

Artigo

Separação e Identificação dos Ânions Cloreto, Brometo e Iodeto: Uma Proposta para o Ensino em Química Analítica Qualitativa

Souza, A. C.; Abreu, D. C. P.; Monteiro, M. M.; Saczk, A. A.*

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 2531-2538. Data de publicação na Web: 23 de setembro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Separation and Identification of Chloride, Bromine and Iodine Anions: An Education Proposition in Qualitative Analytical Chemistry

Abstract: Qualitative analytical chemistry course features the study of cations and anions, approaching identification and separation of these species. Cations are classified into groups and analyzed systematically, according to their similarities. Several analytical methods have been proposed for anion determination. However, a practical difficulty to analyze certain anions mixtures is notable, due to chemical incompatibility or even to similarity between these species. The objective of this study was to develop a methodology for separation and identification of chloride (Cl^-), bromine (Br^-) and iodine (I^-) anions for practical classes. Precipitation of anions Cl^- , Br^- and I^- was carried out using silver nitrate reagent. Part of formed precipitate was solubilized with ammonium hydroxide, resulting on Cl^- separation from other anions. Identification of Cl^- anion was performed by shifting equilibrium reactions that lead to silver chloride formation, a white-colored solid. The precipitate, containing Br^- and I^- anions, was solubilized by thioacetamide, which aimed to release sulfide ions into silver sulfide form. I^- anion was oxidized to elemental iodine and characterized by chloroform extraction. Br^- anion characterization was possible due to an oxidation of elemental bromine anion and subsequent extraction with chloroform, presenting an orange color at such stage.

Keywords: Systematic analysis; analytical procedures; ion analysis; halogens.

Resumo

A disciplina química analítica qualitativa contempla o estudo de cátions e ânions, abordando a identificação e separação destas espécies. Os cátions são classificados em grupos e analisados sistematicamente, de acordo com suas similaridades. Vários métodos de análise têm sido propostos para a determinação aniônica. No entanto, verifica-se na prática a dificuldade de se analisar misturas de determinados ânions, devido à incompatibilidade química ou mesmo à semelhança entre essas espécies. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para a separação e a identificação dos ânions cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e iodeto (I^-) para a aplicação em aulas práticas. Realizou-se a precipitação dos ânions Cl^- , Br^- e I^- utilizando-se o reagente nitrato de prata. Parte do precipitado formado foi solubilizado com hidróxido de amônio, resultando na separação do ânion Cl^- dos demais ânions. A identificação do ânion Cl^- foi realizada por meio de reações de deslocamento de equilíbrio, que levaram à formação do cloreto de prata, um sólido branco. O precipitado, contendo os ânions Br^- e I^- , foi solubilizado pela tioacetamida, que teve como finalidade a liberação de íons sulfeto (S^{2-}) para a formação do sulfeto de prata. O ânion I^- foi oxidado a iodo elementar e caracterizado pela extração com clorofórmio. A caracterização do ânion Br^- foi possível pela oxidação deste ânion a bromo elementar e posterior extração com clorofórmio, apresentando nesta fase a coloração laranja.

Palavras-chave: Análise sistemática; marcha analítica; análise de íons; halogênios.

* Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Campus Universitário, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

✉ adelir@dqi.ufla.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150151](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150151)

Separação e Identificação dos Ânions Cloreto, Brometo e Iodeto: Uma Proposta para o Ensino em Química Analítica Qualitativa

Amanda Carolina Souza, Daiane Cássia P. Abreu, Maísa M. Monteiro, Adelir Aparecida Saczk*

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Campus Universitário, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

* adelir@dqi.ufla.br

Recebido em 17 de junho de 2015. Aceito para publicação em 18 de setembro de 2015

1. Introdução
2. Parte experimental
 - 2.1. Reagentes, material e instrumentação
 - 2.2. Metodologia
3. Resultados e discussão
4. Conclusões

1. Introdução

A química analítica qualitativa, disciplina ministrada nos cursos de química, tem como conteúdo programático a teoria do equilíbrio químico e a análise química qualitativa inorgânica, como precipitação, complexação e óxido-redução.¹ Estes conceitos, são frequentemente compreendidos pelos estudantes, como sendo abstratos. Com as aulas práticas de análise qualitativa, o equilíbrio químico torna-se algo mais concreto, passando a ser algo observável, e estimulando o estudante a pensar e a raciocinar criativamente, desenvolvendo também uma atitude de pesquisador.²⁻⁴

