dentro da solução, misturando-se completamente. Sabendo-se que os valores de absorbância em 470 nm e 520 nm para a solução são 0,526 e 0,065, respectivamente, determine o pH da solução desconhecida.

5.6 Tema 6: Equilíbrio de Solubilidade - Determinação de K_{ps} do $Ca(IO_3)_2$ por titulação com solução padrão de $Na_2S_2O_3$ em presença de KI

5.6.1 Introdução

Os sais pouco solúveis possuem um papel importante em diversas áreas da química, sendo amplamente estudados devido às suas propriedades físico-químicas e à sua baixa solubilidade em meio aquoso. A solubilidade desses compostos é descrita pela constante do produto de solubilidade (K_{ps}), um parâmetro essencial para prever a concentração de íons dissolvidos em solução em equilíbrio dinâmico com o sólido precipitado. A determinação da K_{ps} é crucial para compreender e controlar processos químicos que envolvem precipitação e dissolução, como no tratamento de águas, na biogeoquímica de solos e na fabricação de materiais cerâmicos e farmacêuticos. Além disso, o conhecimento da constante do produto de solubilidade permite o ajuste das condições de reação para evitar a formação de precipitados indesejáveis ou, ao contrário, favorecer a precipitação seletiva de determinados íons, como ocorre em processos analíticos de separação e purificação

O iodato de cálcio é um sal inorgânico formado por íons cálcio e iodato, representado pela fórmula $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$. Sua solubilidade em água é moderada, estabelecendo um equilíbrio entre o sal não dissolvido e a solução saturada.



A partir de dados de titulação é possível determinar a concentração de íons iodato na solução saturada de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ e, a partir disso, calcular o valor da constante do produto de solubilidade (Kps) desse sal. A quantificação do íon iodato pode ser realizada na presença de iodeto de potássio (KI) por meio de titulação com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), utilizando o amido como indicador.

5.6.2 Materiais e Reagentes

- Béquer, 100 mL;
- Béquer, 250 mL;
- Pipeta volumétrica, 5 mL;
- Pipeta volumétrica, 10 mL;
- Proveta, 10 mL;
- Proveta, 25 mL;
- Pipeta de Pasteur;
- Bulbo de borracha para pipeta de Pasteur;
- Bureta, 50 mL;
- Solução de iodato de potássio (KIO_3) 0,02 mol/L;
- Solução saturada de iodato de cálcio ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$);
- Solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- Solução de iodeto de potássio (KI) 10% (m/V);
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 1M ;
- Solução de Amido 0,1% (m/V);
- Água destilada

5.6.3 Procedimento Experimental

Parte 1 - Padronização de solução de Na₂S₂O₃

1. Preencha uma bureta de 50 mL com a solução Na₂S₂O₃ a ser padronizada.
2. Transfira para um Erlenmeyer 10,0 mL da solução padrão de KIO₃, de concentração 1,0 x10⁻² mol/L.
3. Adicione 10 mL de KI 10% (m/v) e 10 mL de HCl 1 mol/L ao Erlenmeyer. A solução deve se tornar marrom escura à medida que o I₂ é formado.
4. Titule com solução de Na₂S₂O₃ até a mistura se tornar amarelo.
5. Adicione 2 mL de solução de amido 0,1% (m/v). A solução deve ficar azul escura. Titule cuidadosamente até o ponto final incolor. Anote o volume da solução de Na₂S₂O₃.

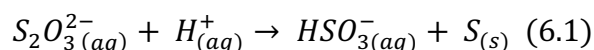
Parte 2 - Determinação do K_{ps} de Ca(IO₃)₂

1. Pipete 5,0 mL de uma solução saturada de Ca(IO₃)₂ para um Erlenmeyer.
2. Adicione 10 mL de KI 10% (m/v) e 10 mL de HCl 1 mol/L ao Erlenmeyer.
3. Titule com solução de Na₂S₂O₃ até a mistura se tornar amarelo pálido.
4. Adicione 2,0 mL de solução de amido 0,1% (m/v). A solução deve ficar azul escura.
5. Titule cuidadosamente até o ponto final incolor. Anote o volume da solução de Na₂S₂O₃ gasto e determine o K_{ps} do Ca(IO₃)₂.

