

## ENSINO E PRÁTICA EXPERIMENTAL: APLICAÇÃO DA MARCHA ANALÍTICA NA IDENTIFICAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO COBRE E ARSÊNIO

Valéria P. P. de Almeida<sup>1</sup>; Enzo G. S. da Silva<sup>2</sup>; Elem C. F. Souza<sup>3</sup>; Joyce C. da Silva<sup>4</sup>; Kauê C. dos Santos<sup>5</sup>; Luana K. A. do Nascimento<sup>6</sup>; Maria L. C. Lopes<sup>7</sup>; Victor W. B. Diniz<sup>8</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Pará

<sup>2</sup> Universidade do Estado do Pará

<sup>3</sup> Universidade do Estado do Pará

<sup>4</sup> Universidade do Estado do Pará

<sup>5</sup> Universidade do Estado do Pará

<sup>6</sup> Universidade do Estado do Pará

<sup>7</sup> Universidade do Estado do Pará

<sup>8</sup> Universidade do Estado do Pará

valeria.ppd.almeida@aluno.uepa.br.

**Palavras-Chave:** Química analítica qualitativa marcha analítica, grupo cobre-arsênio

### Introdução

A química analítica qualitativa é a área da química dedicada à identificação de elementos e compostos em uma amostra sem considerar a quantidade presente. Esse campo tem aplicações importantes, como o monitoramento ambiental e a garantia da qualidade. Nesse cenário Skoog et al., 2014 afirma que a marcha analítica é o método que classifica os íons metálicos de acordo com suas características químicas, principalmente a solubilidade de seus sais. Isso possibilita a separação e identificação de íons em misturas complexas.

O grupo cobre-arsênio, também chamado grupo II, compreende os cátions  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$ . A precipitação ocorre pela adição de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) em meio acidificado com  $\text{HCl}$ . Nessas condições, os cátions com produtos de solubilidade mais baixos formam precipitados de sulfeto e são classificados em dois subgrupos: o grupo do cobre (II-A) e o grupo do arsênio (II-B). Essa divisão baseia-se no caráter ácido ou básico dos sulfetos: arsênio, antimônio e estanho produzem sulfetos ácidos solúveis em bases fortes, enquanto chumbo, bismuto, cobre e cádmio geram sulfetos insolúveis (Vogel, 1981).

De acordo com Campos (2015), a separação do grupo cobre-arsênio também é empregada na identificação de metais pesados em alimentos, solos e águas, muitos deles de caráter tóxico. Essa análise é essencial tanto para o controle ambiental quanto para a avaliação da qualidade de matérias-primas e produtos finais. Elementos como arsênio (As), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), embora nem sempre pertençam ao grupo II, podem estar presentes em amostras contaminadas.

O estudo das propriedades dos cátions é fundamental para compreender processos de precipitação, complexação e oxirredução. Os cátions, formados pela perda de elétrons, apresentam reatividade que depende do estado de oxidação, da configuração eletrônica e do ambiente químico. Os elementos de transição, em especial, exibem múltiplos estados de oxidação, o que amplia a variedade de compostos que podem formar (Atkins; Jones; Laverman, 2006).

A distinção entre os subgrupos II-A e II-B está associada à diferença de solubilidade de seus sulfetos na presença de agentes complexantes. O polissulfeto de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2)$  atua como agente precipitante, permitindo separar os cátions solúveis em meio alcalino. Assim, os cátions do grupo II-A precipitam com  $\text{H}_2\text{S}$  em meio ácido, enquanto os do grupo II-B são isolados posteriormente com polissulfeto de amônio (Vogel, 1981).

Para a identificação individual dos cátions, utilizam-se reações específicas baseadas nas características químicas de cada íon. Esses ensaios envolvem a formação de precipitados com cores distintas, a geração de complexos coloridos ou a verificação da solubilidade em reagentes apropriados. Por exemplo, o cátion  $\text{Pb}^{2+}$  origina um precipitado branco de  $\text{PbCl}_2$  na presença de  $\text{HCl}$  diluído, enquanto o  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser reconhecido pela formação de um complexo azul intenso com amônia,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Esses testes complementares são cruciais para confirmar a presença dos cátions após a separação inicial, assegurando maior precisão à análise qualitativa (Skoog et al., 2014).

