



# Química analítica qualitativa



# Química analítica qualitativa

Thiago Eliel Mendonça da Silva  
Roberta Lopes Drekenner

© 2017 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.  
Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

**Presidente**

Rodrigo Galindo

**Vice-Presidente Acadêmico de Graduação**

Mário Ghio Júnior

**Conselho Acadêmico**

Alberto S. Santana  
Ana Lucia Jankovic Barduchi  
Camila Cardoso Rotella  
Cristiane Lisandra Danna  
Danielly Nunes Andrade Noé  
Emanuel Santana  
Grasiele Aparecida Lourenço  
Lidiane Cristina Vivaldini Olo  
Paulo Heraldo Costa do Valle  
Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

**Revisão Técnica**

Éder Cicero Adão Simêncio

**Editorial**

Adilson Braga Fontes  
André Augusto de Andrade Ramos  
Cristiane Lisandra Danna  
Diogo Ribeiro Garcia  
Emanuel Santana  
Erick Silva Griep  
Lidiane Cristina Vivaldini Olo

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

S586q Silva, Thiago Eliel Mendonça da  
Química analítica qualitativa / Thiago Eliel Mendonça da  
Silva, Roberta Lopes Drekenner. – Londrina : Editora e  
Distribuidora Educacional S.A., 2017.  
176 p.

ISBN 978-85-522-0457-2

1. Química analítica qualitativa. I. Drekenner, Roberta  
Lopes. II. Título.

CDD 544

---

# Sumário

<b>Unidade 1   Soluções em química analítica qualitativa</b>	<b>7</b>
Seção 1.1–Soluções em química analítica	9
Seção 1.2–Mecanismo de dissolução, saturação e solubilidade	24
Seção 1.3–Calor de solução. Solubilidade: temperatura e pressão	35
<b>Unidade 2   Equilíbrio químico</b>	<b>49</b>
Seção 2.1–Produto da solubilidade	51
Seção 2.2–Princípio de Le Chatelier	63
Seção 2.3–Equilíbrio ácido-base	77
<b>Unidade 3   Hidrólise</b>	<b>93</b>
Seção 3.1 – Grau e constante de hidrólise	95
Seção 3.2 – Hidrólise salina	107
Seção 3.3 – Solução-tampão	120
<b>Unidade 4   Técnicas de análise: cátions e ânions</b>	<b>133</b>
Seção 4.1–Classificação e técnicas de análise	135
Seção 4.2–Análise de cátions	147
Seção 4.3–Análise de ânions e introdução sobre amostragem	160



# Palavras do autor

Caro aluno, seja bem-vindo a esta nova etapa!

Ao iniciar nossos estudos em química analítica qualitativa, o convidamos para um passeio pelo conhecimento dessa área da química que atrai nossos olhos com as descobertas da composição química das soluções. Desde antes da química ser considerada ciência, existe a preocupação sobre o que constitui as amostras. Esse saber permite que suas propriedades sejam recriadas. Útil a todas as ciências, a química analítica pode ser abordada de uma maneira qualitativa (determinando a identidade química da amostra) e quantitativa (determinando as quantidades relativas dos elementos). Essas duas tarefas ficaram mais fáceis com o surgimento de equipamentos modernos. Mas já passou pela sua cabeça como é possível saber a constituição de amostras sem esses equipamentos? A utilização de reações químicas permite que dados de diferentes amostras sejam obtidos, como produtos que encontramos nas prateleiras do supermercado ou fontes naturais de água. O primeiro ensaio químico que temos registro foi realizado há mais de 2000 anos por Caius Plinius Secundus (23-79 d.C) que elaborou testes para detectar a contaminação de sulfato de ferro (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) em acetato de cobre (II) utilizando uma tira de papiro embebida em um extrato de noz de galha, rico em ácido tartárico, com a solução analisada. A coloração preta indicava contaminação com . Você já deve ter notado a importância em termos um sólido conhecimento químico.

Iniciaremos nosso estudo da química analítica com a parte qualitativa, presente em todas as formas de determinação de substâncias possíveis. Para trabalhar os conceitos envolvidos diretamente nas análises qualitativas e os seus experimentos mais tradicionais, a disciplina será dividida em quatro unidades de ensino. Normalmente, estudos analíticos iniciam-se com o preparo de soluções, tema que será abordado na Unidade 1. Entender os diversos tipos de soluções, suas concentrações, os mecanismos de solubilidade e dissolução e a influência da temperatura e da pressão na solubilidade de diversos solutos permitirá que façamos um bom uso nas unidades que seguirão. A Unidade 2 abordará os vários aspectos do equilíbrio químico, começando com o cálculo

do produto de solubilidade, o Princípio de Le Chatelier, o equilíbrio ácido base e o equilíbrio iônico da água, bem como o estudo do pH das soluções. Na Unidade 3 trataremos da constante de hidrólise, hidrólise salina, pH de sais hidrolisados e solução tampão. Finalizaremos na Unidade 4, com a análise de cátions e ânions, aplicando os conhecimentos desenvolvidos ao longo do semestre e desenvolvendo a marcha analítica.

Este livro servirá de base para os seus estudos e para que você aprenda mais sobre os processos que ocorrem em laboratórios de análises químicas. Ele irá auxiliá-lo no conhecimento dos princípios básicos dessa disciplina, muito importante nos estudos científicos para o desenvolvimento da caracterização de substâncias. Para que você tenha sucesso em seus estudos, orientamos que você: faça as atividades pós-aula no mesmo dia em que teve a sua aula; seja crítico e não hesite em pedir ajuda ao seu professor.

Bons estudos e dedicação para a conclusão desta etapa!

## Soluções em química analítica qualitativa

### Convite ao estudo

A grande maioria das substâncias estão dispostas em soluções, e dessas soluções podemos tirar muitas informações importantes. O estudo de soluções viabiliza o entendimento de muitos conceitos químicos, como solubilidade, condutividade elétrica, concentração, entre muitas outras propriedades importantes das soluções. Cerca de 90% das reações químicas ocorrem com os reagentes na forma de soluções. Por conta da possibilidade de movimentação das moléculas, as reações que ocorrem nessas condições tendem a uma maior eficiência e velocidade. Alimentos, remédios, bebidas, cosméticos e muitas outras substâncias do nosso cotidiano são formadas por soluções. Além do mais, no nosso corpo existe uma gama de soluções, entre elas a urina e o suco gástrico. Mediante esse contexto, podemos entender a importância do estudo sobre as características das soluções.

Entendendo a importância e a relevância desse tema, vamos conhecer os princípios teóricos envolvidos para a realização de análises químicas qualitativas em amostras diversas e os tipos de soluções, unidades de concentração e a dependência da solubilidade em função da temperatura e pressão, tendo esta unidade os seguintes objetivos e aprendizagem: (1) conhecer os tipos de soluções utilizadas; (2) aprender e calcular as principais unidades de concentração; (3) compreender os mecanismos de dissolução, saturação e solubilidade das soluções; (4) aprender o conceito de calor de solução.

Medicamentos são produtos com uma elevada demanda, e por isso é necessária a realização de análises com alta confiabilidade, afinal esses produtos serão consumidos por pessoas das mais variadas faixas etárias em busca de melhorias

para a saúde. Por conta disso, as indústrias farmacêuticas são comumente dotadas de laboratórios com equipamentos de alto nível e aparelhagens das mais diversas. As análises para determinação da qualidade dos medicamentos são criteriosas, sendo controladas pela Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). As pesquisas que visam ao aperfeiçoamento e à análise dos fármacos chegam a custar bilhões de dólares. Visando estabelecer o padrão de qualidade da produção, essas análises são baseadas em observar e medir a qualidade da matéria-prima e, principalmente, do produto final, para garantir que a liberação aos consumidores ocorrerá na qualidade exigida pelos órgãos fiscalizadores.

Você tomará a posição de um gerente de produção e consultor na área química, cuja responsabilidade será assessorar a equipe da produção a emitir os laudos necessários de medicamentos produzidos por uma indústria farmacêutica na especificação exigida, além de dar todo o suporte para os funcionários nos procedimentos relacionados à produção e à equipe supervisora sobre a qualidade dos produtos. Nessa função, como você deverá utilizar seus conhecimentos em soluções e solubilidade para acompanhar a produção de um medicamento em gotas? A escolha do solvente para a extração de um princípio utilizado na obtenção de um fitoterápico é importante? Qual é a melhor maneira de armazenar medicamentos efervescentes? Para que essa tarefa siga com qualidade, domínio e segurança, fique atento aos devidos procedimentos que abordaremos no decorrer do texto. Sucesso na sua jornada!

# Seção 1.1

## Soluções em química analítica

### Diálogo aberto

Nesta seção aprenderemos os tipos de soluções existentes e utilizadas no cotidiano de um profissional da área de química, assim como a expressar a quantidade de matéria em solução, a concentração. O estudo das soluções é um marco no trabalho industrial e laboratorial, pois auxilia nos procedimentos reacionais, facilitam a leitura de análises, entre outras características do estudo das soluções nos ramos da química. Fertilizantes, fármacos, bebidas, combustíveis, água mineral, joias e o ar são alguns exemplos de soluções que utilizamos no nosso cotidiano. As soluções podem ser classificadas de diversas maneiras, entre elas pelo seu estado físico como um todo, pelo estado físico dos formadores da solução ou ainda pela natureza dos formadores dessa solução. Por meio desse conceito utilizaremos nossos conhecimentos para esclarecer algumas questões sobre soluções típicas do cotidiano, como bebidas alcoólicas, isotônicos, soro fisiológico, entre outras.

Um dos estudos mais importantes relacionados às soluções é o de fármacos, pois possui uma aplicação ampla e universal. Os medicamentos são encontrados em diferentes estados físicos, tais como os comprimidos, que são ingeridos no estado sólido; os xaropes, as gotas e as suspensões, que são ingeridos na forma líquida; os aerossóis, que são pequenas partículas de um líquido ou sólido que estão em suspensão no ar na forma de um gás; e as pomadas, por exemplo. Podemos considerar todas as formas de medicamento citadas como soluções? Atuando como gestor de produção e analista químico, como você deverá acompanhar a produção de um medicamento em gotas, quais são os princípios relacionados à solução que devemos considerar para a produção desse medicamento? Esse fármaco ( $M = 311 \text{ g/mol}$ ) será fabricado com a concentração  $0,8 \text{ M}$ , com uma dose recomendada para um adulto de  $500 \text{ mg}$ . Com base nos dados de concentração desse medicamento, qual deve ser a dosagem recomendada para diferentes posologias? Considere que uma gota possui aproximadamente

0,05 mL. Então, qual é a dosagem em gotas que deve ir indicada na bula para uso adulto?

Você acompanhará esse conteúdo e perceberá a importância do conhecimento sobre soluções, visto que esse assunto é bastante abrangente e aplicável em todos os níveis de trabalho que envolvam processos químicos.

Bons estudos!

## Não pode faltar

A maior parte das substâncias que encontramos no dia a dia são misturas. Muitas misturas são homogêneas, ou seja, possuem seus componentes misturados uniformemente em nível molecular, parecendo ser apenas um único composto a olho nu. A essas misturas homogêneas é atribuído o nome de soluções.

O conceito de **solução** é dado a uma mistura homogênea de uma ou mais substâncias. A substância presente em maior quantidade é denominada de **solvente**. As outras substâncias, de menor quantidade, são denominadas **solutos**, e dizemos que elas estão dissolvidas no solvente. Por exemplo, quando uma pequena quantidade de cloreto de sódio (**NaCl**) é dissolvida em água, dizemos que a água é o solvente e o cloreto de sódio é o soluto.

A água possui propriedades importantes, como a capacidade de dissolução de grande variedade de substâncias. Por essa razão, a água, na natureza, contém um vasto número de substâncias dissolvidas. As soluções nas quais a água é o solvente são denominadas soluções aquosas (BROWN et al., 2005). A análise qualitativa inorgânica baseia-se principalmente na observação de reações químicas conduzidas em soluções aquosas. Entretanto, soluções que utilizam outros solventes são muito utilizadas no ramo farmacêutico, e a utilização de outros solventes é necessária devido à afinidade entre os componentes da solução.

Diversas reações que ocorrem conosco e ao nosso redor envolvem substâncias dissolvidas na água. Por exemplo, os nutrientes que são transportados para as células, que participam de reações que auxiliam a nossa sobrevivência. Peças metálicas, que enferrujam ao contato contínuo com soluções, é outro exemplo. Lindas cavernas de calcário são formadas devido à dissolução da água subterrânea que possui **CO<sub>2</sub>** dissolvido.



## Assimile

Quando misturamos soluto e solvente, podemos formar, além das soluções, outros dois tipos de misturas: as dispersões coloidais e as suspensões.

A diferença entre elas está no tamanho das moléculas formadas. No caso das soluções, as partículas se encontram em tamanhos menores do que 1 nm (nanômetro). As *suspensões* são misturas opostas às soluções, sendo heterogêneas. As partículas das suspensões possuem tamanho maior do que 1000 nm, sendo possível observar as partículas do solvente sem a utilização de nenhum aparelho. A separação dessas partículas da mistura pode ser realizada utilizando-se a filtração. As *dispersões coloidais* possuem um tamanho intermediário, entre 1 e 1000 nm, e não é possível identificar seus componentes a olho nu. Entretanto, é possível com a utilização de um microscópio. Um exemplo é o leite, que a olho nu vemos apenas uma fase branca. Porém, com a utilização de um microscópio, é possível observar a existência de gorduras dispersas na água. Os aerossóis também são caracterizados como coloides.

Sempre que falamos de soluções, pensamos em soluções aquosas. Utilizadas em laboratórios, elas normalmente são formadas por um soluto sólido e um solvente líquido.



## Refleta

Quando misturamos sal e açúcar, ambos refinados, temos uma solução? É importante lembrar que o conceito de solução é que o soluto se dissolva em um solvente.

Porém, as soluções podem ser classificadas e caracterizadas por muitas outras propriedades e características, de acordo com os três estados físicos do soluto e do solvente.

As **soluções no estado sólido** são formadas, em geral, por soluto e solvente no estado sólido. Todavia, é possível identificar líquidos dissolvidos em sólidos, como na amálgama dentária e até mesmo gases dissolvidos em sólidos, como o hidrogênio no paládio. No geral, em nosso cotidiano identificamos com maior frequência soluções sólidas em ligas metálicas. Como exemplos de ligas metálicas temos o bronze (Figura 1.1) e o ouro 18k. Para preparação de ambas, o processo utilizado é a fundição dos metais e, em seguida, a dissolução deles

ainda fundidos. Esse processo é muito importante na metalurgia, pois é utilizado para aumentar a resistência e a dureza das ligas.

Figura 1.1 | Moeda de bronze: solução sólido-sólido moldada



Fonte: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bronze\\_Franklin\\_Mint\\_Boston\\_Tea\\_Party\\_Bicentennial\\_1973\\_\(866996487\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bronze_Franklin_Mint_Boston_Tea_Party_Bicentennial_1973_(866996487).jpg)>. Acesso em: 28 abr. 2016.

Já as **soluções no estado líquido** possuem o solvente no estado líquido. No geral, esse solvente é água, a natureza do soluto nesse tipo de solução pode ser sólido, líquido ou gasoso.

- *Soluto líquido*: o álcool hidratado, utilizado como produto de limpeza, o álcool desinfetante e até mesmo o álcool combustível são todos soluções formadas por água e álcool, porém em concentrações diferentes.

- *Soluto gasoso*: o mar, os rios e os lagos são exemplos de soluções com solutos gasosos, pois possuem gases do ar atmosférico dissolvidos; as bebidas gaseificadas, como o refrigerante, por exemplo, possuem  $\text{CO}_2$  dissolvido (FOGAÇA, 2016).

- *Soluto sólido*: facilmente podemos dissolver um pouco de sal ou de açúcar na água. Esse processo é a formação de uma solução aquosa desse soluto. Como outros exemplos para esse tipo de solução, temos a água do mar, que possui vários sais dissolvidos nela, o soro fisiológico que possui cloreto de sódio dissolvido na concentração de 0,9%, entre muitas outros.



### Pesquise mais

Como é possível dissolver um gás em água? No mínimo é estranho de se pensar, mas é muito comum no nosso cotidiano soluções na qual um dos solutos se encontra no estado gasoso. Nichele et al. (2015) descrevem mais em seu artigo sobre esse assunto. Boa leitura. Disponível em: <[http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc37\\_4/11-EEQ-63-14.pdf](http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc37_4/11-EEQ-63-14.pdf)>. Acesso em: 30 abr. 2016.

**Soluções no estado gasoso** são soluções que possuem apenas gases. Como exemplo podemos citar o ar atmosférico, que possui cerca de 78% de gás nitrogênio, 21% de gás oxigênio e 1% de outros gases. Para essas soluções, normalmente, o soluto também tem que estar no estado gasoso, caso contrário torna-se coloides ou suspensões.



**Pesquise mais**

Para um estudo mais aprofundado, o artigo indicado a seguir discute o que são coloides, quais são seus tipos, como deixam de ser estáveis e como aparecem em nosso dia a dia e em diferentes aplicações tecnológicas:

JAFELICCI JR., M.; VARANDA, L. C. O mundo dos coloides. **Química Nova na Escola**, n. 9, maio 1999. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/quimsoc.pdf>>. Acesso em 29 maio 2016.

Um resumo dos diferentes tipos de soluções classificadas de acordo com o estado físico do soluto e do solvente está apresentado na Tabela 1.1.

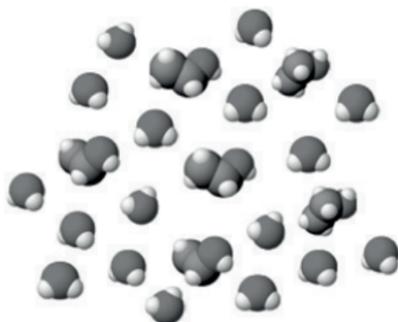
Tabela 1.1 | Exemplos de soluções

	Solvente sólido	Solvente líquido	Solvente gasoso
Soluto sólido	Bronze (zinco em cobre, uma liga)	Solução salina (cloreto de sódio em água)	-
Soluto líquido	Amálgama (mercúrio em prata)	Licor (álcool em água)	-
Soluto gasoso	Hidrogênio em platina metálica	Água gaseificada (dióxido de carbono em água)	Ar (oxigênio em nitrogênio)

Fonte: adaptada de Brown et al. (2005).

Outra classificação encontrada para soluções é utilizando como critério a natureza do soluto. As **soluções moleculares** possuem solutos moleculares, ou seja, moléculas que não formam íons se dissolvem em água. Como exemplo podemos citar açúcar dissolvido em água. O açúcar é formado por moléculas de sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) que não sofre dissociação iônica ao ser dissolvida. A Figura 1.2 mostra o comportamento de uma solução de etanol em água onde as moléculas de etanol ( $C_2H_5OH$ ) estão dispersas por todo o solvente de maneira uniforme, sem sofrer nenhum tipo de quebra de sua estrutura.

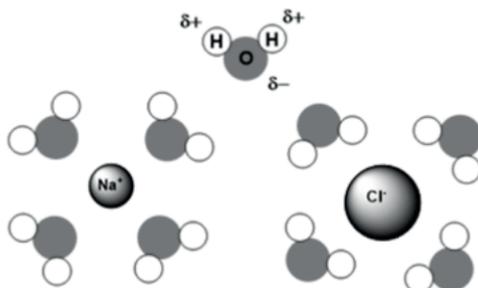
Figura 1.2 | Etanol completamente solúvel em água



Fonte: Martins et al. (2013).

Quando há a formação de íons pela dissociação do soluto, dizemos que essa é uma **solução iônica**. Nesse caso, o soluto formou íons na hora de se dissolver no solvente como na preparação de uma salmoura, em que o sal de cozinha (NaCl), ao ser misturado com a água, se dissolve formando os íons **Na<sup>+</sup>** e **Cl<sup>-</sup>**, ou seja, sofre dissociação iônica. O processo de formação de íons é denominado dissociação iônica e pode ser observado na Figura 1.3.

Figura 1.3 | Comportamento das moléculas de água, que solvatam cátions e ânions



Fonte: adaptado de Drekenner (2017).

Para entender o comportamento dos compostos iônicos na água, deve-se lembrar que esses compostos são sólidos à temperatura ambiente e em sua dissolução há a separação dos cátions e dos ânions pelas moléculas de água, ocorrendo a dispersão desses íons por toda a solução. Portanto, o sólido iônico dissocia-se em seus íons constituintes à medida que se dissolve. A água é um solvente muito eficaz nesse processo, pois, apesar de ser uma molécula eletricamente

neutra, apresenta uma distribuição de cargas positiva e negativa nos átomos de hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Isso ocorre devido à elevada eletronegatividade do átomo de oxigênio e uma estrutura geométrica angular, o que resulta em uma molécula **polar**, ou seja, uma molécula com momento de dipolo diferente de zero. Na dissociação de íons, a parte positiva da água (H) interage com os ânions, enquanto a parte negativa, com os cátions, como observado na Figura 1.3. Esse processo auxilia na estabilização dos íons em solução e evita que cátions e ânions se combinem novamente. Além disso, os íons e suas camadas circundantes de moléculas de água podem se mover livremente, resultando em uma dispersão uniforme por toda a solução.

Vamos imaginar que você tem dois recipientes para realizar um experimento. Em um deles, você coloca uma colher de chá de sal de cozinha, e no outro, uma colher de chá de açúcar refinado e completa as duas com água destilada (apenas  $\text{H}_2\text{O}$ , sem sais). Devido à natureza das espécies em solução, em que elas se diferem? Ambas as soluções são límpidas e incolores, porém, quando temos íons dissolvidos, observamos condutividade elétrica. Com isso, a solução de sal é boa condutora de eletricidade, isto é, apresenta íons dissolvidos, enquanto a solução de açúcar não é.

As soluções que conduzem corrente elétrica são chamadas de **soluções eletrolíticas**, que são formadas pelo solvente (água) e por um soluto denominado **eletrólito** ( $\text{NaCl}$ , por exemplo). Quando compostos moleculares se dissolvem na água, a solução normalmente se compõe de moléculas intactas dispersas na solução. Portanto a maioria dos compostos moleculares não são eletrólitos (BROWN et al., 2005).

Você pode classificar os eletrólitos como fortes ou fracos, de acordo com sua capacidade de conduzir eletricidade. Os eletrólitos fortes são aqueles que existem quase que em sua totalidade como íons. Por essência todos os compostos iônicos solúveis (como o  **$\text{NaCl}$** ) e alguns compostos moleculares (como o  **$\text{HCl}$** ) são eletrólitos fortes. Os eletrólitos fracos são os solutos que existem em solução, na maioria das vezes na forma de moléculas com uma pequena fração de íons. Por exemplo, em uma solução de ácido acético, a maioria do soluto está presente como moléculas de  **$\text{CH}_3\text{COOH}$** . Apenas uma pequena fração dessa substância está presente como íons  **$\text{H}^+$**  e  **$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$** .



Um cuidado importante é não confundir a extensão com que um eletrólito se dissolve com sua classificação como forte e fraco. O ácido acético, por exemplo, é um eletrólito classificado como fraco, ao mesmo tempo que é extremamente solúvel em água. O hidróxido de bário ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ), por sua vez, é classificado como um eletrólito forte e é um composto pouco solúvel em água.

Quando estamos estudando soluções, é muito importante utilizarmos algum meio de expressar a quantidade de soluto em uma determinada quantidade de solvente. Isso porque as soluções se comportam de maneiras diferentes, não somente devido à natureza dos solutos, mas também a suas concentrações. Por exemplo, soluções com mais íons dissolvidos apresentam uma maior condutividade.

É muito comum, no dia a dia, nos depararmos com diversos tipos de medidas de concentrações, e muitas vezes não atentamos às informações que podemos obter desses valores. Por exemplo: o teor alcoólico do vinho é de 12%; o teor de glicose em nosso sangue situa-se entre 75 e 110 mg/dL; o descongestionante nasal tem 0,5 mg/mL de medicamento.

O conceito de concentração é intuitivo, ou seja, quanto maior a concentração de soluto dissolvido em certa quantidade de solvente, maior a concentração ou mais concentrada a solução resultante. Em química, é comum a necessidade de expressar as concentrações das soluções de forma quantitativa.

Existem diversas formas de representar a concentração das soluções. A mais simples e que possui uma larga aplicação industrial é a **concentração em massa por volume (C)**. Sua definição é: a massa de soluto, normalmente em gramas, existente em certo volume de solução, normalmente em litros (BROWN, 2005), conforme Equação 1.1.

$$C = \frac{m_1}{V} \quad (1.1)$$

Na equação,  $m_1$  é a massa do soluto (gramas ou miligramas) e  $V$  é o volume do solvente (litros ou mililitros). Sendo assim, as unidades dessa concentração podem ser definidas como: gramas por litro (g/L); miligramas por mililitros (mg/mL); ou até mesmo

miligramas por litro (mg/L) – essa última, no caso de quantidades muito pequenas de soluto.



### Exemplificando

O hipoclorito de sódio,  $\text{NaClO}$ , produz uma solução alvejante quando dissolvido em água. A massa de  $\text{NaClO}$  contida em uma amostra de 5,00 mL de alvejante foi determinada como sendo igual a 150 mg. Neste caso, sabendo que  $V = 5,00 \text{ mL} = 0,005 \text{ L}$  e  $M = 150 \text{ mg} = 0,150 \text{ g}$ , a concentração em g/L dessa solução será:

$$C = 0,150 \text{ g} / 0,005 \text{ L} = 30,0 \text{ g/L}$$

A unidade de concentração mais importante para reações químicas em soluções no laboratório é a **molaridade (M)**, definida como a quantidade de matéria do soluto por litro de solução (Equação 1.2).

$$M = \frac{n}{V} \quad (1.2)$$

Na equação, M é a concentração em quantidade de matéria (mol/L), n é o número de mols (mol) e V é o volume da solução (L). Lembrando que o número de mols é dado pela divisão da massa do soluto a ser utilizada (**m**), em gramas, pela massa molar do soluto (MM), em gramas/mol:

$$n = \frac{m}{MM} \quad (1.3)$$



### Exemplificando

Uma solução de 1,0 mol/L (ou 1,0 M) contém 1,0 mol de soluto em cada 1 L da solução. Como calcular a concentração molar de uma solução preparada a partir da dissolução de 23,4 g de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) em água suficiente para preparar 125 mL de solução?

Resolução: a quantidade de matéria de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é obtida a partir de sua massa molar que é 142 g/mol.

$$n = \frac{23,4 \text{ g}}{142 \text{ g/mol}} = 0,165 \text{ mol}$$

Convertendo o volume da solução para litros, temos:

Como 1 L = 1000 mL, 125 mL = 0,125 L. Dessa forma, a concentração em quantidade de matéria será:

$$M = \frac{0,165 \text{ mol}}{0,125 \text{ L}} = 1,32 \text{ mol/L}$$

Em laboratório, é muito comum preparar soluções com concentrações desejadas, tal como a solução *dornic* (NaOH–1/9 mol/L = 0,111 M), que é um reagente analítico utilizado para análise de acidez do leite. Portanto, para preparar uma solução *dornic*, é necessário fazer a pesagem e todos os cálculos referentes à concentração desejada. Verifique o procedimento exemplificado a seguir.



### Exemplificando

Como preparar 250 mL de uma solução *dornic* (NaOH–1/9 mol/L)?

A massa molar do NaOH é de 40 g/mol, a concentração desejada é de 0,111 mol/L e o volume da solução é 250 mL = 0,250 L.

Para encontrarmos a massa de NaOH necessária, precisamos utilizar a Equação 1.2 com o número de mols isolado ( $n = M \cdot V$ ) e a Equação 1.3 com a massa isolada ( $m = n \cdot MM$ ). Dessa maneira, teremos:

$$m = M \cdot V \cdot MM \quad (1.4)$$

Portanto, para preparar 250 mL de uma solução *dornic*, precisaremos de:

$$m = 0,111 \text{ mol/L} \cdot 0,250 \text{ L} \cdot 40 \text{ g/mol} = 1,11 \text{ g de NaOH.}$$

Outras concentrações importantes são associadas à proporção, sejam percentuais ou com outras referências máximas. A **porcentagem** é uma concentração muito utilizada popularmente e fácil de ser mensurada. O cálculo da porcentagem é realizada com a mesma unidade de medida entre soluto e solvente, portanto, podemos calcular a porcentagem em massa, relacionando  $m_{\text{soluto}}$  e  $m_{\text{solvente}}$ , ou então a porcentagem em volume, relacionando  $V_{\text{soluto}}$  e  $V_{\text{solvente}}$ , sendo que a porcentagem em massa é a mais utilizada. O cálculo de porcentagem pode ser descrito como a Equação 1.5.

$$C \%_{\text{soluto}} = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{solução}}} \cdot 100\% \quad (1.5)$$

Porém, se a quantidade de soluto for muito pequena, a porcentagem será um valor decimal com muitos zeros antes dos algarismos significativos. Podemos usar outras duas formas e calcular a concentração dessas soluções utilizando parte por milhão ou parte por bilhão. A concentração em **partes por milhão (ppm)** corresponde a uma parte de soluto por  $10^6$  partes da solução. Esse é um exemplo de solução muito diluída, ou seja, com quantidades pequenas de soluto em relação à quantidade de solução. Já a concentração em

**partes por bilhão (ppb)** possui uma proporção entre soluto e solvente ainda menor do que na concentração em ppm, uma parte de soluto por  $10^9$  partes da solução. É utilizada para mensurar quantidades muito pequenas de solventes em sistemas, como quantidade de cátions ou ânions em sistemas aquáticos, entre outras aplicações.



### Exemplificando

Se uma solução aquosa do sal permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_3$ ) está na concentração de 70 ppm, isso significa que existem 70 g de permanganato em um milhão de gramas da solução ou do solvente (água):

$$70 \text{ ppm} = \frac{70 \text{ g de KMnO}_4}{10^6 \text{ g de água}}$$

Em laboratório, podemos utilizar outros processos para a produção e utilização de soluções, entre os quais é comum utilizarmos o da diluição, ou seja, utilizar uma solução para produzir outra do mesmo soluto, porém com menor concentração.

A diluição das soluções deve ser calculada com cuidado para não sofrer desvios na concentração. Para tanto, utilizamos a Equação 1.6 para cálculos de concentração.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (1.6)$$

Na equação,  $C_1$  é a concentração da solução inicial (mais concentrada),  $V_1$  é o volume a ser utilizado da solução inicial,  $C_2$  é a concentração desejada e  $V_2$  é o volume da solução final (diluída).

### Sem medo de errar

Como gerente de produção e consultor na área química, é importante classificar os medicamentos utilizados que, na sua maioria, estão na forma de comprimidos, gotas, xaropes, suspensões e aerossóis. Entretanto, nem todos podem ser caracterizados como solução.

Os comprimidos ou cápsulas não podem ser considerados como solução, pois possuem sólidos misturados sem que ocorra dissolução destes na forma de solutos e solventes.

As suspensões não podem ser consideradas como solução, pois não permanecem completamente dissolvidas no solvente. As partículas possuem tamanho maior do que 1000 nm e é possível observá-las sem a utilização de nenhum aparelho. Para a ingestão desses medicamentos é necessário agitação intensa e ingestão instantânea, para que o fármaco em suspensão seja introduzido na quantidade recomendada.

Os aerossóis são dispersões coloidais e possuem suas partículas com um tamanho intermediário, entre 1 e 1000 nm, portanto, também não podemos classificá-los como solução.

Os xaropes e as gotas são os únicos que podem ser considerados soluções, pois possuem um soluto dissolvido em um solvente, formando uma solução homogênea e com as partículas menores do que 1 nm.

Para a produção dos medicamentos em gotas, o principal fator que devemos considerar é a necessidade de que haja a dissolução completa do fármaco (soluto), para obter uma mistura homogênea de fato, sendo que este pode estar no estado sólido, líquido ou gasoso. Contudo, os solutos são mais utilizados na forma sólida ou líquida e o solvente, na forma líquida, designando a concentração do fármaco nessa solução.



### Atenção

Os medicamentos em gotas não necessitam de agitação, portanto, a dissolução completa dos solutos é muito importante e a escolha do solvente para a produção desse medicamento é imprescindível.

Acompanhando a produção de um medicamento em gotas, você precisa indicar quantas gotas devem constar na bula para a medicação correta de um adulto. Esse remédio será fabricado com a concentração de 0,8 M. Considerando que uma gota possui 0,05 mL, para calcularmos a dosagem recomendada de 500 mg, devemos saber quanto em massa possui cada gota.

A concentração é 0,8 M, significando 0,8 mol em 1 L. Sabendo que 1 mol tem massa 311 g, podemos utilizar a Equação 1.3, isolando a variável  $m$  para encontrarmos a massa em 1 L:

$$0,801 \text{ mol} = \frac{m}{311 \text{ g/mol}}$$

Portanto,  $m = 0,801 \text{ mol} \cdot 311 \text{ g/mol} = 249,1 \text{ g}$ .

Se temos 249,1 g em 1 L, teremos 249,1 mg em 1 mL. Como a dosagem recomendada é de 500 mg, serão necessários aproximadamente 2 mL do remédio em gotas. Esses cálculos foram feitos utilizando regra de três simples, ferramenta matemática bastante usada em química.

Para finalizar o cálculo, você precisa saber quantas gotas darão 1 mL:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ gota} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 0,05 \text{ mL} \\ x \text{ gotas} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 2 \text{ mL} \end{array} \quad \begin{array}{l} x = \frac{1 \text{ gota} \cdot 2 \text{ mL}}{0,05 \text{ mL}} \\ x = 20 \text{ gotas} \end{array}$$

Outras doses indicadas deverão ser calculadas para o completo preenchimento da bula, deste e de outros tantos remédios produzidos pela empresa. Agora que você entende sobre soluções, está capacitado para auxiliar nos processos envolvendo essa forma de manipulação.

## Avançando na prática

### Soluções na homeopatia

#### Descrição da situação-problema

O ramo homeopático é uma opção de tratamento bastante controversa, que desde sua criação no final do século XVIII possui seus seguidores fiéis. Segundo os especialistas da área, na homeopatia utiliza-se o fármaco em concentrações muito pequenas devido ao fato de que, quanto menor a concentração, melhores são os resultados. O princípio ativo é diluído em soluções alcoólicas, sendo que os solventes mais utilizados são o álcool etílico ou o álcool de cereais. As soluções alcoólicas possuem concentrações que variam de 5 a 70%, das quais 70% é a concentração alcoólica de armazenagem, 30% é a concentração alcoólica utilizada para adultos e 5% é a concentração alcoólica utilizada em crianças. Então, você deverá fazer os cálculos para a produção de cinco litros de solução alcoólica a 30%, partindo da solução armazenada, e desenvolver o procedimento para a produção dessa solução.

#### Resolução da situação-problema

Para esse procedimento, quanto da solução armazenada deveremos utilizar? Para descobrir, deveremos utilizar a equação da diluição, pois é a produção de uma solução utilizando uma outra solução mais concentrada como fonte de soluto.

A substituição correta dos valores conhecidos é muito importante, sendo que o que queremos saber é a quantidade da solução armazenada. Já sabemos que a concentração da solução armazenada é de 70%, a concentração da solução requerida é de 30% e a quantidade de solução final é de cinco litros. Então, basta sabermos a quantidade de solução inicial que será utilizada. Aplicando os valores na Equação 1.10, teremos:

$$70 \% \cdot V_1 = 30 \% \cdot 5 \text{ L}$$

$$V_1 = 2,143 \text{ L}$$

O procedimento adotado para a preparação dessa solução será o seguinte: primeiro, a solução estoque, com concentração alcoólica de 70%, é transferida para uma proveta. Utilizando uma pipeta graduada, é feita a coleta de 2,143 L dessa solução. Esse volume é transferido para um balão volumétrico de 5 L e, em seguida, adiciona-se água destilada até atingir o menisco, realizando a agitação.

## Faça valer a pena

**1.** As misturas estão ao nosso redor. Quando bebemos um suco, estamos ingerindo uma mistura em solução, e quando bebemos leite, estamos consumindo uma mistura coloidal.

Seguindo o conceito de soluções, é correto afirmar que são:

- I. Misturas homogêneas formadas por um soluto e um solvente.
- II. Possuem exclusivamente água como solvente.
- III. São formadas apenas por um sólido dissolvido na água.

Está correto o que é afirmado em:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) III, apenas.
- d) I e II.
- e) II e III.

**2.** Utilizamos soluções constantemente em nosso dia a dia. Na medicina, muitos remédios são vendidos em solução, como os xaropes. O soro fisiológico também é uma solução. Saber as concentrações dessas espécies é muito importante para evitar uma superdosagem ou efeitos adversos. No caso do soro, se preparado de maneira errônea e administrado dessa forma, promove a alteração na quantidade de sais intracelular, resultando na morte das células.

É comum utilizar em pacientes nos prontos-socorros o soro glicosado a 5% (5% de glicose). Para preparar 2,5 kg desse soro, qual é a massa de glicose que deve ser utilizada?

- a) 0,125 g.
- b) 1,25 g.
- c) 12,5 g.
- d) 125 g.
- e) 1,5 g.

**3.** Em laboratórios de química, é muito comum a utilização de NaOH. Essa base tem como característica a facilidade de preparo.

Em uma solução de **NaOH** (massa molar = 40 g/mol) foram utilizados 20 gramas de **NaOH** para 400 mL de solução. Qual é a concentração molar dessa solução?

- a) 1,0 mol/L.
- b) 1,5 mol/L.
- c) 1,25 mol/L.
- d) 0,8 mol/L.
- e) 1,3 mol/L.

# Seção 1.2

## Mecanismo de dissolução, saturação e solubilidade

### Diálogo aberto

As soluções são misturas homogêneas que podem estar nos estados sólido, líquido ou gasoso. O ar que respiramos é uma solução de diversos gases, o bronze utilizado nas medalhas olímpicas é uma solução sólida de cobre e estanho, todos os fluidos que percorrem nosso corpo (sangue, urina, suor, entre outros) são soluções líquidas. A concentração da solução mede a quantidade de soluto em relação à quantidade de solvente, sendo que, das diversas unidades de concentração que existem, as que mais se destacam são as concentrações em massa de solvente por volume da solução (m/V) e a concentração molar (mol/L). Mas existem também as concentrações em relação à massa do soluto pela massa da solução. São elas a concentração percentual, em partes por milhão (ppm) e em partes por bilhão (ppb).

O princípio de formação de uma solução se baseia na solubilidade dos solventes. A solubilidade é a quantidade de um determinado soluto, que pode ser dissolvido em uma porção de solvente.