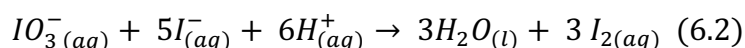
5.6.4 Discussão Teórica

Parte 1 - Padronização de solução de Na₂S₂O₃

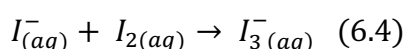
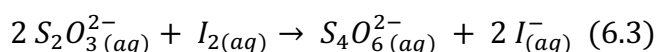
O Na₂S₂O₃ pode ser obtido com elevada pureza com facilidade, no entanto devido a sua característica eflorescente (capacidade de perder água) não é possível mensurar com precisão seu grau de hidratação. Além disso, em soluções armazenadas, devido ao equilíbrio do gás carbônico em água, ocorre a decomposição lenta dos íons tiosulfato (S₂O₃²⁻) pela reação com íons H⁺ (equação 6.1). Dessa forma, tal substância não é adequada para utilização como padrão primário, de modo que a padronização de uma solução de Na₂S₂O₃ pode ser feita com o iodato de potássio (KIO₃) (Vogel, 2017).



Inicialmente, em um Erlenmeyer são misturados 10 mL de solução padrão de KIO_3 10^{-2} mol/L com 10 mL de solução KI 10%(m/V) e 1 mL de HCl 1 M. A medida que as soluções são misturas, o sistema adquire uma coloração marrom devido a formação de iodo (I_2) pela reação (equação 6.2) entre os íons iodato (IO_3^-) e iodeto (I^-) (Skoog, 2014).



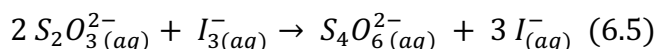
Em seguida, preencheu-se uma bureta com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e a solução do erlenmeyer foi titulada até o aparecimento de uma coloração amarela mais clara. Os íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reagem com o I_2 formado no Erlenmeyer (equação 6.3), produzindo íons tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) e iodeto (I^-) (equação 6.3). O I_2 formado na reação se combina com os íons I^- em excesso (equação 6.4), formando íons triiodeto (I_3^-) (Vogel, 2017).



Em titulação de soluções incolores com iodo, o próprio iodo serve como indicador do ponto final da titulação, entretanto é comum o uso de indicadores para diminuir o erro no ponto final, pois o ponto de viragem é menos perceptível devido ao cansaço visual do analista. A solução inicial do erlenmeyer, antes da titulação, apresentou uma cor marrom escuro, característica do I_2 e, à medida que o titulante foi adicionado, a solução sofreu um descoramento. No instante em que a solução adquiriu uma cor amarela mais clara, foi adicionado uma solução de amido, o qual se combina com os íons I_3^- , formando um complexo de cor azul intensa, atuando como indicador final da titulação. O amido sofre decomposição irreversível em soluções contendo concentrações elevadas de I_2 , por isso só é adicionado quando a solução adquire uma coloração amarela mais clara, momento no qual a titulação está quase completa, ou seja, com uma baixa concentração de I_2 no sistema (Skoog, 2014).

Por fim, continuou-se a titulação com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até que todo I_2 , fosse consumido (equação 6.5), deixando de existir a espécie I_3^- , o que é evidenciado pelo desaparecimento da coloração azul da solução. O volume total gasto até o

desaparecimento da cor azul é usado para calcular a concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Medido o volume total de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até o ponto final da titulação, e analisando a estequiometria das equações 6.2 e 6.3, foi possível calcular sua concentração (equação 6.6).

$$\left. \begin{array}{l} \frac{n(\text{IO}_3^-)}{1} = \frac{n(\text{I}_2)}{3} \\ \frac{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2} = \frac{n(\text{I}_2)}{1} \end{array} \right\} \frac{n(\text{IO}_3^-)}{1} = \frac{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{6}$$

$$6 \cdot n(\text{IO}_3^-) = 1 \cdot n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \rightarrow 6 \cdot [\text{IO}_3^-] \cdot V(\text{IO}_3^-) = 1 \cdot [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \frac{6 \cdot [\text{IO}_3^-] \cdot V(\text{IO}_3^-)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \quad (6.6)$$

Parte 2 - Determinação do K_{ps} de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

Em uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, as concentrações de Ca^{2+} e IO_3^- obedecem a relação do K_{ps} desse sal (equação 6.7). Além disso, devido a estequiometria desse sal, tem-se $[\text{IO}_3^-] = 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]$, de modo que, uma vez conhecida a concentração de IO_3^- da solução, é possível determinar a constante de solubilidade do $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ (equação 6.8).

$$K_{ps}(\text{Ca}(\text{IO}_3)_2) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 \quad (6.7)$$

$$K_{ps}(\text{Ca}(\text{IO}_3)_2) = \frac{[\text{IO}_3^-]^3}{2} \quad (6.8)$$

Para determinar a concentração de íons IO_3^- e, conseqüentemente o K_{ps} do $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, foi titulada uma solução saturada desse sal com uma solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Para tanto, adicionou-se 5,0 mL da solução saturada, 10,0 mL de solução de KI 10% (m/V) e 10,0 mL de HCl 1M em um erlenmeyer. Com isso, os íons IO_3^- reagiram com I^- para formar I_2 (equação 6.2), o qual foi titulado com a padronizada de

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, usando amido como indicador do ponto final. Com o volume usado nessa titulação, foi possível determinar concentração de íons IO_3^- usando a equação 6.6. Em seguida, determinou-se K_{ps} do $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ (equação 6.8).