### Material e Métodos

Para a prática de identificação do grupo do cobre-arsênio foi preparado uma solução mista com os íons deste grupo e a partir dessa solução foi realizadas as separações e identificações dos íons individualmente.

Na primeira etapa correspondente à identificação dos cátions do subgrupo do cobre, transferiram-se seis gotas da solução de análise para um cadinho, adicionando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HCl}$ . A mistura foi aquecida em microchama até a redução do volume e, em seguida, diluída com água e transferida para tubo de centrífuga. Ajustou-se o pH para meio básico com adição de  $\text{NH}_3$ , verificando-se a alcalinidade com papel de tornassol, e adicionou-se tioacetamida para promover a precipitação dos sulfetos em banho-maria. O sistema foi centrifugado e o precipitado resultante lavado com água quente contendo  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Para separar os subgrupos, o precipitado foi tratado com  $\text{KOH}$  e aquecido em banho-maria, solubilizando seletivamente os sulfetos de arsênio, antimônio e estanho, obtendo-se o sobrenadante. O resíduo insolúvel obtido com o precipitado do subgrupo do cobre foi lavado e reservado para análise subsequente.

Na sequência, procedeu-se à identificação individual dos cátions. O precipitado contendo o subgrupo do cobre foi tratado com  $\text{HNO}_3$  concentrado para solubilizar  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , separando-os do  $\text{HgS}$ . A confirmação de  $\text{Hg}^{2+}$  foi realizada pela adição de  $\text{SnCl}_2$ . A solução contendo os demais cátions foi tratada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para precipitação do  $\text{Pb}^{2+}$  como  $\text{PbSO}_4$ , confirmado por cromato de potássio. O sobrenadante obtido foi alcalinizado com  $\text{NH}_3$ , e a presença de  $\text{Cu}^{2+}$  foi confirmada por acidificação com  $\text{CH}_3\text{COOH}$  seguida de adição de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , resultando na formação de  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . O  $\text{Cd}^{2+}$  remanescente foi identificado por redução seletiva do  $\text{Cu}^{2+}$  residual com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  e posterior formação de  $\text{CdS}$  após adição de tioacetamida e aquecimento.

Na segunda etapa, correspondente ao subgrupo do arsênio, o sobrenadante separado foi acidificado com  $\text{HCl}$  e submetido a banho-maria, promovendo a reprecipitação seletiva dos sulfetos, que foram lavados e utilizados para as análises subsequentes. A separação entre arsênio e estanho foi realizada por dissolução seletiva com  $\text{HCl}$  concentrado, mantendo o  $\text{As}_2\text{S}_3$  insolúvel. A identificação do arsênio foi conduzida por solubilização do  $\text{As}_2\text{S}_3$  com  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguida de adição da mistura magnésiana e nitrato de prata, observando-se a formação de precipitado característico. Para o estanho, a solução foi tratada com alumínio em meio

ácido, reduzindo  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Sn}^{2+}$ , que foi identificado pela formação de precipitado branco de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  após adição de  $\text{HgCl}_2$ , o qual escureceu gradualmente devido à formação de Hg metálico.

## Resultados e Discussão

A etapa inicial de precipitação dos cátions do grupo cobre-arsênio ocorreu de forma satisfatória, confirmando que as condições adotadas foram adequadas para a formação dos respectivos sulfetos. A presença de uma coloração azulada após a adição de amônia indicou a formação do complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , sugerindo a presença de cobre em solução. Esse resultado está de acordo com Vogel (1981), que destaca a intensidade da coloração azul como indicativo seletivo para íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Na sequência, a separação dos subgrupos foi realizada por meio de tratamento alcalino com KOH. O sobrenadante apresentou coloração amarelada, característica da formação de tiossais solúveis de arsênio, antimônio e estanho, enquanto o resíduo manteve os sulfetos pouco solúveis de cobre, chumbo e bismuto. Esse comportamento era o esperado, pois, segundo Atkins, Jones e Laverman (2006), os sulfetos de caráter ácido tendem a se dissolver em meio básico, ao passo que os de caráter neutro ou básico permanecem precipitados. Essa etapa foi essencial para permitir a análise individual dos cátions de cada subgrupo.