Você é o gerente de produção e consultor na área química, cuja responsabilidade é assessorar a equipe da produção a emitir os laudos necessários dos produtos fabricados por uma indústria farmacêutica. Nessa nova etapa da consultoria serão estudadas as plantas medicinais. Quando industrializadas, essas plantas têm seus princípios ativos extraídos, que são comercializados na forma de soluções, com concentrações chamadas de soluções fitoterápicas. O processo de industrialização evita a contaminação no preparo de uma planta, comparando-se com o método tradicional de preparação caseira. Além disso, controla a quantidade e a forma de uso do paciente (ANVISA, 2016). Você terá que acompanhar o procedimento de fabricação de um medicamento fitoterápico. Porém, para preparar um fitoterápico é preciso fazer uma "solução extrativa" (solução com o princípio ativo da planta extraído) da substância desejada, a fim de iniciar o processo de padronização do medicamento.

É possível padronizar os procedimentos adequados para fazer a escolha do solvente a ser utilizado na produção da solução extrativa? Sabendo que a indústria na qual você trabalha irá produzir soluções extrativas de amidos, açúcares, celulose e sais de sódio, para essas extrações, quais solventes devem ser utilizados para as extrações dos grupos citados? A partir desses conceitos podemos dar início a uma nova etapa, cheia de desafios e curiosidades, para que possamos aprender mais sobre os princípios que norteiam as propriedades da solubilidade das soluções e para que possamos fazer o nosso melhor no ambiente de trabalho.

Bons estudos!

### Não pode faltar

É extremamente intrigante como certas substâncias podem se misturar tão intimamente a ponto de formar soluções, enquanto outras não se solubilizam. Como exemplo, podemos citar soluções alcoólicas, nas quais o álcool se dissolve completamente na água. Já a gasolina ou o óleo de cozinha não se dissolvem totalmente nesse solvente.

O processo de dissolução ocorre quando uma substância se dispersa uniformemente em outra. Isso é possível devido às forças atrativas intermoleculares que unem as partículas formadoras de cada substância e ao fato de as moléculas possuírem polaridades diferentes. Quaisquer dos vários tipos de forças intermoleculares abordados nos estudos de química geral e experimental podem agir entre partículas do soluto e do solvente de uma solução.



Refleta

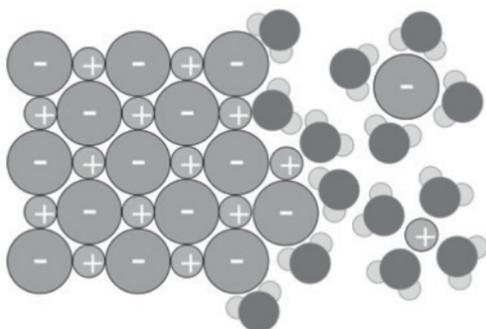
As atrações do tipo **dipolo-dipolo** ocorrem em moléculas polares, já as interações **dipolo-dipolo induzidas** ocorrem entre uma molécula polar e outra apolar. Entre moléculas apolares ocorre a interação do tipo London. Uma prova dessas interações é que gases apolares também são liquefeitos. Mas como ocorre uma interação entre polos em uma molécula apolar?

Partindo desse princípio, podemos afirmar que substâncias formadas por moléculas polares só se dissolvem em outras substâncias formadas por moléculas polares, e substâncias formadas por moléculas apolares só se dissolvem em substâncias formadas

por moléculas apolares. Ou seja, **semelhante dissolve semelhante**. Esse conceito é adotado no caso de dissolução de substâncias moleculares, pois o processo para a dissolução de substâncias iônicas é realizado utilizando-se outras características moleculares (FELTRE, 2004).

Para a dissolução de substâncias iônicas, contamos com um processo denominado **dissociação iônica**, que ocorre porque as interações atrativas entre os íons e as moléculas polares da água superam a energia do retículo cristalino formado pelo composto iônico, fazendo com que o lado com carga negativa da molécula da água se aproxime dos cátions, e o lado com carga positiva da molécula da água se aproxime dos ânions. Uma vez separados do cristal, os íons são cercados por moléculas de água, como mostrado na Figura 1.4.

Figura 1.4 | A dissociação iônica por meio da interação com as moléculas de água



Fonte: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Solvata%C3%A7%C3%A3o>>. Acesso em: 16 maio 2016.



### Pesquise mais

A dissolução de NaCl é um processo bem comum no nosso dia a dia. Para visualizar melhor essa solubilização, assista ao vídeo disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=WC70MbtXVR8>>. Acesso em: 14 set. 2017.



### Lembre-se

Retículo cristalino de um composto iônico é a forma na qual seus cátions e ânions se agruparam por conta da atração eletrostática entre eles. A dissociação iônica nada mais é do que a quebra do retículo cristalino

formado pela substância iônica. Ocorre quando os cátions e ânions se separam, e com essa liberdade podem, entre outras coisas, conduzir corrente elétrica. A separação desses íons pode ocorrer utilizando um solvente polar (água, por exemplo) ou quando ocorre o aquecimento até a fusão (derretimento) da substância.

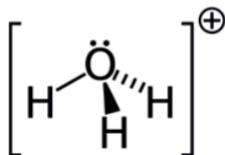
A dissolução de ácidos é bem semelhante à dissolução de substâncias iônicas, mas com um detalhe muito importante: os ácidos não sofrem dissociação iônica, ou seja, não se quebram em contato com as moléculas de água. Os ácidos sofrem uma reação com a água, formando um novo composto, chamado de cátion hidrônio, e a reação de formação desse cátion é chamada de **ionização**.

Podemos exemplificar a formação do cátion hidrônio pela reação de um ácido com uma base. A Equação 1.7 mostra esse exemplo:



A Figura 1.5 mostra a geometria e a característica do cátion hidrônio:

Figura 1.5 | Cátion hidrônio formado pela ionização de um ácido em água



Fonte: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydroxonium-cation.svg>>. Acesso em: 16 maio 2016.

Ao dissolvermos soluto sólido em um solvente, a concentração de partículas do soluto na solução aumenta, assim como as chances de colisão entre o soluto dissolvido e a superfície do sólido ainda não dissolvido. Essa colisão pode fazer com que a partícula do soluto dissolvido se religue ao sólido. Esse processo, considerado o oposto da dissolução, é chamado de **crystalização** (BROWN, 2005).

A cristalização e a dissolução ocorrem ao mesmo tempo, e quando as velocidades desses processos se igualam, não ocorre nenhum aumento na quantidade de soluto dissolvido no solvente. Quando a solução se encontra nessa situação, é chamada de **solução saturada**. Assim, qualquer quantidade de soluto adicional

não irá se dissolver quando adicionado a uma solução saturada. A quantidade necessária de soluto para formar uma solução saturada em uma determinada quantidade de solvente é denominada como solubilidade daquele soluto.

Se dissolvermos menos soluto que o necessário para formar uma solução saturada, chamamos isso de **solução insaturada**. Para entender melhor, acompanhe o exemplo a seguir.



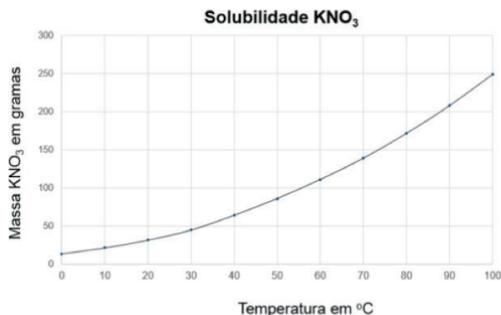
### Exemplificando

A solubilidade do sal de cozinha (**NaCl**) em água a 0 °C é de 35,7 g a cada 100 mL de água. Essa é a quantidade máxima desse sal, que pode ser dissolvida em água para produzir uma solução de equilíbrio estável àquela temperatura. Ou seja, uma solução com 20 g de sal de cozinha em 100 mL de água a 0 °C é insaturada, pois tem a capacidade de dissolver mais soluto.

Cada composto possui o seu coeficiente de solubilidade, que é quantidade máxima do composto que é solúvel em determinada quantidade de solvente. Como esse coeficiente de solubilidade varia com a temperatura, podemos construir uma curva de solubilidade, que nada mais é que a relação entre a temperatura e a quantidade de soluto para obter uma solução saturada. A Figura 1.6 tem os dados de solubilidade do nitrato de potássio (**KNO<sub>3</sub>**) em 100 g de água e sua curva de solubilidade.

Figura 1.6 | Curva de solubilidade do sal **KNO<sub>3</sub>**

Temperatura	Solubilidade em grama de <b>KNO<sub>3</sub></b> em cada 100 g de água
0	13,3
10	21,1
20	31,2
30	44,5
40	64
50	86
60	111
70	139
80	171,5
90	208
100	249



Fonte: elaborada pelo autor.



## Refleta

Todos os compostos sólidos são mais solúveis com o aumento da temperatura?

Em condições adequadas, é possível obter soluções com quantidades maiores de soluto do que a quantidade necessária para se ter uma solução saturada. Essas soluções são chamadas de supersaturadas. A solução supersaturada de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONa}$ ) é um exemplo de que ele pode se dissolver em água a temperaturas elevadas. Quando uma solução saturada de acetato de sódio é preparada a uma temperatura alta e, em seguida, resfriada de forma lenta, sem sofrer distúrbios, todo o soluto pode permanecer dissolvido. Como as soluções supersaturadas são instáveis, um distúrbio no sistema com uma impureza ou uma partícula do sal colocado na solução provoca a cristalização do sal instantaneamente (BROWN et al., 2005).



## Pesquise mais

Para entender um pouco mais sobre o fenômeno ocorrido com a solução de acetato de sódio, assista ao vídeo desse experimento no link a seguir.

Congele água em 1 seg – o segredo. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=MKwLNj8clZw>>. Acesso em: 7 jun. 2016.

A solubilidade de muitas substâncias é conhecida e tabelada, mas é possível ter uma previsão da solubilidade de algumas substâncias mediante à sua composição molecular. A Tabela 1.2 apresenta dados qualitativos que nos permitem a melhor compreensão do princípio da solubilidade de algumas substâncias em água (polar), em etanol (polar), em diclorometano (polar) e em tetracloreto de metano (apolar). Como a tabela é qualitativa, os parâmetros utilizados serão: praticamente insolúvel; pouco solúvel e solúvel.

Tabela 1.2 | Solubilidade teórica a baixas temperaturas de algumas substâncias em diversos solventes

Substância	Água	Etanol	Diclorometano	Tetracloreto de carbono
Óleos e ceras	*P. insolúvel	*P. insolúvel	Pouco solúvel	Solúvel
Amido	Pouco solúvel	*P. insolúvel	*P. insolúvel	Solúvel

Celulose	*P. insolúvel	*P. insolúvel	*P. insolúvel	Solúvel
Cafeína	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Solúvel	*P. insolúvel
Albuminas	Solúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel	*P. insolúvel
Sais de sódio	Solúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel	*P. insolúvel
Açúcares	Solúvel	Solúvel	Solúvel	*P. insolúvel

\*P. = praticamente  
 Fonte: Fonseca (2005).



## Assimile

Quando há a necessidade de dissolução de algum desses grupos de substâncias que não possuem solubilidade em água, em álcool ou na mistura, é porque a molécula possui uma natureza apolar e uma força de atração muito baixa com as moléculas do solvente. Nesse caso, utiliza-se um solvente apolar para sua extração. Os solventes apolares mais utilizados em laboratório são o hexano ( $C_6H_{14}$ ) e o tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ), mas muitos outros podem ser utilizados.

Quando a solubilidade de uma substância é muito baixa, dizemos que temos uma substância insolúvel, ou praticamente insolúvel, naquele determinado solvente. No caso de dois líquidos, dizemos que são imiscíveis. O cloreto de prata, por exemplo, é praticamente insolúvel em água, enquanto que a água e o óleo são considerados imiscíveis.

Um dos fatores que determinam a solubilidade é a tendência natural das substâncias se misturarem. Porém, se esse fator fosse único, deveríamos esperar que as substâncias fossem completamente solúveis umas nas outras. Obviamente, não é assim que acontece. A Tabela 1.3 mostra que as solubilidades de vários gases simples em água aumentam com o aumento da massa molecular ou polaridade.

Tabela 1.3 | Solubilidade de gases em água a 20°C, com 1 atm de pressão

Gás	Solubilidade (M)
$N_2$	$0,69 \times 10^{-3}$
CO	$1,04 \times 10^{-3}$
$O_2$	$1,38 \times 10^{-3}$
Ar	$1,50 \times 10^{-3}$
Kr	$2,79 \times 10^{-3}$

Fonte: Brown et al. (2005).

Em geral, quanto mais fortes as atrações entre as moléculas de soluto e de solvente, maior a solubilidade. No caso de as atrações dipolo-dipolo serem favoráveis entre as moléculas de solvente e de soluto, líquidos polares tendem a dissolver-se rapidamente em solventes polares. A água como solvente não é apenas polar, mas é capaz de formar ligações de hidrogênio. Dessa forma, moléculas polares, primordialmente as que fazem ligação de hidrogênio com a molécula da água, tendem a ser solúveis em água.

## Sem medo de errar

Você é o gerente de produção e consultor na área química de uma empresa e está realizando uma pesquisa que abrangerá as plantas medicinais. Para a padronização da escolha de um solvente adequado para fazer uma extração, deve-se basear no princípio da solubilidade, que diz que semelhante dissolve semelhante. Dessa forma, para a escolha ideal do solvente para a extração das funções relacionadas na problematização, é preciso observar a solubilidade dos sólidos em função dos solventes utilizados, ou seja, para realizar uma extração é preciso escolher corretamente o solvente a ser utilizado. Os solventes podem ter natureza polar, como é o caso da água ou do etanol, ou podem ser de natureza apolar, como é o caso do tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) e do hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ).

Para fazer a extração das substâncias pertencentes aos grupos amido, açúcares, celulose e sais de sódio, devemos observar a natureza desses grupos utilizando a Tabela 1.2.

De acordo com essa mesma tabela, os amidos são pouco solúveis em água e praticamente insolúveis em etanol. Assim, é necessário utilizar um solvente apolar para sua extração.

Os açúcares são substâncias que possuem uma característica de dissolução alta em água e também em álcool, ou seja, eles são os solventes ideais para a extração desse grupo de substâncias.

A celulose, assim como os amidos, é uma substância que é praticamente insolúvel em água, em etanol ou na mistura deles. Logo, trata-se de uma substância de natureza apolar, sendo necessário utilizar um solvente apolar para a sua extração.

Os sais de sódio, segundo a Tabela 1.2, possuem alta solubilidade em água e são praticamente insolúveis em etanol ou na mistura. Isso ocorre porque os sais de sódio precisam de moléculas com

alta polaridade para se dissolverem na intensidade necessária com a água. Ou seja, o único dos solventes indicados para a extração dos sais inorgânicos é a água.



### Atenção

- A escolha do solvente adequado é importante para o maior aproveitamento da substância a ser extraída. Se for utilizado um solvente não adequado, pode ocorrer perda da substância que se quer isolar.
- Em um processo industrial, você deve estar atento ao preço do solvente utilizado, à segurança com relação ao seu uso e à geração de resíduos. Esses pontos elevam consideravelmente os custos de um processo.

## Avançando na prática

### A química do café: cafeína e outros alcaloides

#### Descrição da situação-problema

A cafeína faz parte de um grupo de substâncias chamadas de alcaloides, que são substâncias orgânicas, nitrogenadas e não proteicas, que apresentam alto efeito fisiológico sobre mamíferos e outros tipos de organismos. Os alcaloides podem ser encontrados em plantas, animais, bactérias e fungos. Nas plantas, os alcaloides são encontrados em pequenas quantidades, portanto, é preciso otimizar o processo de extração dessas substâncias. Em uma indústria farmacêutica, será produzido um medicamento à base de cafeína, a partir da folha do chá preto, para a fabricação de uma solução extrativa. Qual deve ser o procedimento e quais devem ser os materiais utilizados para a produção dessa solução?



### Lembre-se

O processo de extração se baseia na utilização de solventes com a mesma natureza do soluto a ser extraído. Então, um estudo sobre a substância e do grupo da qual ela faz parte é de suma importância.

#### Resolução da situação-problema

A cafeína é um alcaloide que, assim como a grande maioria das substâncias desse grupo, é pouco solúvel em água em temperaturas baixas. Desse modo, é aconselhado utilizar um solvente orgânico polar,

pois assim é possível que as moléculas sofram atração por dipolo-dipolo e a dissolução ocorra com naturalidade sem a necessidade de se utilizar altas temperaturas. Portanto, o solvente ideal dentre os citados na tabela para a dissolução da cafeína é o diclorometano.



### Faça você mesmo

A extração da cafeína é relativamente simples, sendo necessário apenas alguns aparelhos de laboratório, como um destilador e um funil de separação. O chá preto é uma erva com alto teor de cafeína (mais do que o café). Sendo assim, é interessante utilizar essa erva como fonte de cafeína. O restante do processo para sua extração você pode acompanhar através do link a seguir. Vale a pena essa experiência.

Extração de cafeína. Disponível em: <<http://educador.brasilecola.uol.com.br/estrategias-ensino/extracao-cafeina.htm>>. Acesso em: 5 jun. 2016.

### Faça valer a pena

**1.** Dissolver compostos faz parte do nosso dia a dia dentro e fora do laboratório. O preparo de soluções, mesmo que inconscientemente, ocorre muito em nossas cozinhas, como na hora de colocar sal na água em que irá cozinhar o macarrão ou na hora de adoçar um café com açúcar. Sobre o processo de dissolução, analise as afirmações:

- I. Ocorre somente com solutos iônicos.
- II. Ocorre com a dispersão uniforme de duas substâncias.
- III. Está relacionado diretamente com a polaridade das substâncias.

Está correto o que se afirma em:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) III, apenas.
- d) I e II, apenas.
- e) II e III, apenas.

**2.** As células de nosso corpo são ricas em moléculas orgânicas. Entre elas, temos os lipídios (gorduras), que formam a parede celular. Alguns alimentos são ricos em lipídios, como o leite.

A gordura do leite, assim como os óleos vegetais, não dissolve em água. Que motivo explica esse fenômeno?

- a) Gorduras são lipídeos polares.
- b) Gorduras possuem moléculas polares.
- c) A quebra da gordura do leite a deixa polar.
- d) As moléculas de gorduras são apolares.
- e) Lipídeos são polares.

**3.** As características estruturais de uma molécula são responsáveis pelos processos que levam à solubilização.

Sobre a solubilidade das substâncias, analise as afirmações:

I. As substâncias com maior massa molecular tendem a aumentar a solubilidade.

II. As moléculas com interação dipolo-dipolo tendem a ser mais solúveis na água.

III. A interação soluto e solvente não influencia na solubilidade.

Estão corretas:

a) I, apenas.

b) II, apenas.

c) III, apenas.

d) I e II, apenas.

e) II e III, apenas.

# Seção 1.3

## Calor de solução. Solubilidade: temperatura e pressão

### Diálogo aberto

Todas as soluções químicas são misturas homogêneas formadas por ao menos um soluto e um solvente, podendo existir nos três estados físicos (sólido, líquido ou gasoso). São exemplos de misturas homogêneas o aço utilizado na fabricação de peças mecânicas, o leite utilizado na alimentação, a água mineral e o gás de cozinha. A quantidade de soluto e de solvente presente nas soluções é medida pela concentração das soluções, e a concentração pode ser utilizada como uma relação entre a quantidade de soluto e o volume (g/L, mg/mL, mol/L, entre outras) ou então em uma relação entre a massa de soluto e a massa da solução (% , ppm e ppb).

A dissolução dos solutos também é um fator importante para o estudo das soluções, tal como entender o processo de dissociação iônica que ocorre na dissolução de um soluto iônico ou então o processo de ionização que ocorre na dissolução de um ácido inorgânico em água, entre outros processos importantes.

Nesta seção, você, como um gerente da produção e consultor na área de química, deverá saber que os medicamentos efervescentes na forma de pós ou comprimidos são desenvolvidos com a utilização de componentes que liberam rapidamente dióxido de carbono quando entram em contato com a água. A efervescência ocorre quando um ácido orgânico reage com uma base inorgânica, que pode ser os ânions carbonato ou bicarbonato. A reação do ácido cítrico com o bicarbonato de sódio, por exemplo, produz o carbonato de sódio, e a água e libera dióxido de carbono para a solução. O gás formado, por ser pouco solúvel em água, é liberado em forma de bolhas. Na produção de medicamentos efervescentes, é preciso tomar certas precauções para não deixar que eles sofram reações químicas indesejadas durante o procedimento. No caso de um lote de medicamentos efervescentes ser atacado por um vazamento de água no seu armazenamento, ocorrerá um processo energético (absorção ou liberação de energia). Qual é o tipo de processo

energético que ocorrerá nessa situação? Mediante essa falha, qual é a forma de armazenagem ideal para esse tipo de medicamento?

Nesse momento, é hora de emitir um laudo técnico que relate as condições da indústria para a produção dos medicamentos propostos pela empresa. Não deixe de abordar todas as informações coletadas durante essa maravilhosa jornada no mundo dos fármacos, sejam eles naturais ou sintéticos. Que a busca pela saúde seja vitoriosa para toda a sociedade!

Levando em conta todos os conceitos que aprendemos no decorrer dessas aulas, daremos início essa nova etapa, que está cheia de informações valiosas para a nossa vida profissional em laboratório ou em indústria. O estudo da solubilidade das soluções e suas propriedades é um marco importante dessa disciplina. Bons estudos!

## Não pode faltar

No mundo esportivo, ou até mesmo em hospitais, é muito comum utilizar compressa de água quente ou fria para determinadas pancadas ou luxações. Tanto na compressa de água quente como na de água fria ocorrem dissoluções de determinadas substâncias em água, afinal, deve ser complicado para um fisioterapeuta, por exemplo, ficar ao lado do jogador com uma garrafa térmica com água quente para encher a compressa e começar o tratamento. Para a compressa de água quente, utiliza-se o cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) ou o sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) como soluto, que, ao se dissolverem em água, liberam energia suficiente para aquecer a compressa e conseqüentemente transmitir calor para o tratamento. Já para a compressa fria (gelo instantâneo, conforme Figura 1.7), é utilizado o nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), que ao dissolver em água absorve muita energia, esfriando o sistema instantaneamente. Mas como ocorrem esses fenômenos?

Figura 1.7 | Gelo instantâneo, utilizado em tratamentos preliminares em atletas e hospitais



Fonte: <goo.gl/gu2aaX>. Acesso em: 6 jun. 2016.

As soluções, quando são formadas, sofrem uma **variação da entalpia** ( $\Delta H$ ), ou seja, ocorre uma variação de energia. Essa variação ocorre pela liberação ou absorção de energia na dissolução do soluto. Lembre-se de que a variação da entalpia de um sistema é igual ao calor liberado ou absorvido em pressão constante (ATKINS, 2006). Os processos que liberam energia são chamados de **exotérmicos**. São processos nos quais o soluto e o solvente possuem maior entalpia do que a solução, e para que ocorra o equilíbrio energético, durante a dissolução ocorre a liberação de energia do sistema para o entorno. Em processos exotérmicos, consideramos que  $\Delta H < 0$ . Os processos que absorvem energia são chamados de **endotérmicos**, que são processos nos quais a entalpia do soluto e do solvente são menores do que a entalpia da solução. Dessa maneira, para que ocorra o equilíbrio energético dos componentes da solução, na dissolução ocorrerá a absorção de energia da vizinhança para o sistema. No processo endotérmico consideramos que a  $\Delta H > 0$ .



### Exemplificando

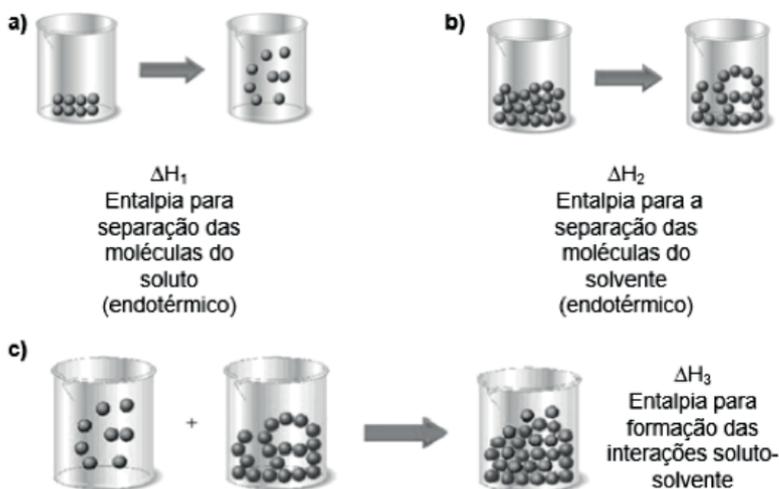
Falamos anteriormente da compressa fria (Figura 1.7). A bolsa consiste em um saco de água e o produto químico seco, nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Quando a bolsa é comprimida, o lacre que separa o sólido do líquido se quebra, e é formada uma solução. A dissolução do nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) é endotérmica:  $\Delta H_{\text{dissolução}} = 26,4 \text{ kJ / mol}$ . Essa substância é utilizada para se fazer bolsas de gelo instantâneo para tratamento de ferimentos.

Como já estudamos no início da unidade, o cloreto de sódio se dissolve em água porque as moléculas da água possuem atração suficiente para que os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  superem a atração entre eles mesmos no cristal. Na formação da solução aquosa de  $\text{NaCl}$ , as moléculas de água devem separar uma das outras para formar os espaços no solvente que os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  irão ocupar. Portanto, consideramos que a energia total da formação da solução tem três componentes, de acordo com a Equação 1.8.

$$\Delta H_{\text{dissolução}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (1.8)$$

As Figuras 1.8a, 1.8b e 1.8c apresentam as condições para as variações das entalpias citadas na Equação 1.8:

Figura 1.8 | Condições para variação da entalpia: a) separação das moléculas do solvente; b) separação das moléculas do soluto; e c) interações soluto-solvente



Fonte: Brown et al. (2005).

Dessa maneira, a formação de uma solução pode tanto ser exotérmica ( $\Delta H_{\text{dissolução}} > 0$ ) quanto endotérmica ( $\Delta H_{\text{dissolução}} < 0$ ). O processo será endotérmico quando a variação da entalpia para a formação das interações soluto-solvente ( $\Delta H_3$ ) for menor que a soma da entalpia dos outros dois processos:  $\Delta H_3 < (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ , como na dissolução do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  em água, em que é observado um resfriamento do frasco em que ocorre a dissolução.

Já o processo será exotérmico quando a variação da entalpia para a formação das interações soluto-solvente ( $\Delta H_3$ ) for maior que a soma da entalpia dos outros dois processos:  $\Delta H_3 > (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ . Esse é o caso da dissolução de  $\text{NaOH}$  em água, que esquenta o frasco onde está ocorrendo a dissolução.

Essas dissoluções tendem a uma espontaneidade, ou seja, podem ser espontâneas em determinadas situações. Por exemplo, se misturarmos água e álcool em qualquer proporção, eles vão se misturar, e essa mistura não precisa de nenhuma energia externa para ocorrer: significa que o processo é espontâneo. Dois fatores distintos estão envolvidos nos processos que ocorrem espontaneamente. O primeiro é a energia, o segundo é a desordem.

Todo sistema no planeta, seja, aberto ou fechado, tende ao equilíbrio energético. Se para ocorrer uma dissolução o sistema tem energia em excesso, ela libera energia para estabelecer o equilíbrio. Se falta energia para que a dissolução ocorra, ela tende a absorver energia de uma fonte externa. Os processos em que a quantidade de energia do sistema diminui tendem a ocorrer espontaneamente. Portanto, processos espontâneos tendem a ser exotérmicos. A alteração de energia tende a ocorrer no sentido que leva a uma energia mais baixa.

Numa solução contendo água e etanol, é possível imaginar que as moléculas, após a dissolução, se espalharam de forma aleatória, ou seja, aumentou a desordem do sistema, porque as moléculas de cada substância estão agora misturadas e distribuídas em um volume maior do que estavam antes da mistura. A desordem do sistema é medida pela grandeza termodinâmica chamada **entropia (S)**. O aumento da entropia de um sistema favorece a espontaneidade da dissolução na direção em que a entalpia do sistema diminui (no entanto, existem algumas exceções com a dissolução do nitrato de amônio, citado anteriormente), ou seja, a entropia é maior em processos exotérmicos. E o exemplo citado demonstra o segundo princípio básico, que diz: os processos nos quais a desordem (entropia) do sistema aumenta tendem a ocorrer espontaneamente.

Existem dissoluções que liberam grandes quantidades de energia. É o caso da ionização de ácidos inorgânicos. A quantidade de energia é tão grande que, quando necessário, é aconselhado realizar uma dissolução. Não se esqueça de que sempre devemos inserir o ácido na água para que a liberação de energia seja dissipada na água, evitando acidentes com o profissional do laboratório.



### Faça você mesmo

A efervescência de uma substância é uma reação química que ocorre rapidamente com a liberação de gás carbônico, e o sal formado pela reação se torna uma solução em meio aquoso. Mas, apesar da efervescência ser um processo espontâneo, ele é um processo endotérmico ou exotérmico?

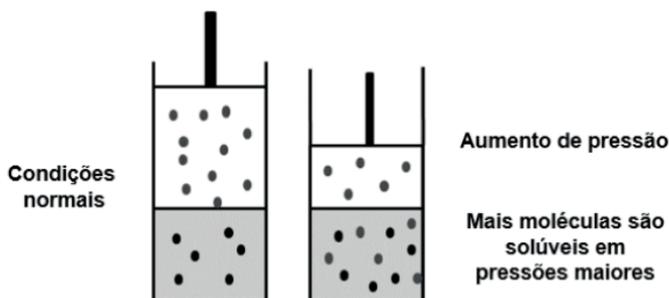
Essa informação pode ser comprovada de forma simples, na sua casa mesmo. Basta ter um copo d'água, um comprimido efervescente e um termômetro. Meça a temperatura inicial da água e em seguida coloque o comprimido efervescente e meça a temperatura da solução.

Você poderá constatar a redução da temperatura, o que significa que o processo está absorvendo energia externa para ocorrer, ou seja, é um processo endotérmico.

Existem outros fatores que interferem na solubilidade das substâncias, além da natureza dos solutos e solventes. A solubilidade depende também da temperatura e, principalmente para os gases, da pressão.

Os efeitos da pressão não são consideráveis quando se trata da solubilidade de sólidos e líquidos. Todavia, a solubilidade de um gás em qualquer solvente aumenta à medida que a pressão sobre o solvente aumenta. Por exemplo, se em um sistema fechado existir um gás e um líquido em equilíbrio e se o sistema for pressionado por um pistão a ponto de diminuir o volume ocupado pela mistura, como visto na Figura 1.9, esse movimento forçaria a massa gasosa a se chocar com maior frequência com a superfície do líquido, induzindo o gás a entrar na forma de solução. Então, a concentração gasosa na solução aumenta.

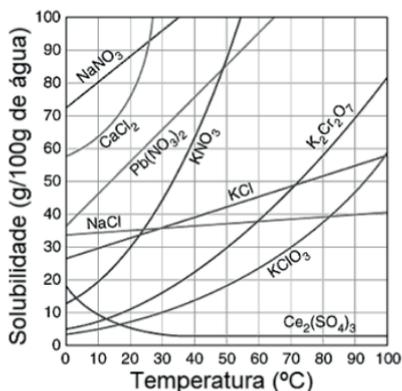
Figura 1.9 | Solubilidade de um gás aumentando com o aumento da pressão



Fonte: adaptada de: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:%CE%9F\\_%CE%9D%CF%8C%CE%BC%CE%BF%CF%82\\_%CF%84%CE%BF%CF%85\\_Henry.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:%CE%9F_%CE%9D%CF%8C%CE%BC%CE%BF%CF%82_%CF%84%CE%BF%CF%85_Henry.png)>. Acesso em: 20 set. 2017.

A solubilidade está relacionada com a temperatura. Por isso, podemos construir as curvas de solubilidade. Com relação à temperatura, trata-se de um fator muito influente na solubilidade das substâncias em todos os estados físicos. No geral, a solubilidade da maioria dos solutos sólidos na água aumenta à medida que a temperatura da solução aumenta. Na Figura 1.10, podemos observar esse efeito para diversas substâncias iônicas em água. No entanto, existem exceções, como é o caso do  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , no qual sua curva de solubilidade decresce com o aumento da temperatura.

Figura 1.10 | Curva de solubilidade de diversos sais em relação à temperatura



Fonte: adaptada de: <[http://site.lps.org/sputnam/chem\\_notes/U7Solutions/Solubility-Curve-Solids2.gif](http://site.lps.org/sputnam/chem_notes/U7Solutions/Solubility-Curve-Solids2.gif)>. Acesso em: 5 jun. 2016.

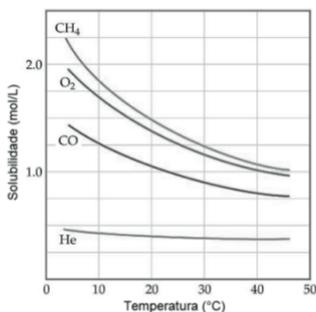


### Assimile

A temperatura está associada à solubilidade de sais, mas nem todos os compostos respondem ao aumento da temperatura com um aumento de solubilidade. Para definir se devemos aumentar a temperatura para solubilizar mais um determinado composto ou se devemos resfriar a solução, é necessário que você olhe o sinal do  $\Delta H_{\text{dissolução}}$ .

Em contraste aos solutos sólidos, a solubilidade dos gases em água diminui com o aumento da temperatura (Figura 1.11). Por exemplo: se uma porção de água da torneira for aquecida, é possível observar as bolhas de gases que são formadas no interior do líquido. O mesmo acontece com bebidas carbonatadas, que perdem o gás quando são aquecidas.

Figura 1.11 | Solubilidade dos gases diminuem com o aumento da temperatura



Fonte: <<https://goo.gl/8AEqdd>>. Acesso em: 5 jun. 2016.



Entenda a importância da temperatura na dissolução de substâncias orgânicas presentes em legumes como a cenoura e em frutas como o mamão. Três et al. (2007) explicam o procedimento adotado e a importância desse fator. Boa leitura!

TRÊS, M. V. et al. Influência da temperatura na solubilidade de  $\beta$ -caroteno em solventes orgânicos à pressão ambiente. **Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 737-743, out./dez. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n4/11.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2016.

## Sem medo de errar

Como um gerente da produção e consultor na área de química, você deverá saber que os medicamentos efervescentes, na forma de pós ou comprimidos, são desenvolvidos com a utilização de componentes que liberam rapidamente dióxido de carbono, quando entram em contato com a água. Segundo Campos et al. (2012, p. 21):



**No desenvolvimento de uma fórmula farmacêutica eficaz, segura e de qualidade é necessário um estudo de pré-formulação associado com as Boas Práticas de Fabricação. Tal estudo é fundamental para que o pesquisador reúna propriedades físico-químicas associadas ao fármaco e aos excipientes e à interação dos mesmos para a busca da melhor forma farmacêutica.**

As formulações efervescentes apresentam diversas vantagens quando comparadas a outro tipo de formulação, por exemplo: a maior estabilidade e o armazenamento em sachês com proteção à luz e umidade.

A dissolução de medicamentos efervescentes ocorre com a reação de um ácido orgânico com uma base inorgânica. Essa reação forma sal, água e gás carbônico, que é liberado da solução rapidamente. O que sobra após a liberação do gás é somente uma solução do sal formado na reação citada.

Como um gerente de produção e consultor na área química, é preciso tomar cuidado com a logística de armazenagem do produto que está sendo produzido, para que nesse processo não ocorram

acidentes. Mas caso o lote de medicamento efervescente fosse atacado por um vazamento de água, o prejuízo financeiro da empresa seria muito maior do que os prejuízos relacionados ao acidente propriamente dito. O processo de dissolução de medicamentos efervescentes é endotérmico, ou seja, absorve energia externa. É possível comprovar esse fenômeno testando o calor de solução dessa dissolução com um calorímetro, portanto, não existiria a possibilidade de explosão ou liberação de energia térmica no local.

Para minimizar a possibilidade de dissolução desses produtos, basta armazená-los em locais com baixa temperatura. Assim, caso ocorra um ataque por vazamento de água, a falta de energia térmica ao redor do lote fará com que a dissolução ocorra mais lentamente, evitando maiores perdas da produção.



### Atenção

No caso de um medicamento cuja dissolução é exotérmica, ou seja, libera energia para o sistema, o problema pode ser muito maior, afinal, como vimos nesta seção, as dissoluções exotérmicas tendem a ser espontâneas, ou seja, ocorrem sem a necessidade de absorver energia de nenhum lugar. Em alguns casos, a liberação de energia chega a ser tão alta que pode causar danos irreparáveis.

Utilizando todas as técnicas e todos os conhecimentos adquiridos nesta unidade, é possível mensurar e avaliar os procedimentos que a indústria farmacêutica está apta a realizar: a produção de fitoterápicos, homeopáticos, comprimidos efervescentes, entre outros produtos relacionados a soluções. Dessa forma, utilizando bibliografias e procedimentos rotineiros e fiscalizados, é possível concluir o trabalho emitindo um laudo técnico, como segue:

#### Laudo técnico de procedimentos para a fabricação de fármacos

Objetivos: ensinar e fiscalizar os funcionários quanto aos procedimentos que devem ser realizados para a produção de medicamentos em uma indústria farmacêutica.

Resultados obtidos: para a fabricação de medicamentos, foram realizados diversos testes e cursos para os funcionários da produção, e entre os procedimentos adotados para a fabricação de fármacos destacam-se:

- A classificação dos estados de agregação dos medicamentos: suspensões, soluções, misturas, entre outras.

- A concentração do princípio ativo dos medicamentos.

- A solubilidade dos solutos e a importância de se escolher um solvente adequado.

- A entalpia de dissolução.

Todos os procedimentos adotados estão satisfatórios, segundo as normas de fabricação de medicamentos exigidas pela Anvisa.

Discussão e conclusão: para a fabricação de medicamentos, é preciso conhecimento em química. A utilização de solventes e o estudo da dissolução e solubilidade dos solutos é de imensurável importância dentro dos processos adotados.