5.6.5 Questões

- 1) Em uma determinação do K_{ps} de um sal, foi necessário realizar a padronização de uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Para isso, dissolveu-se 0,121 g de KIO_3 (214,0 g/mol) em água e adicionou-se um excesso de KI e de HCl. O iodo formado foi titulado com a solução de tiosulfato usando amido como indicador do ponto final, sendo consumido 42,0 mL da solução. Determine a concentração molar do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- 2) Uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ foi titulada com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para determinação do K_{ps} desse sal. Para tanto, transferiu-se 5,0 mL da solução saturada para um erlenmeyer, e adicionou-se um excesso de KI e de HCl 1 M. A solução resultante foi então titulada com a solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do “Item 1”, sendo gastos 17,5 mL. Determine o K_{ps} do $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

6 CONCLUSÃO

A presente monografia teve como objetivo a elaboração de roteiros experimentais voltados para a preparação de estudantes que desejam participar das Olimpíadas Internacionais de Química, enfatizando a importância da experimentação no processo de aprendizado e treinamento. A análise das provas dos últimos dez anos revelou que a Química Analítica é uma das áreas de maior relevância e frequência nas avaliações práticas da IChO, evidenciando a necessidade de um material didático específico para essa finalidade.

Ao longo do estudo, constatou-se que não há, na literatura atual, um compilado de práticas experimentais direcionadas especificamente para a preparação de alunos para a competição internacional, com discussões teóricas mais aprofundadas. Assim, este trabalho busca preencher essa lacuna ao propor um conjunto de experimentos que abordam conceitos fundamentais e avançados da Química Analítica, proporcionando aos estudantes uma vivência laboratorial que os prepare de forma mais efetiva para os desafios das provas experimentais.

Além disso, a experimentação desempenha um papel central no ensino de Química, permitindo a construção do conhecimento de maneira mais concreta e aplicada. No contexto das Olimpíadas de Química, a familiarização com técnicas laboratoriais e a interpretação precisa de resultados são habilidades essenciais para o bom desempenho dos competidores.

Como perspectiva futura, pretende-se expandir este trabalho, abordando outros temas dentro da Química Analítica e testando os experimentos em ambiente laboratorial. Dessa forma, será possível refinar os roteiros propostos, detalhar melhor os procedimentos e avaliar a aplicabilidade prática de cada experimento. Espera-se que esta iniciativa contribua significativamente para a formação de estudantes interessados nas Olimpíadas Internacionais de Química e, mais amplamente, para o ensino experimental da Química no nível médio. Além disso, é um material didático que poderá ser amplamente utilizado por professores que atuam na formação de alunos voltados à seletiva internacional das Olimpíadas de Química.

REFERÊNCIAS

49th INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD (IChO). Exame experimental (Versão Oficial Brasil). Nakhon Pathom, Tailândia: IChO, 2017. Disponível em: <https://obquimica.org/olimpiadas/index/olimpíada-internacional%20de-quimica/item/exames2>]. Acesso em: 12 fev 2025.

ALEME, H. **Titulação de precipitação método de Mohr.** Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=pyUzcNCf2qk>>. Acesso em: 27 fev. 2025.

ALMEIDA, F. G. De; BROIETTI, F. C. D.; TALANQUER, V. Pensamento químico e as habilidades cognitivas de estudantes em uma aula experimental. **Investigações em ensino de ciências**, 26 dez. 2024. v. 29, n. 3, p. 324–348.

ANDRADE, João Carlos de. Química Analítica Básica: liberdade para aprender. Volumetria de Precipitação. **Revista Chemkeys**, Campinas, SP, v. 4, e022002, 2022. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/17108>. Acesso em: 16 jan. 2025. DOI: 10.20396/chemkeys.v4i00.17108.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. de; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3ª ed. revisada, 12ª reimpressão. São Paulo: Edgard Blucher, 2019.

CAMPOS, C. De S. *et al.* O que diz o aluno sobre as aulas experimentais de química: uma análise das suas enunciações. **Research, Society and Development**, 25 fev. 2019. v. 8, n. 4, p. 4084923. Disponível em: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7164685>>.

CERA, André. **Volumetria de oxirredução - permanganometria - Parte 2.** Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=iQo2-CiLLDs>>. Acesso em: 27 fev. 2025.