O ensino de química analítica no Brasil começou a se desenvolver após

Heinrich Rheinboldt (1891-1955), docente da Universidade de Bonn na Alemanha, ter trazido para o Brasil a experiência universitária alemã de ensino e pesquisa em química.⁵ Rheinboldt priorizava as aulas de laboratório por acreditar no poder da observação para aprender a raciocinar logicamente, fazendo com que os alunos vivenciassem os fenômenos e muitas vezes até se familiarizassem com eles.⁶⁻⁷ Com a experimentação, comprovou-se que disciplinas como química analítica qualitativa são mais eficazes no ensino que as aulas teóricas tradicionais.⁸

Enquanto a disciplina química analítica qualitativa ganhava espaço nas instituições de ensino superior no Brasil, nos Estados Unidos chegou a ser excluída de alguns currículos do curso de química, devido

ao desenvolvimento de instrumentação, acreditando-se que a análise química seria rotineira, sem necessidade de disciplinas exclusivas.² Durante a entrega do Prêmio Nobel de Química de 1983, Henry Taube relatou em seu depoimento, que a análise química qualitativa motiva os alunos a estudarem as reações químicas, sendo considerada por ele “o coração da química”, e afirmou que foi um grande engano ter suprimido a disciplina dos currículos das universidades norte-americanas.^{2,9}

Visando obter um melhor processo de ensino-aprendizagem e possibilitar aos alunos uma aprendizagem mais eficaz, sem caracterizar-se somente pela simples memorização de reações e reprodução de procedimentos experimentais, foi proposta a reformulação das aulas práticas de análise química qualitativa, contribuindo efetivamente para o aprendizado dos alunos nos conteúdos de reações químicas e equilíbrio químico.

Um conjunto de reações e métodos de separação e identificação de cátions e ânions é estudado na disciplina química analítica qualitativa. Os grupos analíticos de cátions e ânions foram criados para agrupá-los de acordo com suas similaridades. Os cátions encontram-se divididos em cinco grupos, com base em sua capacidade de precipitação com determinado “agente precipitante”, com exceção dos íons do grupo V que necessitam de reações distintas.⁸ No entanto, para os ânions essa separação não é tão sistemática, existindo uma grande dificuldade na determinação de misturas aniônicas.¹⁰ Algumas propostas de classificação dos ânions em grupos principais se baseiam em reações formando produtos voláteis, pelo tratamento com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, e por reações de precipitação, formando sais de prata.¹¹

Apesar de existirem propostas para agrupar os ânions, estas não são comumente utilizadas nas aulas experimentais, por não resultarem satisfatoriamente na separação dessas espécies. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia de separação e

identificação dos ânions cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e iodeto (I^-), vinculando às aulas práticas conceitos multidisciplinares, tornando este conteúdo mais atrativo e eficaz na aprendizagem dos estudantes.

2. Parte experimental

2.1. Reagentes, material e instrumentação

Os reagentes utilizados para a realização do procedimento experimental foram cloreto de potássio (KCl 99,7%), iodeto de potássio (KI 99%), nitrato de prata (AgNO_3 99,8%), nitrato de zinco ($\text{Zn(NO}_3)_2$ 98%), nitrito de potássio (KNO_2 96%), tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 99%) e permanganato de potássio (KMnO_4 99%), todos da marca VETEC. O brometo de potássio (KBr 99%), ácido nítrico (HNO_3 98%) e hidróxido de amônio (NH_4OH 97%), foram da marca ISO FAR. O clorofórmio (CCl_4 99%) foi adquirido do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ), recuperado de resíduos gerados nos laboratórios da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Para as medidas de pH foi utilizado papel indicador universal pH 1-14 (J-Prolab). Para a separação das fases líquida e sólida foi utilizada uma centrifuga da marca Quimis modelo Q-222TM.

2.2. Metodologia

A separação dos ânions Cl^- , Br^- e I^- foi realizada com base nas reações específicas de cada espécie. Foram adicionados em um tubo de ensaio 0,25 mL da solução dos ânions em estudo (KCl , KBr e KI , na concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$). O pH do meio reacional foi medido com papel indicador apresentando pH menor que 7. Caso contrário, deve-se ajustar o pH com ácido mineral. Em seguida, foram adicionados 1,5 mL da solução do agente precipitante, AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e, após total precipitação dos ânions,