## Avançando na prática

### Dissolução de ácidos

#### Descrição da situação-problema

Trabalhando em um laboratório de análise, foi-lhe solicitado que preparasse diversas soluções de ácidos fortes (como o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico). Você já deve ter misturado vinagre com água na sua casa. Trata-se de um procedimento comum até mesmo para temperar a salada do almoço ou jantar e é perceptível que essa solução libera alguma quantidade de energia térmica. A dissolução dos ácidos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, é um processo exotérmico, pois os ácidos reagem exotermicamente com a água no processo de ionização. Com base nessas observações e no conteúdo visto na seção, quais são os cuidados que você deverá tomar e qual é o procedimento mais adequado para essa dissolução?



A liberação de energia por meio da dissolução está relacionada à natureza dos componentes da solução, pois eles devem absorver energia ao separarem as suas moléculas e liberarem energia ao interagirem com as moléculas do solvente e do soluto. No caso dos ácidos inorgânicos, essa interação ocorre rapidamente e com uma liberação de energia muito alta.

### Resolução da situação-problema

Os ácidos inorgânicos fortes, como no caso do ácido clorídrico, sofrem dissolução em água com a liberação de grandes quantidades de energia, ou seja, ocorre um processo exotérmico. Para a produção de uma solução de ácido clorídrico diluída, é preciso tomar a seguinte precaução: nunca se deve adicionar água no ácido, pois, como a dissolução libera muita energia, a água pode vaporizar rapidamente e espirrar no corpo do profissional do laboratório. Deve sempre ocorrer o processo contrário: pequenas quantidades de ácido devem ser adicionadas vagarosamente na água para que a energia liberada pela dissolução seja dissipada na água, a água pode vaporizar possa ocorrer uma dissolução com baixa probabilidade de perigo. Na dissolução de ácido clorídrico em água, há um aumento considerável na temperatura. Quando a proporção de volume ácido e água são muito altas, ou seja, quando o volume de ácido é muito maior que o da água, leva-se à condição inversa, que é a de verter o ácido em água. Para o procedimento imersão de água em ácido, que reflete a real distribuição de calor para a água local de diluição do ácido, há um aumento considerável na temperatura. Dessa forma, podemos concluir que a dissolução de ácidos libera grande quantidade de calor. Portanto, é um procedimento cuidadoso.

### Faça valer a pena

1. Processos em que ocorre a absorção de energia são ditos endotérmicos, já processos em que ocorre a liberação de energia são ditos exotérmicos. Sobre a variação da entalpia em uma dissolução, analise as afirmações:
  - I. Ocorre quando uma dissolução libera ou absorve energia.
  - II. Não ocorre na dissolução de sólidos iônicos.
  - III. Não ocorre na dissolução de líquidos moleculares.

Está correto o que consta em:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) III, apenas.
- d) I e II, apenas.
- e) I e III, apenas.

**2.** Ao elaborarmos uma solução, temos compostos que se dissolvem mais facilmente que outros.

Quais são os dois fatores que influenciam na espontaneidade da dissolução?

- a) Solubilidade e polaridade.
- b) Polaridade e energia.
- c) Energia e desordem.
- d) Energia e solubilidade.
- e) Pressão e temperatura.

**3.** Refrigerantes são bebidas que possuem gases solubilizados em líquidos. Erros no processo de fabricação podem fazer com que algumas garrafas de refrigerante cheguem a ser vendidas sem gás.

As bebidas que possuem gases dissolvidos devem ser envasadas em ambientes com pressão elevada e baixas temperaturas. Por que esse procedimento é adotado?

- a) A elevação da temperatura e da pressão auxiliam na solubilidade dos gases.
- b) A elevação da pressão e o abaixamento da temperatura auxiliam na solubilidade dos gases.
- c) A pressão e a temperatura só influenciam na dissolução de sólidos e líquidos.
- d) A dissolução dos gases sofre influência somente da temperatura.
- e) Os gases são solúveis em água em qualquer proporção.

# Referências

- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Blucher-Instituto Mauá de Tecnologia, 2001.
- BARBOSA, G. P. **Química analítica**: uma abordagem qualitativa e quantitativa. 1. ed. São Paulo: Érica, 2014.
- BROWN, T. L. et al. **Química**: a ciência central. 1. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- CAMPOS, D. A.; ALVES, N. D.; SILVA, T. D. Estudos de pré-formulação e desenvolvimento de pós efervescente contendo ácido acetilsalicílico. **Farmácia & Ciência**, v. 3, p. 20-33, abr./jul. 2012. Disponível em: <<https://goo.gl/GLu4XA>>. Acesso em: 14 set. 2017.
- DREKENER, R. L. **Química geral**. 1 ed. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A, 2017.
- FELTRE, Ricardo. **Química**. 6. ed. São Paulo: Moderna, 2004.
- FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. **Química Nova na Escola**, n. 22, p. 10-16, 2005. Disponível em: <[qnesc.sbq.org.br/online/qnesc22/a02.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc22/a02.pdf)>. Acesso em: 14 set. 2017.
- JAFELICCI JR., M.; VARANDA, L. C. O mundo dos coloides. **Química Nova na Escola**, n. 9, maio 1999.
- ROCHA-FILHO, R. C. et al. **Cálculos básicos da química**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2006.
- SKOOG, D. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- TRÊS, M. V. et al. Influência da temperatura na solubilidade de  $\beta$ -caroteno em solventes orgânicos à pressão ambiente. **Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 737-743, out./dez. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n4/11.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2016.
- VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 1. ed. São Paulo: Mestre Jou, 2000.



# Equilíbrio químico

## Convite ao estudo

A química analítica qualitativa é um instrumento fantástico para a utilização em setores industriais, ambientais e até mesmo no nosso cotidiano. Até o momento, aprendemos conceitos básicos sobre as soluções desde as propriedades, passando pelas unidades de concentração, solubilidade, entre outros.

Nesta unidade, estudaremos um dos assuntos mais importantes no âmbito industrial e ambiental, que é o equilíbrio químico. Esse conceito viabiliza formas de se aumentar a eficiência na produção de insumos em uma série de setores industriais, tais como na produção de fertilizantes, na indústria farmacêutica, na indústria sucroalcooleira, entre muitas outras.

Entendendo a importância e a relevância desse tema, você conhecerá os princípios teóricos envolvidos na realização de análises químicas qualitativas em amostras diversas e estudará de forma aprofundada as reações em estado de equilíbrio, as causas do equilíbrio e principalmente os tipos de equilíbrios, juntamente com as formas de deslocá-lo. Assim, nesta unidade, destacam-se os seguintes objetivos de aprendizagem: (1) conhecer, calcular e identificar o produto da solubilidade; (2) conceituar o princípio de Le Chatelier e as formas de deslocamento de equilíbrio; (3) compreender os mecanismos de equilíbrio iônico da água e pH; (4) aprender sobre o conceito de equilíbrios ácido-base.

Em 2014 no Brasil existiam aproximadamente 329 milhões de hectares de terras que podiam ser utilizadas para a agricultura. Desse número, 24,3 % (80 milhões de hectares) eram utilizadas no cultivo das lavouras anuais e perenes e 52,1 % (172 milhões de hectares) eram pastagens (BUAINAIN, 2014). No entanto, para que essas terras sejam utilizadas na agricultura, muitas vezes é necessária a utilização de fertilizantes orgânicos ou inorgânicos

a fim de suprir a deficiência de algumas substâncias necessárias para a sobrevivência das plantas. Nesse contexto, coloque-se como o responsável pelo laboratório de pesquisa química de uma grande empresa produtora de fertilizantes. Você foi designado para realizar uma pesquisa sobre o fertilizante de formulação 1-5-2 com adição de micronutrientes em diferentes tipos de solo. Trabalhando na etapa de formulação, perguntamos: é possível analisar a solubilidade de fosfato no solo, considerando que ele pode ser adicionado como superfosfato simples? É importante trabalhar com a absorção de nitrogênio pelo solo? É possível avaliar o desempenho de uma formulação em dois solos diferentes? E o conceito de equilíbrio químico, pode ser aplicado na resolução desses desafios? Quais serão as variáveis que você deverá analisar? Quais conceitos utilizará? Quais serão as conclusões obtidas nessa pesquisa?

Para ter um bom desempenho no seu desafio, fique atento aos devidos procedimentos que abordaremos no decorrer do texto.

Sucesso na sua jornada!

# Seção 2.1

## Produto da solubilidade

### Diálogo aberto

Nesta seção, aprenderemos alguns conceitos importantes sobre o estado de equilíbrio químico das reações e também das soluções, afinal, as soluções saturadas permanecem em um estado de equilíbrio denominado produto de solubilidade. O equilíbrio químico é muito comum no nosso cotidiano, entretanto, é raro relacionarmos uma situação na nossa cozinha com um conceito químico. Porém, o equilíbrio existe, e em mais situações do que imaginamos. No nosso corpo, por exemplo, nossas células realizam constantemente processos em equilíbrio químico, muitas vezes reestabelecendo o equilíbrio frente a perturbações. Industrialmente, o equilíbrio químico é também bastante comum, pois um dos maiores desafios industriais é não deixar a reação em estado de equilíbrio por longo tempo, já que essa situação causaria uma desaceleração no sistema de produção e, como consequência, a interrupção da produção. Entretanto, as substâncias pouco solúveis conduzem um equilíbrio diferenciado chamado de constante do produto de solubilidade. Esse conceito é muito importante para os sistemas naturais, até mesmo na aplicação de alguns tipos de fertilizantes.

Você é o responsável pelo laboratório de pesquisa de uma grande empresa produtora de fertilizantes e realizará uma pesquisa sobre os efeitos do fertilizante de formulação 1-5-2 com a adição de micronutrientes em um determinado tipo de solo. Nessa primeira etapa da sua pesquisa, você analisará a solubilidade do fosfato no solo, sabendo que o fosfato pode ser adicionado ao fertilizante por meio do superfosfato simples. Mas como concluir o quão solúvel é o fosfato?

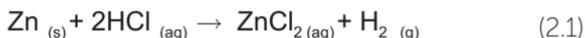
Você entenderá a importância do estudo de equilíbrio químico e a aplicação do produto de solubilidade em diversos sistemas diferentes.

Bons estudos e sucesso!

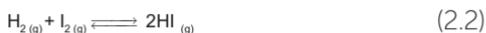
## Não pode faltar

Ao acompanhar uma reação química utilizando diversos métodos, é possível verificar que as quantidades de reagentes e produtos variam com o tempo. Após um determinado tempo, uma reação química pode ter pelo menos um dos reagentes totalmente consumido ou parcialmente consumido, sendo que a quantidade de reagentes não varia mais. Isto é, algumas reações ocorrem totalmente, sendo chamadas de reações completas ou irreversíveis; e outras reações, as que ocorrem parcialmente, são denominadas reações incompletas ou reversíveis (ROCHA-FILHO, et al. 2006).

Um exemplo de uma reação irreversível é a reação de zinco com ácido clorídrico aquoso em excesso, que produz cloreto de zinco aquoso e gás hidrogênio. Nesta reação, o zinco é totalmente consumido, portanto, utiliza-se o símbolo  $\rightarrow$  para denotar uma "reação que ocorre totalmente".



Para reações que não ocorrem totalmente, utiliza-se o símbolo  $\rightleftharpoons$  para denotar uma reação em equilíbrio, como no exemplo a seguir, da reação entre hidrogênio e iodo.



O equilíbrio químico (ou estado de equilíbrio) é um assunto muito importante para química analítica, pois está envolvido em diferentes fenômenos químicos, como em processos naturais (ciclo da água e chuva ácida), processos biológicos (transporte de oxigênio pela hemoglobina), processos industriais (síntese da amônia) e procedimentos laboratoriais (equilíbrios em meio aquoso: ácido-base, precipitação, complexação e oxidação-redução) (DIAS et al., 2016).



### Assimile

Quando uma reação química ocorre de maneira significativa nas duas direções, isto é, na direção direta e na direção inversa, essa reação é denominada reação reversível. As reações reversíveis buscam um estado de equilíbrio, conhecido como equilíbrio químico.

No equilíbrio químico, a velocidade com que os reagentes são consumidos é exatamente igual à velocidade de formação dos produtos. Nesse caso, considera-se que as concentrações ou

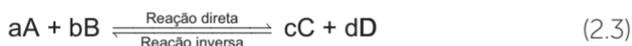
pressões parciais dos reagentes e produtos permanecem constantes ou inalteradas.



### Refleta

Em uma reação em equilíbrio, não observamos variações nas concentrações ou nas pressões parciais. Nesse caso, podemos afirmar que não temos mais atividade química da reação? Macroscopicamente, nada muda aos olhos do observador. E microscopicamente, o que ocorre com os reagentes e produtos?

As condições do equilíbrio químico podem ser derivadas a partir da lei da ação das massas. Essa lei foi definida por dois químicos noruegueses, Cato Maximilian Gulberg e Peter Waage, em 1864, que propuseram um princípio geral aplicável a todos os sistemas em equilíbrio químico (OHLWEILER, 1974).



A velocidade de reação direta entre A e B é proporcional às suas concentrações, em se tratando de uma reação homogênea (reagentes no mesmo estado de agregação). Para reação direta, usaremos o denominador 1.

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (2.4)$$

Na equação,  $k_1$  é a constante de velocidade, e as concentrações molares das substâncias são representadas entre colchetes. Já os expoentes são expressos de acordo com os valores estequiométricos dos reagentes.

Da mesma maneira, a velocidade da reação inversa é expressa por:

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (2.5)$$

No equilíbrio, quando as velocidades das reações direta e inversa são iguais, dizemos que a reação se encontra em equilíbrio dinâmico. Por conseguinte:

$$v_1 = v_2 \quad (2.6)$$

Ou:

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (2.7)$$

Que também pode ser apresentada por:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K \quad (2.8)$$

Na equação,  $K$  é a constante de equilíbrio da reação, cujo valor é independente das concentrações das substâncias da reação. A constante de equilíbrio da reação pode sofrer uma pequena variação com a temperatura e a pressão.

No caso da reação  $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ , realizando experimentos, sabemos que se 1,0 mol de gás hidrogênio for colocado com 1,0 mol de iodo gasoso a 460 °C, após determinado tempo, suas quantidades se reduzem a 0,22 mol, respectivamente, permanecendo inalteradas. Nesse caso, no equilíbrio, existem 0,22 mol de gás hidrogênio, 0,22 mol de iodo gasoso e 1,56 mol de iodeto de hidrogênio. A Tabela 2.1 mostra as três condições até atingir o equilíbrio: condição inicial, quanto reagiu ou produziu e a quantidade de cada participante no equilíbrio.

Tabela 2.1 | Sequência de variação de concentração de uma reação até atingir o equilíbrio

	$H_2$	$I_2$	$2HI$
Inicial	1,0 mol	1,0 mol	Zero
Reagiu/formou	0,78 mol	0,78 mol	1,56 mol
Equilíbrio	0,22 mol	0,22 mol	1,56 mol

Fonte: elaborada pelo autor.

A quantidade de reagentes e de produtos existem no equilíbrio a uma dada temperatura e relacionam-se por meio da constante de equilíbrio. No caso de se utilizar a concentração como referência no equilíbrio, a expressão da constante de equilíbrio torna-se  $K_c$ . Para a reação de formação do iodeto de hidrogênio, a equação da constante de equilíbrio é:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \quad (2.9)$$



### Exemplificando

Suponhamos que o recipiente reacional tenha um volume de 10,0 L e que seja possível calcular as concentrações de equilíbrio para  $HI$ ,  $I_2$  e  $H_2$ . Com esses dados, podemos então calcular a constante de equilíbrio em termos da concentração da seguinte forma:

$$[\text{HI}] = \frac{n(\text{HI})}{V} = \frac{1,56 \text{ mol}}{10,0 \text{ L}} = 0,156 \text{ mol / L}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{n(\text{H}_2)}{V} = \frac{0,22 \text{ mol}}{10,0 \text{ L}} = 0,022 \text{ mol / L}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{n(\text{I}_2)}{V} = \frac{0,22 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,022 \text{ mol / L}$$

Portanto, a constante de equilíbrio dessa reação será:

$$K_c = \frac{(0,156 \text{ mol / L})^2}{(0,022 \text{ mol / L}) \cdot (0,022 \text{ mol / L})} = 50,3$$

A constante de equilíbrio não possui unidade, é adimensional.

Como a constante de equilíbrio é a razão entre a concentração de produtos e reagentes, um valor de  $K_c > 1$  indica uma reação produto favorecida, enquanto que  $K_c < 1$  indica uma reação reagente favorecida.



### Pesquise mais

Para gases, a constante de equilíbrio pode ser calculada a partir das pressões, sendo denominada  $K_p$ . Para aprender sobre  $K_p$  e ver mais informações sobre  $K_c$ , acesse o vídeo disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=KtRYa5QN8jw>>. Acesso em: 15 set. 2017.

Apesar de o estudo do equilíbrio químico geralmente ser abordado a partir de considerações cinéticas, a natureza da constante de equilíbrio é termodinâmica. Assim, pode ser demonstrado que o estado de equilíbrio de um sistema reacional contendo reagentes e produtos, sob pressão e temperatura constantes, é alcançado somente quando a energia de *Gibbs* ou energia útil atinge um valor mínimo.



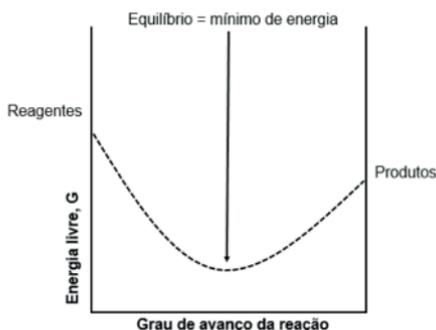
### Lembre-se

Energia de *Gibbs* (G) é a quantidade de energia que o sistema deve disponibilizar para realizar um trabalho útil sob pressão e temperatura constantes.

A tendência de todos os processos espontâneos que ocorrem sob pressões e temperaturas constantes é a de atingir esse mínimo de energia ou um estado mais baixo de energia livre (DIAS et al., 2016). Nessa situação, a composição química do sistema apresenta menor

energia livre do que os reagentes ou produtos puros, proporcionando um critério de viabilidade para qualquer sistema reacional (Figura 2.1). Para qualquer reação em equilíbrio, duas condições termodinâmicas devem ser satisfeitas: a condição de mínimo de energia e a de máxima entropia (DIAS et al., 2016).

Figura 2.1 | Energia de Gibbs do sistema em relação ao avanço da reação



Fonte: adaptada de Dias et al. (p. 7, 2016).

Existem dois tipos de equilíbrio químico, cada um deles com peculiaridades importantes. Classifica-se o equilíbrio homogêneo como sendo o equilíbrio onde todos os participantes da reação (reagentes e produtos) se encontram no mesmo estado de agregação. Já o equilíbrio heterogêneo é quando ao menos um dos participantes da reação se encontra em um estado de agregação diferente dos demais – normalmente, esse estado de agregação diferente é sólido, criando um aspecto de uma mistura heterogênea. Na expressão de uma constante de equilíbrio heterogêneo, não é inserido o participante que se encontra no estado físico diferente.

As soluções saturadas formadas por sais pouco solúveis colaboram com um tipo particularmente importante de equilíbrio iônico heterogêneo. Quando um sal pouco solúvel é agitado com água até formar uma solução saturada, é estabelecido um equilíbrio entre a fase sólida e os íons em solução. Um exemplo de solução formada por um sal pouco solúvel é a solução de cloreto de prata, na qual o equilíbrio poderá ser representado pela seguinte equação:



A constante de equilíbrio correspondente a essa reação será:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \quad (2.11)$$

Para o equilíbrio heterogêneo, deve-se retirar a substância sólida, pois, como sua variação é muito pequena, sua concentração não influencia na constante de equilíbrio.

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad (2.12)$$

O processo ocorrente em soluções saturadas citado é chamado de constante do produto de solubilidade, ou simplesmente produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) do sal pouco solúvel.

Para qualquer eletrólito do tipo  $M_xA_y$  em contato com sua solução saturada, o equilíbrio entre a fase sólida e os íons em solução é representado em geral por:

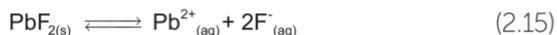


(Os sinais + e - simples não indicam que os íons devam possuir carga simples.)

A expressão do produto de solubilidade, portanto, será:

$$K_{ps} = [M^{+}]^x \cdot [A^{-}]^y \quad (2.14)$$

Para calcular o produto de solubilidade, há a necessidade de inicialmente calcularmos as concentrações iônicas de equilíbrio a partir da solubilidade ( $s$ ) do sal. Por exemplo, para o equilíbrio iônico do fluoreto de chumbo ( $PbF_2$ ) representado a seguir, temos a solubilidade de 0,510 g/L, 25°C.



Para encontrarmos a solubilidade molar do fluoreto de chumbo, devemos utilizar a massa molar do fluoreto de chumbo, que é igual a 245g/mol, portanto:

$$s_{(PbF_2)} = \left( \frac{0,51 \text{ g}(PbF_2)}{1 \text{ L (solução)}} \right) \cdot \left( \frac{1 \text{ mol}}{245,0 \text{ g}} \right) = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

A Tabela 2.2 pode ser usada para se obter as concentrações iônicas, as quais são expressas em função da solubilidade do sal convertida para concentração em quantidade de matéria, ou seja:

Tabela 2.2 | Tabela auxiliar para cálculo de concentrações iônicas de soluções

	$PbF_2$	$Pb^{2+}$	$F^{-}$
Quantidade inicial		0 (zero)	0 (zero)
Variação		+s	+2s
Quantidade final		$s = 2,08 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$	2s

Fonte: Rocha-Filho et al. (2009).

Ou seja:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s = 2,08 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$[\text{F}^-] = 2s = s \cdot (2,08 \times 10^{-3} \text{ mol / L}) = 4,16 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

O valor do produto de solubilidade desse sal é obtido substituindo-se os valores de concentração de equilíbrio na expressão de  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = (2,08 \times 10^{-3} \text{ mol / L}) \cdot (4,16 \times 10^{-3} \text{ mol / L})^2 = 3,6 \times 10^{-8}$$

Observe que, na Tabela 2.2, nada consta sobre o fluoreto de chumbo, porque a quantidade máxima que se dissolve independe da quantidade de sólido não dissolvido presente no sistema. Porém, a concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  é igual à solubilidade do fluoreto de chumbo. Isso ocorre porque cada fórmula unitária de  $\text{PbF}_2$  que se dissocia contém um íon  $\text{Pb}^{2+}$ . Ademais, como cada fórmula unitária contém dois íons  $\text{F}^-$ , a concentração de  $\text{F}^-$  será igual a duas vezes a solubilidade.

Um fator importante sobre o produto de solubilidade é que quanto mais solúvel for a substância, maior é o valor do produto de solubilidade. Ou seja, a variação da temperatura altera a solubilidade das substâncias e, conseqüentemente, altera também o produto de solubilidade. Em outras palavras, a variação da temperatura faz com que ocorra a variação do produto de solubilidade das substâncias. A calcinação de algumas substâncias, como minérios, por exemplo, pode ser uma maneira de modificar a solubilidade. Com isso, o produto de solubilidade também pode ser alterado.



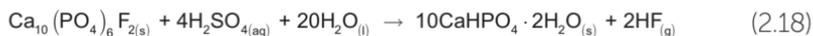
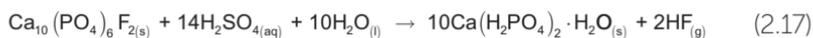
### Assimile

A variação da temperatura altera a solubilidade das substâncias e, portanto, altera também o produto de solubilidade. Em outras palavras, a variação da temperatura faz com que ocorra a variação do produto de solubilidade das substâncias.

### Sem medo de errar

Os solos brasileiros, de uma forma geral, apresentam deficiência em fósforo (P), e a reação desse nutriente nos solos tropicais desfavorece sua absorção pelas culturas. Como método de melhorar a absorção desse nutriente, é comum se utilizar fertilizantes fosfatados completamente acidulados (que reagem com ácidos), conhecidos como superfosfatos.

Para produzir superfosfato simples, é preciso reagir a rocha fosfática com o ácido sulfúrico, ocorrendo então as seguintes reações principais:

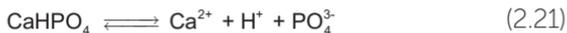


O superfosfato contém ácido fosfórico, fosfato diácido de cálcio e fosfato (mono) ácido de cálcio.

Quando eles se solubilizam no solo, pois são fosfatos solúveis, ocorre a seguinte reação:



Então, o ácido fosfórico e o fosfato mono se dissociam em:



De acordo com Vogel (1981), o ácido fosfórico possui uma constante de ionização de  $7,46 \times 10^{-3}$  na sua primeira ionização. Dessa maneira, é possível calcular sua solubilidade utilizando-se a equação do produto de solubilidade (equação 3.14).

$$K_{ps} = [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

A solubilidade em mol/L pode ser calculada utilizando-se o valor do  $K_{ps}$ , substituindo-se o valor do  $K_{ps}$  e calculando-se da seguinte forma:

$$7,46 \times 10^{-3} = (\text{s})^3 \cdot (\text{s})$$

$$7,46 \times 10^{-3} = (\text{s})^4$$

$$\text{s} = \sqrt[4]{7,46 \times 10^{-3}} = 0,29 \text{ mol / L}$$

Portanto, verifica-se que a solubilidade do ácido fosfórico é de 0,29 mol/L.



### Assimile

É importante ressaltar que o valor do  $K_{ps}$  influencia diretamente na aplicação cotidiana de determinada cultura. Assim, o estudo sobre a solubilidade das substâncias é algo que profissionais da área não podem deixar de utilizar.

Com essa análise, você conclui a primeira etapa de sua atuação na indústria de fertilizantes.

### Utilização de $K_{ps}$ na área da saúde

#### Descrição da situação-problema

Você foi contratado como consultor em uma empresa de análises clínicas. Preocupados com os casos de contaminação de um contraste radiológico utilizado em radiografia de estômago, a empresa o contratou para dar um parecer sobre a possibilidade de contaminações do contraste. O contraste é uma suspensão aquosa e sulfato de bário ( $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$ ) que está contaminada com carbonato de bário ( $K_{ps} = 8,1 \times 10^{-9}$ ). A clínica quer saber se há problema nessa contaminação. Uma das preocupações da clínica nesse momento é que possam ocorrer reações no estômago. Para responder a esse problema, leve em consideração:  $\text{BaCl}_2 \quad s = 1,35 \text{ mol / L}$ .

#### Resolução da situação-problema

Para analisar a situação, você deve observar dois pontos: a solubilidade do contaminante e possíveis reações. A solubilidade do carbonato de bário é dada a partir da equação de equilíbrio 2.22, podendo então ser calculada sua solubilidade.



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = s \times s \quad 8,1 \times 10^{-9} = s^2 \quad s = \sqrt{8,1 \times 10^{-9}} = 9 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

Você precisa comparar esse resultado com a solubilidade do sulfato de bário:



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = s \times s \quad 1,1 \times 10^{-10} = s^2 \quad s = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}} = 3,32 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

O carbonato de bário é um pouco mais solúvel que o sulfato de bário (produto de solubilidade um pouco maior). Porém, o carbonato de bário é reativo com o ácido clorídrico do estômago. A reação 2.23 permite analisar a solubilidade do produto formado:



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]^2 = s \times s^2 \quad K_{ps} = (1,35)^3 = 2,44$$

Então, a reação de carbonato de bário é uma reação completa – se for exotérmica, pode causar lesões no paciente. O cloreto de bário tem  $K_{ps} = 2,44$ , bem maior que o  $\text{BaSO}_4$  ( $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$ ) do contraste. Isso pode fazer com que os cátions bário caiam na corrente sanguínea.

Logo, você indica que qualquer dose de contaminante pode levar à contaminação com bário. Para avaliar a toxicidade, você deve procurar os dados pertinentes.

## Faça valer a pena

**1.** A respeito do conceito de equilíbrio químico, analise as afirmações:

I. É uma condição característica das reações nas quais um dos reagentes acaba primeiro.

II. Ocorre em reações reversíveis.

III. É uma condição da reação química na qual a concentração dos reagentes e produtos não se alteram mais.

Está correto o que consta em:

a) I, apenas.

d) I e III, apenas.

b) II, apenas.

e) II e III, apenas.

c) III, apenas.

**2.** "O trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) é um líquido oleoso, incolor e claro, mas pode conter uma leve opacidade e parecer de coloração branca a marrom clara. Quando manipulados normalmente, o  $\text{SO}_3$  e os óleos possuem uma alta pressão de vapor; os vapores de  $\text{SO}_3$  reagem com a umidade do ar e produzem nuvens de ácido sulfúrico densas e brancas."

Fonte: <[http://www2.dupont.com/Clean\\_Technologies/pt\\_BR/products/sulfur/sulfur\\_trioxide.html](http://www2.dupont.com/Clean_Technologies/pt_BR/products/sulfur/sulfur_trioxide.html)>. Acesso em: 14 set. 2017.

Em um sistema fechado com pressão constante, é mantido o seguinte sistema em equilíbrio:



O equilíbrio é constituído por 0,4 mol de dióxido de enxofre, 1,6 mol de oxigênio e 2,0 mol de trióxido de enxofre. Assinale a alternativa que apresenta, aproximadamente, o valor da constante de equilíbrio desse sistema.

a) 3,12.

d) 7,81.

b) 15,6.

e) 9,76.

c) 6,25.

**3.** "Quando combinada com os outros elementos do quadro periódico, a prata exibe essencialmente o estado de oxidação +1 ( $\text{AgCl}$ ), exceto em  $\text{AgF}_2$ , cujo estado de oxidação é +2. Todos os sais de  $\text{Ag}$  (I) são insolúveis, com exceção do  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgF}$  e  $\text{Ag}_2\text{ClO}_4$ ."

Fonte: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0187893X13731896>>. Acesso em: 15 set. 2017.

Como a maioria dos sais de prata, o sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) é pouco solúvel. A solubilidade de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) provenientes de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  em água, em uma determinada temperatura, é de  $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Qual é o valor do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) desse sal, nessa mesma temperatura?

- a)  $3,2 \times 10^{-5}$ .
- b)  $8 \times 10^{-4}$ .
- c)  $1,6 \times 10^{-6}$ .
- d)  $4,0 \times 10^{-2}$ .
- e)  $2 \times 10^{-4}$ .

## Seção 2.2

### Princípio de Le Chatelier

#### Diálogo aberto

Ao estudar o equilíbrio químico, aprendemos que a maioria das reações possuem a tendência de atingir um estado de equilíbrio. O estado de equilíbrio é o estado de menor energia entre os reagentes e produtos da reação, sendo que a concentração dos participantes da reação permanece inalterada. Vimos que a solubilização de solutos em solução ocorre de maneira a estabelecer um equilíbrio. Nesta seção, abordaremos o princípio de Le Chatelier, que menciona o deslocamento do equilíbrio químico relacionado a variações físicas do sistema, como pressão e temperatura; e variações químicas, como concentração. O princípio de Le Chatelier pode ser aplicado nas lentes fotossensíveis, que, ao interagirem com a radiação solar, escurecem e deixam a visão mais confortável para o usuário.

O equilíbrio químico é muito aplicado na produção de diversos fertilizantes, pois existem muitas reações reversíveis envolvidas para se poder deslocar o equilíbrio utilizando-se os princípios abordados nesta seção. Entre as substâncias relacionadas, podemos mencionar a ureia, que foi o primeiro composto considerado orgânico sintetizado a partir de substâncias inorgânicas. A ureia é produzida a partir da amônia e apresenta cerca de 45% de nitrogênio (N) solúvel em água. A ureia possui algumas características importantes, como a propriedade de absorver com facilidade a umidade do ar. Essa propriedade se chama higroscopicidade, sendo o principal motivo para que seus grânulos precisem ser revestidos com material protetor para diminuir o contato com o ar e, conseqüentemente, diminuir a higroscopicidade.

Como responsável por um laboratório de pesquisa de uma grande empresa produtora de fertilizantes, você está avaliando os efeitos do fertilizante de formulação 1-5-2 com adição de micronutrientes em um determinado tipo de solo. Quando adicionamos ureia ao solo, grande parte do nitrogênio é volatilizado na forma de amônia. Mas quais são as condições que favorecem a absorção do nitrogênio pelo solo evitando a sua vaporização? Como os conceitos de equilíbrio

químico poderão auxiliar nessa pesquisa? Considere a decomposição da ureia como uma reação em equilíbrio. Considere também a Tabela 2.3, que relaciona a decomposição da ureia com a temperatura.

Tabela 2.3 | Decomposição da ureia em função da temperatura

Temperatura (°C)	Porcentagem de ureia decomposta (%)	Temperatura (°C)	Porcentagem de ureia decomposta (%)
20	0 (zero)	50	20
30	5	60	40
40	10		

Fonte: elaborada pelo autor.

Partindo do princípio do equilíbrio químico, você terá a oportunidade de entender quais são os mecanismos importantes para que possamos induzir a formação de um determinado produto em uma reação que se encontra em equilíbrio, utilizando o princípio de Le Chatelier. Bons estudos!

## Não pode faltar

Em uma reação em equilíbrio, as concentrações dos reagentes e produtos não se alteram mais com o passar do tempo, desde que nada cause um distúrbio no sistema. Pense em um equilíbrio qualquer, como um malabarista andando numa corda bamba. Utilizando apenas uma haste longa para auxiliar no equilíbrio, se algum fator como vento, vibração, terremoto ou até mesmo a luz atrapalhar esse malabarista, ele tende a perder o equilíbrio por algum momento e seu corpo naturalmente irá se deslocar para algum lado e a haste para outro, com o intuito de restabelecer o equilíbrio.

Em um sistema reacional em equilíbrio ocorre algo parecido. Existem diversos fatores que influenciam nas reações químicas, fazendo com que o equilíbrio seja alterado para alguma direção. A essa alteração do equilíbrio damos o nome de **deslocamento do equilíbrio**.

O deslocamento do equilíbrio de reações é comum nas indústrias. Por exemplo, na produção de fertilizantes nitrogenados, que possuem uma importância muito grande na nutrição do solo para plantações, a principal substância matéria-prima para a produção de fertilizantes nitrogenados é a amônia ( $\text{NH}_3$ ). Praticamente todos os fertilizantes nitrogenados são produzidos a partir dela.

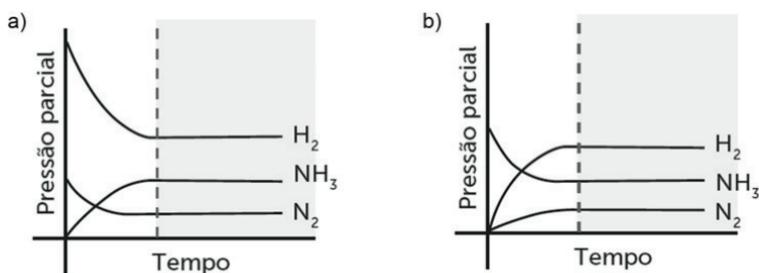
A síntese da amônia pode ser realizada através da reação entre os gases nitrogênio ( $N_2$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ). A reação a seguir é a base do processo de Haber para a síntese da amônia.



O processo de Haber combina  $N_2$  e  $H_2$  em um tanque a uma pressão total de várias centenas de atmosferas, na presença de um catalisador, e à temperatura de várias centenas de graus Celsius (BROWN, 2005). Os dois gases reagem para formar amônia sob essas condições, mas a reação não leva ao consumo completo de  $N_2$  e  $H_2$ . Em vez disso, em algum momento a reação parece parar, com os três componentes da mistura da reação presentes ao mesmo tempo (BROWN, 2005).

As quantidades proporcionais de  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$  no equilíbrio não dependem da quantidade de catalisador presente. Contudo, dependem da quantidade proporcional de  $H_2$  e  $N_2$  no início da reação. Além disso, se fosse colocado no tanque somente amônia sob as mesmas condições, uma mistura em equilíbrio de  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$  seria formada. Você deve ficar atento para o fato de que a condição de equilíbrio pode ser atingida a partir de qualquer sentido da reação, ou seja, dos reagentes para os produtos ou dos produtos para os reagentes (BROWN, 2005). Isso pode ser evidenciado na Figura 2.2.

Figura 2.2 | Equilíbrio químico na reação de formação de amônia: a) iniciado pela reação entre  $N_2$  e  $H_2$ ; e b) iniciado pela reação de decomposição  $NH_3$



Fonte: adaptada de: <<https://goo.gl/tMTpsV>>. Acesso em: 7 ago. 2017.

Quando uma reação química atinge o equilíbrio químico em um sistema gasoso, a razão das pressões parciais dos participantes do equilíbrio possui valor constante. No processo de Haber, ocorre algo similar com as pressões parciais de  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$  no equilíbrio. Se fôssemos variar as quantidades relativas desses três gases na mistura

de partida e a seguir analisar as misturas de gases no equilíbrio, poderíamos determinar a relação entre as pressões parciais no equilíbrio. Esse conhecimento foi trabalhado desde o século XIX por Guldberg (1836-1902) e Waage (1833-1900), que postularam a lei da ação da massa, que apresenta a relação entre as concentrações dos reagentes e produtos presentes no equilíbrio para qualquer reação. Observe a reação genérica 2.27.



Nessa reação, A, B, C e D são as espécies químicas envolvidas, e a, b, c, e d são os coeficientes estequiométricos na equação química balanceada. De acordo com a lei de ação da massa, a condição de equilíbrio é dada pela seguinte equação, quando todos os reagentes e produtos estiverem na fase gasosa:

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \quad (2.28)$$

Ao desenvolver seu processo para produzir amônia a partir de  $N_2$  e  $H_2$ , Haber buscou alguns fatores que poderiam auxiliar seu processo com a intenção de aumentar o rendimento de  $NH_3$ . Entre as possibilidades de alteração do sistema, a temperatura e a pressão tiveram uma aplicação excelente. A partir dos valores da constante de equilíbrio em diversas várias temperaturas, Haber calculou as quantidades de  $NH_3$  formadas no equilíbrio sob várias condições. Alguns de seus resultados podem ser observados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 | Efeitos da temperatura e da pressão total na porcentagem de amônia presente no equilíbrio

Temperatura \ Pressão	200 atm	300 atm	400 atm	500 atm
400°C	38,7 %	47,8 %	54,9 %	60,6 %
450°C	27,4 %	35,9 %	42,9 %	48,8 %
500°C	18,9 %	26,0 %	32,2 %	37,8 %
600°C	8,8 %	12,9 %	16,9 %	20,8 %

Fonte: Brown (2005).

A porcentagem de  $\text{NH}_3$  presente no equilíbrio diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da pressão. Entendemos, então, esses efeitos em termos de um princípio apresentado primeiramente por Henri-Louis Le Chatelier (1850-1936), químico industrial francês que formulou o seguinte princípio: "se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma variação da temperatura, pressão ou concentração de um dos componentes, o sistema deslocará sua posição de equilíbrio de tal forma a neutralizar o efeito do distúrbio" (BROWN, 2005, p.). Esse princípio é chamado de princípio de Le Chatelier.