GOMES, Aldenia Ribeiro dos Santos. **Introduzindo práticas experimentais no estudo preparatório para as olimpíadas de química no projeto da CAPES no ensino médio das escolas públicas**. 2015. 46 f. Monografia (Licenciatura em Química) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/48629/3/2015_tcc_arsgomes.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2025.

HILÁRIO, L. et al. Estudo da luminosidade em solução de nitrato de prata para determinação de sulfeto em água por potenciometria. **Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5**, 2019.

LIM, S. S. L.; CHEAH, H. M.; HOR, T. S. A. Science Olympiads as Vehicles for Identifying Talent in the Sciences: The Singapore Experience. [S.l.]: Springer Netherlands, 2014, p. 195–211.

LIMA, Anderson de Jesus Dias. **Emprego de multicomutação na automatização do método SPADNS para determinação de fluoreto em águas**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Luís, 2014.

LIMA, Luís Spencer. Lei de Lambert–Beer. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, p. 047, 2013. Disponível em: <https://rce.casadasciencias.org>. Acesso em: 26 mar. 2025

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A Química e as Cores. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 4, p. 1508-1534, 2015. DOI: [10.5935/1984-6835.20150082](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150082).

MATTOS, Ivanildo Luiz de; SHIRAISHI, Karina Antonelli; BRAZ, Alexandre Delphini; FERNANDES, João Roberto. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/XXXX>. Acesso em: 13 fev 2025.

MENARGUES, S.; GÓMEZ-SIURANA, A. Estrategias didácticas para la promoción de la química en la enseñanza secundaria y bachillerato. **Anales de Química**, 1 jul. 2013. v. 109, n. 3, p. 218–223. Disponível em: <<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4471403.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2025.

NSANZIMANA, P.; NGENDABANGA, C.; NKURUNZIZA, J. B. Investigation of constraints faced by teaching and learning of chemistry in Nyarugenge district secondary schools: Quest for quality improvement. 30 ago. 2021. v. 16, n. 2, p. 110–121. Disponível em: <<https://gsconlinepress.com/journals/gscbps/sites/default/files/GSCBPS-2021-0222.pdf>>.

OLIVEIRA, Ione Maria F. de; SILVA, Maria José de S. F. da; TÓFANI, Simone de F. B. **Fundamentos de Química Analítica: Aula 10 – Equilíbrio de Solubilidade**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, 2009. 9 p. Disponível em: [https://www2.ufjf.br/quimicaead/wp-content/uploads/sites/224/2013/05/FQAnalitica_Aula10.pdf?utm_source=chatgpt.com]. Acesso em: 31 mar. 2025.

PEREIRA, Francisco Claudece; LIMA, Francisco José Santos. Novo método para a estimativa das constantes de estabilidade de complexos com o EDTA. **Periódico Tchê Química**, [S. l.], v. 16, n. 33, p. 149-158, 2019. Disponível em: www.periodico.tchequimica.com. Acesso em: 26 mar. 2025

PREVIDELLO, Bruno Alarcon Fernandes; CARVALHO, Fernando Rodrigues de; TESSARO, André Luiz; SOUZA, Vagner Roberto de; HIOKA, Noboru. O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 600-606, 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/6rhCwHdL8FxmJzQtpzGdjLQ>. Acesso em: 05 de fev 2025

RAMADANI, F.; PEJCHINOVSKA-STOJKOVIKJ, M. The impact of experiment-based teaching on learning the subject chemistry in low secondary education. **Učitel/Teacher**, 22 maio. 2023. n. 25. Disponível em: <<https://ijeteacher.com/index.php/ijet/article/download/30/21>>.

REGINA, Cláudia. **Por Que a solução de permanganato de potássio Muda de cor? É mágica? Venha descobrir.** Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=nonEN0GQydY>>. Acesso em: 27 fev. 2025.

ROCHA, Diego Pessoa. **Extração e pré-concentração em linha de flúor em águas e determinação pelo método de SPADNS.** 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

SKOOG, D.; WEST, D. **Fundamentos de Química Analítica.** [s.l.] Cengage Learning Editores, 2014.

TITI, Q. C. A. **Padronização KMnO_4 - titulação completa.** Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=9-hmrPd5FUI>>. Acesso em: 25 fev. 2025.

Turma 57 da EPED. Disponível em: <<https://tal57.blogspot.com/2006/10/determinao-de-cloretos-num-sal-de.html>>. Acesso em: 27 fev. 2025.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise química quantitativa.** Tradução de Júlio Carlos Afonso, Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro. [Reimpressão]. Rio de Janeiro: LTC, 2017. ISBN 978-85-216-2579-7

YAVUZ, O. C. Views of Gifted Children Who Prepare For Science Olympics on the Contribution of Their Preparation to Their Academic Developments. 1 jan. 2015.