A identificação de alguns íons apresentou dificuldades. O teste confirmatório para mercúrio não formou o precipitado branco esperado, o que pode estar relacionado à decomposição parcial da amostra, perdas por volatilização ou mesmo à formação de cristais muito finos, pouco visíveis. Skoog et al. (2014) apontam que o mercúrio é particularmente sensível a variações de pH e à exposição prolongada, o que pode explicar a ausência de resultado positivo. Situação semelhante foi observada na confirmação de chumbo: não houve formação de  $\text{PbCrO}_4$ , provavelmente devido ao aquecimento excessivo com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que pode ter reduzido demais o volume da solução ou alterado o equilíbrio químico. Esses achados reforçam a necessidade de controle rigoroso das variáveis experimentais, como pH, tempo de aquecimento e manipulação das amostras, para evitar perda do analito, conforme destacado por Vogel (1981).

Por outro lado, os testes para cobre e cádmio apresentaram resultados conclusivos. A formação de um precipitado vermelho-castanho de  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  após a acidificação confirmou a presença de cobre, resultado que está em linha com o que Harris (2011) descreve como uma das reações confirmatórias mais confiáveis para esse cátion. Após a remoção de cobre residual com ditionito de sódio, a presença de  $\text{Cd}^{2+}$  foi evidenciada pela formação de um precipitado amarelo de  $\text{CdS}$ , confirmando a eficácia da metodologia para esses dois cátions.

No caso do subgrupo do arsênio, a reprecipitação seletiva produziu o precipitado esperado, mas o teste confirmatório para  $\text{As}^{3+}$  apresentou resultado negativo. Essa ausência pode ser atribuída à volatilização do elemento ou à perda durante as etapas de lavagem e centrifugação. Um teste confirmatório realizado com solução recém-preparada de  $\text{As}^{3+}$ , resultou na formação do precipitado característico, mostrando que o método estava correto, e que a falha foi provavelmente operacional.

Por fim, o teste confirmatório para estanho foi bem-sucedido. Após a redução de  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Sn}^{2+}$  com alumínio metálico, observou-se a formação de um precipitado branco de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , que escureceu gradualmente, evidenciando a formação de mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ). Esse

resultado está de acordo com Skoog et al. (2014), que descrevem essa reação como uma das mais seletivas para o cátion estanho.

De maneira geral, os experimentos permitiram confirmar a presença de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$ , mas não possibilitaram a identificação de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{As}^{3+}$ . Esses resultados mostram a importância de um controle rigoroso das condições experimentais e do manuseio correto das amostras, uma vez que pequenas variações de pH, temperatura e tempo podem comprometer significativamente os testes qualitativos.

### Conclusões

A utilização da marcha analítica permitiu a separação e identificação dos cátions do grupo cobre-arsênio, confirmando a existência de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$  nas amostras examinadas. Embora os testes para  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{As}^{3+}$  apresentaram resultados negativos, a literatura sugere que fatores volatilização, perda de amostra e condições inadequadas de pH e aquecimento podem ter comprometido a detecção desses íons. Os resultados propostos enfatizam a relevância do controle rigoroso das variáveis experimentais para garantir a confiabilidade da análise qualitativa, conforme destacado por Vogel (1981) e Skoog et al. (2014). Assim, a análise não só comprovou a eficácia da metodologia utilizada, mas também destacou sua importância como instrumento pedagógico para o aprimoramento do pensamento crítico.

### Referências

- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- CAMPOS, Valquíria de. **Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais pesados**. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.
- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.
- VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. rev. por G. Svehla. São Paulo: Mestre Jou, 1981.