O grande destaque no mérito de Haber é que, por meio de seu método, ele descobriu as condições economicamente aceitáveis para produzir amônia e conciliar os dois fatores apresentados na tabela: temperatura e pressão, e a utilização de catalisadores (mistura de  $\text{Fe}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Todavia, os catalisadores não causam deslocamento no equilíbrio, eles apenas fazem com que a reação atinja o equilíbrio mais rápido.

A partir do processo de Haber, juntamente com o princípio de Le Chatelier, os processos industriais passaram a considerar três maneiras pelas quais um sistema em equilíbrio é perturbado: 1: adição ou remoção de reagentes ou produtos; 2: alteração na pressão; 3: alteração na temperatura.



### Exemplificando

Podemos constatar situações cotidianas do princípio de Le Chatelier. Refrigerantes são bebidas carbonatadas, nas quais ocorre a seguinte reação:



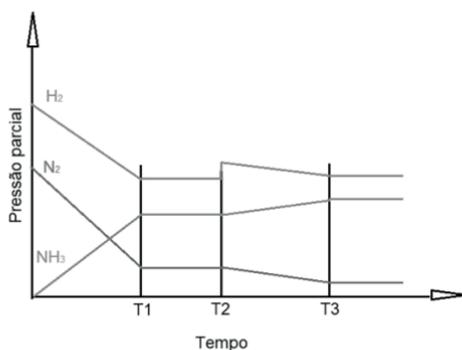
Quando é fabricada, a bebida está sob grande pressão, favorecendo a formação de ácido carbônico. Ao abrirmos a garrafa, a pressão diminui, liberando o gás que estava solubilizado no líquido. Com isso, ocorre a formação de mais gás para reestabelecer o equilíbrio.

Você já deve ter notado que isso ocorre mais quando abrimos garrafas quentes do que geladas. Quando abrimos um refrigerante quente, forma muito mais "espuma". Mas isso você já sabe explicar, não é mesmo? Vimos que gases são mais solúveis em líquidos a baixas temperaturas, portanto, quando estamos com o líquido gelado, diminuir a pressão afeta menos a liberação de gás e a perturbação no equilíbrio.

O princípio de Le Chatelier se aplica a qualquer tipo de distúrbio no sistema, até mesmo a alteração na concentração de reagentes e produtos, ou seja, quando é adicionado ou retirado algum dos participantes do equilíbrio. A alteração das concentrações causa uma perturbação no estado de balanço. Se isso ocorre, o equilíbrio se desloca até que um novo estado de balanço seja atingido. O deslocamento, segundo o princípio de Le Chatelier, será no sentido que minimize ou reduza o efeito da variação. Ou seja, se adicionarmos uma substância, como um reagente da reação, ela será consumida de modo a formar mais produto, reestabelecendo o equilíbrio. Da mesma maneira, se removermos uma substância, como um produto que está sendo formado, o sistema tende a formar mais desse produto na tentativa de reestabelecer o equilíbrio (Brown, 2015).

A Figura 2.3 apresenta o comportamento de uma reação em equilíbrio, quando a concentração é alterada na reação de formação da amônia.

Figura 2.3 | Variação da pressão parcial com alteração da concentração em função do tempo



Fonte: elaborada pelo autor.

No instante T1, a reação atinge o primeiro equilíbrio. No instante T2, é adicionado  $H_2$ , alterando sua concentração e perturbando o equilíbrio. Após essa perturbação, no instante T3, o sistema restabelece o equilíbrio novamente. Ao atingir o equilíbrio em T1, a concentração dos reagentes só se altera após a perturbação em T2. O mesmo será observado após T3: as concentrações só sofrerão variação se o sistema for novamente perturbado.

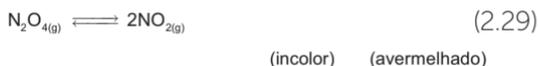
Quando temos um sistema gasoso em equilíbrio e forçamos uma diminuição de volume, ocasionamos um aumento na pressão total. O princípio de Le Chatelier indica que o sistema responderá deslocando o equilíbrio a ponto de reduzir a pressão. Dessa maneira, irá diminuir o número total de moléculas no estado gasoso, afinal, quanto menos moléculas de gás, menor a pressão do sistema.



### Assimile

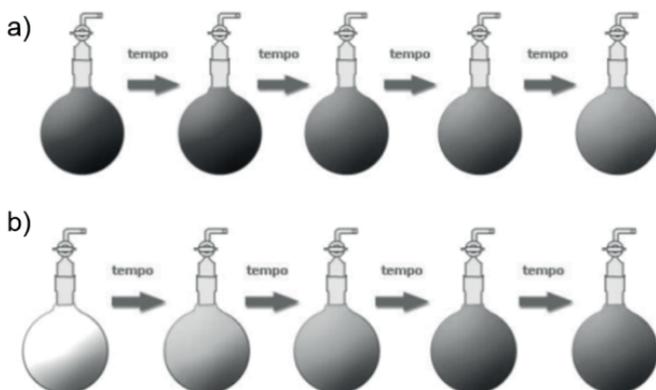
A redução do volume de uma mistura gasosa em equilíbrio faz com que o sistema se desloque no sentido de reduzir o número de moléculas de gás (BROWN, 2005).

Conseqüentemente, a recíproca é verdadeira, ou seja, com o aumento do volume, o deslocamento causado será no sentido que produzir o maior número de gases. Observe o equilíbrio:



O equilíbrio da equação 2.29 pode ser formado tanto a partir do dióxido de nitrogênio quanto do tetróxido de dinitrogênio. Observe as Figuras 2.4a e 2.4b:

Figura 2.4 | Equilíbrio químico da reação  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{g})}$ : a) atingido a partir do dióxido de nitrogênio; e b) atingido a partir do tetróxido de dinitrogênio



Fonte: elaborada pelo autor.

Observe que, seguindo a estequiometria da reação, a primeira parte do equilíbrio (reagentes) possui apenas 1 mol de moléculas no estado gasoso, e a segunda parte do equilíbrio (produtos) tem 2 mol de moléculas no estado gasoso. Isso significa que, se houver um aumento da pressão do sistema, ocorrerá o deslocamento do equilíbrio no sentido da produção de  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ , pois ocorre a diminuição das moléculas no estado gasoso. Por consequência, se ocorrer o abaixamento da pressão, o equilíbrio será deslocado para a produção de  $\text{NO}_{2(g)}$ .

As variações da pressão e da concentração que provocam os deslocamentos não influenciam na constante de equilíbrio. Entretanto, o valor da constante de equilíbrio varia de acordo com a mudança da temperatura, como podemos observar na Tabela 2.5, que mostra os valores da constante de equilíbrio da reação de síntese da amônia em função da temperatura.

Tabela 2.5 | Variação da constante de equilíbrio em função da temperatura

Temperatura (°C)	$K_{eq}$
300	$4,34 \cdot 10^{-3}$
400	$1,64 \cdot 10^{-4}$
450	$4,51 \cdot 10^{-5}$
500	$1,45 \cdot 10^{-5}$
550	$5,38 \cdot 10^{-6}$
600	$2,25 \cdot 10^{-6}$

Fonte: Brown (2005).

Para entender melhor a ideia do deslocamento do equilíbrio causado pela temperatura, podemos utilizar a seguinte relação: vamos interpretar o calor envolvido na reação como um reagente, ou seja, um participante da reação. Portanto, para uma reação endotérmica, o calor será um reagente, pois é consumido/absorvido na reação e, se a reação for exotérmica, o calor será um produto, pois ele será produzido/liberado na reação. Observe as equações de equilíbrio a seguir:



Quando ocorre o aumento da temperatura, é como se adicionássemos um reagente, ou um produto, ao sistema em

equilíbrio. Assim, o equilíbrio se desloca no sentido em que o excesso desse reagente (ou produto) é consumido, ou seja, calor. Para uma reação endotérmica, o equilíbrio deslocará no sentido de formar mais produtos. Para uma reação exotérmica, para obtermos mais produto, é necessário o processo oposto: remover calor.



### Refleta

Perguntamos: em uma reação genérica  $A_{(l)} + B_{(l)} \rightleftharpoons C_{(s)}$ , poderíamos usar o princípio de Le Chatelier para verificar se a formação de C ocorre com liberação ou absorção de energia? Como faríamos isso?

Podemos resumir o efeito da temperatura em uma constante de equilíbrio da seguinte maneira:

- Processos endotérmicos: com o aumento da temperatura, ocorre o aumento da  $K_{eq}$ .
- Processos exotérmicos: com o aumento da temperatura, ocorre a diminuição da  $K_{eq}$ .



### Pesquise mais

Para observar um exemplo visível do efeito da temperatura em deslocar o equilíbrio, clique no link a seguir. Disponível em: <[https://www.youtube.com/watch?v=N88Vy2-Q\\_xs](https://www.youtube.com/watch?v=N88Vy2-Q_xs)>. Acesso em: 18 set. 2017.

É importante destacar que os catalisadores não deslocam o equilíbrio para nenhuma das reações, mas é válido dizer que os catalisadores possuem a função de aumentar a velocidade das reações, tanto a direta como a inversa. Assim sendo, um catalisador promove o aumento da velocidade na qual o equilíbrio é atingido. No entanto, a composição da mistura no equilíbrio e o valor da constante de equilíbrio não são afetadas.



### Pesquise mais

No artigo *Algumas experiências simples envolvendo o princípio de Le Chatelier*, de Ferreira et al. (1997) apresentam diversos experimentos sobre equilíbrio químico. Alguns deles você pode fazer em casa. Outros, em laboratório. Boa leitura! Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc05/exper1.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2017.

## Sem medo de errar

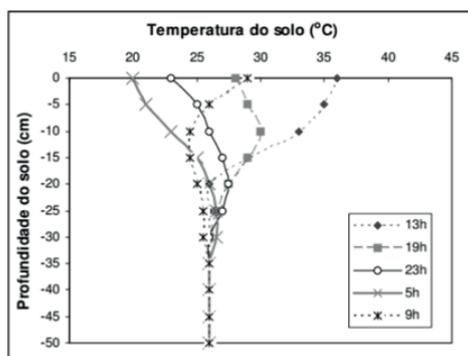
A ureia é um fertilizante nitrogenado, muito usado nas mais diversas formas de plantações. É uma substância que não agride o meio ambiente, mas deve ser manuseada com cuidado, utilizando-se equipamentos de proteção individual corretamente. Sua aplicação no solo pode levar à formação do gás amônia. A liberação desse gás faz com que a eficiência do fertilizante caia até 80%.

Quando o fertilizante com ureia é adicionado ao solo, ocorrem as seguintes reações:



A Figura 2.5 mostra a variação da temperatura do solo em várias profundidades no decorrer de um dia, já que a temperatura dos solos afeta o crescimento das plantas e é afetada pelo balanço de energia da superfície do solo. Vamos nos conter à variação de temperatura da superfície durante um dia.

Figura 2.5 | Temperatura do solo versus profundidade do solo



Fonte: <<http://www.lce.esalq.usp.br/aulas/lce306/Aula6.pdf>>. Acesso em: 9 ago. 2016.

Segundo o princípio de Le Chatelier, a temperatura influencia diretamente no equilíbrio da reação, e a ureia se decompõe completamente à temperatura de 142 °C, ou seja, a essa temperatura, todo o nitrogênio da ureia foi transformado em amônia, e não terá sido aproveitado pelo solo. Para nossa sorte, o nosso solo não atinge essas temperaturas. A decomposição da ureia em termos de porcentagem obedece às proporções mostradas na Tabela 2.6.

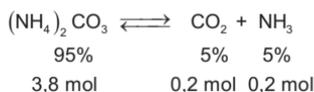
Tabela 2.6 | Decomposição da ureia em função da temperatura

Temperatura (°C)	Porcentagem de ureia decomposta (%)
20	0 (zero)
30	5
40	10
50	20
60	40

Fonte: elaborada pelo autor.

Em uma porção de 4 mol de ureia (aproximadamente 240 g), podemos calcular a constante de equilíbrio para essa substância. Partindo desses dados, podemos observar que a ureia passa a sofrer decomposição a partir de 30 °C. Portanto começaremos os cálculos a partir dessa temperatura.

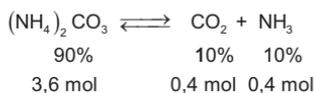
A 30 °C, a ureia sofre decomposição em 5% da sua quantidade de matéria. No equilíbrio, teríamos:



A constante de equilíbrio dessa reação será:

$$K_{eq} = [\text{CO}_2] \cdot [\text{NH}_3] = 0,02 \times 0,02 = 4,0 \times 10^{-4}$$

Para a temperatura de 40 °C, a ureia sofre uma decomposição de 10% da sua quantidade de matéria. No equilíbrio, teríamos:



Portanto, a constante de equilíbrio dessa reação será:

$$K_{eq} = [\text{CO}_2] \cdot [\text{NH}_3] = 0,04 \times 0,04 = 1,6 \times 10^{-3}$$

Assim, progressivamente, teremos os resultados que são mostrados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 | Resultados das constantes de equilíbrio da ureia em várias temperaturas

Temperatura (°C)	$K_{eq}$
30	$4,0 \times 10^{-4}$
40	$1,6 \times 10^{-3}$
50	$6,4 \times 10^{-1}$
60	2,56

Fonte: elaborada pelo autor.

Como foi possível observar, a temperatura é um fator determinante para a aplicação de ureia no solo. Para tanto, analisando a Figura 2.5, é possível determinar que a aplicação dessa substância ao final da tarde irá proporcionar a maior absorção pelo solo.

## Avançando na prática

### Produção de ácido nítrico

#### Descrição da situação-problema

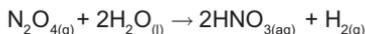
O ácido nítrico é um composto utilizado na produção de diversos fertilizantes, entre eles o nitrato de amônio. A produção do ácido nítrico é feita pela reação do tetróxido de dinitrogênio com água.

O tetróxido de dinitrogênio é um gás a temperaturas acima de 21 °C e se decompõe facilmente em dióxido de nitrogênio, um gás de cor avermelhada, que é uma substância muito tóxica, emitida na queima de combustíveis fósseis e em diversos processos industriais. A indústria na qual você trabalha está emitindo uma quantidade de dióxido de nitrogênio acima do esperado. Quais procedimentos você adotaria para reaproveitar essa substância, que é rica em macronutrientes? Considere que no equilíbrio ocorre a formação de dióxido de nitrogênio (de cor avermelhada) e de tetróxido de dinitrogênio (incolor), o que faz com que a mistura permaneça com uma cor amarelada duradoura:  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ .

#### Resolução da situação-problema

Analisando a reação, é possível alterar duas propriedades para deslocar o equilíbrio da reação para a produção do tetróxido de nitrogênio, minimizando assim a produção de dióxido de nitrogênio.

A primeira forma de minimizar o processo é provocar a diminuição da temperatura, pois segundo o texto, a produção de dióxido de nitrogênio ocorre a temperaturas acima de 21 °C. A segunda maneira de minimizar esse processo e aproveitar essa substância produzida na indústria é provocar o aumento da pressão do sistema, causando assim o deslocamento do equilíbrio para a formação do tetróxido de dinitrogênio e, em seguida, ainda pressurizado, adicionar água para que ocorra a produção de ácido nítrico, que é um composto muito importante na produção de outros fertilizantes. As reações que envolvem os processos norteados pelo princípio de Le Chatelier são:



## Faça valer a pena

**1.** Existem reações químicas que liberam substâncias tóxicas ou poluentes para a atmosfera. Um exemplo é a reação de  $\text{N}_2$  com  $\text{O}_2$ , na qual ocorre a formação do poluente NO de acordo com o equilíbrio a seguir:

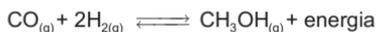


Em quais situações teremos menor produção desse poluente?

- Em dias quentes.
- Em locais situados ao nível do mar, teremos menos poluentes que em lugares mais altos.
- Quando partículas que atuarão como catalisadores estiverem no ar.
- Em locais com maior concentração de oxigênio.
- Em dias frios.

**2.** O metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) é o álcool estruturalmente mais simples que existe. Embora seja bastante tóxico ao consumo humano, ele é utilizado como combustível para motores de combustão de grande potência.

A produção de metanol ocorre em condições adequadas, seguindo a equação em equilíbrio:



Quais medidas devem ser tomadas para aumentar o rendimento desse equilíbrio e aumentar a produção de metanol?

- Diminuir a pressão e aumentar a temperatura do sistema.
- Diminuir a temperatura e aumentar a pressão total do sistema.
- Diminuir a temperatura e a pressão total do sistema.
- Aumentar a temperatura e a pressão total do sistema.
- Diminuir a pressão parcial dos reagentes.

**3.** A variação da temperatura de um sistema é o único parâmetro que altera a constante de equilíbrio. Sobre a alteração da constante de equilíbrio, analise as seguintes proposições:

- Nos processos endotérmicos, a temperatura aumenta e aumenta também a constante de equilíbrio.
- Nos processos exotérmicos, a temperatura aumenta e diminui o valor da constante de equilíbrio.
- Nos processos exotérmicos, com o aumento da temperatura, ocorre também o aumento da constante de equilíbrio.

Sobre as afirmações, está correto o que consta em:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) III, apenas.
- d) I e II, apenas.
- e) II e III, apenas.

## Seção 2.3

### Equilíbrio ácido-base

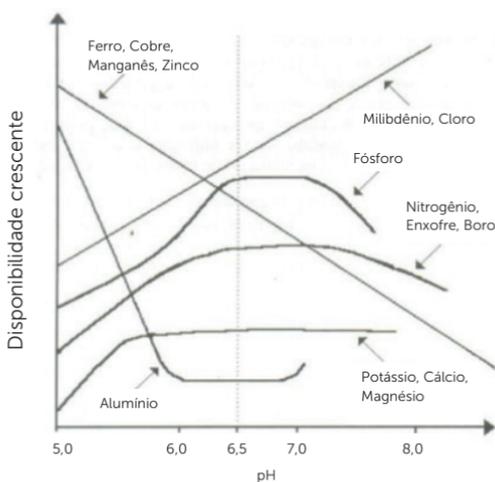
#### Diálogo aberto

Você já deve ter percebido jardins com hortênsias nas cores rosa e azul. Essa coloração é definida pelas características do solo. Um solo que tenha mais compostos que se dissociam formando  $H^+$  leva a flores azuis; já solos que tenham baixa concentração de  $H^+$  levam as plantas a produzir flores rosas. A concentração de  $H^+$  está associada a uma reação de equilíbrio, sendo a espécie que define a acidez de Arrhenius. Porém, existem outras definições e conceitos importantes para se compreender como essas reações em equilíbrio ocorrem. A reação entre um ácido e uma base é ponto central desta seção. Neste material, você irá entender a extensão que um ácido ou base se dissocia e como isso está relacionado com sua força. Ao longo da seção, você irá trabalhar o conceito de reações ácido/base em soluções aquosas, compreendendo o princípio de pH e pOH.

Você é o responsável pelo laboratório de pesquisa de uma grande empresa produtora de fertilizantes. Nessa posição, você foi designado para realizar uma pesquisa sobre os efeitos do fertilizante de formulação 1-5-2 com adição de micronutrientes em um determinado tipo de solo. Durante sua atuação, você percebe que a acidez do solo pode ser causada por diversas situações e isso é provavelmente o parâmetro mais importante ligado à eficácia dos fertilizantes. A disponibilidade dos nutrientes contidos no solo, ou que são adicionados a ele por meio das adubações, é bastante diversificado em função do pH do solo. A disponibilidade dos macronutrientes primários, secundários e do boro tende a aumentar, passando de baixa sob condições de acidez para valores máximos na faixa de pH em água de 6,0 a 7,0 (ANDA, 2000). Sua pesquisa sobre o fertilizante de formulação indicada induz a necessidade de se inserir ao solo os macro e micronutrientes necessários. Porém algumas características do solo afetam essa disponibilidade. Nesse contexto, você foi procurado pelo setor de testes do fertilizante para averiguar sua eficiência. Eles aplicaram o

fertilizante em uma área e obtiverem um excelente resultado (solo A). Porém, em outra área, a resposta ao uso do fertilizante não foi boa (solo B), ou seja, houve baixa disponibilidade de amônia mesmo com a aplicação. Você consegue explicar a diferença de eficiência entre os dois solos? Em quais condições ocorrerá um ajuste que leve o solo B a ter a mesma eficiência do solo A? Quais são as reações envolvidas no processo de correção? Utilize a Figura 2.6 como insumo de sua resolução.

Figura 2.6 | Efeitos do pH do solo na disponibilidade de nutrientes



Fonte: Malavolta (1979, p. 255).

A partir dos conceitos de equilíbrio químico e dos demais conceitos abordados nesta seção, você saberá como conduzir as melhores formas de resolução do desafio proposto e aprenderá um pouco mais sobre o trabalho de um profissional do ramo da química no estudo agrônômico. Bons estudos!

## Não pode faltar

Os ácidos e as bases são conhecidos na química desde os estudos de alquimia. O sabor azedo de alguns compostos, o sabor adstringente de outros e a capacidade de reagirem entre si foram as primeiras descobertas de acidez e basicidade. Experimentalmente, a mudança de cor de determinadas substâncias, conhecidas como indicadores ácido-base, é característica marcante desse tipo de reação.

Arrhenius atribuiu o comportamento dos ácidos com a presença do íon  $\text{H}^+$  e o comportamento das bases com a presença do íon  $\text{OH}^-$ , ambos após dissolução de ácidos e bases, respectivamente, em solução aquosa. Embora esse conceito seja útil, segue com muitas limitações, pois é restrito a soluções aquosas e espécies que liberam  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Em 1923, os químicos Johannes Brønsted e Thomas Lowry propuseram uma definição mais geral de ácidos e bases fundamentados no fato de que as reações ácido-base envolvem transferência dos íons  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  de uma substância para outra (BROWN, 2005).

A ionização de um ácido ou a dissociação de uma base são processos reversíveis, e dessa forma podemos aplicar a lei da ação das massas, estudada anteriormente. O ácido acético é considerado um ácido de Brønsted-Lowry, e sua ionização produz íons hidrônio e acetato, de acordo com a equação 2.32.



Utilizando a lei de ação das massas a esse processo reversível, a constante de equilíbrio é expressa como se segue:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$$

A multiplicação da constante de equilíbrio pela concentração de água é denominada  $K_a$ , sendo então a constante ionização de um ácido. O valor dessa constante permite que a força de um ácido seja analisada, isto é, o seu grau de ionização em solução é indicado pela magnitude de sua constante de ionização (BROWN, 2005). Quanto mais fraco um ácido, menor será o valor de sua constante de ionização, pois a concentração dos produtos é bem menor que a concentração dos reagentes. Quanto maior a concentração dos produtos de ionização, em maior extensão ocorre a ionização, portanto, mais forte é o ácido (BROWN, 2005). A Tabela 2.8 mostra as constantes de ionização de diversos ácidos fracos a 25 °C. É importante especificar a temperatura, pois as constantes de equilíbrio variam de acordo com a temperatura.

Tabela 2.8 | A constante de ionização de alguns ácidos fracos e a reação de ionização a 25 °C

Ácido	Equilíbrio	$K_a$
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Ácido cloroso	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$
Ácido cianídrico	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \times 10^{-10}$
Ácido hipocloroso	$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$	$3,2 \times 10^{-8}$

Fonte: adaptada de Russell (2008, p.724).

É comum que haja ácidos que possuem mais de um próton disponível. Esses ácidos são os ácidos polipróticos. Podemos designá-los como dipróticos, quando houver dois prótons disponíveis na molécula; tripróticos, quando houver três prótons disponíveis; e assim por diante. Nesses casos, a ionização dessas substâncias ocorre em etapas, e a quantidade de etapas depende da quantidade de prótons disponíveis.

Por exemplo, o ácido sulfuroso é um ácido diprótico. Por isso, ele sofre duas ionizações: a primeira, que leva a  $\text{HSO}_3^-$  (equação 2.33); e a segunda, que leva a  $\text{SO}_3^{2-}$  (equação 2.34).



Suas constantes de acidez são:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1,3 \times 10^{-2} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6,3 \times 10^{-8}$$

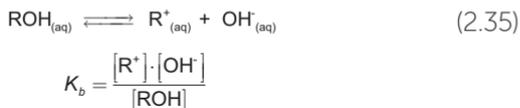
Os valores das constantes de ionização de cada etapa são diferentes, como observamos no exemplo citado, e podemos observar alguns outros exemplos na Tabela 2.9, que mostra o valor das constantes de alguns ácidos em suas etapas de ionização.

Tabela 2.9 | Valor das constantes de ionização de alguns ácidos polipróticos

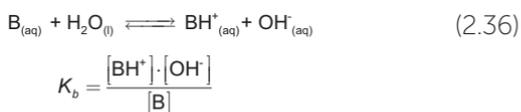
Ácido	Fórmula	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$K_{a1} = 5,0 \times 10^{-5}$ $K_{a2} = 1,5 \times 10^{-12}$
Ácido carbônico	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_{a1} = 4,2 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$
Ácido fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 6,3 \times 10^{-8}$ $K_{a3} = 4,4 \times 10^{-13}$
Ácido sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_{a1} = 1,3 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 6,3 \times 10^{-8}$

Fonte: adaptada de Russell (2008, p. 726).

A mesma linha de raciocínio é utilizada para se avaliar a força de bases, porém, é avaliada a produção de íons  $\text{OH}^-$ . Se considerarmos uma base fraca como ROH, segundo o conceito de Arrhenius, sua dissociação é representada pela equação 2.35, com constante de equilíbrio representada a seguir, sendo  $K_b$  a constante de dissociação básica:



Analisando o conceito de Brønsted-Lowry, uma base é um receptor de prótons (íons  $\text{H}^+$ ). Considerando que a espécie B tenha essa característica, teremos com a água uma reação ácido-base, como podemos ver na equação 2.36, seguida de sua constante de equilíbrio.



A constante de basicidade ( $K_b$ ) mede a força das bases. A Tabela 2.10 mostra o valor da constante de equilíbrio de algumas bases fracas à temperatura de 25°C.

Tabela 2.10 | Exemplos de bases fracas, suas equações valores da constante de equilíbrio

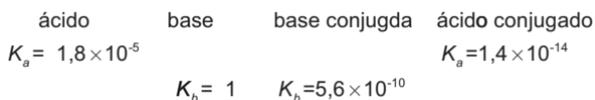
Base	Equilíbrio	$K_b$
Amônia	$\text{NH}_{3(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}^*_{4(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$1,8 \times 10^{-5}$
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_{2(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^*_{3(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$4,6 \times 10^{-10}$
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^*_{3(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$5,6 \times 10^{-4}$
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^*_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$2,3 \times 10^{-9}$

Fonte: adaptada de Russel (2008, p. 737).

O conceito de ácido forte ou fraco e de base forte ou fraca é estabelecido pelo fato de que alguns ácidos são melhores doadores de prótons do que outros, e algumas bases são melhores receptoras de prótons do que outras (Baccan, 2001). E se ordenarmos os ácidos em ordem de habilidades em doar prótons, iremos descobrir que quanto mais facilmente uma substância doa um próton, mais facilmente sua base conjugada o aceita, e o inverso é verdadeiro. Portanto, podemos concluir que quanto mais forte for o ácido, mais fraca é sua base conjugada, e quanto mais forte for a base, mais fraco é seu ácido conjugado.



Analise a equação 2.37:



Nessa reação, a água atua como base. Chamamos substâncias que atuam como base ou ácido, dependendo do meio, de *anfóteras*.

Em reações ácido-base, o equilíbrio estará deslocado no sentido de formar o ácido e a base mais fracas, ou seja, para a direita.

Nos equilíbrios ácido-base, tanto a reação direta quanto a reação inversa são caracterizadas pela transferência de próton. Vamos exemplificar utilizando a ionização de um ácido genérico **HA**.



Na reação direta, o **HA** doa um próton para a água, portanto, segundo a definição de Brønsted-Lowry, o **HA** é um ácido e a molécula de água é uma base. Observando a reação inversa, a espécie  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  doa um próton para a espécie  $\text{A}^{-}$ , e, seguindo a mesma definição, o cátion  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  é um ácido e o ânion  $\text{A}^{-}$  é uma base.

Um ácido e uma base que se diferem apenas na presença de um próton ( $\text{H}^{+}$ ) são denominados de par ácido-base conjugados. Cada ácido tem uma base conjugada, formada pela remoção do próton, e cada base tem associada a ela um ácido conjugado. No exemplo dado, vemos que **HA** e  $\text{H}_2\text{O}$  formam um par ácido-base conjugados, e  $K_a$  e  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  também.

A água pura apresenta uma condutividade elétrica definida, mesmo que baixa, como consequência da sua característica de sofrer autoionização. Sua autoionização pode ser representada de duas maneiras:



A condição de equilíbrio, ou seja, a equação de equilíbrio para a dissociação da água, será dada por:

$$K' = \frac{[\text{H}^{+}] \cdot [\text{OH}^{-}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ ou } K'' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}] \cdot [\text{OH}^{-}]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Em ambos os casos, como a concentração de moléculas de água é constante, podemos afirmar que:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K' \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w \quad \text{OU} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K'' \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w$$

O valor da constante  $K_w$ , chamada de constante de dissociação da água, é  $1,01 \times 10^{-14}$  a 25 °C ( $K_w$  é também chamada de produto iônico da água). Você deve notar que a temperatura foi especificada, e isso ocorre devido ao produto iônico da água variar, de acordo com a Tabela 2.11.

Tabela 2.11 | Produto iônico da água em diversas temperaturas

Temperatura (°C)	$K_w (\times 10^{-14})$	Temperatura (°C)	$K_w (\times 10^{-14})$	Temperatura (°C)	$K_w (\times 10^{-14})$
0	0,12	15	0,45	30	1,47
5	0,19	20	0,68	35	2,09
10	0,29	25	1,01	40	2,92

Fonte: adaptada de Vogel (1981).

A equação 2.40 é a mais correta, pois os íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) não existem sem estarem associados a uma molécula de água ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Porém, a fim de simplificar a representação, no decorrer do texto, usaremos somente  $\text{H}^+$  nas equações.

A maior importância do produto iônico da água é que seu valor pode ser considerado como uma constante, não apenas em água pura, como também em soluções diluídas, tais como as soluções encontradas nas análises qualitativas inorgânicas. Ou seja, se um ácido for dissolvido em água, ele irá produzir, por ionização, íons hidrogênio. Nesse caso, a concentração de íons hidrogênio irá aumentar muito, enquanto a concentração de íons hidróxido permanecerá a mesma. O inverso ocorrerá na dissolução de uma base em água: a concentração dos íons hidróxido irá aumentar e a concentração do íon hidrogênio permanecerá inalterada. Segundo esses critérios, pode-se definir mais precisamente o conceito de solução neutra. Uma solução neutra deve conter a mesma concentração de íons hidrogênio e íons hidróxido, ou seja:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \text{ portanto } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Numa solução ácida, a concentração de íons hidrogênio irá exceder esse valor, tendo  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  e, conseqüentemente,  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ .

No caso de uma solução alcalina, a concentração de íons hidróxido também irá exceder esse valor. Dessa forma, em uma solução alcalina, teremos  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ , sendo  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ .

Em todos os casos, a acidez ou alcalinidade de uma solução pode ser expressa quantitativamente em termos de um parâmetro relacionado à concentração hidrogeniônica:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

Levando em conta esse parâmetro relacionado à concentração hidrogeniônica, é plausível o uso de uma função logarítmica da concentração de íons hidrônio. O resultado do uso dessa função se chama potencial hidrogeniônico (pH).

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (2.41)$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (2.42)$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (2.43)$$

Dessa maneira, o pH é representado pelo negativo do logaritmo da concentração hidrogeniônica ou o logaritmo do inverso da concentração hidrogeniônica. É muito apropriado expressar a acidez ou alcalinidade de uma solução por seu pH, pois, ao utilizarmos a função logarítmica, evitamos a utilização de valores muito baixos e potências de 10. Devemos atentar ao fato de que, utilizando o conceito de pH, a variação em termos da  $[\text{H}^+]$  é por fator de 10, o que faz com que uma solução com pH 6 tenha dez vezes a  $[\text{H}^+]$  do que uma solução de pH 7.

Com base no equilíbrio de ionização da água, é possível concluir que o pH de soluções aquosas permanece entre 0 e 14. Em uma solução de 1 mol/L de um ácido forte completamente ionizado, teremos  $\text{pH} = -\log 1 = 0$ , enquanto que para o pH de uma solução de 1 mol/L de uma base forte, completamente dissociada, teremos  $\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$ . No caso de uma solução neutra, temos  $K_b$ . A partir dessas definições, podemos concluir que para uma **solução ácida, o  $\text{pH} < 7$**  e para uma **solução alcalina, o  $\text{pH} > 7$** .



### Assimile

Quanto maior  $[\text{H}^+]$  menor é o pH e, portanto, mais ácida é a solução. O inverso é verdadeiro: quanto menor  $[\text{H}^+]$ , maior é o pH e mais básica (ou alcalina) é a solução.

De maneira análoga, é possível utilizar o termo pOH, que é caracterizado pela concentração de íons hidroxila:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (2.44)$$

$$pOH = \frac{1}{[OH^-]} \quad (2.45)$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad (2.46)$$

Em qualquer solução aquosa é válida a relação:

$$pH + pOH = 14 \quad (2.47)$$



### Exemplificando

Considere o cálculo do pH de uma solução de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  de HCl.

Como o HCl é um ácido totalmente dissociado e monoprotico, teremos  $[H^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Dessa forma, o cálculo do pH será:

$$pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-3} = 3$$

O pOH pode ser calculado pela correlação:

$$pH + pOH = 14$$

$$3 + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - 3 = 11$$

Esse exemplo é de uma solução ácida, pois  $[H^+] > [OH^-]$ .

Quando você for calcular o pH de um ácido poliprotico, você deve atentar ao valor de concentração de  $H^+$ . Por exemplo, na equação de ionização de um ácido forte (totalmente dissociado):



Portanto, a  $[H^+]$  será igual ao dobro da concentração inicial de ácido. Se  $[H_2SO_4] = 0,005 \text{ mol/L}$ , teremos  $[H^+] = 2 \times 0,005 = 0,01 \text{ mol/L}$  ou  $[H^+] = 10^{-2}$ . Com isso,  $pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-2} = 2$ .



### Assimile

Você já pensou sobre o pH de algumas soluções do nosso dia a dia? O suco de limão tem pH 2, o sumo de tomate comumente apresenta pH 4, e o amoníaco, pH 12. Os fluidos biológicos têm pH em faixas específicas, de modo a regular diversos processos. Nossa saliva apresenta pH entre 6 e 7, e o suco gástrico, pH próximo a 1. O pH do sangue está na faixa de 7,35 a 7,45, sendo que variar o pH fora dessas faixas pode levar a diversas doenças, até mesmo à morte.

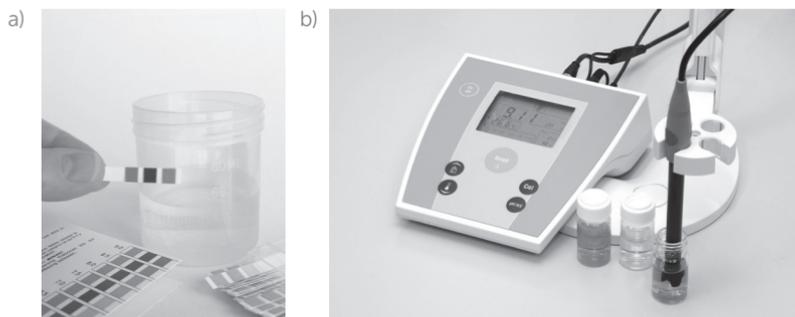


## Pesquise mais

O pH do solo é um dos mais importantes para os estudos em química, pois todo plantio a ser cultivado é dependente de uma faixa de pH específico, sendo que a grande maioria das culturas é melhor disponível quando o pH se concentra faixa de 6,0 a 7,0. Saiba mais sobre o pH dos solos em Antunes et al. (2009). Disponível em: <[http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31\\_4/11-EEQ-3808.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_4/11-EEQ-3808.pdf)>. Acesso em: 21 out. 2017.

Para medirmos o pH de uma solução aquosa de maneira qualitativa, podemos utilizar papéis indicadores. O papel tornassol é bastante empregado em química, indicando pH ácido ou básico pelas cores vermelha ou azul, respectivamente. Alguns papéis indicadores são mais precisos, como o da Figura 2.7a. Porém, para medidas quantitativas, utiliza-se um pHmetro (Figura 2.7b). Os pHmetros são aparelhos que medem a diferença de potencial elétrico existente e que possuem uma escala já graduada em valores de pH.

Figura 2.7 | Medida de pH: a) papel indicador; e b) pHmetro de bancada



Fonte: a) <[goo.gl/uWXQa](http://goo.gl/uWXQa)>; b) <[goo.gl/Vta8zi](http://goo.gl/Vta8zi)>. Acesso em: 20 set. 2017.



## Refleta

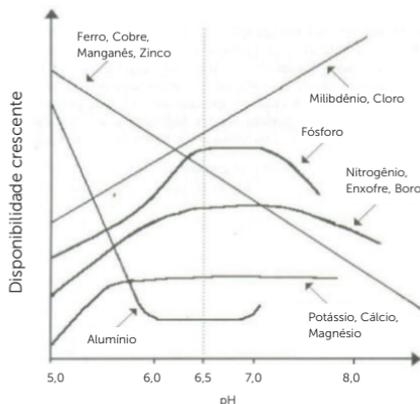
O gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), quando em solução, afeta o pH. Você consegue explicar essa observação? Ocorre alguma reação entre esse gás e a água?

## Sem medo de errar

Como responsável pelo laboratório de pesquisa de uma grande empresa de fertilizantes, você foi acionado pelo setor de testes para averiguar a eficiência de um fertilizante que foi aplicado em diferentes

áreas. Analisando a disponibilidade de amônia na Figura 2.8, fica claro que o sólido B estava com acidez elevada, com pH menor que 6, pois nesse ponto ocorre a queda de disponibilidade de amônia. A liberação desse composto ocorre em equilíbrio e o  $H^+$  desloca esse equilíbrio.

Figura 2.8 | Efeitos do pH do solo na disponibilidade de nutrientes



Fonte: Malavolta (1979, p. 255).

Segundo Alcarde (2005), os corretivos de acidez dos solos são produtos capazes de neutralizar a acidez dos solos e ainda carregar nutrientes ao solo, principalmente cálcio e magnésio. A necessidade do solo também é um fator determinante na escolha do corretivo.

Para uma substância atuar como um corretivo de acidez do solo, é necessário que essa substância forme uma base em contato com o solo, ou seja, tenha um valor de  $K_b$  alto, pois quanto maior o valor do  $K_b$ , mais forte é o poder básico do material.

Os principais corretivos do solo são:

- Calcário: obtido pela moagem da rocha calcária, possui na sua constituição carbonato de cálcio e carbonato de magnésio. Os cátions cálcio e magnésio são nutrientes, e o ânion carbonato é uma base fraca, que, reagindo com a água, forma o íon hidróxido.



$$K_b = 2,2 \times 10^{-4}$$

- Cal virgem agrícola: obtido pela calcinação ou queima completa do calcário, é constituído por óxido de cálcio e óxido de magnésio. Os cátions são nutrientes, e o ânion

oxigênio reage com a água formando íons hidróxido, o que dá a esse corretivo um caráter de base forte.



- Cal hidratada ou extinta: obtido pela hidratação da cal virgem, é constituída por hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio. Os cátions são nutrientes, e o ânion hidróxido atua como uma base forte.
- Carbonato de cálcio: material obtido pela moagem de margas (depósitos terrestres de carbonato de cálcio), corais e sambaquis (depósitos marinhos de carbonato de cálcio, também denominados de calcários marinhos). Sua ação neutralizante é semelhante a do carbonato de cálcio dos calcários (ALCARDE, 2005).

O calcário é o corretivo agrícola mais indicado para a composição dos insumos agrícolas, mas todos os corretivos apresentados podem compor a formulação que altere o solo B. É necessário avaliar também os custos para a utilização desse componente. Alguns deles podem ser vendidos na forma de soluções, portanto, é necessário calcular a concentração e analisar qual será mais viável.

Porém, com essa análise prévia, você solicitou ao laboratório um controle de pH dos dois solos, sugerindo que o fertilizante seja administrado com um complemento para solos do tipo de B.

## Avançando na prática

### O cultivo hidropônico

#### Descrição da situação-problema

Cultivo hidropônico é uma forma de sistema caracterizada pela não utilização de terra. As raízes das plantas ficam imersas em água e é necessária a utilização de soluções fertilizantes adicionados à água para a absorção das plantas. É comum encontrar produtos hidropônicos em supermercados, além de ser simples construir uma horta em casa. A solução na qual a cultura fica imersa é chamada de solução nutritiva. Essa solução sofre uma variação de pH com frequência devido à utilização de determinados tipos de insumos.

Um produtor adicionou uma fonte cítrica de nitrogênio à solução nutritiva. Nesse caso, ele observou um amarelamento das folhas que ele cultivava. Ele contratou você como consultor da área de química

para analisar a solução nutritiva. Você observou que o pH da solução estava em 3,78. Sua tarefa como consultor é elevar o pH da solução nutritiva até 7, utilizando como base 10 L dessa solução. Para realizar a correção, você dispõe de uma solução 0,005 M de NaOH.

### Resolução da situação-problema

Inicialmente, você precisa calcular a concentração de  $H^+$  na solução nutritiva. Sabendo que  $[H^+] = 10^{-pH}$ , você terá:

$$[H^+] = 10^{-3,78} = 1,66 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

Se há  $1,66 \times 10^{-4} \text{ mol}$  em 1 L de solução, em 10 L, teremos  $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

A neutralização ocorre quando a concentração de hidrônio é idêntica à concentração de hidroxilas. Dessa forma, você precisa saber o volume de solução de NaOH que contém  $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

Sua solução de correção é uma base forte, portanto, totalmente dissociada. Com isso, a concentração de  $OH^-$  é igual à quantidade de NaOH utilizada, ou seja, 0,005 mol/L.

Assim teremos: 1 L \_\_\_\_\_ 0,005 mol

$$x \text{ L} \text{ _____ } 1,66 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad x = 0,332 \text{ L} = 332 \text{ mL}$$

Isto é, para corrigir o pH de 10 L de solução nutritiva, você precisa adicionar 332 mL da solução de NaOH 0,005 M.

## Faça valer a pena

**1.** As constantes de ionização de ácidos monopróticos definem a extensão em que ocorre o equilíbrio entre os íons e a forma neutra. A seguir, temos dados da constante de ionização de quatro soluções de concentração de 0,2 M de ácidos monopróticos.

I. Ácido etanoico –  $1,7 \times 10^{-5}$ .

II. Ácido monocloraacético –  $1,3 \times 10^{-3}$ .

III. Ácido dicloroacético –  $5,0 \times 10^{-2}$ .

IV. Ácido tricloroacético –  $2,3 \times 10^{-1}$ .

Considerando 1 litro de solução, sobre a concentração de cátions  $H_3O^+$  nas soluções, é correto afirmar que:

- É a mesma nas soluções dos ácidos II e III.
- É a mesma em todas as soluções.
- É maior na solução do ácido IV.

- d) É maior na solução do ácido I.  
e) É menor na solução do ácido IV.

**2.** O ácido ciânico é um ácido extremamente tóxico, que já foi utilizado em guerras químicas.

A uma dada temperatura,  $K_a$  do ácido ciânico ( $HCNO$ ) é  $2,0 \times 10^{-4}$ . Qual é a concentração de  $H_3O^+$  numa solução  $0,1 \text{ mol} / L$  de ácido ciânico?

- a)  $4,47 \cdot 10^{-3}$ .  
b)  $2,00 \cdot 10^{-5}$ .  
c)  $1,41 \cdot 10^{-2}$ .  
d)  $2,00 \cdot 10^{-3}$ .  
e)  $4,47 \cdot 10^{-2}$ .

**3.** Ácidos monoproticos são aqueles que possuem apenas um hidrogênio ionizável. Ácidos poliproticos são aqueles que apresentam mais de um hidrogênio ionizável (BACCAN, 2001).

Qual é o pH de uma solução de um ácido diprotico, com ionização de 25% e com concentração de  $HCNO + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CNO^-$ ?

- a) 3,6.  
b) 2,5.  
c) 3,5.  
d) 4,0.  
e) 3,0.

# Referências

- ALCARDE, J. C. **Corretivos da acidez dos solos**: características e interpretações técnicas. São Paulo: ANDA, 2005.
- ANTUNES, M. et al. pH do solo: determinação com indicadores ácido-base no ensino médio. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 4, nov. 2009, p. 283-287.
- BACCAN, N. et al. **Introdução à semimicroanálise qualitativa**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1988.
- \_\_\_\_\_. **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Blucher–Instituto Mauá de Tecnologia, 2001.
- BROWN, Theodore L. et al. **Química: a ciência central**. 1. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BUAINAIN, A. M. et al. Eds. **O mundo rural no Brasil do século 21**: a formação de um novo padrão agrário e agrícola. Brasília: Embrapa, 2014.
- DIAS, S. L. P. et al. **Análise qualitativa em escala semimicro**. 1. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.
- FERREIRA, L. H.; HARTWIG, D. H.; ROCHA-FILHO, R. C. Algumas experiências simples envolvendo o princípio de Le Chatelier. **Química Nova na Escola**, n. 5, p. 28-31, maio 1997.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R.G. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas**: aspectos agrônômicos. 3. ed. São Paulo: ANDA, 2000.
- LUZ, M. J. S.; FERREIRA, G. B.; BEZERRA, J. R. C. **Adubação e correção do solo**: procedimentos a serem adotados em função dos resultados da análise do solo. Circular técnica 63, Campina Grande: Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento, 2002.
- MALAVOLTA, E. **ABC da Adubação**. 4. ed. São Paulo: Agronomia Ceres, 1979. 255 p.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 1. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1974.
- ROCHA-FILHO, R. C. et al. **Cálculos básicos da química**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2006.
- RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 2008.
- SENE, J. J. et al. Equilíbrio químico de sais pouco solúveis e o caso celobar®. **Química Nova na Escola**, n. 24, p. 43-45, nov. 2016. Disponível em: <[qnesc24/eeq4.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc24/eeq4.pdf)>. Acesso em: 15 set. 2017.
- VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. rev. São Paulo: Mestre Jou, 1981.



# Hidrólise

## Convite ao estudo

O estudo da química analítica ocupa um papel importante dentro de diversos setores industriais e acadêmicos. Seu estudo até aqui possibilitou o desenvolvimento de várias competências necessárias para um profissional que tem a intenção de trabalhar na área de química, seja na indústria, na pesquisa ou no ensino. Nossa disciplina foi iniciada com o estudo de soluções, e posteriormente exploramos os conceitos de equilíbrio químico e perturbação do equilíbrio, aplicando esses conceitos em solubilidade de sais e acidez.

Nesta unidade, daremos continuidade ao estudo sobre equilíbrio químico. Falaremos sobre a hidrólise de sais, utilizando esse conceito para entender como é possível fazer variações de pH ao solubilizar sais em água, aprendendo sobre o comportamento de determinadas substâncias em solução.

Nesta unidade você irá (1) conhecer e calcular o grau e a constante de hidrólise; (2) conceituar o princípio da hidrólise salina; (3) compreender o conceito e os cálculos relacionados do pH de sais hidrolisados; e (4) aprender a produzir e a calcular o pH de soluções-tampão.

Uma das ambições profissionais do ramo da química é ter a oportunidade de trabalhar em um laboratório de análises químicas, que dentro de uma indústria participa de várias etapas desde o controle do produto ao processo. O analista de laboratório tem a função de controlar a qualidade de toda a matéria-prima que chega à indústria até o produto final (representados por uma amostra), que será enviado para o cliente ou consumidor.

Você tomará a posição do responsável que trabalha em um laboratório de análises químicas terceirizado, para onde as

empresas enviam as amostras a fim de que você faça as análises e emita o laudo técnico. Sua função será analisar e preparar as amostras e também todos os reagentes necessários para realizar os procedimentos analíticos e manter a qualidade e o controle do sistema. Seus desafios serão descrever as propriedades das soluções salinas corretamente, garantindo o controle de qualidade em sua elaboração; identificar soluções que estavam sem o rótulo adequado; e garantir o preparo de soluções com pH definido em uma faixa para calibrar o pHmetro. Mas como os sais em solução afetam o pH? Todos os sais sofrem hidrólise? Existem soluções em que o pH não varia?

Os estudos dos conteúdos desta unidade o ajudarão a responder a todos estes questionamentos.

Sucesso na sua jornada!

# Seção 3.1

## Grau e constante de hidrólise

### Diálogo aberto

Nesta seção iremos aprender sobre os conceitos e os cálculos relacionados à hidrólise. Para isso, devemos recordar que a hidrólise se trata de uma reação em equilíbrio químico relacionada com a solubilidade das substâncias envolvidas.

Em um laboratório, os conceitos de hidrólise são muito abordados e abrangentes, possibilitando a medição e o cálculo de todas as concentrações de íons formados nos processos. Como reações ácido-base são reações em equilíbrio, entender esses conceitos permite calcular o pH dessas soluções e prever seu comportamento.

Você está atuando como um profissional na área de análises de um laboratório responsável pela realização de laudos técnicos relacionados à qualidade dos produtos que saem da indústria direcionados ao consumo da população em geral. O controle de qualidade é fundamental nas indústrias de fabricação ou purificação de alimentos, pois nesse setor a qualidade do material produzido é enviada diretamente para os centros de distribuição e, posteriormente, a supermercados e direto para a cozinha.

Como responsável pelo laboratório, você tem a tarefa de preparar algumas soluções de sais. Sabendo que as soluções precisam atingir o equilíbrio, você deve preparar a solução e deixá-la em repouso aproximadamente por 24 horas, para que após esse tempo essas soluções possam ser utilizadas nas análises que você está encarregado de realizar. As soluções que você irá preparar são de mesma concentração (0,1 M), e os sais utilizados para preparar as soluções são: o cloreto de potássio (KCl), que será utilizado como eletrólito em uma das análises, o sulfato de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  utilizado para testes em fertilizantes e o fluoreto de sódio (NaF), utilizado na fabricação de vidros. Para a elaboração do relatório de preparação desses sais é necessário calcular o grau e a constante de hidrólise de cada um deles. Qual é o procedimento adotado para realizar esses cálculos? Qual é o valor do grau e da constante de hidrólise de cada um dos sais que serão preparados?

Partindo desse princípio, vamos entender os conceitos relacionados com a hidrólise de diversas substâncias e também o grau e a constante de hidrólise em questão.

Bons estudos e sucesso!

## Não pode faltar

Quando sais são adicionados em água, ocorre sua dissolução e formação de uma solução, processo a que chamamos de dissociação ou hidrólise. O termo hidrólise é empregado para qualquer reação química que envolva a quebra de ligações iônicas ou covalentes pela ação da água, sendo que a etimologia da palavra por si só descreve essa condição (*hidro* = água e *lise* = quebra). A dissolução de sais é um processo que entra facilmente em condição de equilíbrio. Um exemplo de dissolução é a solução de acetato de sódio em água (3.1), que leva à formação de cátions sódio e ânions acetato. Considerando que a água apresenta um pH igual 7, o que você espera após a hidrólise ocorrer? Como você espera que seja o pH dessa solução? Ao medir o pH da solução de acetato de sódio, você irá observar um valor maior que 7, mas você sabe por que isso ocorre? Para responder a esta pergunta, precisamos analisar as espécies formadas e entendermos um pouco mais do conceito de ácidos e bases.



### Lembre-se

A teoria de Arrhenius define como ácido uma espécie que dissociada libera prótons ( $\text{H}^+$ ), já uma base é uma espécie que dissociada libera íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ). A teoria de Brønsted-Lowry descreve que ácido é uma espécie capaz liberar  $\text{H}^+$  em solução (igual a de Arrhenius), e base é uma espécie que se liga à  $\text{H}^+$ , ou seja, abstrai  $\text{H}^+$  do meio.

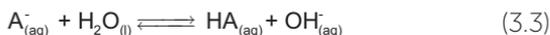
Como o próton ( $\text{H}^+$ ) é instável, normalmente se encontra associado a outras moléculas, como a de água. Nesse caso, o chamamos de íon hidrônio  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Utilizar  $\text{H}^+$  é apenas uma simplificação.

Ao olharmos para a fórmula molecular do acetato de sódio na equação química 3.1 e sua equação de dissociação, não vemos a liberação de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$ . Observamos que após a hidrólise o ânion acetato atua como base, abstraindo um próton da molécula de

água (Equação 3.2). Esse processo foi chamado de hidrólise de íon por Arrhenius. Como consequência da hidrólise do ânion, ocorre a liberação de íons hidróxido que elevam o pH, pois a concentração de  $H^+$  diminui.



Assim, a hidrólise de um ânion  $A^-$  pode ser representada genericamente pela Equação 3.3.



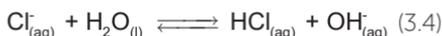
Essa reação é baseada na remoção de prótons da molécula de água para formar moléculas do ácido HA, gerando, assim, íons hidróxidos. Pela reação 3.3 você vê claramente que a hidrólise de um ânion nada mais é que uma reação ácido-base de Brønsted-Lowry entre o ânion e a água. Mas por que essa reação ocorre? Não é possível que os ânions fiquem livres na solução?

Para responder a estas questões, devemos nos lembrar de que essas reações ocorrem no sentido de formar o ácido mais fraco (maior valor de  $K_a$ ). Uma maneira simples de avaliar o  $K_a$  é utilizando o negativo de seu logaritmo, assim como pH é  $-\log [H^+]$ ,  $pK_a = -\log K_a$ . Então, para definir se um sal irá alterar o pH da solução, precisamos avaliar o pKa da água e de HA. A espécie com o maior valor de  $pK_a$  é menos ácida, portanto não se dissocia. Dessa forma, se HA for a espécie menos ácida, observaremos a hidrólise do ânion; se água for menos ácida, o ânion ficará livre em solução.



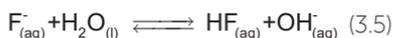
### Exemplificando

Para entendermos a hidrólise de ânions qualitativamente, vamos utilizar dois ânions diferentes e analisar as possibilidades de hidrólise de cada um deles. Primeiro analisaremos a possibilidade de hidrólise do cloreto ( $Cl^-$ ), na qual o seu processo de hidrólise de ânion seria:



O cloreto é uma base fraca, pois o seu ácido conjugado (HCl) é forte. Portanto, o ânion cloreto não tem a tendência de retirar um próton da água, e sim a tendência de permanecer na forma de íon. Ou seja, não ocorre hidrólise. É importante sabermos que o HCl é um ácido forte, e por isso não possui a tendência de se formar em solução, sendo a sua natureza permanecer na forma de íons.

Agora, analisaremos a possibilidade de hidrólise do fluoreto ( $F^-$ ), na qual o seu processo de hidrólise é representado por:



Nesse caso, podemos dizer que o ânion fluoreto é uma base forte, pois, como seu ácido conjugado é um ácido fraco, o fluoreto possui baixa tendência de permanecer ionizado. Logo, é previsto que ele retire o próton da água para formar o ácido conjugado e ocorra hidrólise.

Em livros-texto de química você encontra tabelas contendo valores de  $K_a$ . Nem todas trazem a reação de dissociação do ácido, e algumas apresentam o valor de  $pK_a$ . A Tabela 3.1 traz alguns desses valores.

Tabela 3.1 | Constante ácida de algumas substâncias

Ácido	Reação de ionização simplificada	$K_a$
Ácido acético	$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	$1,8 \times 10^{-5}$
Ácido cloroso	$HClO_{2(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + ClO^-_{2(aq)}$	$1,1 \times 10^{-2}$
Ácido cianídrico	$HCN_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$	$4,0 \times 10^{-10}$
Ácido fluorídrico	$HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$	$6,7 \times 10^{-4}$
Ácido hipocloroso	$HClO_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$	$3,2 \times 10^{-8}$

Fonte: adaptado de Russel (2008).



### Faça você mesmo

Agora que você conhece alguns valores de  $K_a$ , responda: entre os íons cianeto ( $CN^-$ ) e fluoreto ( $F^-$ ), qual sofre hidrólise em maior extensão? Aproveite e treine a conversão de  $K_a$  em  $pK_a$ .

Quando o equilíbrio mostrado na equação 3.3 é estabelecido, podemos descrever sua constante de hidrólise de ânion como:

$$K_{eq} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H_2O]}$$

Considerando que a quantidade de água não varia com o tempo de maneira significativa (a concentração da água é constante), chegamos à constante de hidrólise ( $K_h$ ):

$$K_h = K_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

As constantes de hidrólise geralmente não são dadas em tabelas. Porém, é possível calcular seu valor a partir de  $K_w$  e  $K_a$ . Para isso, é necessário realizar a multiplicação do numerador e do denominador da equação de equilíbrio por  $[\text{H}^+]$ :

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \\ K_h &= \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \\ K_h &= \frac{1}{K_a} \times K_w = \frac{K_w}{K_a} \end{aligned} \quad (3.6)$$



### Refleta

Analise a constante de acidez como uma constante de equilíbrio. Um  $K_a > 1$  é reagente ou produto favorecido?

Como a constante de ionização da água tem valor conhecido ( $1,01 \times 10^{-14}$ , a  $25^\circ\text{C}$ ), basta consultar tabelas como a Tabela 3.1, que trazem os valores das constantes de ionização de ácidos para se obter o valor de  $K_h$ . Para o cálculo da constante de hidrólise, é necessário consultar o valor da constante ácida ou básica da substância que se deseja determinar.



### Exemplificando

Qual é o valor da constante de hidrólise de uma solução de NaCN, a  $25^\circ\text{C}$ ?

Sais de sódio são solúveis em água, portanto totalmente dissociados na solução, formando  $\text{Na}^+$  e  $\text{CN}^-$ . Como o íon  $\text{Na}^+$  é proveniente de uma base forte (NaOH), ele não hidrolisa. Já o íon  $\text{CN}^-$  provém de um ácido fraco e promove a hidrólise, como mostra a equação a seguir:



A constante de hidrólise dessa reação será dependente do valor da constante ácida do ácido cianídrico. Consultando a Tabela 3.1, teremos:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,01 \times 10^{-14}}{4,0 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

A hidrólise dos cátions possui o mesmo conceito da hidrólise de ânions, entretanto, os produtos são uma base fraca e íons  $\text{H}^+$  em solução, tendo como resultado um pH mais ácido. A hidrólise de um cátion genérico  $\text{M}^+$  pode ser representada pela Equação 3.8.



Portanto, a constante de hidrólise do cátion é dada por:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_h = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}^+]}$$

Multiplicando numerador e denominador por  $[\text{OH}^-]$ , teremos:

$$K_h = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}^+]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \times [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_h = \frac{1}{K_b} \times K_w = \frac{K_w}{K_b} \quad (3.9)$$

Portanto, com os valores de  $K_w$  e  $K_b$  é possível calcular a constante de ionização de cátions. Alguns valores de  $K_b$  estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 | Constantes de dissociação de algumas bases fracas

Base	Reação de dissociação (Brønsted-Lowry)	$K_b$
Amônia	$\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_{4(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Hidroxilamina	$\text{NH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^-$	$9,1 \times 10^{-9}$
Metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_{3(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^-$	$4,4 \times 10^{-4}$
Nicotina	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})}^-$	$7,4 \times 10^{-7}$
Fosfina	$\text{PH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{PH}_{4(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^-$	$1,0 \times 10^{-14}$

Fonte: adaptado de Russel (2008).



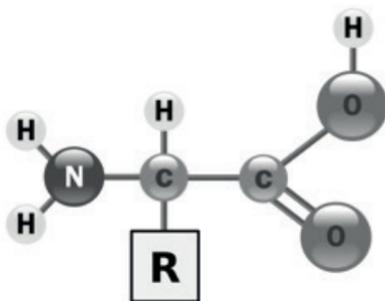
### Assimile

A constante de hidrólise de ácidos é calculada por  $K_h = K_w / K_a$ , enquanto a constante de hidrólise de bases é calculada por  $K_h = K_w / K_b$ .



Algumas moléculas possuem em sua estrutura um grupo ácido e um grupo básico, adquirindo um perfil anfótero, como os aminoácidos (Figura 3.1). Essas espécies são as unidades básicas das proteínas.

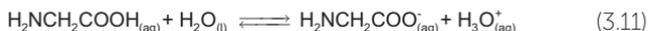
Figura 3.1 | Estrutura básica de um aminoácido



Fonte: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Amino\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Amino_acid)>. Acesso em: 28 out. 2017.

Diferentes aminoácidos têm diferentes grupos R ligados ao átomo de carbono central. Por exemplo, na glicina que é o aminoácido mais simples, R é um átomo de hidrogênio; enquanto que na alanina R é um grupo  $\text{CH}_3$ .

Para a glicina, podemos representar seu caráter básico através da Equação 3.10; já seu caráter ácido é representado através da Equação 3.11.



Existem casos de hidrólise em que não ocorre a formação de íons em solução, o que é o caso da hidrólise da molécula da sacarose: a quebra de uma ligação C-O pela água leva à formação de glicose e frutose. A celulose produz uma hidrólise parecida com a da sacarose. Esses processos são comuns e seguem o mesmo conceito, que é a quebra de uma molécula em reação com água, mas possuem aplicações diferentes das que estudamos neste material. Muitos outros processos químicos de hidrólise não ocorrem mediante a formação de íons, como é o caso da formação de peptídeos via hidrólise de proteínas por enzimas (SILVA, 2009).



O grau de hidrólise também pode ser aplicado em substâncias não iônicas, pois a hidrólise é caracterizada pela quebra da molécula em reação com a água. A sacarose, por exemplo, sofre hidrólise, se transformando em glicose e frutose. É comum a hidrólise envolvendo condições de alteração de pH, como hidrólises ácidas ou básicas, ou então envolvendo microrganismos, como hidrólises enzimáticas, fúngicas, entre outras. O artigo de Rodrigues et al. (2000) fala sobre a hidrólise heterogênea de ácidos utilizadas na produção de um tipo especial de açúcar, o açúcar invertido. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20612000000100020](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612000000100020)>. Acesso em: 21 set. 2017.

O grau de hidrólise também é utilizado para cálculos e é dado pela razão entre a concentração de sal hidrolisado e a concentração inicial desse sal, de acordo com a Equação 3.12.

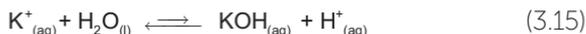
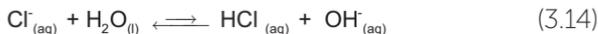
$$\alpha_h = \frac{[\text{hidrolisado}]}{[\text{inicial}]} \quad (3.12)$$

O valor do grau de hidrólise varia de 0 a 1 e não possui unidade. É muito comum utilizar esse fator na forma de porcentagem, multiplicando-se o resultado por 100.

## Sem medo de errar

Como responsável por um laboratório de análises terceirizado, você está preparando soluções para realizar testes em diversos produtos. A elaboração deve ser acompanhada de relatórios completos. Para isso, é necessário calcular a constante de hidrólise de cada um dos sais utilizados para a produção das soluções a serem preparadas. Essas soluções são de concentração 0,1 M e formadas pelos sais cloreto de potássio (KCl), sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e fluoreto de sódio (NaF).

Para o primeiro sal proposto, após dissolução do cloreto de potássio, os íons não sofrem hidrólise de Arrhenius. Isso ocorre pois o sal é formado por uma base forte e um ácido forte, o que significa que os seus íons preferem permanecer em solução do que reagir com a água, formando os íons hidrogênio ou hidroxila. Você pode analisar as Equações 3.13, 3.14 e 3.15 para chegar a essa conclusão. Com isso, a constante de hidrólise terá um valor desprezível.



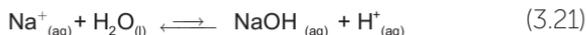
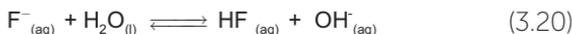
Para o segundo sal proposto, teremos:



O segundo sal proposto, o sulfato de amônio, é formado por um ácido forte, que é o ácido sulfúrico, e uma base fraca, que é a amônia. Dessa forma, após dissolução, somente o cátion, proveniente da base fraca, reagirá com água. Para calcular a constante de hidrólise desse sal é preciso consultar a Tabela 3.2, para obter o valor da constante de basicidade da base que forma o cátion existente no sal, e para esse valor encontramos  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ . Dessa forma, basta aplicar isso na Equação 3.9:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,01 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \rightarrow K_h = 5,61 \times 10^{-10}$$

O terceiro sal proposto, o fluoreto de sódio, é formado por uma base forte, que é o hidróxido de sódio, e por um ácido fraco, que é o ácido fluorídrico:



Dessa maneira, somente o ânion, proveniente do ácido fraco, reagirá com a água. Para calcular a constante de hidrólise desse sal é preciso consultar a Tabela 3.1, para obter o valor da constante de ionização do ácido que forma o ânion existente no sal, e para esse valor encontramos  $K_a = 6,7 \times 10^{-4}$ . Dessa maneira, para encontrar a constante de ionização, teremos:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,01 \times 10^{-14}}{6,7 \times 10^{-4}} = 1,51 \times 10^{-11}$$

Com essa informação, você pode iniciar a preparação do relatório de preparo das soluções.

Para a resolução dessa situação, é preciso consultar a bibliografia de maneira adequada para os dados dos valores da constante de ionização dos ácidos ( $K_a$ ) e das constantes de dissociação das bases ( $K_b$ ), além de ser importante a execução dos cálculos de maneira acertada.

## Avançando na prática

### Grau de ionização de proteínas

#### Descrição da situação-problema

As proteínas são formadas por diversos aminoácidos ligados. Esses agrupamentos apresentam uma ligação especial chamada de ligação peptídica, que é a ligação entre um resíduo ácido de um aminoácido com o  $\text{NH}_2$  de outro aminoácido. A quebra dessa ligação peptídica é chamada de clivagem, que origina peptídeos de diferentes tamanhos (número menor de aminoácidos ligados) e aminoácidos livres. Esse processo é denominado hidrólise proteica (SILVA et al., 2009). Em um laboratório de análise, foi solicitada a análise de uma determinada amostra de proteína. A amostra proteica apresenta 1,5 mg/L de nitrogênios totais, e uma análise quantitativa (utilizando um aparelho e cromatografia líquida de alta eficiência) constatou que uma das frações da proteína possui grau de hidrólise de 27%. Sua tarefa é explicar o que significa esse resultado em seu relatório. No seu relatório deve constar também qual é a quantidade de nitrogênios livres obtidos no processo de hidrólise.

#### Resolução da situação-problema

O grau de hidrólise de uma proteína é calculado de maneira bem parecida com a da hidrólise de sais, e a Equação 3.22 representa o cálculo do grau de hidrólise das proteínas:

$$\text{GH}^{\%} = \frac{(\text{NA})}{(\text{NT})} \times 100 \quad (3.22)$$

Na equação, GH é o grau de hidrólise; NA corresponde aos nitrogênios  $\alpha$ -aminados (livres); e NT, aos nitrogênios totais. Note que esta é a mesma fórmula que vimos para o cálculo de grau de hidrólise de sais.

O grau de hidrólise de 27% corresponde à porcentagem de nitrogênios proteicos que foram liberados da proteína (1 N por

aminoácido), resultado da quebra das ligações peptídicas pela água. Nesse caso, a quantidade de nitrogênio que foi hidrolisada será igual a:

$$GH\% = \frac{(NA)}{(NT)} \times 100$$

$$27\% = \frac{NA}{1,5 \text{ mg}} \times 100 = \frac{27 \times 1,5}{100} = 0,405 \text{ mg}$$

Em seu relatório deve constar que GH é a porcentagem de nitrogênios que estão livres, sem ligação peptídica, e quanto de nitrogênio foi hidrolisado, ou seja, que 27% dos aminoácidos se separaram da proteína, assim como a massa de *N* livre, que é de 0,405 mg.

## Faça valer a pena

**1.** Cátion é uma espécie formada pela perda de um elétron de um átomo, e ânion corresponde ao ganho de um elétron pelo elemento neutro. Qual fator diferencia o comportamento dos cátions e dos ânions no processo de hidrólise de Arrhenius?

- Os cátions ficam envoltos pelo hidrogênio da água por conta da polaridade.
- Os cátions reagem com o  $H^+$  da água, deixando a solução ácida.
- Os ânions reagem com o  $OH^-$  da água, deixando a solução básica.
- Os cátions reagem com o  $OH^-$  da água, deixando a solução ácida.
- Os ânions reagem com o  $H^+$  da água, deixando a solução ácida.

**2.** O ácido cianídrico é utilizado na fabricação do plástico, corantes diversos, acrílicos, pesticidas (propriedade descoberta durante a primeira Guerra Mundial), fertilizantes agrícolas e extração de minérios como ouro e prata. O ácido fluorídrico é utilizado para a composição de diversos superácidos (ácidos de acidez maior que o do ácido sulfúrico 100%), sendo também aplicado em larga escala na fusão e na refinação de alumínio secundário. Outra aplicação do ácido cianídrico é na indústria de vidros como um agente para a corrosão destes, criando o efeito do jato de areia e de vidro fosco.

Fonte: adaptado de <<http://www.infoescola.com/quimica/acido-cianidrico/>> e <<http://www.infoescola.com/quimica/acido-fluoridrico/>>. Acesso em: 22 set. 2017.

Complete as lacunas da frase:

O ácido cianídrico possui  $K_a = 1,0 \times 10^{-10}$  e o ácido fluorídrico possui  $K_a = 6,7 \times 10^{-4}$ . Isso significa que, em relação ao ácido fluorídrico, o ácido cianídrico é mais \_\_\_\_\_. Dessa maneira, é possível afirmar que seu ânion hidrolisa \_\_\_\_\_, além de sua constante de hidrólise de Arrhenius ser \_\_\_\_\_ do que o ânion fluoreto.

A alternativa que preenche corretamente as lacunas é:

- a) forte, menos, menor
- b) fraco, mais, maior
- c) fraco, menos, maior
- d) forte, mais, maior
- e) fraco, mais, menor

**3.** “O nitrito de potássio é usado como inibidor de corrosão, como agente redutor do processo Benfield (produção de fertilizantes) e no vidro sintetizado, para esmaltagem. O nitrito de potássio é vendido como cristal úmido para ajudar a atrasar a produção de aglomerantes.”

Fonte: <<http://www.gentrochema.nl/pt/potassium-nitrite/>>. Acesso em: 22 set. 2017.

Qual é a expressão correta para a constante de hidrólise do sal nitrito de potássio ( $KNO_2$ )?

a)

$$K_h = \frac{[HNO_2] \cdot [HO^-]}{[NO_2^-]}$$

b)

$$K_h = \frac{[HNO_2] \cdot [H^+]}{[NO_2^-]}$$

c)

$$K_h = \frac{[KOH] \cdot [H^+]}{[K^+]}$$

d)

$$K_h = \frac{[KOH] \cdot [HO^-]}{[K^+]}$$

e)

$$K_h = [HNO_2] \cdot [HO^-]$$

## Seção 3.2

### Hidrólise salina

#### Diálogo aberto

Anteriormente, vimos os processos de hidrólise e vimos quais são as condições de hidrólise para diversas substâncias diferentes. Nesta seção, estudaremos a hidrólise de sais e como esse processo influencia no pH da solução. Para isso, conheceremos a classificação dos sais em diferentes grupos, de acordo com a acidez e a basicidade dos compostos que os formaram. A partir desse ponto, você aprenderá a realizar a previsão do pH, assim como calculá-lo. A aplicação desse procedimento é comum em laboratórios de análises químicas, assim como em indústrias de alimentos, fertilizantes, farmacêuticas ou ambientais. O estudo do pH de sais é diversificado e pode ser muito útil no dia a dia de um analista de laboratório.

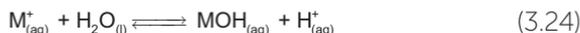
Você atua em um laboratório de análises químicas terceirizado que recebe semanalmente amostras de indústrias para análises. Ao iniciar o seu turno de trabalho, você percebeu que na troca de turnos do laboratório um dos seus colegas estava preparando algumas soluções salinas que serão utilizadas em processos analíticos solicitados por uma empresa. Entretanto o seu colega não teve tempo suficiente para terminar a preparação das soluções antes do final do turno e deixou as soluções em repouso, mas não indicou quais eram os sais dissolvidos em cada recipiente. Sabe-se que as soluções são dos seguintes sais: acetato de sódio, cloreto de potássio e cloreto de amônio. Sua tarefa é rotular as soluções de maneira correta. Todos os sais listados apresentam o mesmo comportamento em solução? Qual é o método que deverá ser utilizado para a determinação dos sais em solução?

Seguindo os conceitos de dissolução e hidrólise que já aprendemos nesta unidade, você saberá conduzir os procedimentos adotados na prática para a resolução do desafio proposto e aprenderá um pouco mais sobre o trabalho de um analista químico.

Bons estudos!

## Não pode faltar

Como vimos anteriormente, na hidrólise salina ocorre a reação de íons dissociados com a água, formando um ácido fraco e/ou uma base fraca. Simplificadamente, para ânions e cátions dissociados, temos:



A hidrólise apresentada pode ser tomada como um distúrbio do equilíbrio da autodissociação da água. Quando o equilíbrio de dissociação da água (Equação 3.25) é perturbado, a igualdade entre as concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$  presente na água pura deixa de existir. Ou seja, a solução deixa de ser neutra.



A hidrólise de um ânion tende a aumentar o pH da solução, enquanto a hidrólise de um cátion tende a diminuí-lo (RUSSELL, 2008).

A fim de compreender melhor o fenômeno de alteração do pH pela hidrólise, é necessário examinar separadamente o comportamento de quatro categorias de sais:

### ***1 - Sais formados a partir de ácidos e bases fortes***

Quando são dissolvidos em água, apresentam uma reação neutra, ou seja, não influenciam na concentração dos íons  $H^+$  ou  $OH^-$ . Isso ocorre porque o equilíbrio da reação tende a formar os pares mais fracos de ácido e base, o que significa manter os cátions e ânions em solução (Equações 3.23 e 3.24 deslocadas para a esquerda). Com isso, o equilíbrio de dissociação da água não é alterado, permanecendo a condição  $[H^+] = [OH^-]$ .



### **Exemplificando**

Sais como  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $LiNO_3$ ,  $LiClO_4$ ,  $NaNO_3$  e  $NaClO_4$  não sofrem hidrólise salina, portanto, não afetam o pH de uma solução. Esses sais são obtidos pela reação de neutralização entre um ácido forte ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$  - primeiro hidrogênio etc.) e uma base forte ( $LiOH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $CsOH$  etc. (FATIBELLO-FILHO et al., 2006).

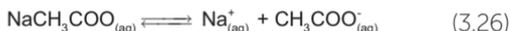
## II - Sais formados a partir de ácidos fracos e bases fortes

Quando são dissolvidos em água, apresentam uma solução de caráter alcalino, ou seja, a solução ficará com excesso de íons  $\text{OH}^-$ . Isso ocorre pois o ânion tende a se juntar com o cátion da dissociação da água, formando o ácido de origem, que é fraco e levemente dissociado, o que deixará os íons hidroxila da água em excesso no meio.



### Exemplificando

É o caso do acetato de sódio. Veja as equações a seguir:



A Equação 3.27 mostra o equilíbrio final do sistema, em que o cátion sódio e o ânion hidroxila ficam livres em solução, deixando a solução com caráter básico. O ácido acético, por ter grau de ionização baixo, praticamente não é ionizado e permanece na forma molecular. Assim temos o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$ .

## III - Sais formados a partir de ácidos fortes e bases fracas

Quando são dissolvidos em água, esses sais formam uma solução de caráter ácido. Isso ocorre porque o cátion do sal irá reagir com os íons hidróxido que foram produzidos na dissociação da água, produzindo uma base fraca e liberando os íons hidrogênio em solução.



### Exemplificando

Um exemplo de um sal desse tipo é o cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ). Sua hidrólise é representada por:



Podemos observar que na Equação 3.29 ocorre a formação de hidróxido de magnésio (base fraca, portanto, baixa dissociação). O ânion cloro não faz ligação química com  $\text{H}^+$ , pois o ácido  $\text{HCl}$  se encontra totalmente dissociado. Isso aumenta  $[\text{H}^+]$ , tornando a solução ácida.

#### IV – Sais formados por ácidos fracos e bases fracas

Quando dissolvidos em água, o cátion irá formar uma base fraca não dissociada, já a hidrólise do ânion irá levar à formação de um ácido fraco não ionizado. Portanto, a alteração do pH irá depender dos valores das constantes de acidez ( $K_a$ ) e basicidade ( $K_b$ ) dos compostos formados na hidrólise salina.

- Se  $K_a \approx K_b$ : o produto iônico da água permanece inalterado, ou seja,  $\text{pH}=7$ .

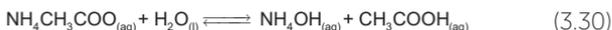
- Se  $K_a > K_b$ : a solução será levemente ácida.

- Se  $K_b > K_a$ : a solução será levemente básica.



#### Exemplificando

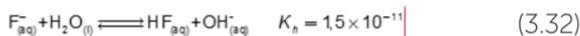
Veja a hidrólise do acetato de amônio:



A constante de ionização do ácido acético é  $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$  e a constante de dissociação do hidróxido de amônio é  $K_b = 1,71 \times 10^{-5}$ , sendo a diferença de valores insignificante. Portanto  $K_a = K_b$ . Logo, o pH de uma solução desse sal é neutro.

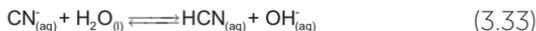
Como a constante de hidrólise de um ânion é dada por  $K_h = K_w / K_a$  e a de um cátion por  $K_h = K_w / K_b$ , os valores isolados de hidrólise de cada espécie podem ser comparados, obtendo-se qualitativamente o pH como ácido ou básico.

Para o sal fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), temos:



Observamos que  $K_h$  para a hidrólise do cátion (que tende a deixar a solução com caráter ácido) é um pouco maior do que  $K_h$  para a hidrólise do ânion (que tende a deixar a solução com caráter básico). Nesse caso, a solução terá um pequeno excesso de íons hidrogênio e, dessa forma, a solução de  $\text{NH}_4\text{F}$  em água terá caráter ácido.

Outros sais possuem características inversas ao fluoreto de amônio, tais como o cianeto de amônio ( $\text{NH}_4\text{CN}$ ), cuja equação de hidrólise do ânion é mostrada na equação 3.33.



Neste caso, a  $K_h$  do ânion é  $2,5 \times 10^{-5}$ , ou seja, esse é o valor que

tende à produção de íons hidróxido na solução. Já o valor do  $K_h$  do cátion é  $5,6 \times 10^{-10}$  para a produção de íons hidrogênio na solução. Como o valor da constante de hidrólise do ânion é maior, a solução terá um caráter básico.

Para sais formados por ácidos e bases fracos, como os dois irão sofrer hidrólise, a *constante de hidrólise do sal* precisa conter a constante da água e as constantes de ionização do ácido e da base que são formadores desse sal (Equação 3.34):

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (3.34)$$



### Exemplificando

O sal hipoclorito de amônio ( $\text{NH}_4\text{ClO}$ ) é formado pela reação de um ácido fraco (ácido hipocloroso) e uma base fraca (amônia). Para calcular a constante de hidrólise dos íons dessa substância, você deve utilizar o valor de  $K_a = 3,2 \times 10^{-8}$ , de  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$  e de  $K_w = 1,01 \times 10^{-14}$ , todos a 25 °C. Então, a constante de hidrólise do sal será:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{1,01 \times 10^{-14}}{(3,2 \times 10^{-8}) \cdot (1,8 \times 10^{-5})} = 1,75 \times 10^{-2}$$

Para o cálculo do pH das soluções salinas, é importante observarmos o grau de ionização do sal em questão e, a partir dele, obter a concentração de  $\text{H}^+$ . Inicialmente, você pode montar uma tabela para auxiliar no cálculo.



### Exemplificando

Vamos calcular o pH de uma solução de brometo de amônio a 0,01 mol/L e um grau de ionização de 10%.

Primeiro, você deve montar uma tabela simples com a equação química da hidrólise do sal, sabendo que ele é formado por um ácido forte e uma base fraca (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 | Técnica de cálculo de pH em soluções salinas

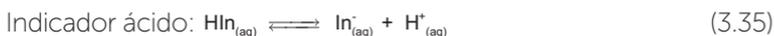
Equação	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Br}^-$	
[ ] inicial	0,01	Zero    Zero
Hidrolisou	$0,01 \times 10\% = 0,001$	0,001    0,001
Equilíbrio	$0,01 - 0,001 = 0,009$	0,001    0,001

Fonte: elaborada pelo autor.

Ou seja, a concentração de  $\text{H}^+$  dessa solução será sempre referente ao número de moléculas de água. O cálculo do pH dessa solução será:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 10^{-3} = 3$$

Como vimos anteriormente, uma maneira de conhecer o pH de uma solução qualitativamente é utilizando os indicadores ácido-base. Essas substâncias são um ácido ou uma base de Brønsted-Lowry, cujo par conjugado apresenta uma coloração diferenciada. Ou seja, o composto ácido apresenta uma coloração e a base conjugada apresenta outra coloração, podendo uma delas ser incolor. Independentemente das cores, uma mudança de cor é suficiente para ser visualizada em soluções diluídas. A interconversão de todos os indicadores é parecida. Então, iremos utilizar a abreviatura **HIn** para representar a *forma ácida* e  $\text{In}^-$  para a *forma básica* conjugada de um indicador qualquer. Dessa forma, o equilíbrio representado anteriormente pode ser escrito como apresenta a Equação 3.35 para um indicador ácido e como apresenta a Equação 3.37 para um indicador básico. Ambos apresentam constantes de equilíbrio definidas pelas Equações 3.36 e 3.38.



$$K_{in} = \frac{[\text{In}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad (3.36)$$

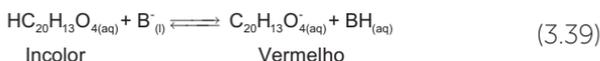


$$K_{in} = \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3.38)$$

Cada indicador possui um valor específico de  $K_{in}$ . Portanto, o intervalo de pH em que ocorre a variação da coloração muda de um indicador para outro. Isso significa que, se testarmos uma solução com diferentes indicadores, poderemos ter uma determinação de pH relativamente precisa da solução.

Alguns indicadores são mais estáveis como bases, sendo preparados na forma  $\text{In}^-$ , e outros na forma ácida **HIn**, sendo que, dependendo da substância, a concentração necessária para que ocorra a observação da coloração é tão baixa que se torna desprezível na solução a ser analisada (RUSSELL, 2008). O processo de deslocamento do equilíbrio de um indicador é chamado de interconversão das cores. A fenolftaleína (nome IUPAC 3,3 bis (4-hidroxifenil) - 1 - (3H) - isobenzofuranona e fórmula molecular

$\text{HC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4$ ) é um indicador muito bom, e sua interconversão de cores pode ser representada pela Equação 3.39.



Nesse caso, o indicador é preparado na forma protonada (**HIn**, indicador ácido), que é incolor. Em meio básico ocorre remoção de seu hidrogênio ácido, formando o ânion que tem coloração rosa. Outros indicadores possuem outras colorações, como o azul de bromotimol, que é amarela em meio ácido e azul em meio básico.

O ponto de viragem de um indicador é definido como a faixa de pH em que ocorre a alteração visual. A Tabela 3.4 indica a faixa de pH da viragem de alguns indicadores ácido-base mais usuais em laboratório.

Tabela 3.4 | Indicadores de pH e suas faixas de viragem, à 25 °C

Indicador	Cor inicial	Faixa de pH da viragem	Cor final
Violeta de metilo	Amarelo	0,0 - 1,6	Azul púrpura
Azul de timol	Vermelho	1,2 - 2,8	Amarelo
Amarelo de metilo	Vermelho	2,9 - 4,0	Amarelo
Azul de bromofenol	Amarelo	3,0 - 4,6	Violeta
Vermelho do congo	Azul	3,0 - 5,2	Vermelho
Alaranjado de metila	Vermelho	3,0 - 4,4	Amarelo
Púrpura de bromocresol	Amarelo	5,2 - 6,8	Violeta
Azul de bromotimol	Amarelo	6,0 - 7,6	Azul
Vermelho de metila	Vermelho	4,4 - 6,2	Amarelo
Vermelho de feno	Amarelo	6,6 - 8,0	Vermelho
Azul de timol	Amarelo	8,0 - 9,6	Azul
Fenolftaleína	Incolor	8,2 - 10,0	Rosa-carmim
Timolftaleína	Incolor	9,4 - 10,6	Azul
Amarelo de alizarina R	Amarelo	10,1 - 12,0	Vermelho
Carmim de índigo	Azul	11,4 - 13,0	Amarelo

Fonte: Vogel (1981).



**Refleta**

A mudança na coloração que a visão humana pode perceber varia de uma pessoa para outra. Com isso, perguntamos: possível que cada analista determine um ponto de viragem da coloração em valores diferentes?



Extratos de diversos vegetais podem ser utilizados como indicadores ácido-base, por exemplo: o pimentão verde e a beterraba. Para aprender a preparar esses indicadores, acesse o link disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc17/a07.pdf>>. Acesso em: 1 set. 2016.

Até o momento, você viu duas teorias de ácidos e bases, a de Arrhenius e a de Brønsted-Lowry. As duas teorias convergem no conceito de ácido, sendo ácido uma espécie que fornece  $H^+$  para o meio. Para o conceito de base há uma diferença entre as duas, pois, para Arrhenius, base é o composto que se dissocia liberando o ânion  $OH^-$ , e para Brønsted-Lowry, base é o composto que consegue captar  $H^+$ . Com essa expansão de conceito, compostos como a amônia ( $NH_3$ ) tiveram o comportamento básico explicado, já que ao adicionarmos amônia em água temos um aumento do pH. Essa capacidade de capturar  $H^+$  da água é atribuída à presença de um par de elétrons não ligantes em sua estrutura, como mostra a Figura 3.2. A hidrólise da amônia pode ser representada pelas Equações 3.40 ou 3.41.

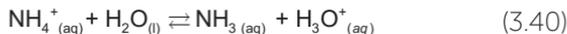
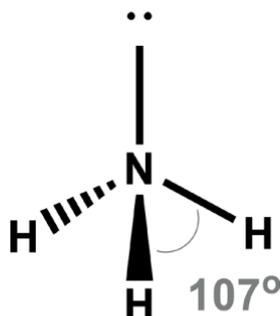


Figura 3.2 | Molécula de amônia representada com o par de elétrons não ligantes



Fonte: elaborada pelo autor.

O químico G. N. Lewis formulou uma terceira teoria, na qual a base é uma espécie que possui par de elétrons para doar aos compostos ácidos e o ácido é um receptor de par de elétrons. Nessa teoria, uma base pode doar seu par de elétrons para outras espécies químicas além do  $H^+$ , aumentando muito o número de

espécies consideradas ácidos e bases. Até então, a ênfase tem sido na água como solvente e no próton como fonte de propriedades ácidas. Nesses casos, é mais útil a definição de Brønsted-Lowry. De fato, a maioria das soluções que utilizamos são aquosas. A vantagem da teoria de Lewis é que ela nos permite tratar uma maior variedade de reações, incluindo as que não envolvem transferência de prótons, como reações ácido-base em solventes diferentes de água (BROWN, 2005).



### Assimile

É importante ressaltar que os conceitos de ácido são iguais nas teorias de Arrhenius e Brønsted-Lowry. Porém, o conceito de bases de Brønsted-Lowry é mais amplo, de modo a englobar bases que não se dissociam em  $\text{HO}^-$ . Bases são definidas da mesma forma por Brønsted-Lowry e Lewis. Porém, o conceito de ácido de Lewis é mais amplo, pois abrange espécies diferentes do  $\text{H}^+$ .

Os íons metálicos se comportam como ácidos de Lewis em solução aquosa, sendo que as interações e o modelo de ácidos e bases de Lewis podem explicar o contexto das interações entre os íons metálicos e as moléculas de água que dão origem a esse comportamento ácido.

Como os íons metálicos são carregados positivamente, eles atraem os pares de elétrons não compartilhados das moléculas de água. Essa interação é chamada de hidratação, que permite aos sais dissolverem na água. Esse processo, portanto, pode ser imaginado como uma interação ácido-base de Lewis, na qual o íon metálico age como um ácido de Lewis e as moléculas de água, como bases de Lewis (BROWN, 2005).

### Sem medo de errar

Você precisa rotular de maneira correta três soluções dos sais: acetato de sódio, cloreto de potássio e cloreto de amônio. Assim sendo, você precisa determinar qual é o método que deverá ser utilizado para a determinação dos sais dissolvidos nas soluções.

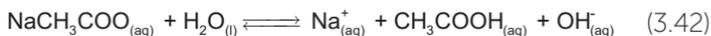
A determinação de substâncias pode ocorrer de diversas maneiras, sendo uma delas estudando o comportamento desses sais em solução. Vimos que diferentes sais afetam de maneira diferente o

pH, e como os três sais que precisam ter as soluções identificadas, apresentando em sua estrutura íons diferentes, este pode ser um caminho. Ou seja, a determinação do pH de soluções é uma das formas qualitativas de identificação de substâncias. Mas por que qualitativa, sendo que o pH é uma medida quantitativa? O pH da solução irá medir a concentração dos íons hidrogênio que existem na solução e indicará se o pH da solução é ácido, básico ou neutro, tendo um valor quantitativo, sim, mas sem a opção de determinar qual substância estará presente na solução.

Portanto, o método mais simples para a determinação das soluções desses sais é utilizando-se um medidor de pH, que pode ser eletrônico ou na forma de papel indicador (como o papel tornassol).

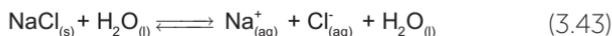
O primeiro passo para a determinação dessas soluções é submeter à medida do pH de cada uma delas. Com esses dados em mãos, você deve estudar o comportamento esperado para o pH de cada sal:

- Acetato de sódio: formado por ácido acético (fraco) e hidróxido de sódio (forte), ou seja, o ácido fraco sofre hidrólise, deixando a solução com excesso de sódio e íons hidroxila na solução, de acordo com a Equação 3.41.



Portanto, pode-se concluir que o pH dessa solução deve ser básico.

- Cloreto de potássio: este sal é formado pela reação do ácido clorídrico (forte) com o hidróxido de potássio (forte), portanto, nenhum dos dois íons possuem a tendência de hidrolisar, ou seja, permanecerão na forma ionizada e não haverá a interferência nas concentrações dos íons hidrogênio e hidroxila, de acordo com a Equação 3.42.



Conclui-se, portanto, que este sal possui a tendência de manter a solução com caráter neutro.

Cloreto de amônio: este sal é formado pela reação do ácido clorídrico (ácido forte) com a amônia (base fraca), portanto, a base terá a tendência de sofrer hidrólise, deixando a solução com os íons cloreto e hidrogênio (ou hidrônio) livres na solução, de acordo com a Equação 3.43.



Logo, é possível concluir que essa solução terá caráter ácido.

Analisando os resultados experimentais e os esperados para o pH, você deverá relacionar as medidas de pH com o comportamento esperado de cada solução, sendo:

- pH ácido: cloreto de amônio.
- pH básico: acetato de sódio.
- pH neutro: cloreto de sódio.

Agora, só resta rotular as soluções e prosseguir com as análises do dia.

## Avançando na prática

### Preparo de soluções com pH definido

#### Descrição da situação-problema

Trabalhando em um laboratório de pesquisa e desenvolvimento, foi solicitada uma solução contendo íons cianeto com pH próximo de 11,7. Como analista do laboratório, sua tarefa é elaborar essa solução, definindo qual é a concentração adequada. Manusear cianetos é uma tarefa que exige muito cuidado. A ingestão ou inalação leva à formação de HCN, que leva à morte pela inalação da enzima responsável pela absorção de  $O_2$  pelas células. O cheiro característico de amêndoas amargas indica que o ambiente deve ser imediatamente evacuado e ventilado (mas atenção: mais da metade da população não consegue sentir esse cheiro!). O íon cianeto é proveniente de um ácido fraco (ácido cianídrico – HCN), portanto, sofre hidrólise salina. A constante de ionização do ácido cianídrico pode ser consultada em uma tabela de ácidos e vale  $4 \times 10^{-10}$ .

#### Resolução da situação-problema

Você deve começar analisando o sal. A constante de hidrólise desse sal pode ser calculada conforme mostrado a seguir, em que temos:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,0 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

A hidrólise desse sal ocorre de acordo com o equilíbrio  $CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCN_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ , sendo que a equação da constante de hidrólise é dada por  $K_h = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]}$ .

Como o  $\text{pH} = 11$ , o  $\text{pOH}$  pode ser obtido por  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , sendo  $\text{pOH} = 2,3$ . Dessa maneira:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2,3} = 5,0 \times 10^{-3}$$

Agora, ficará mais fácil elaborar um quadro para calcular o grau de hidrólise, como vemos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 | Análise para cálculo da concentração inicial de NaCN

	CN <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	⇌	HCN	OH <sup>-</sup>
Início da reação	1,0			0	0
Reage e forma	$5,0 \times 10^{-3}$			$5,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$
No equilíbrio	$X - 5,0 \times 10^{-3}$			$5,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$

Fonte: elaborada pelo autor.

Substituindo os valores das concentrações na equação da constante de hidrólise teremos:

$$K_h = \frac{5,0 \times 10^{-3} \cdot 5,0 \times 10^{-3}}{X - 5,0 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^{-3}$$

Levando em conta que, devido à baixa extensão hidrólise,  $X - 5,0 \times 10^{-3} \approx X$ , teremos:

$$\frac{2,5 \times 10^{-5}}{X} = 2,5 \times 10^{-5} \quad X = \frac{2,5 \times 10^{-5}}{2,5 \times 10^{-5}} = 1 \text{ mol/L}$$

Portanto, a solução inicial deve ter concentração de 1 mol/L.

## Faça valer a pena

**1.** Ácidos fracos e bases fracas são compostos que apresentam baixos  $K_a$  e  $K_b$ .

Análise as afirmações considerando a hidrólise de um sal formado por um cátion de base fraca e de um ânion de ácido fraco:

I – A solução será neutra, pois os dois sofrem hidrólise.

II – Ocorre hidrólise em ambos, cátion e ânion.

III – A hidrólise ajuda a manter os cátions e ânions na forma de íons.

Está correto o que consta em:

a) I, somente.

b) II, somente.

c) II e III somente.

d) I e II, somente.

e) I, II e III.

**2.** O ácido acético é um dos principais componentes do vinagre, sendo o responsável pelo seu sabor ácido. Já hidrazina é utilizada como

combustível de foguetes ou ainda como material de partida de inúmeras sínteses orgânicas.

Sabemos que a constante ácida do ácido acético é  $1,8 \cdot 10^{-5}$  e que a constante básica da hidrazina é  $1,7 \cdot 10^{-6}$ . Dessa forma, qual será o valor da constante de hidrólise do ânion acetato e do cátion hidrazina, respectivamente, e qual será o caráter do sal acetato de hidrazina?

- a)  $5,6 \cdot 10^{-10}$ ,  $5,95 \cdot 10^{-9}$  e a solução será ácida.
- b)  $5,95 \cdot 10^{-9}$ ,  $5,6 \cdot 10^{-10}$  e a solução será alcalina.
- c)  $5,6 \cdot 10^{-10}$ ,  $5,95 \cdot 10^{-9}$  e a solução será alcalina.
- d)  $5,95 \cdot 10^{-9}$ ,  $5,6 \cdot 10^{-10}$  e a solução será ácida.
- e)  $5,6 \cdot 10^{-10}$ ,  $5,95 \cdot 10^{-9}$  e a solução será neutra.

**3.** O valor de pH de uma solução varia de 1 a 14 e mede a concentração de  $H_3O^+$  na solução, sendo que  $pH = -\log H_3O^+$ . O pH pode ser afetado pela adição de sais na solução.

É possível afirmar que um sal sofreu hidrólise aquosa? E qual é a faixa de pH dessa solução, apenas analisando sua fórmula molecular?

- a) Não, porém todo ânion hidrolisa, formando ácido e deixando a solução alcalina.
- b) Não, pois o pH de soluções salinas é sempre neutro.
- c) Sim, o pH de soluções salinas de todas as combinações são alterados pela concentração.
- d) Sim, pelas características do cátion e do ânion, analisando a força dos ácidos e bases que formaram o sal.
- e) Depende, porém, devemos levar em conta a hidrólise do cátion, que ocorre em todas as soluções salinas.

## Seção 3.3

### Solução-tampão

#### Diálogo aberto

Aprendemos que a dissolução de sais em água normalmente ocorre acompanhada de uma reação característica chamada hidrólise salina, entre a água e os íons do sal dispersos na solução. Mas esta é uma característica de íons formados por base fraca e/ou ácido fraco. Ou seja, não ocorre em soluções de sais formados por ácido forte e base forte. Vimos também que a hidrólise altera de forma significativa o pH da solução. Mas toda solução varia o pH? A resposta é: depende de sua composição. Nosso sangue, por exemplo, tem uma faixa de variação muito pequena no pH. Isso ocorre porque algumas soluções apresentam um efeito de impedir alterações no pH, ou seja, impedir que ele aumente ou diminua bruscamente. Agora, você aprenderá os conceitos relacionados a estas soluções: as soluções-tampão.

Nesta situação-problema você atuará como um profissional do ramo da química analítica que trabalha em um laboratório de serviços terceirizados para clientes que desejam manter o controle de qualidade dos produtos comprados e vendidos pelo seu estabelecimento. Sabemos que em um laboratório o preparo de soluções é uma das situações mais cotidianas e rotineiras, principalmente para utilização em processos analíticos, limpeza de vidrarias, soluções crioscópicas e também para produção de soluções de pH padronizados, que são utilizados para, entre outros processos, calibração dos eletrodos dos pHmetros. Chegaram até o laboratório algumas amostras de leite de um produtor rural. O leite é um alimento muito perecível. Portanto as análises precisam ocorrer sem demora. Das análises para o leite, grande parte são direcionadas à sua acidez. Por isso, o uso de um pHmetro é imprescindível, mas é preciso calibrá-lo. Para uma calibração efetiva dos eletrodos do pHmetro, as soluções utilizadas na calibração deles são padronizadas em pH 7,0 e em pH 4,0. Você, como químico de um laboratório de análises, precisará manusear bem as substâncias para produzir as duas soluções nas quais o pH final deve se encontrar em tais condições. Como escolher os componentes de uma solução-

tampão? Quais são as quantidades que devem ser utilizadas? Qual é o procedimento realizado para preparar as duas soluções-tampão de pH padrão?

Com base nesse princípio, este último desafio visa ao desenvolvimento e à abordagem de diversas condições e de diversos assuntos que estudamos durante o curso desta disciplina, como o preparo de soluções, concentração e, principalmente, hidrólise. Conduza esse estudo com dedicação e cuidado para que os resultados sejam conclusivos. Bons estudos!

### Não pode faltar

É comum que em certas reações químicas ou análises seja necessário que o pH do meio não apresente grandes alterações perante um determinado valor. Esse efeito é possível ao se utilizar as chamadas soluções-tampão, que são soluções que apresentam uma pequena variação de pH apenas quando são adicionados a elas íons  $H^+$  ou  $OH^-$  provenientes de um ácido ou base forte. Quando temos no meio uma solução-tampão, a variação de pH com determinada quantidade de ácido ou base é menor que o feito apresentado pela mesma adição em água.



### Refleta

Muitas enzimas que catalisam reações bioquímicas importantes são eficientes apenas dentro de uma estreita faixa de pH. Por essa razão, o corpo humano mantém um notável e complexo sistema de tampões. O sangue, fluido que transporta o oxigênio para todas as partes do corpo, é um excelente exemplo da importância e da eficiência dos tampões nos seres vivos.

O sangue humano é ligeiramente básico, e apresenta um pH entre 7,35 e 7,45 em condições normais. Qualquer desvio dessa faixa pode causar efeitos que rompem significativamente a estabilidade das membranas das células, estruturas das proteínas e das atividades enzimáticas. Se o pH cair para de 6,8 ou subir acima de 7,8, pode resultar em morte (BROWN, 2005).

Um tampão é resistente às variações de pH devido à presença tanto de espécies ácidas quanto de espécies básicas que neutralizam, respectivamente, os íons  $OH^-$  e  $H^+$ . No entanto, as espécies ácidas e básicas não podem reagir entre si por neutralização, pois essa condição é preenchida por um par ácido-base conjugado

em concentrações aproximadamente iguais. A maneira mais fácil de compreender e produzir uma solução-tampão é por meio de uma mistura de ácido fraco e seu sal correspondente ou de uma base fraca e seu sal correspondente, desde que as concentrações do par conjugado sejam aproximadas, como citado anteriormente (BACCAN, 1988). Escolhendo os componentes apropriados e ajustando as respectivas concentrações relativas, é possível tamponar uma solução, virtualmente, em qualquer pH.



### Assimile

Uma solução-tampão pode ser composta por um ácido e sua respectiva base conjugada ou então por uma base e seu respectivo ácido conjugado. Dessa forma, as espécies não reagem entre si.

Como vimos, um tampão funciona por ter espécies que reagem com as duas espécies ( $H^+$  e  $OH^-$ ). Mas qual é o pH em que uma solução-tampão atua? Para responder a esta pergunta, vamos considerar um composto de um ácido fraco ( $HX$ ) que, em equilíbrio, leva à formação de sua base conjugada ( $X^-$ ). O equilíbrio de dissociação do ácido em sua solução-tampão envolve tanto o ácido quanto sua base conjugada, conforme Equação 3.45.



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [X^-]}{[HX]}$$

Isolando a  $[H^+]$ , estaremos prontos para calcular o pH:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HX]}{[X^-]} \quad (3.46)$$

Dessa maneira, é possível observar que a  $[H^+]$  é determinada por dois fatores: o valor de  $K_a$  para o componente ácido fraco do tampão e pela razão das concentrações do par ácido-base conjugado ( $[HX]/[X^-]$ ). Para isso, é possível aplicar o logaritmo negativo da Equação 3.45 e obter a equação de **Henderson-Hasselbalch** (3.47).

$$\begin{aligned} -\log[H^+] &= -\log K_a - \log\left(\frac{[HX]}{[X^-]}\right) \\ pH &= pK_a - \log\left(\frac{[HX]}{[X^-]}\right) \\ pH &= pK_a + \log\left(\frac{[X^-]}{[HX]}\right) \end{aligned} \quad (3.47)$$



## Assimile

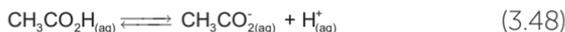
A equação de Henderson-Hasselbalch é um importante rearranjo da constante de equilíbrio  $K_a$ , pois nos permite encontrar a proporção exata dos constituintes para a obtenção do pH desejado e a estimativa de variações no pH dos tampões, quando são adicionados íons  $H^+$  ou  $OH^-$ .



## Reflita

Uma solução-tampão resiste à adição de qualquer quantidade de ácido ou base? Com o que isso está relacionado?

Vamos assumir um par ácido-base formado pelo ácido acético e o acetato de sódio: o par conjugado será  $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ . A partir do par ácido-base conjugado, vamos equacionar a reação, conforme a Equação 3.48.



Se  $CH_3CO_2H$  e  $CH_3CO_2^-$  estiverem presentes em concentrações razoáveis, esse equilíbrio pode facilmente se deslocar em qualquer sentido. A adição de  $H^+$  provocará um deslocamento de equilíbrio para a esquerda, formando mais ácido acético, enquanto que, ao adicionarmos  $OH^-$ , este irá reagir com  $CH_3CO_2H$  formando acetato, deslocando o equilíbrio para a direita. Em ambos os casos, grande parte do  $H^+$  ou  $OH^-$  adicionado será consumido sem alterar significativamente o pH da solução.

Aqui, como temos uma mistura de um ácido fraco e seu sal, a concentração dos íons  $H^+$  é dada pela Equação 3.49.

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \quad (3.49)$$

Rearranjando um pouco a equação, teremos a Equação 3.50.

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot [CH_3CO_2H]}{[CH_3CO_2^-]} \quad (3.50)$$

Uma solução com maior efeito tampão é aquela em que o par ácido-base conjugado apresenta a mesma concentração, ou seja,  $[CH_3CO_2H] = [CH_3CO_2^-]$ . Neste caso, teremos o pH da solução de acordo com a Equação 3.51.

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{K_a \times [CH_3CO_2H]}{[CH_3CO_2^-]} \\ [H^+] &= K_a \\ pH &= pK_a \end{aligned} \quad (3.51)$$

No caso do ácido acético, o pH da solução-tampão será:

$$pH = -\log K_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$



### Exemplificando

Considere quatro frascos de 1 L. Em dois deles, temos água pura e, em outros dois, 1 L de tampão composta por 0,2 mol/L de ácido acético (HAc) e 0,2 mol/L de acetato de sódio. Em cada frasco é adicionado 1,0 ml de HCl 0,1 mol/L e em outra 1,0 ml de NaOH 0,1 mol/L. Apenas nos frascos contendo água teremos variação do pH, enquanto que nos frascos com solução, não. A variação de pH causada pela adição dessas quantidades em cada uma das amostras está descrita na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 | Variação do pH em uma solução tamponada e em uma solução não tamponada

	pH inicial	pH após adição de 1,0 mL de HCl 0,1 mol/L	pH após adição de 1,0 mL de NaOH 0,1 mol/L
1,0 L tampão 0,2 mol/L de HAc 0,2 mol/L de NaAc	4,74	4,74	Não foi adicionado.
1,0 L tampão 0,2 mol/L de HAc 0,2 mol/L de NaAc	4,74	Não foi adicionado.	4,74
1,0 L Água pura	7,00	4,00	Não foi adicionado.
1,0 L Água pura	7,00	Não foi adicionado.	10,00

Fonte: Baccan (1988).

Verificaremos agora o cálculo do pH de uma solução-tampão formada por uma mistura de uma base fraca e seu sal correspondente. Seja uma solução 0,1 mol/L de amônia ( $\text{NH}_3$ ) e 0,1 mol/L de ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). A constante de dissociação da amônia é igual a  $1,8 \times 10^{-5}$ . Dessa forma, utiliza-se a Equação 3.42 para calcular a concentração dos íons hidróxido:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3.52)$$

Substituindo na Equação 3.42 os valores citados, teremos o valor do pH descrito na sequência:

$$[OH^-] = 1,8 \times 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$

$$pH + pOH = 14 \qquad pH = 14 - 4,74 = 9,26$$

Portanto, o pH dessa solução deverá permanecer em 9,26 quando perturbado por pequenas quantidades de ácido ou base.



### Exemplificando

Na análise qualitativa podemos utilizar o exemplo da precipitação seletiva do cromato de bário ( $BaCrO_4$ ) na presença de íons  $Sr^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , em que se utiliza uma solução de ácido acético e acetato de sódio para manter o pH num valor adequado. Esse procedimento é necessário porque, se o pH fosse mais baixo, a precipitação poderia não ocorrer completamente, ou até mesmo não ocorrer. Da mesma maneira, se o pH fosse muito alto, ocorreria a precipitação indesejada de  $Sr^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$ . Outro exemplo interessante é a precipitação dos carbonatos de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  na presença de íons  $Mg^{2+}$ , em que é utilizada uma solução-tampão constituída de amônia e cloreto de amônio. Nessas condições, a concentração dos íons  $OH^-$  permanece suficientemente baixa para que não ocorra a precipitação de  $Mg(OH)_2$  ou  $MgCO_3$  (BACCAN, 1988).

Existem diversos sistemas-tampão que podem ser facilmente preparados para uso em laboratórios. A Tabela 3.7 mostra algumas soluções, suas composições e concentrações, juntamente com os valores de pH esperados.

Tabela 3.7 | Composição de soluções-tampão em diversas temperaturas

Solução	12 °C	25 °C	38 °C
0,1 mol/L de $KHC_2O_4/H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	-	1,48	1,50
0,1 mol/L de HCl + 0,09 mol/L de KCl	-	2,07	2,08
Solução saturada de $KHC_4H_4O_4$ (hidrogenotartarato de potássio)	-	3,57	-
0,05 mol/L de $KHC_8H_4O_4$ (hidrogenoftalato de potássio)	4,00 (15°C)	4,005	4,015

0,1 mol/L $\text{CH}_3\text{COOH}$ + 0,1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONa}$	4,65	4,64	4,65
0,025 mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 0,025 mol/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	6,85	6,84
0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	9,18	9,07

Fonte: Vogel (1981).

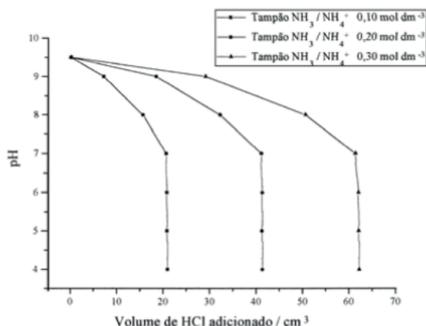


## Pesquise mais

As composições dessas soluções-tampão típicas são estudadas há mais de cem anos. Para aprender um pouco mais sobre elas e sua história, você pode verificar o artigo de Fiorucci et al. (2001) e aprender como elas foram muito importantes no desenvolvimento da química analítica qualitativa e também de outras áreas. Disponível em: <<http://qnesc.sbgq.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf>>. Acesso em: 25 set. 2017.

A capacidade tamponante de uma solução-tampão é definida pela quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada sem que o pH sofra uma grande variação. Ela irá depender da quantidade total de ácido e base conjugados disponíveis, ou seja, quanto mais você diluir uma solução-tampão, menor será sua capacidade tamponante. Por exemplo, 1 litro de solução de 1,0 mol/L de ácido acético e 1,0 mol/L de acetato de sódio possuem o mesmo pH de 1 litro de solução de 0,1 mol/L de ácido acético e 0,1 mol/L de acetato de sódio, no entanto, a primeira solução terá maior capacidade tamponante, pois contém uma maior concentração do par ácido-base. A Figura 3.3 mostra um outro exemplo de como a concentração afeta a capacidade tamponante.

Figura 3.3 | Análise da capacidade tamponante do tampão  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  em diferentes concentrações



Fonte: Silva e Simoni (2000, p. 406).

Segundo Silva e Simoni (2000), em 1922, Van Slyke introduziu uma fórmula matemática para cálculo dessa capacidade, representada por  $\beta$  (Equações 3.43 e 3.44).

$$\beta = \frac{\Delta C_b}{\Delta \text{pH}} \quad (3.43) \quad \text{ou} \quad \beta = -\frac{\Delta C_a}{\Delta \text{pH}} \quad (3.44)$$

Nas equações,  $C_b$  e  $C_a$  são respectivamente as quantidades em mols de ácido ou base forte adicionados por litro. O valor de  $\beta$  é sempre positivo. Segundo os autores, se você considerar o sistema tampão  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , com  $[\text{NH}_3]+[\text{NH}_4^+]=0,1 \text{ mol/L}$  na faixa de pH 9,5-9,0,  $\beta$  será de 0,026 mL/L; já na faixa de pH 8,0-7,0,  $\beta = 0,005 \text{ mol/L}$ . Ou seja, para variarmos meia unidade de pH, devemos adicionar muito mais ácido na faixa 9,5-9,0 que na faixa seguinte. Se for considerada uma solução com  $[\text{NH}_3]+[\text{NH}_4^+]=0,3 \text{ mol/L}$ , para a faixa de pH 9,5-9,0,  $\beta = 0,074 \text{ mol/L}$ ; já para pH entre 8,0-7,0, teremos o mesmo resultado da solução mais diluída:  $\beta = 0,005 \text{ mol/L}$ .

É importante entender que duas características são muito importantes em uma solução-tampão, a saber: a capacidade tamponante e o pH. A capacidade tamponante depende da quantidade de ácido e base da qual o tampão é preparado; já o pH do tampão é dependente do  $K_a$  para o ácido e das respectivas concentrações relativas de ácido e base da qual o tampão é formado.

Na literatura existe uma série de soluções conhecidas por manterem o pH fixo. Uma alternativa é utilizar sistemas-tampão que atendam a diversos pH de acordo com a proporção dos reagentes. Por exemplo, um sistema-tampão universal foi apresentado por Johnson e Lindsey em 1939, e essa mistura contém: 0,008 g de ácido cítrico P.A; 3,893 g de dihidrogenofosfato de potássio P.A; 1,769 g de ácido bórico P. A e 5,266 g de ácido dietilbarbitúrico puro. Diferentes quantidades de NaOH (0,2 M) levam a diferentes pH do sistema. Se a 100 mL dessa mistura forem adicionados 2,6 mL de NaOH, o pH será de 2,6. Agora, se adicionados 15,5 mL, o pH da solução-tampão será 4,00. Para obtermos um pH neutro, é necessária a adição de 50,6 mL de NaOH (0,2 M). Quantidades maiores, como 72,7, 80,8 e 86 mL de hidróxido de sódio levam, respectivamente, aos pH 9,0, 10 e 11.

## Sem medo de errar

Você, atuando no ramo analítico como um profissional da química analítica, precisa estabelecer procedimentos no laboratório, para que

as análises ocorram com os resultados dentro de um perfil desejado, e para isso é preciso calibrar corretamente os equipamentos analíticos antes de iniciar cada análise. Entre os aparelhos temos o pHmetro (medidor de pH eletrônico).

As amostras de leite que precisam ser analisadas requerem uma atenção especial, pois o leite não pode demorar muito para ser analisado para não perder suas propriedades. Entre as análises realizadas do leite, uma muito importante é a análise de acidez, pois o leite é um alimento com um pequeno teor ácido. O pH do leite deve estar na faixa de 6,6 a 6,8, medidos à 20 °C, com média de 6,7, portanto, é fundamental que os aparelhos possuam uma calibração efetiva para diminuir as possibilidades de erro analítico.

O pHmetro é um aparelho que utiliza eletrodos que conseguem medir a quantidade de íons  $[H^+]$  na solução, mandando assim a informação para a central eletrônica, que calcula o valor e mostra, digitalmente, o pH da solução. Alguns pHmetros podem mostrar valores de pH com várias casas decimais, mostrando a legitimidade da análise e da confiabilidade do processo.

Lembre-se de que o desafio proposto para você nesta última seção sugere preparar duas soluções-tampão de pH conhecidos utilizadas para calibração do pHmetro. Os valores de pH utilizados para a calibração do pHmetro são de 4,0 e 7,0. Portanto, para prosseguir com o procedimento de calibração, antes é necessário preparar as soluções, uma com pH igual a 4,0 e a outra com pH igual a 7,0.

Vários são os pares de ácido/base conjugado que podem ser escolhidos. Lembrando que, se as concentrações são idênticas,  $pK_a = pH$ . Uma opção é a solução 0,5 M de hidrogenofalato de potássio, ou ainda a solução-tampão universal, como a descrita por Johnson e Lindsey.

Neste caso, para produzir a solução de pH 4,0 devemos utilizar 100 mL de uma solução base elaborada com:

- 0,008 g de ácido cítrico P.A.
- 3,893 g de dihidrogenofosfato de potássio P.A.
- 1,769 g de ácido bórico P. A.
- 5,266 g de ácido dietilbarbitúrico puro.
- Completar até 1 L de água destilada.

A 100 mL dessa solução devemos adicionar 15,5 mL de NaOH (0,2 M), resultando em pH em 4,0.

No preparo da solução-tampão de pH igual a 7,0 serão utilizados 100 mL da mesma solução base, no entanto, é necessário adicionar 50,6 mL de *NaOH* 0,2 mol/L.

Existem outras formas de produzir uma solução-tampão de pH conhecido, descritas em diversas bibliografias. Em Vogel (1981), você poderá utilizar ácido cítrico e hidrogenofosfato de sódio em concentrações e volumes estabelecidos, bem como conseguirá produzir a solução desejada.

## Avançando na prática

### Aquários

#### Descrição da situação-problema

O uso de aquários de maneira decorativa é um hobby e tem ocorrido o aumento gradativo de pessoas adeptas dessa prática. Os aquaristas, como são chamadas as pessoas que possuem esse hobby, devem ser cuidadosos quanto às espécies que ele têm a intenção de criar. O aquário é uma solução que demora cerca de 30 dias para ser preparado até a indicação de se adicionar os peixes nele. Nesse período, a água do aquário será tratada com insumos necessários para que uma maior variedade de peixes possa viver ali, levando a uma estabilidade de substâncias e também de pH. Os peixes vivem naturalmente em condições distintas de sobrevivência, alguns em águas mais frias, outros em água mais quentes, e também existe essa diferença em relação ao pH. Suponhamos que o pH de seu aquário estabilizado seja de 7,5. Você foi contratado como consultor de um aquarista que utilizou uma receita conhecida (bicarbonato de sódio, sulfato de magnésio e sal de aquário) para tamponar o aquário. Porém, todos os peixes morreram. Ele quer que você analise a água e então proponha uma alternativa para que novos peixes possam ser ambientados.

#### Resolução da situação-problema

É muito comum, para os aquaristas, tentar manter o pH o mais estável possível, afinal, como já vimos nas seções anteriores, a escala de pH é logarítmica, portanto, uma variação do pH de 6,5 para 5,5 deixa a solução dez vezes mais ácida, e isso, para um organismo

como o dos peixes, é muita coisa, podendo causar a morte.

O aquarista adicionou bicarbonato de sódio. Pela hidrólise do sal, você define que ele irá deixar a água básica, ou seja, o oposto do desejado. Então, sua proposta é abaixar o pH do aquário e então utilizar um tampão ácido. Inicialmente, você propõe abaixar o pH do aquário, por exemplo, pelo borbulhamento de gás carbônico ( $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ). Para que você tenha sucesso nesse processo, você também pode abaixar o pH utilizando ácidos fracos ou meios de acidificação naturais, como troncos ou folhas de determinadas plantas que possuem características levemente ácidas, e em seguida utilizar uma solução-tampão exatamente do pH que você escolheu para fixar essa medida. Após a inserção da solução-tampão, basta monitorar o pH e adicionar o tampão com a periodicidade indicada.

## Faça valer a pena

**1.** Uma solução-tampão resiste à \_\_\_\_\_ de pH porque ele possui tanto espécies ácidas para neutralizar os íons \_\_\_\_\_ quanto espécies \_\_\_\_\_ para neutralizar os íons hidrogênio. Entretanto, as espécies ácidas e básicas não podem \_\_\_\_\_ entre si por neutralização.

Assinale a alternativa que completa as lacunas corretamente.

- a) hidrólise, hidróxido, básicas, reagir
- b) constante, hidrogênio, ácidas, interagir
- c) variações, hidróxido, básicas, locomover
- d) variações, hidróxido, básicas, reagir
- e) hidrólise, hidróxido, básicas, interagir

**2.** Soluções-tampão são comumente formadas por um par ácido/base conjugado, uma vez que essas espécies não reagem entre si.

Dada a constante ácida do ácido acético igual a  $1,8 \times 10^{-5}$ , assinale a alternativa que apresenta o valor correto de pH de uma solução-tampão formada por 0,1 mol/L de ácido acético e 0,5 mol/L de acetato de sódio.

- a) 5,95.
- b) 5,44.
- c) 5,00.
- d) 4,75.
- e) 4,45.

**3.** Soluções-tampão podem ser formadas pelo par base/ácido conjugado, como na utilização de  $\text{NH}_3/\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ .

Sabendo que a constante básica da amônia é  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , qual quantidade de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), em mols, deve ser adicionada em 1,0 L de solução com 0,1 mol/L de amônia ( $\text{NH}_3$ ) para formar uma solução-tampão de pH 9,0?

- a) 0,18 mol.
- b) 0,36 mol.
- c) 1,34 mol.
- d)  $1,8 \times 10^{-3}$  mol.
- e)  $1,34 \times 10^{-3}$  mol.

# Referências

- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Blucher - Instituto Mauá de tecnologia, 2001.
- \_\_\_\_\_. **Introdução à semimicroanálise qualitativa**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1988.
- BARBOSA, G. P. **Química analítica**: uma abordagem qualitativa e quantitativa. 1. ed. São Paulo: Érica, 2014.
- BROWN, T. L. et al. **Química, a ciência central**. 1. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- DIAS, M. V.; GUIMARÃES, P. I.; MARÇON, F. Corantes naturais: extração e emprego como indicadores de pH. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 17, p. 27-21, maio 2003. Disponível em: <<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc17/a07.pdf>>. Acesso em: 25 set. 2017.
- FATIBELLO-FILHO, O. et al. Experimento simples e rápido ilustrando a hidrólise de sais. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 24, p. 30-34, 2006. Disponível em: <[qnesc.s bq.org.br/online/qnesc24/eeq1.pdf](http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc24/eeq1.pdf)>. Acesso em: 25 set. 2017.
- FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. O conceito de solução-tampão. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 13, p. 18-21, maio 2001. Disponível em: <[qnesc.s bq.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf](http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf)>. Acesso em: 25 set. 2017.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 1. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1974.
- ROCHA-FILHO, R. C. et al. **Cálculos básicos da química**. São Carlos: EdUFSCar, 2006.
- RODRIGUES, M. V. N. et al. Produção de xarope de açúcar invertido obtido por hidrólise heterogênea, através de planejamento experimental. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 1, p. em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20612000000100020](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612000000100020)>. Acesso em: 21 set. 2017.
- RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 2008.
- SILVA, C. R.; SIMONI, J. A. Avaliação da capacidade tamponante: um experimento participativo. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 405-409, 2000. Disponível em: <[www.scielo.br/pdf/qn/v23n3/2828.pdf](http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n3/2828.pdf)>. Acesso em: 25 set. 2017.
- SILVA, M. C. **Hidrolisados enzimáticos do concentrado proteico do soro do leite**: remoção de fenilalanina, grau de hidrólise e perfil peptídico. 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- SKOOG, D. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. rev. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

# Técnicas de análise: cátions e ânions

## Convite ao estudo

Você pode imaginar que a química analítica qualitativa esteja presente em todas as formas de determinação de substâncias: para detectar quais são os sais minerais existentes na água que consumimos; para qualificar quais são os componentes do leite; para determinar quais poluentes existem em uma parte do leito de um rio, em um lago ou em qualquer outro tipo de ambiente aquático. E também, diversas outras situações, utilizamos sempre recursos da análise qualitativa.

Com os estudos desta unidade de ensino, vamos compreender os princípios teóricos envolvidos para realizar análises químicas qualitativas em amostras, conhecer, identificar e classificar os principais cátions e ânions sujeitos às técnicas de análise qualitativa. Assim, ao final dos seus estudos você será capaz de: (1) conhecer a classificação e as técnicas de análises; (2) entender as principais reações dos cátions; (3) compreender as principais reações dos ânions; e (4) aprender as formas de seleção, separação e dissolução de amostras.

A química analítica qualitativa tem executado um papel de suma importância social na área ambiental, pois suas metodologias de análise estão sendo diariamente amparadas e melhoradas por excelentes profissionais, que pesquisam e estruturam métodos que envolvem baixo custo financeiro e fazem descartes com o mínimo de impacto ambiental. Neste contexto, é de suma importância que sejam realizadas análises químicas em amostras coletadas de efluentes residenciais ou industriais de modo a se concluir quais elementos estão contidos e quais são os impactos ambientais causados.

Uma indústria abandonada entrou em um programa da prefeitura para ser transformada em um parque com diversas

atividades ao ar livre e nos galpões que serão reformados. Entretanto, um tanque possui uma solução aquosa que não foi identificada, nem com a ajuda dos antigos proprietários. A prefeitura precisa identificar qual é a solução para fazer o descarte correto desse grande volume de líquido. Trabalhando em uma empresa de análises químicas, você foi designado para analisar uma amostra desse tanque a fim de determinar qual é a sua composição para que, assim, possa ser feito descarte adequado. Entretanto, seu laboratório está passando por mudanças de espaço físico, e você não tem à sua disposição vários equipamentos. Como proceder nesse caso? Você pode realizar a análise de maneira preliminar e depois analisar os cátions e ânions presentes em solução utilizando reações químicas.

Sucesso em sua jornada!

# Seção 4.1

## Classificação e técnicas de análise

### Diálogo aberto

Ao receber uma amostra para análise, quais são suas primeiras observações? Inicialmente é importante observar se a amostra é sólida ou líquida, pois, a partir da natureza das amostras, diferentes métodos de análises serão utilizados. Outro ponto importante é a quantidade de amostra disponível para análise. Esses dois fatores determinarão sua escala e abordagem como analista. Nesta seção esses pontos serão bem trabalhados e você começará a olhar o processo analítico com mais cuidado.

Contratado pela prefeitura, o laboratório de análises em que você trabalha precisa identificar uma solução aquosa abandonada em um tanque de uma indústria desativada. Entretanto, o laboratório está mudando as instalações e com isso você não pode utilizar nenhum equipamento analítico. Seu primeiro desafio nesse processo é definir a escala para realização das reações e obter algumas informações sobre essa amostra. Como quem estava coletando a amostra precisava saber se havia algo no tanque, ele evaporou e viu que tinha cerca de 18 g de sólido por litro de amostra. Mas como escolhemos a escala de uma análise química? Sem equipamentos é possível definir quais são as espécies presentes em uma amostra? A amostra está em solução, logo só é possível trabalhar com ela dessa maneira?

Nesta seção você estudará as três escalas analíticas: macroanálise, semimicroanálise e microanálise. Também verá que existem análises por via úmida e por via seca, sendo que cada uma delas terá seus principais métodos detalhados. Para macroanálises e semimicroanálises, análises em via seca envolvem o teste de aquecimento, de chama, espectroscopia de emissão atômica e ensaio pérola de bórax. Por via seca úmida você começará a ver a determinação de espécies por reações de precipitação, conhecendo o procedimento de filtração, essencial a essa técnica. Para microanálise você verá os métodos microcristaloscópicos e da gota.

Bons estudos!

## Não pode faltar

A análise química como é conhecida atualmente surgiu com experiências de Robert Boyle (1627-1691), que idealizou vários testes qualitativos precursores dos utilizados atualmente. A principal proposição da química analítica é mostrar que a composição de uma determinada substância pode ser obtida por meio de uma análise. O procedimento qualitativo determina a identidade dos constituintes presentes na substância, e os procedimentos quantitativos determinam a quantidade dos constituintes.

É comum utilizarmos **escalas analíticas** diferentes para determinadas análises, dependendo das reações envolvidas, lembrando que quanto menor for a escala de reações, há necessidade de menos solventes e, por consequência, menos resíduos serão lançados como descarte de laboratório, o que é muito importante para o meio ambiente. A seguir veremos as três escalas: macroanálise, semimicroanálise e microanálise.

**Procedimentos para macroanálise:** nestas análises a amostra contém cerca de 0,5 – 1 g e o volume de solução tomado para análise é próximo a 20 mL. Os procedimentos são realizados em tubos de ensaio comuns, em balões de fundo chato, ou então em *erlenmeyers*. Os precipitados são separados do sobrenadante por filtração, por meio do papel de filtro.

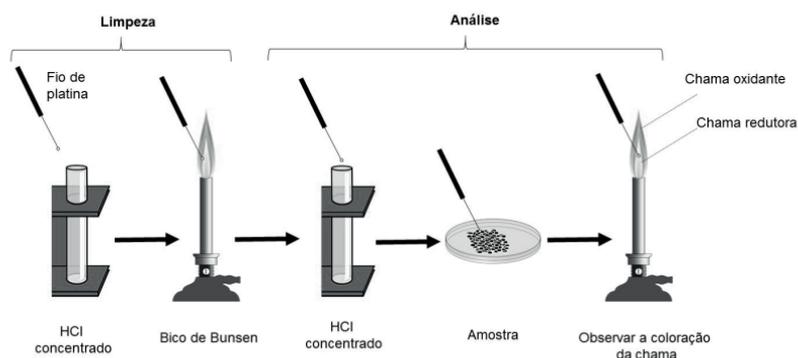
A) Análises por via seca: aplicadas para análise de substâncias sólidas.

- *Aquecimento:* utiliza-se um pequeno tubo de calcinação (tubo de bulbar) para fazer o aquecimento da substância ou mistura a ser analisada, podendo esse material sofrer sublimação, fundir-se ou decompor-se, e essas transformações fazem com que o material em análise modifique sua cor ou desprenda um gás que pode ser caracterizado e reconhecido pelas propriedades estabelecidas.

- *Ensaios de espectrometria:* entre esses ensaios podemos citar a espectrometria de emissão. Nessa análise, é utilizado um equipamento chamado espectrômetro. Seu princípio consiste em excitar elétrons da camada de valência dos átomos e detectar a energia emitida quando esse elétron retorna ao seu estado padrão de energia. Esse processo origina um espectro de emissão de riscas, que é característico desse elemento químico, independentemente de o átomo estar isolado ou combinado com diferentes compostos químicos.

- *Testes de chama*: essa análise consiste na exposição de metais a chama, ou seja, serve para analisar cátions. Ela funciona pelo mesmo princípio da espectrometria de emissão, porém a energia liberada no retorno do elétron para o estado padrão é observada por mudanças na coloração da chama quando a amostra é queimada. Para que a análise ocorra de maneira ideal são utilizados na queima sais com o ânion cloreto, ocorrendo a necessidade de adicionar ácido clorídrico concentrado à amostra. A Figura 4.1 mostra como ocorre a análise, utilizando um bico de Bunsen como fonte da chama, e a Tabela 4.1 mostra as principais cores do teste de chama.

Figura 4.1 | Análise de chama utilizando bico de Bunsen (chama de Bunsen)



Fonte: adaptada de: <<https://pixabay.com/pt/tubo-laborat%C3%B3rio-qu%C3%ADmica-vazio-40182/>>; <<https://pixabay.com/pt/bico-de-bunsen-g%C3%A1s-chama-chama-azul-38187/>>; <<https://pixabay.com/pt/photos/petri/>>. Acesso em: 4 out. 2017.

Tabela 4.1 | Cores de alguns metais submetidos ao teste de chama

Elemento	Cor da chama	Elemento	Cor da chama
Sódio (Na)	Amarela	Chumbo (Pb)	Azul
Potássio (K)	Violeta	Cálcio (Ca)	Vermelho alaranjada
Lítio (Li)	Carmim	Bário (Ba)	Verde amarelada
Estrôncio (Sr)	Vermelho-tijolo	Arsênio (As)	Azul
Cobre (Cu)	Verde	Antimônio (Sb)	Azul esverdeada

Fonte: Vogel (2000).



## Pesquise mais

Embora essa tabela seja bem útil para sabermos a cor de cada elemento ao ser exposto na chama, no vídeo *Teste de chama*, indicado a seguir, você pode verificar como ficam as chamas de diversos cátions. Mas não se esqueça de utilizar o jaleco em seus experimentos! Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=cAISbWWAQDo>>. Acesso em: 3 nov. 2017.

Embora o teste de chama seja uma análise prática e de baixo custo, o equipamento é mais confiável que os ensaios de chama, pois o espectroscópio é um instrumento que separa a luz em seus comprimentos de onda específicos.

- *Ensaio da pérola de bórax*: consiste em aquecer a amostra com uma pérola de bórax, que apresentará colorações diferentes de acordo com o elemento presente na amostra. Para obter a pérola de bórax devemos aquecer bórax em pó (tetraborato de sódio decahidratado -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) em um fio de platina. Esse processo forma um sólido incolor cristalino (pérola) no fio de platina, o qual é uma mistura de metaborato de sódio e anidrido bórico.



Os ensaios com pérola de bórax realizados levam as pérolas pulverizadas com o material de amostra à chama de Bunsen. Primeiramente na chama redutora; após esfriar observa-se a cor; em seguida na chama oxidante; após esfriar observa-se a cor novamente. As pérolas coloridas produzidas são características dos sais de cobre, ferro, cromo, manganês, cobalto e níquel.



## Exemplificando

Para determinar a presença de cobre, espera-se na chama oxidante uma pérola verde, quando aquecida, e azul, quando resfriada; na chama redutora é esperada uma pérola vermelha. Do níquel espera-se uma pérola marrom na chama oxidante e uma pérola cinza na chama redutora, já do cobalto é esperada uma pérola azul tanto na chama redutora quanto na oxidante. A pérola de manganês, se for utilizada grande quantidade de sais de manganês, é facilmente confundida com a de níquel na chama oxidante, entretanto a pérola de manganês é incolor na chama redutora. Se forem utilizadas pequenas quantidades de sais de manganês, a coloração esperada é violeta quando quente e vermelho-ametista quando fria, na chama oxidante.



Os dois ensaios em que ocorre o processo de levar a amostra a uma chama são o teste da chama ou ensaio da pérola de bórax. Um deles é bem mais utilizado que o outro. Você consegue pensar qual é ele e qual é a razão para sua maior aplicação?

b) *Reações por via úmida*: esse tipo de análise é aplicável a substâncias em solução.

Grande parte das análises qualitativas é conduzida por via úmida. Os ensaios são realizados com substâncias em solução e percebe-se a ocorrência de reação por meio da formação de precipitados, por desprendimento de gases ou por mudança na coloração das soluções. Os procedimentos aplicados nas análises por via úmida são descritos a seguir:

- *Precipitação*: essa técnica consiste na adição de um reagente a uma solução, então observa-se se ocorre a precipitação, determinando se certas combinações de íons formam compostos insolúveis. Como já vimos, a solubilidade de compostos está relacionada com as interações intermoleculares, sendo que o equilíbrio de solubilidade é medido pelo produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ). Em alguns casos é preciso usar a centrífuga para melhor aproveitamento do precipitado, na qual a separação do sobrenadante e do precipitado é muito eficiente.

A Tabela 4.2 traz os padrões de solubilidade observados em compostos iônicos comuns, em água. Note que compostos contendo elementos do grupo 1 e o cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) são sempre solúveis.

Tabela 4.2 | Cores de alguns metais submetidos ao teste de chama

Sal	Solubilidade	Exceções
Cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), brometos ( $\text{Br}^-$ ) e iodetos ( $\text{I}^-$ )	Solúveis	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$
Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )	Solúveis	-
Acetatos ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ )	Solúveis	-
Cloratos ( $\text{ClO}_3^-$ ) e percloratos ( $\text{ClO}_4^-$ )	Solúveis	-
Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Solúveis	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ e $\text{Ag}^+$

Carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ )	Insolúveis	Grupo 1 e $\text{NH}_4^+$ .
Cromatos ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )	Insolúveis	Grupo 1 e $\text{NH}_4^+$ .
Oxalatos ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )	Insolúveis	Grupo 1 e $\text{NH}_4^+$ .
Fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	Insolúveis	Grupo 1 e $\text{NH}_4^+$ .
Sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ )	Insolúveis	Grupo 1 e $\text{NH}_4^+$ .
Hidróxidos ( $\text{OH}^-$ )	Insolúveis	Grupo 1 e $\text{NH}_4^+$ . Grupo 2, sendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2$ moderadamente solúveis e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ligeiramente solúvel.
Óxidos ( $\text{O}^{2-}$ )	Insolúveis	-

Fonte: adaptado de Atkins e Jones (2006).

A formação de precipitado é uma das formas mais confiáveis de identificação de amostras contendo cátions metálicos em solução. Um cuidado deve ser tomado nessa operação: a adição dos reagentes deve ocorrer na forma de gota a gota, pois o excesso de ácido ou de outros reagentes na solução desses metais pode formar complexos solúveis, o que impediria sua identificação.

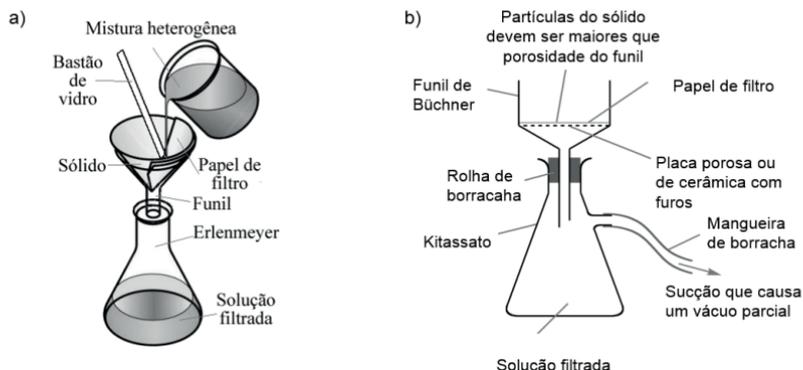


### Exemplificando

Por exemplo, para a determinação de chumbo em solução é utilizado o seguinte processo: o cloreto de chumbo, como especificado na tabela, é insolúvel, portanto, se adicionarmos, gota a gota, ácido clorídrico na amostra de interesse, veremos a precipitação do sólido branco de cloreto de chumbo, mas esse processo não é o mais aconselhado para realizar a determinação de chumbo na amostra. Os iodetos de chumbo também são insolúveis, e dessa forma podemos adicionar, gota a gota, solução de iodeto (o de potássio é mais adequado), e assim verificaremos a formação de um precipitado sólido de cor amarelo ouro.

- **Filtração:** a principal aplicação da filtração é a separação da mistura líquida do precipitado, propriamente dito. Utiliza-se, em geral, um papel de filtro devidamente dobrado no funil de vidro (Figura 4.2a). Para precipitados gelatinosos é comum utilizar filtração à vácuo, que consiste em utilizar uma bomba à vácuo (ou trompa d'água) em um sistema composto por papel de filtro, funil de Buchner e kitassato (Figura 4.2b). Entre o funil e o kitassato deve estar uma rolha de borracha ou silicone, responsável pela vedação.

Figura 4.2 | Filtração: a) funil de vidro com papel filtro; b) filtração a vácuo



Fonte: a) <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/filtracao metodo-separacao-misturas.htm>>. Acesso em: 29 set. 2017. b) adaptado de <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vacuum-filtration-diagram.png>>. Acesso em: 29 set. 2017.

- **Procedimentos para semimicroanálise:** nesse tipo de análise, a escala utilizada é reduzida para cerca de 0,05 g e o volume de solução, para aproximadamente 1 mL (podendo variar até o uso de algumas gotas). Assim como a macroanálise, ocorre a determinação e a identificação de íons em solução aquosa por meio de reações químicas que levam à formação de precipitados, reações coloridas ou liberação de gases. A semimicroanálise possui muitas vantagens em relação à macroanálise, por gerar menos resíduo, porém é um trabalho mais "fino". Com isso, para obtermos resultados precisos, o trabalho deve ser executado com muito cuidado.

Os procedimentos vistos em macroanálises são aplicados também em semimicroanálise, apenas como algumas adaptações, tal como usar funis menores ou ainda sistemas adaptados de filtração (êmbolo de uma seringa sendo utilizado como filtro).

- **Procedimentos para microanálise:** na microanálise a quantidade de amostra é aproximadamente cem vezes menor do que a quantidade utilizada na macroanálise, não havendo um limite bem determinado entre semimicroanálise e microanálise. Por ocorrerem em uma escala muito pequena, é necessária a utilização de reagentes de alta sensibilidade para que seja possível determinar a presença de vários componentes da amostra, mesmo que somente alguns pequenos vestígios estejam presentes.



### Assimile

As três escalas utilizadas em química analítica são macro, semimicro e micro. A escala macro facilita as observações de resultados, porém gera mais resíduo. A escala semimicro e micro geram menos resíduos, porém, na medida em que diminuimos a escala da análise, devemos ter mais cuidado ao realizar os experimentos.

As reações são realizadas pelo *método de formação de microcristais* observados no microscópio (microcristaloscópico) ou pelo *método da gota* (análise de toque). Em geral, essa técnica envolve reações de gota feitas em vidros de relógio ou até mesmo o uso do microscópio para análise de reações formadoras de microcristais.

A) *Método microcristaloscópico:* as reações são realizadas em uma lâmina de vidro, e com o auxílio do microscópio é possível identificar o íon ou o elemento presente na amostra pela formação de microcristais.

B) *Método da gota: (análise de toque):* as reações são realizadas em uma tira de papel de filtro na qual se é acrescentada gradativamente e em uma sequência bem determinada, gota a gota, a solução de amostra e os reagentes. O procedimento resulta numa reação, no papel de filtro com uma mancha colorida, cuja coloração nos permite determinar a presença na solução da substância ou íon a ser identificada.

### Sem medo de errar

Sendo responsável pela análise de um tanque preenchido por uma solução aquosa de componentes desconhecidos, você precisa desenvolver essa análise sem o uso de equipamentos analíticos. Como o objetivo é decidir sobre o descarte, você precisa realizar

apenas uma análise qualitativa. Mas em qual escala você deve proceder? A princípio, a quantidade de amostra não é limitante, então você poderia trabalhar em macroescala, mas como a ideia é não gerar resíduos desnecessários, trabalhar em semimicroescala parece ser o mais acertado, assim você pode utilizar os procedimentos de via seca e via úmida que viu ao longo da seção.

Para trabalhar por via seca, você deve remover o solvente da solução, evaporando a água. Após aquecer cuidadosamente a amostra a uma pressão reduzida, você removeu todo o líquido e permaneceu com um sólido de cor amarelada. Com esse sólido em mãos, você pôde realizar o teste de aquecimento, teste de chama e pérola de bórax. Entretanto, eles foram inconclusivos, provavelmente devido à mistura de compostos. O teste de aquecimento mostrou que nem todos os sólidos se comportaram da mesma forma. O teste de chama produziu diversas cores, cores essas que o olho humano não conseguiu separar, e o mesmo ocorreu para o teste pérola de bórax. Embora pareça que esses resultados tenham dado errado, eles serviram como indicativo de que há mais de um composto na solução que chegou como amostra. Sem contar que você pesou a quantidade de sólido obtido e observou que a solução, inicialmente marcada com a concentração de 18 g/L, estava na verdade com concentração de 14 g/L. Embora um pouco diferente do inicial, essa concentração poderia ser mantida para análise, portanto você pode utilizar a concentração da amostra original.

Nesta última observação, deve ser levado em conta que 14 g/L são o mesmo que 1,4 g/100 mL, ou ainda 0,14 g/10 mL. Se pensarmos em reações de precipitação, essa quantidade é suficiente para se, ocorrendo precipitação, seja visualizado o precipitado.

Determinada a escala e sabendo que a mistura é um pouco mais complexa do que você imagina, você separou amostras de 3 mL para estudo de reações de precipitação. A amostra em que houve a adição de carbonato de amônia levou à precipitação de um sólido branco. O mesmo resultado foi obtido quando foi adicionado HCl. Só esses dois resultados indicam uma série de compostos, entre eles prata, chumbo e mercúrio. A adição de sulfato de amônio também formou um precipitado. Outros compostos não foram adicionados, pois ou são todos solúveis ou todos insolúveis, não levando a resultados conclusivos.

### Contaminação por chumbo

#### Descrição da situação-problema

Foi feita uma denúncia no órgão fiscalizador de poluição por chumbo no corpo d'água no qual é lançado o efluente de um condomínio industrial, e essa contaminação é muito grave, pois pode ser muito prejudicial para peixes e plantas que vivem no local. Ao serem ingeridos, os animais e as plantas levam o chumbo ao corpo humano, que, por apresentar efeito acumulativo, levam a sérios problemas respiratórios e digestivos. Você, como responsável técnico do órgão regulador, foi acionado para fazer a análise e verificar a presença ou não desse poluente no efluente. Para isso é aconselhado fazer uma análise por via úmida, para uma menor margem de erro. Como você realizará essa análise?

#### Resolução da situação-problema

Você deve consultar a tabela de solubilidade de sais a procura de um sal que seja solúvel para a maioria dos cátions, exceto mercúrio. Uma opção são os cloretos, sais de alta solubilidade em solução aquosa, com exceção dos cloretos de prata ( $\text{Ag}^+$ ), mercúrio ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Portanto, para a determinação de mercúrio, devemos adicionar, gota a gota, ácido clorídrico para a formação dos cloretos insolúveis. Note que se houver um dos três sais em solução, você observará precipitados de cloretos sólidos e brancos. Nesse caso, só com essa reação não é possível constatar a presença de nenhum deles especificamente. Verificada a presença de precipitado, você pode realizar uma análise espectroscópica de absorção atômica. Na literatura você encontra espectros de absorção característicos do chumbo. Se você realizar a calibração do experimento, a quantidade de chumbo pode ser quantificada. De posse desses conhecimentos, basta realizar a análise. Com o resultado encontrado, você evidenciou que não havia chumbo. Mas, para finalizar o seu laudo de maneira completa, você deve utilizar a análise de absorção atômica para verificar se há prata ou mercúrio em excesso na amostra.

## Faça valer a pena

**1.** Metais pesados são os metais considerados tóxicos, pois possuem elevados níveis de reatividade e bioacumulação. Isso quer dizer que tais elementos são capazes de desencadear diversas reações químicas, não metabolizáveis (organismos vivos não podem degradá-los), o que faz com que permaneçam em caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar. Entre os metais pesados temos chumbo, mercúrio e prata.

Fonte: adaptado de <<https://www.infoescola.com/quimica/metais-pesados>>. Acesso em: 29 set. 2017.

Quais são os processos gerais para a identificação desses metais?

- Reações de precipitação e filtração, para identificação do sobrenadante por conta de suas altas solubilidades.
- Reações de precipitação, para identificação do precipitado por conta de suas baixas solubilidades.
- Aquecimento da amostra por teste de chama, utilizando a amostra líquida como referência.
- Reações de precipitação, filtração e teste de chama do precipitado.
- Não é possível identificar esses metais pelos métodos qualitativos.

**2.** A semimicroanálise utiliza uma escala menor que a aplicada na macroanálise. Os resultados podem ser facilmente visualizados, porém não geram tanto resíduo quanto na escala maior. A geração de resíduos é um fator importante em química, pois possui um grande impacto ambiental.

Qual é a finalidade da centrifuga nos procedimentos das semimicroanálises?

- Auxiliar na decantação do precipitado.
- Favorecer a dissolução das amostras.
- Misturar a solução com as amostras para aumentar o rendimento.
- Auxiliar na separação dos íons em solução.
- Auxiliar na separação de líquidos miscíveis entre si.

**3.** O nitrato de cálcio é sal inorgânico, sólido, de cor branca e sem cheiro. É utilizado comumente como fertilizante em lavouras ou flores e no cultivo de orquídeas. Quando exposto ao fogo ele pode liberar gases tóxicos, que, se em contato com combustíveis, levam a explosões.

Havia uma suspeita de uma amostra sem rótulo conter nitrato de cálcio. Assinale a alternativa correta sobre a análise de determinação do cátion cálcio.

- Adicionando sulfato de amônio deve ocorrer a precipitação de cálcio e de nenhum outro sal.
- Realizando teste de chama não é possível determinar a presença de cálcio.
- Como o oxalato de cálcio é o único oxalato insolúvel, sua determinação é possível pela adição de oxalato de amônio.

d) Carbonatos são comumente solúveis, com exceção do carbonato de cálcio, por isso a adição de carbonato de amônia deve levar à precipitação de carbonato de cálcio.

e) Adicionando-se sulfato de amônio deve ocorrer a precipitação de sulfato de cálcio, e o teste de chama deve apresentar coloração vermelho alaranjada.

## Seção 4.2

### Análise de cátions

#### Diálogo aberto

Nesta unidade de ensino, nós já aprendemos as escalas analíticas (a macroanálise, a semimicroanálise e a microanálise), bem como as técnicas de análise por via seca e por via úmida. Agora aprenderemos a identificar elementos diferentes por meio de reações químicas. Um dos domínios da química analítica qualitativa é a determinação dos componentes de uma solução, seja para identificação ou para o estudo dessas soluções. Ao depararmos com amostras desconhecidas, a primeira ação deve ser determinar seus componentes. A partir daí podemos realizar a quantificação ou estudar suas propriedades com mais rigor. Essa análise deve ser realizada em etapas distintas, primeiramente identificando os cátions e posteriormente os ânions. Nesta seção trabalharemos com a identificação de cátions. As reações corretas dos cátions com os reagentes que utilizaremos ao longo do texto leva à formação de compostos insolúveis chamados precipitados (ou corpo de fundo).

Em uma fábrica abandonada foi encontrado um grande volume de uma solução aquosa sem identificação do que estava solubilizado. O laboratório em que você trabalha como responsável pelas análises solicitou que você desenvolvesse essa análise. Com o resultado obtido por você, a prefeitura poderá fazer o descarte apropriado dessa solução, sem causar grandes impactos ao meio ambiente. Como a reforma da fábrica abandonada é urgente, o laboratório em que você trabalha não terá tempo de finalizar a mudança de equipamentos, a qual está em curso, então você deverá realizar essa determinação utilizando reações químicas. Anteriormente você definiu que a concentração da amostra estava de acordo para análises de precipitação, decidindo por utilizar escala semimicro. Essa sua decisão foi muito elogiada, pois assim você gera menos resíduo. Mas temos como analisar os cátions presentes na amostra? Como conseguiremos um grau de certeza nessa análise, uma vez que não serão utilizados equipamentos? Quais técnicas você deverá utilizar para resolver esse problema?

Nesta seção, você verá que os cátions são separados em grupos de acordo com seu comportamento químico. Com essa divisão você será apresentado às principais reações químicas dos cátions em cada grupo, conhecendo um pouco sobre a solubilidade dos produtos obtidos.

Não se esqueça de usar seus equipamentos de proteção individual e vamos lá!

## **Não pode faltar**

As soluções iônicas são definidas como soluções que possuem ânions e cátions, isto é, íons como partículas dispersas. Os cátions são metais em solução que possuem cargas elétricas positivas, e a caracterização por precipitação desses cátions é uma técnica fundamental para o trabalho dentro de um laboratório. A caracterização por precipitação é realizada por meio de reações químicas consecutivas que ocorrem com a amostra coletada. Seguindo o passo a passo, a amostra é separada por uma sequência de reações químicas convenientes para a determinação de substâncias, ocorrendo até que se consiga isolar ou determinar o componente requerido.

Para se analisar a presença ou ausência de determinado elemento, evidencia-se o aparecimento de uma cor bem definida ou a formação de um precipitado. A formação de um sólido insolúvel no fundo do recipiente onde é realizada a reação é chamada de precipitação, que, como já vimos, é um tipo de reação muito importante na análise química qualitativa.

De acordo com sua solubilidade de compostos formados pela adição de reagentes específicos à amostra, podemos ir realizando a separação e a identificação de cátions. Com isso, os cátions são classificados em cinco grupos, sendo que, após a adição de cada reagente específico do grupo, deve ocorrer uma filtração para separar os precipitados do restante da amostra. O filtrado deve ser submetido à reação do próximo grupo. Para a realização dos procedimentos listados a seguir é possível manipular os reagentes na escala macro ou semimicro.



## Assimile

A determinação de cátions é o maior desafio para uma análise qualitativa, e essa determinação pode ocorrer por diversas reações, incluindo precipitação. Para tanto é fundamental o conhecimento sobre solubilidade dos sais dos cátions formados na reação de precipitação, assim como é importante saber as reatividades desses cátions. A separação dos cátions em grupos ocorre devido à solubilidade de seus produtos formados, ou seja, ao tipo de precipitados característico de cada grupo.

Em nosso material, veremos os grupos em que os cátions se dividem e quais são as reações características desses grupos. Quando você ler os livros-textos da área, você verá que existe uma série de reações que podem caracterizar os cátions dentro de um mesmo grupo. Por exemplo, após adicionar um reagente e obter um precipitado, você deve filtrá-lo e então realizar uma reação específica, como uma oxidação. Caso o resultado da oxidação específica confira com o esperado pelo átomo, como alteração de cor, nós teremos a confirmação de sua identidade.



## Atenção

Em um laboratório a maioria dos reagentes utilizados na preparação de soluções ou até mesmo nas reações químicas é tóxica, por isso é de suma importância a manipulação cuidadosa dos materiais analíticos.

### *Cátions do grupo I*

Esse grupo é formado pelos cátions que formam cloretos insolúveis, ou seja, quando reagem com ácido clorídrico, os íons desse grupo formam cloretos cuja solubilidade é muito baixa, sendo o ácido clorídrico diluído (2 mol/L) o principal reagente do grupo.

Os cátions presentes nesse grupo são o chumbo II, o mercúrio I e a prata. As reações desses cátions com HCl 2 M levam à formação de precipitados brancos, e elas e as solubilidades dos cloretos podem ser observadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 | Solubilidade, em meio aquoso, dos cloretos de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ 

Reação	Solubilidade (g/L, a 25 °C)	Solubilidade (mol/L a 25 °C)
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$	0,00038	0,00000081
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$	0,00179	0,0000125
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$	11,0	0,0395

Fonte: Baccan et al. (1988).

O chumbo apresenta dois estados de oxidação (+2 e +4), porém encontramos compostos inorgânicos estáveis compostos por  $\text{Pb}^{2+}$ . Já o mercúrio apresenta compostos estáveis para dois estados de oxidação +1 e +2. Quando no estado de oxidação +1, o cátion mercúrio existe na forma de um dímero ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ). A prata forma compostos em três estados de oxidação: +1, +2 e +3, sendo +1 o estado mais comum. Por ser um elemento de transição, a prata forma muitos compostos que possuem baixa solubilidade em água.

Na análise de uma amostra, com a adição de HCl 2 M, deve ocorrer a precipitação se um dos três cátions estiver presente. Após filtração, o precipitado é testado adicionalmente. Diversos testes podem ser realizados, como a reação de mercúrio em superfície de cobre. O filtrado deve ser submetido aos testes do grupo II.

O precipitado deve ser dividido em duas partes. A uma delas você deve adicionar  $\text{NH}_4\text{OH}$  6 M e observar a dissolução e a mudança de coloração, ocorrendo solubilização de AgCl pela formação de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . O mercúrio formará um precipitado preto de  $\text{HgNH}_3\text{Cl}$ , enquanto o chumbo reagirá formando outro precipitado branco ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ).

Para confirmação da presença de mercúrio, devemos realizar o procedimento de *lâmina de cobre brilhante* ou *moeda de cobre*. Esse teste consiste em adicionar amostra em uma superfície brilhante de cobre. Se presente, deverá ocorrer a formação de um depósito de mercúrio metálico na superfície ( $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Hg} + \text{Cu}^{2+}$ ), que, ao ser enxugada, seca e polida, deve ficar como uma mancha prateada brilhante.



Você pode acompanhar a determinação de cátions do grupo I no vídeo *Análise do 1º grupo de cátions*. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=8QZz5DNx99A>>. Acesso em: 4 out. 2017.

### ***Cátions do grupo II***

Esse grupo é formado pelos cátions que não reagem com ácido clorídrico, porém formam precipitados com ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) em meio ácido. Por isso, o principal reagente para esse grupo é o sulfeto de hidrogênio (gás ou solução aquosa saturada). Os íons desse grupo são: mercúrio II, cobre, bismuto, cádmio, arsênio III, arsênio IV, antimônio III, antimônio V, estanho II, estanho III e estanho IV.

Uma característica importante dos cátions de metais do grupo II é que seus respectivos sulfetos são insolúveis em ácidos minerais diluídos, ao contrário dos sulfetos do grupo III, que são solúveis nesse meio. Essa diferença de natureza é utilizada para separar os íons desse grupo dos grupos posteriores. As principais reações desses cátions estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 | Principais reações e as cores dos precipitados de sulfetos dos cátions do grupo II

Reações	Cor do precipitado
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} \downarrow + 2\text{H}^+$	Preto
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$	Preto
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} \downarrow + 2\text{H}^+$	Amarelo
$2\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{H}^+$	Marrom
$2\text{AsO}_3^{3+} + 6\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	Amarelo
$2\text{AsO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_5 \downarrow + 8\text{H}_2\text{O}$	Amarelo
$2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{H}^+ + 6\text{Cl}^-$	Laranja
$2\text{SbCl}_3 + 5\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_5 \downarrow + 10\text{H}^+ + 10\text{Cl}^-$	Laranja
$\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$	Marrom
$\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$	Amarelo

Fonte: elaborada pelo autor.

Os cátions desse grupo são divididos em dois subgrupos:

I - grupo II-A ou subgrupo do cobre:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Os precipitados desse grupo são insolúveis em uma solução de hidróxido de sódio.

II - grupo II-B ou subgrupo do arsênio:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$ . Os precipitados desse grupo são solúveis em uma solução de hidróxido de sódio.

### ***Cátions do grupo III***

Os cátions desse grupo não reagem nem com  $\text{HCl}$  2 M, nem com  $\text{H}_2\text{S}$ , em meio ácido. Esses cátions precipitam na forma de hidróxidos ou sulfetos. Esse grupo é formado por: cobalto II, níquel II, ferro II, ferro III, cromo III, alumínio, zinco e manganês II.

Uma característica dos cátions desse grupo é a formação de compostos coloridos ou íons complexos. Isso pode ser explicado pelo fato de eles serem metais de transição que apresentam uma camada interna incompleta (valência variável). Embora não seja formado por um elemento de transição, o íon  $\text{Al}^{3+}$  tem características semelhantes ao  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Esse fato pode ser explicado por eles apresentarem a mesma carga e raios iônicos parecidos.

As reações de identificação dos cátions do grupo III estão listadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 | Principais reações dos cátions do grupo III

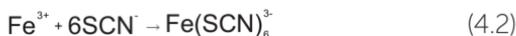
Reação com $\text{NaOH}$ 4M	Características do precipitado
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$	Verde acinzentado
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$	Branco, opaco e gelatinoso
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$	Marrom avermelhado
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$	Branco
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$	Branco, oxidado a $\text{Mn}(\text{OH})_3$ de cor marrom
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$	Branco, oxidado facilmente a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , levando a uma mistura $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ verde escura
$\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$	Azul
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$	Verde (aspecto gelatinoso)

Fonte: elaborada pelo autor.

Para os hidróxidos de cromo, alumínio e zinco, quando é adicionado excesso de NaOH, ocorre a dissolução dos precipitados. Para os hidróxidos de zinco, cobalto, níquel e cromo, quando é adicionado excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1,5 M), ocorre a dissolução por formação de amino complexo. No caso do cromo, essa solubilização é parcial, levando a uma solução violeta ou rosada. Os reagentes comumente utilizados para precipitação de hidróxidos é  $\text{NH}_4\text{OH}$  6M, na presença de cinco gotas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Outra reação comum a esse grupo é a precipitação de sulfeto, utilizando-se  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  e uma solução-tampão com  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ . Para os cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  ocorre a precipitação de seus hidróxidos. Os sulfetos FeS,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , CoS e NiS são de cor preta, o MnS é cor-de-rosa e o ZnS é um precipitado branco. Note que eles só precipitam nessas condições, não havendo precipitação se adicionado  $\text{H}_2\text{S}$ .

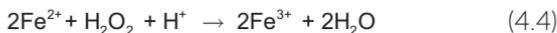
Existe uma série de reações interessantes para esses cátions que são peculiares a cada um deles. Por exemplo,  $\text{Fe}^{3+}$  com a adição de gotas de tiocianato de amônio forma uma solução vermelha.



É possível ainda empregar reação com o ferrocianato de potássio, para identificação do  $\text{Fe}^{3+}$ . Essa reação produz um precipitado azul Prússia.



O cátion  $\text{Fe}^{2+}$  sob essas condições forma um precipitado branco, que exposto ao ar se converterá lentamente no composto azul. Esse cátion pode ainda ser oxidado com facilidade à  $\text{Fe}^{3+}$  pelo ar, e quando for necessário fazer essa oxidação com rapidez, deve-se usar o peróxido de oxigênio em meio ácido.



A redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  pode ocorrer em meio ácido pela reação com os reagentes  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SnCl}_2$  ou KI.



Para a separação dos cátions desse grupo, o procedimento é reagir a amostra com  $\text{NH}_4\text{OH}$  na presença de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , precipitando hidróxido de ferro (II), alumínio e cromo. No sobrenadante, quando adicionado  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , deverão precipitar os sulfetos CoS, NiS, ZnS e MnS.



Ao receber uma amostra contendo os diferentes cátions, você consegue pensar em uma análise de bancada que não necessite de separação para ocorrer? Quais são os seus argumentos sobre sua decisão?

### ***Cátions do grupo IV***

Esse grupo é formado pelos cátions que não reagem com nenhum dos reagentes dos grupos I, II ou III. Os cátions desse grupo são o cálcio, o bário e o estrôncio. Eles irão formar precipitados quando adicionado carbonato de amônio na presença de cloreto de amônio em meio neutro ou levemente ácido. Os três precipitados são de coloração branca, sendo que para identificá-los devemos utilizar o teste de chama, já estudado. As reações e o resultado do teste de chama estão listados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 | Principais reações dos cátions do grupo III

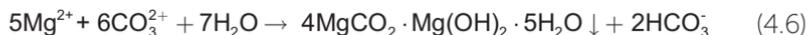
Reação com $\text{NH}_4\text{CO}_3$ 1,5 M	Cor da chama
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$	Vermelho alaranjada
$\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SrCO}_3 \downarrow$	Vermelho-tijolo
$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$	Verde amarelada

Fonte: elaborada pelo autor.

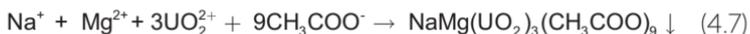
### ***Cátions do grupo V***

Esse grupo é formado pelos cátions que não reagem com nenhum dos reagentes citados nos grupos I, II, III ou IV. Formam o último grupo temos os cátions: magnésio, sódio, potássio, amônio, lítio e hidrogênio. Os cátions, com exceção do amônio, são pertencentes ao grupo 1 e 2 da tabela periódica, e seus sais são muito solúveis em água, portanto são os cátions mais difíceis de serem separados da amostra.

Para a identificação dos cátions magnésio, utilizamos a reação com carbonato de amônio, na qual ocorrerá a precipitação de um sólido branco de carbonato básico de magnésio:



Já a identificação dos cátions de sódio é por meio da reação com uma solução de acetato de urânio e magnésio, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo cristalino de acetato de urânio, magnésio e sódio. A adição de um terço de volume da solução de álcool auxilia a precipitação desse composto.



A identificação de íons potássio é realizada com a adição do reagente hexanitritocobaltato III de sódio, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo de hexanitritocobaltato III de potássio.



Para o cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), utiliza-se a reação com solução de hidróxido de sódio, observando-se o desprendimento de amônia gasosa, que apresenta odor característico (cheiro muito forte de amoníaco).



O cátion amônio é formado pela reação do gás amônia com água, portanto ele só existe em meio aquoso, sendo sua solubilidade altíssima, o que faz com que seja muito difícil fazer uma reação para a identificação desse cátion na forma de precipitado.



### Exemplificando

Você recebe uma amostra contendo diversos cátions em solução aquosa. Para proceder com a identificação, você deve inicialmente realizar o procedimento com HCl 2 M. Se houver a precipitação de um sólido branco, este deve ser filtrado e submetido ao teste com hidróxido de amônio para definir quais cátions do grupo I estão presentes.

Ao filtrado devem ser adicionadas algumas gotas de  $\text{HNO}_3$  6 M, o sistema deve ser aquecido, e  $\text{H}_2\text{S}$  deve passar na amostra por dois a três minutos. Isso leva a sólidos dos cátions do grupo III. É necessária uma nova filtração e então ao filtrado deve ser adicionado NaOH 1,5 M, seguido da adição de  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ , sendo esse teste para cátions do grupo IV. Após filtrar, a adição de carbonato leva a precipitados brancos, indicando a presença de cálcio, estrôncio ou bário.



Em nosso material mostramos as principais reações dos cátions divididos em grupo, porém, ao realizar uma análise qualitativa, você deve se informar das demais reações. Por exemplo, se você não realizar a etapa com HCl, ao tentar formar sulfetos em meio ácido, você pode observar a formação de sulfeto de chumbo, um sólido preto.

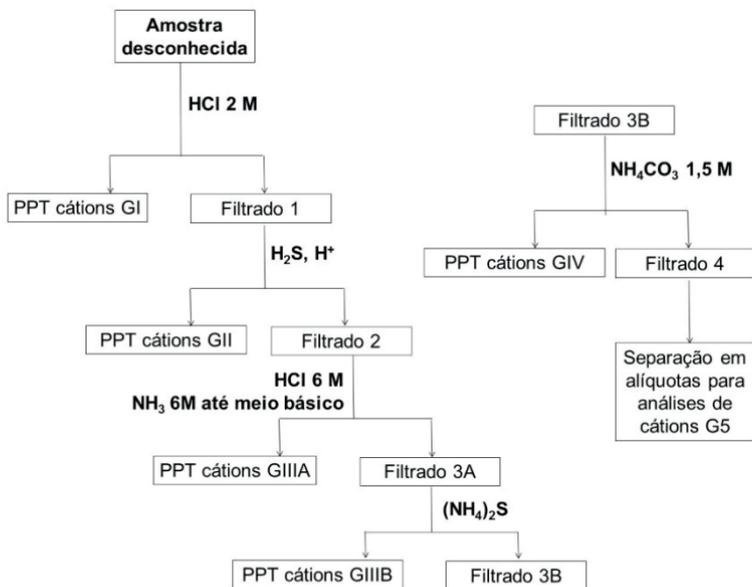
## Sem medo de errar

Trabalhando na análise de uma solução aquosa de composição desconhecida, você se encontrou em uma situação na qual não dispunha de equipamentos a serem utilizados e precisando entregar a composição dessa mistura de maneira rápida. Você decidiu então utilizar reações químicas e seu conhecimento em química analítica para obter o resultado. Afinal, remover com segurança a solução do tanque e então realizar seu descarte é a etapa-chave da revitalização da antiga fábrica.

Sempre que você tiver um problema desses em mãos, você deve recorrer à bibliografia especializada da área e montar um procedimento de análise. No caso, você deve elaborar uma marcha analítica, ou seja, todas as etapas para separação e identificação dos cátions, um a um.

A seguir trataremos uma das opções possíveis, utilizando o seu conhecimento recém-adquirido. Desta forma, a Figura 4.3 representa o fluxograma a ser seguido na análise. Lembre-se de que o procedimento experimental é mais complexo, podendo incluir etapas como centrifugação. Então, na hora de realizar o experimento, certifique-se de estar seguindo o procedimento adequado.

Figura 4.3 | Esquema de análise para identificação de cátions de amostra desconhecida



Fonte: elaborada pelo autor.

Realizando essa seqüência de experimentos foi obtido um precipitado de cátions do grupo I e do grupo IV. O precipitado do grupo I foi tratado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sendo observada total solubilização. Esse resultado é típico da prata, sendo que a primeira reação, com HCl, leva à formação de  $\text{AgCl}$ ; e a segunda, adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ao precipitado, leva à formação de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Como nenhum precipitado foi observado até a adição de carbonato de amônio, nenhum cátion dos grupos II e III estava presente na amostra. Porém, obter um carbonato branco nessa etapa indica a presença de bário, cálcio ou estrôncio. O teste de chama no filtrado obtido apresentou coloração vermelho alaranjada, característica da presença de cálcio. Os testes para identificação dos demais cátions foram realizados com carbonato de amônio em meio básico para identificação de magnésio, acetato de uranilo e magnésio para identificação de sódio, e hexanitritocobaltato III de sódio para identificação de potássio. Na amostra inicial foi adicionado hidróxido de sódio para caracterizar presença de  $\text{NH}_4^+$ , não sendo observado desprendimento de amônio.

Esses resultados devem constar no seu relatório final, que claramente deve ter a informação de presença de cátions prata e cátions cálcio. O descarte de cálcio não é um problema ambiental, porém o descarte de prata demanda atenção.

## Avançando na prática

### Constatando presença de ferro

#### Descrição da situação-problema

O ferro é um elemento químico que, em determinadas concentrações, é considerado tóxico e, quando presente no sistema de abastecimento de água, traz diversos problemas, como sabor e cor na água, manchas em roupas, precipitação em canalizações e de ferro-bactérias, promovendo a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição antes mesmo do consumo. Por essas razões, a Portaria 36 do Ministério da Saúde estabeleceu como padrão de potabilidade do ferro uma concentração limite de 0,3 mg/L. Em uma análise de água de uma estação de tratamento e distribuição foi constatado excesso de ferro, porém esse resultado surpreendeu, sendo cogitado que o material de análise pode estar contaminado. Sua tarefa é verificar se a contaminação está nas soluções utilizadas para análise ou não.

#### Resolução da situação-problema

O ferro III pode ser uma impureza na preparação de compostos usados na análise. Para isso, separe alíquotas das soluções utilizadas na análise e adicione, gota a gota, solução de tiocianato de amônio, observando a coloração forte vermelha que aparece na solução pela reação da Equação 4.2.



É possível empregar também reação com o ferrocianato de potássio, para identificação do  $\text{Fe}^{3+}$ . Essa reação produz um precipitado azul Prússia. O cátion  $\text{Fe}^{2+}$  sob essas condições forma um precipitado branco, que exposto ao ar se converterá lentamente no composto azul.



Como nenhum dos testes constatou a presença de ferro, você solicitou que uma nova análise fosse realizada na água tratada a fim de confirmar o excesso de ferro para que medidas de purificação fossem adotadas de maneira correta.

## Faça valer a pena

**1.** Cátions são espécies químicas formadas pela perda de elétrons em elementos neutros. Os compostos que apresentam maior propensão a perder elétrons são os elementos classificados como metais. A perda de um elétron leva à formação de um cátion com carga +1, a perda de dois elétrons forma carga +2, e assim sucessivamente.

Em qual princípio é baseada a divisão de cátions em grupos?

- a) Na carga dos cátions.
- b) Na solubilidade dos cátions frente a um único reagente.
- c) Na formação de sais insolúveis frente a diferentes reagentes.
- d) Na energia de ionização dos metais de origem.
- e) Na eletronegatividade dos elementos.

**2.** O primeiro grupo de cátions é composto por prata, mercúrio I e chumbo. Esses cátions são separados de uma amostra pela formação de precipitados brancos após a adição de HCl. Esses precipitados podem ser tratados com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sendo possível a identificação dos três cátions.

Assinale a alternativa que contém a explicação correta para a precipitação dos cloretos dos cátions desse grupo.

- a) Possuem baixa solubilidade em meio aquoso.
- b) Possuem alta solubilidade em meio aquoso.
- c) Passam para o estado composto da molécula iônica.
- d) Fazem ligação covalente por possuir alta eletronegatividade.
- e) Formam uma mistura homogênea.

**3.** O grupo I de cátions é formado por prata, mercúrio I e chumbo. O grupo II é formado por mercúrio II, cobre, bismuto, cádmio, arsênio III, arsênio IV, antimônio III, antimônio V, estanho II, estanho III e o estanho IV. Já o grupo III compreende os cátions cobalto II, níquel II, ferro II, ferro III, cromo III, alumínio, zinco e manganês II. O grupo IV envolve os cátions de bário, estrôncio e cálcio. No grupo IV são analisados os cátions sódio, magnésio, potássio e amônio.

Qual é a principal característica dos cátions pertencentes ao grupo II da classificação dos cátions?

- a) Formam cloretos insolúveis.
- b) São muito solúveis na forma de sulfetos.
- c) Formam carbonatos insolúveis.
- d) Formam compostos voláteis.
- e) Formam sulfetos insolúveis.

## Seção 4.3

### Análise de ânions e introdução sobre amostragem

#### Diálogo aberto

Anteriormente estudamos as escalas analíticas e a importância de reações de precipitação. Aplicamos esses conceitos na análise de cátions. Mas e quanto aos ânions? Eles também fazem parte de sua vida diária, solúveis na água que você bebe. Ânions como o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) são responsáveis por diversas características da água, como pH ou dureza. Altas concentrações desse íon deixam a água dura, impedindo que, por exemplo, o shampoo faça espuma durante o banho. Caracterizar quais ânions estão em solução é de suma importância. Então, daremos continuidade ao nosso estudo.

Durante seu trabalho como analista de um laboratório responsável por identificar o conteúdo de um tanque localizado em uma fábrica abandonada, você recebeu o desafio adicional de não contar com os equipamentos mais avançados devido à mudança de instalações. Como a identificação da solução aquosa estava relacionada ao seu descarte adequado, e o prazo para entrega do relatório era pequeno, e você precisou utilizar reações para identificação dos componentes da amostra. Você já definiu que não havia necessidade de concentrar a amostra e também concluiu que os cátions presentes em solução eram prata e cálcio. Mas quais são os ânions presentes nessa amostra? Como realizamos a determinação de ânions? Eles são divididos em grupos como os cátions? As reações precisam ser sequenciais? Respondendo a estas perguntas e realizando os testes necessários, você deve concluir sua tarefa de identificação da solução, apontando quais ânions estão presentes na amostra.

Nesta seção aprenderemos quais são as principais reações de caracterização dos ânions, os processos para sua determinação em solução, entre outras funções importantes desse grupo de substâncias. Você sabia que os ânions são as substâncias que possuem maior versatilidade dentro da química? O estudo dos ânions pode nos fazer amadurecer por meio desta disciplina fantástica, e nesta seção teremos como desafio a determinação e a identificação de diferentes ânions em meio aquoso.

Vamos lá!

## Não pode faltar

Pela análise química qualitativa conseguimos resolver diversos problemas relacionados a substâncias presentes em amostras desconhecidas sempre que precisarmos determinar quais substâncias estão presentes na respectiva amostra.

Diferentemente dos cátions, não há uma boa divisão de ânions que atenda de maneira satisfatória sua determinação e separação. Vogel (2000) classifica os ânions em dois grupos:

- Grupo I ou classe A: envolvem a identificação por formação de produtos voláteis após tratamento com ácido clorídrico (carbonato -  $\text{CO}_3^{2-}$ , bicarbonato -  $\text{HCO}_3^-$ , sulfito -  $\text{SO}_3^{2-}$ , tiosulfato -  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , sulfeto -  $\text{S}^{2-}$ , nitrito -  $\text{NO}_2^-$ , hipoclorito -  $\text{OCl}^-$ , cianeto -  $\text{CN}^-$  e cianato -  $\text{OCN}^-$ ) ou ácido sulfúrico concentrado (todos do grupo anterior, mais fluoreto -  $\text{F}^-$ , cloreto -  $\text{Cl}^-$ , brometo -  $\text{Br}^-$ , iodeto -  $\text{I}^-$ , nitrato -  $\text{NO}_3^-$ , clorato -  $\text{ClO}_3^-$ , perclorato -  $\text{ClO}_4^-$ , permanganato -  $\text{MnO}_4^-$ , borato -  $\text{BO}_3^{3-}$ , acetato -  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  etc.).

- Grupo II ou classe B: os que são caracterizados por reações em solução como precipitação (mais usual, muitos ânions) ou redução (permanganato -  $\text{MnO}_4^-$ , cromato -  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e dicromato -  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ ).

Nesta seção, utilizaremos reações químicas com observações visuais para a identificação de ânions em amostras, em que veremos algumas das principais reações dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ .



### Assimile

Diferentemente dos cátions, os ânions não são separados em grupos. Suas caracterizações ocorrem mais por análise direta em reações específicas.

Nesse trabalho de identificação, algumas análises prévias já dão indicativos da presença de íons. Na Tabela 4.7 há algumas dessas observações.

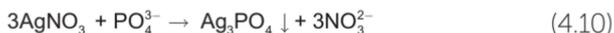
Tabela 4.7 | Observações prévias que auxiliam na análise de cátions

Observação	Indicativo
Presença de $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$	Ausência de ânions $\text{SO}_4^{2-}$
Presença de íons prata em solução ácida	Ausência de íons $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ e $\text{S}^{2-}$
Amostra sólida	Solubilidade em água, com aquecimento
$\text{pH} < 2$	Presença de $\text{HSO}_4^-$
$\text{pH} > 10$	Presença de $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ ou $\text{PO}_4^{3-}$

Fonte: elaborada pelo autor.

Algumas análises ocorrem por análise direta, ou seja, com reagentes adicionados diretamente na amostra original. Para soluções aquosas, podemos realizar o teste de adição de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , 0,2 M). Dessa forma os sais insolúveis  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  e  $\text{AgBO}_2$  irão precipitar, e os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$  continuam em solução. Tratando os precipitados com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 3 M, teremos a dissolução dos sais  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AgBO}_2$  e  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , sendo que este último libera gás ( $\text{CO}_2$ ). Os precipitados contendo os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  permanecem como precipitados.

Um exemplo de reação utilizada nessa análise é a formação do precipitado  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Nitrato de prata é solúvel, assim como os ânions fosfato em solução, quando misturados, levam à formação do precipitado  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Tratado com  $\text{HNO}_3$ , ele permanece na forma de um sólido.



Existem evidências de que alguns cátions podem atrapalhar as reações de identificação dos ânions, por isso é preciso eliminar os cátions presentes na amostra, e para isso é utilizada uma reação com uma solução de carbonato de sódio. Com isso os cátions são precipitados na forma de carbonato, carbonato básico ou hidróxidos, e os ânions ficam em solução. Esse processo é conhecido como "extrato com soda".

Sobre sais de boro, você deve atentar para o fato de que o boro pode estar como borato ( $\text{BO}_2^-$ ), ortoborato ( $\text{BO}_3^{3-}$ ) ou tetraborato ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ), porém todos precipitam como  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ .

**Atenção**

Na análise com  $\text{BaCl}_2$ , se a amostra for insolúvel, faça um tratamento com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  saturado, aqueça, decante e trate o líquido separadamente com ácido nítrico 3 M. Utilize essa solução na análise.

Para facilitar a análise de ânions, a Tabela 4.8 lista a coloração dos sais de prata e de bário formados.

Tabela 4.8 | Cor dos sólidos formados

Sal	Cor	Sal	Cor
AgI	Amarelo brilhante	$\text{BaSO}_4$	Branco
AgCl	Branco	$\text{BaCO}_3$	Branco
AgBr	Amarelo opaco	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Transparente
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Amarelo	$\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$	Branco
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	Amarelo	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	Branco
$\text{Ag}_2\text{S}$	Preto	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	Branco

Fonte: elaborada pelo autor.

Amostras sólidas e soluções podem ser tratadas com ácido sulfúrico concentrado a quente. As reações resumidas estão sumarizadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 | Principais reações na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Reação	Característica
$2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \uparrow + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Gás marrom-avermelhado (mesmo em ácido sulfúrico diluído)
$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$ $4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2$	Gás marrom-avermelhado
$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$	Incolor, cheiro de ovo podre
$2\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF} + 2\text{Na}^+ + 2\text{HSO}_4^-$ $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Incolor, corrói o vidro $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 \uparrow + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+ + \text{HSO}_4^-$	Violeta

$\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$ $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 \uparrow + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Inicialmente incolor, odor picante, depois formação de bromo (gás e solução vermelhos).
$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl} \uparrow + \text{NaHSO}_4$	Incolor, odor picante.
$2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$	Incolor, odor de vinagre.

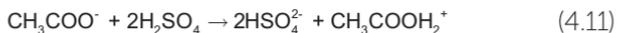
Fonte: elaborada pelo autor.



## Exemplificando

Uma alíquota de uma mostra foi tratada com prata, levando à formação de um precipitado amarelo brilhante. Outra alíquota foi tratada com ácido sulfúrico, levando à formação de uma solução violeta. Com esses dois resultados podemos concluir que o ânion presente é iodeto, pois ocorreu a formação de iodeto de prata ( $\text{AgI}$ ) e, em meio ácido, de iodo ( $\text{I}_2$ ).

Uma reação bem interessante de identificação de cátions é a formação de ésteres a partir de acetatos. Esse teste pode ser realizado pela adição de ácido sulfúrico e um álcool. Esse álcool pode ser o etílico, levando a um aroma agradável de frutas. Outra opção é o uso de álcool amílico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ), que leva à formação do aroma de pera. Para observar a formação de um éster você deve adicionar algumas gotas do álcool e de três a quatro gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. A reação que ocorre com a adição de etanol está representada nas Equações 4.11 e 4.12.



Para finalizarmos essa parte de análise de ânions, vamos ver uma maneira de determinar ânions nitrato e nitritos utilizando sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ). Em ambos os testes, há a formação do complexo ferronitrosilo ( $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ ) de coloração marrom na interface das duas soluções. Para realizar essa análise devemos utilizar nitrato de sódio, ácido sulfúrico e sulfato ferroso. As equações para obtenção de  $\text{NO}$  estão descritas em 4.13 e 4.14, e a formação do complexo, em 4.15.



Ânions  $\text{NO}_2^-$  atrapalham a identificação de ânions  $\text{NO}_3^-$ , devendo ser removidos por adição de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e aquecimento, ou ainda pelo uso de ácido sulfâmico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3$ ).



Pesquise mais

Além de análises utilizando reações, ânions podem ser determinados por outros métodos, como a eletroforese capilar. No artigo *Determinação simultânea de ânions por eletroforese capilar: características e aplicações*, você pode ter acesso a uma análise utilizando essa metodologia. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n5/4892.pdf>>. Acesso em: 3 nov. 2017.

Tão importante quanto escolher as reações a serem empregadas é a seleção da amostra. Durante o estudo de química analítica qualitativa falamos em alíquotas de amostra, ou seja, sobre pegarmos uma porção da amostra que seja representativa do todo. Em amostras líquidas, devemos garantir a homogeneidade antes de remover uma fração, porém amostras como lagos e rios (não homogeneizadas) oferecem um desafio extra à análise. Esse processo também é mais difícil em amostras sólidas. Quando a seleção da amostra não ocorrer de maneira a representar o todo, erros de exatidão irão ocorrer. Ou seja, o resultado encontrado não será correspondente à realidade da amostra.

Antes de realizar uma análise, você deve realizar a etapa de **amostragem**, que é a coleta de uma amostra representativa do todo. Segundo Skoog et al. (2006), uma amostra de laboratório possui tamanhos variáveis, consistindo de gramas até, no máximo, centenas de gramas. O quanto uma amostra representa de um material pode variar muito, como uma parte em  $10^7$  ou algo como 1/10 do material de origem, o que depende de quanto teremos da amostra de origem e qual é a finalidade da análise. As etapas envolvidas na obtenção da amostra estão descritas na Figura 4.4.

Figura 4.4 | Etapas envolvidas na obtenção de amostras



Fonte: adaptada de Skoog et al. (2006, p. 167).

Faz parte da amostragem reduzir uma amostra para tamanho utilizado em laboratório, garantindo uma amostra homogênea de trabalho. De acordo com o tipo de amostra é necessário realizar diferentes procedimentos.

Como mencionado, garantir que a amostragem ocorreu de maneira correta consiste em garantir que o resultado obtido representa o todo. Para isso, é recomendada a retirada de amostras aleatórias não de qualquer material, mas sim de pontos diferentes em um procedimento randômico). Outro ponto importante é a determinação do tamanho da amostra, que deve garantir que o número correto de partículas seja analisado.

Após a amostragem, independentemente da natureza da amostra, ela deve ser dissolvida para que as análises sejam iniciadas. Esse processo consiste ainda em uma etapa do preparo de amostra. A dissolução pode ocorrer com aquecimento ou sem, sendo que o método de aquecimento pode ser convencional ou com o uso de micro-ondas.

Amostras sólidas, líquidas ou gasosas podem ser dissolvidas em líquidos adequados à análise. A dissolução pode ser:

- Direta em água ou solução aquosa sem que ocorra reação química.
- Dissolução em ácido, ou ainda mistura de ácidos, ocorrendo reação química.
- Dissolução após fusão da amostra, que ocorre com fundente apropriado.

A digestão da amostra, também nomeada abertura ou decomposição, consiste na transformação dos componentes de uma matriz complexa em algo mais simples.



### Refleta

Vimos na análise de ânions com cloreto de bário que a amostra deve ser tratada previamente para remover os cátions que podem atrapalhar a análise. Esse processo é uma dissolução ou uma digestão? Como você definiria esse processo?

## Sem medo de errar

A resolução do problema de identificação de ânions componentes de uma solução aquosa encontrada em um tanque de uma fábrica abandonada deve ser realizada de maneira a envolver seus conhecimentos de química analítica sobre solubilidade de sais e reações específicas.

Você inicialmente identificou a presença de cátions prata ( $\text{Ag}^+$ ) e cátions cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Você deve utilizar esses resultados para obter informações prévias ao planejamento da análise de ânions.

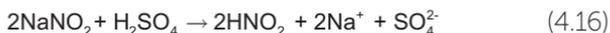
Você começou pelas informações dadas pela prata. Os sais de prata  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  e  $\text{AgBO}_2$  são insolúveis, porém em meio ácido alguns deles se solubilizam. Para poder eliminar algumas possibilidades de ânions na amostra, você mediu o pH da amostra, utilizando papel tornassol (medida qualitativa). O resultado foi um pH ácido. Como a amostra não continha precipitado, não estão em solução o cloreto, o brometo, o iodeto e o sulfeto, pois esses ânions formam sais insolúveis mesmo em soluções ácidas.

Com isso, a possibilidade de termos em solução os ânions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . Já temos um universo menor de possibilidades.

Então, devemos começar a análise de alíquotas da amostra de maneira direta. Para a realização do teste com cloreto de bário, você deve preparar o extrato de soda e então adicionar  $\text{BaCl}_2$ . Com essa análise não foi observada a precipitação de sais. Portanto, não estão presentes os ânions sulfato, carbonato, borato e fosfato, já que seus sais de bário são insolúveis.

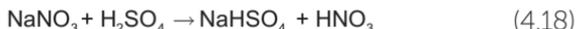
Em solução podem estar os ânions nitrato, nitrito e acetato. Você deve então realizar as reações de identificação de cada um deles.

- Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ): reage frente a ácido sulfúrico diluído (2 M), decompondo-se com liberação de gás marrom. Essa reação diferencia nitrito de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), que só reage com ácido sulfúrico concentrado. A reação de decomposição de nitrito está representada nas Equações 4.16 e 4.17.



Entretanto, você não evidenciou a formação do gás, logo não há nitrito na amostra.

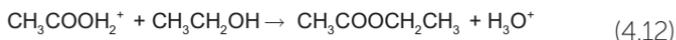
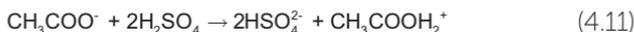
- Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ): reage frente a ácido sulfúrico concentrado, se decompondo com liberação de gás marrom. Essa reação está representada nas Equações 4.18 e 4.19.



Você observou a formação de um gás marrom, caracterizando a presença de nitrato na amostra.

- Acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ): você viu na seção duas maneiras de observar a formação de ânions acetato, uma delas pela adição de ácido sulfúrico e outra pela formação de ésteres. Você pode realizar as duas. Com adição de ácido sulfúrico você deve observar a formação de ácido acético, e com a adição de etanol o aroma passa a ser frutal. Tome cuidado aqui, pois, como há íons nitrato, ocorrerá a formação de um gás marrom, então, antes de verificar a formação de ácido acético e de aroma de frutas, agite bem o tubo de ensaio e garanta que o gás foi embora.

A reação de formação de ácido acético ocorre pela reação descrita na Equação 4.20. Já a formação de acetato de etila, pelas Equações 4.11 e 4.12.



Você observou as duas reações, e a presença de acetato na amostra pode explicar o pH ácido, uma vez que, se foi adicionado ácido acético no tanque, este se dissocia em acetato e  $[\text{H}^+]$ , que é medido na análise de pH. Com essa análise você conclui que há ânions acetato e nitrato na amostra, assim como os cátions cálcio e prata. Com base nesses dados, você deverá elaborar um laudo de análise, indicando o descarte adequado.

Veja que interessante: apenas utilizando reações você elaborou um laudo de maneira eficiente e agora a solução terá o destino correto, e o parque para atender a comunidade poderá ser inaugurado.

### Determinação de ânions cloreto

#### Descrição da situação-problema

O cloreto se apresenta nas águas subterrâneas, oriundo da percolação da água por meio de solos e rochas. Nas águas superficiais é inserido pelas descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele pela urina cerca 6 g de cloreto por dia, o que faz com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam a 15 mg/L (CETESB, 2009).

Seu excesso apresenta também influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocarem alterações na pressão osmótica em células de micro-organismos.

Em um processo de documentação foi necessário fazer um levantamento em vários setores da estação de tratamento de esgoto do condomínio para a verificação de cloretos. Dentre os procedimentos que conhecemos, descreva o mais adequado para a determinação de cloretos na solução e em amostra. Escreva a reação para a determinação desse ânion.

#### Resolução da situação-problema

Os cloretos são ânions com solubilidade em água muito alta, com exceção dos cloretos de prata, mercúrio I e chumbo II, que possuem uma solubilidade baixa.

Portanto, para que possamos identificar a presença de cloreto em uma amostra, devemos fazer uma reação para que ele forme um dos três cloretos insolúveis citados, assim formando um precipitado de cloreto. Dessa forma, podemos utilizar a reação com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), a qual formará um precipitado branco de cloreto de prata.



Esse precipitado é um sólido branco insolúvel, de fácil identificação. Se ocorrer a precipitação é porque existe a presença de cloreto na amostra selecionada.

## Faça valer a pena

**1.** O processo de determinação de ânions em solução pode ser atrapalhado pela presença de diversos cátions. Para isso é necessário o tratamento prévio da amostra, ocorrendo a precipitação dos cátions na forma de carbonatos e hidróxidos.

Como se chama esse processo de eliminação dos cátions das soluções?

- a) Acidificação.
- b) Carbonificação.
- c) Inserção de soda.
- d) Eliminação por soda.
- e) Extrato com soda.

**2.** O fluoreto é um composto natural que continua a desempenhar um papel vital na prevenção da cárie dentária. Atribui-se a diminuição na prevalência e gravidade da cárie dentária ao longo da segunda metade do século XX em muitos países industrializados ao uso de fluoretos. O relatório de 2003 da Organização Mundial da Saúde (OMS) sobre saúde oral relatou que "há evidências claras de que a exposição de longo prazo a um nível excelente de fluoreto resulta na diminuição dos níveis de cárie tanto em crianças como em adultos".

Fonte: <<http://www.aliancaparaumfuturolivredecarie.org/pt/br/technologies/systemic-fluorides>>. Acesso em: 6 out. 2017.

Para a determinação de fluoretos com ácido sulfúrico é utilizada uma característica importante do ácido fluorídrico, que é:

- a) Reação exotérmica.
- b) Volatilização do fluoreto de amônio.
- c) Capacidade de corroer vidro.
- d) Capacidade de formar cristais.
- e) Propriedade de provocar queimaduras.

**3.** A análise de ânions presentes em soluções pode também ser realizada por reações de precipitação, ácido-base, complexação etc., da mesma maneira que cátions. Porém, essas análises não ocorrem de maneira sequencial e nem os ânions são divididos em grupos de análise.

Sobre a identificação de ânions, considere as seguintes asserções:

I- Sais de iodeto de prata são amarelo brilhante, sendo solubilizados na presença de HCl.

II- Ânions carbonato levam à formação de gás na presença de meio ácido, como adição de  $\text{HNO}_3$  3M.

III- Sulfato de bário é um sal insolúvel em meio ácido.

Estão corretas:

- a) Apenas I.
- b) Apenas II.
- c) Apenas II e III.
- d) Apenas I e II.
- e) I, II e III

# Referências

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Blucher - Instituto Mauá de tecnologia, 2001.

\_\_\_\_\_. **Introdução à semimicroanálise qualitativa**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1988.

BARBOSA, G. P. **Química analítica**: uma abordagem qualitativa e quantitativa. 1. ed. São Paulo: Érica, 2014.

BROWN, T. L. et al. **Química, a ciência central**. 1. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

ROCHA-FILHO, R. C. et al. **Cálculos básicos da química**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2006.

SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. **55.149, de 10 de dezembro de 2009**. Disponível em: <[http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/2009\\_Dec\\_Est\\_55149.pdf](http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/2009_Dec_Est_55149.pdf)>. Acesso em: 26 out. 2017.

SKOOG, D. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 1 ed. São Paulo: Mestre Jou, 2000.













ISBN 978-85-522-0457-2



9 788552 204572 >