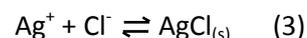
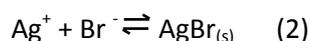
centrifugou-se o conteúdo do tubo de ensaio por 3 minutos a 3000 rpm. Ao precipitado obtido, adicionou-se 0,75 mL da solução de NH_4OH ($6,0 \text{ mol L}^{-1}$), mantendo-se sob agitação. A mistura foi centrifugada e separou-se o sobrenadante do precipitado e em tubos de ensaio nomeados em A e B, respectivamente. No tubo de ensaio A adicionou-se 0,5 mL de HNO_3 ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$), observando-se a formação de um precipitado de coloração branca. No tubo de ensaio B, foram adicionados 0,75 mL de tioacetamida 3,0% (m/v) e a mistura foi aquecida por 3 minutos, a 80°C . O precipitado obtido foi descartado. À solução resultante, adicionou-se $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), gota a gota, até a formação de precipitado. Este reagente foi adicionado em excesso para garantir que todo o precipitado fosse formado. A solução foi centrifugada e o precipitado foi descartado. Ao sobrenadante adicionou-se 0,5 mL de HNO_3 ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e 1 g de KNO_2 . Agitou-se a mistura e adicionou-se 0,5 mL de clorofórmio, observando-se a separação da solução em uma fase orgânica de coloração violeta e uma fase aquosa. A fase aquosa foi transferida para outro tubo de ensaio. A este, adicionou-se 0,5 mL de HNO_3 ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e de KMnO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), até a permanência da coloração roxa. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de clorofórmio e observou-se a coloração laranja na fase orgânica. Todos os resíduos formados durante a separação dos ânions Cl^- , Br^- e I^- foram descartados em um frasco devidamente rotulado, para posterior tratamento desta solução.

3. Resultados e discussão

Os ânions Cl^- , Br^- e I^- foram escolhidos para a realização da análise sistemática, devido à sua importância em praticamente todas as áreas da química, em virtude da sua elevada reatividade e abundância. Estes ânions têm

seus elementos representados na mesma família na tabela periódica, família dos halogênios, apresentando semelhanças em seu comportamento químico, tais como solubilidade, reatividade, potenciais para reações de óxido-redução e interações intermoleculares.¹²

O AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi o reagente precipitante dos ânions Cl^- , Br^- e I^- , devido ao fato do íon Ag^+ ser considerado um agente precipitante comum a estes ânions. O meio reacional foi monitorado para confirmar a acidez da solução pois, em pH alcalino formase o monóxido de prata (Ag_2O), impedindo a formação dos haletos de prata. Com as condições controladas, os precipitados de iodeto de prata (AgI), brometo de prata (AgBr) e cloreto de prata (AgCl) foram formados. As reações 1, 2 e 3 mostram a precipitação dos ânions Cl^- , Br^- e I^- .¹¹



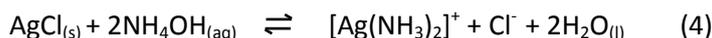
Como os precipitados formados apresentam a mesma estequiometria na reação, é possível comparar-se diretamente os valores de K_{ps} (constante do produto de solubilidade) e solubilidade dos sais.¹³ Na Tabela 1 constam os respectivos valores de K_{ps} e colorações dos precipitados formados, a 25°C .

A separação do Cl^- dos demais ânions ocorreu pela adição de NH_4OH ($6,0 \text{ mol L}^{-1}$) aos precipitados. A adição deste reagente foi necessária para a solubilização do AgCl .¹¹ O íon Ag^+ presente no precipitado, forma um complexo solúvel na presença de amônia, deixando os ânions Cl^- livres em solução. A reação 4 ilustra a solubilização do precipitado AgCl .

Tabela 1. Valores de Kps e coloração dos precipitados

Sólido	Coloração	Kps
AgI _(s)	amarelo	0,9x10 ⁻¹⁶
AgBr _(s)	amarelo claro	7,7x10 ⁻¹³
AgCl _(s)	branco	1,5x10 ⁻¹⁰

Fonte: Vogel - Química Analítica Qualitativa (1981)¹¹



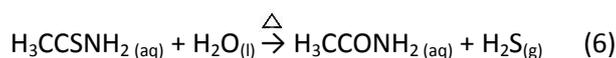
A identificação dos ânions Cl⁻ foi possível pela adição de HNO₃ (3,0 mol L⁻¹) à solução, como mostrado na reação 5. Os íons H⁺ reagem com a amônia ligada ao complexo,

liberando os íons Ag⁺. Estes íons reagem novamente com os ânions Cl⁻, formando o precipitado branco (AgCl).¹¹



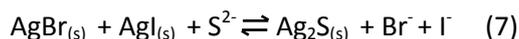
Os demais sólidos não formam complexos com NH₄OH (6,0 mol L⁻¹) nas condições experimentais propostas. Isso ocorre devido às ligações formadas entre os ânions Br⁻ e I⁻ e o íon Ag⁺. Nestes casos, ocorre a formação de clusters, estruturas nas quais a força de ligação entre os átomos é maior que na ligação iônica, conferindo maior estabilidade às moléculas.^{12,14,15}

Após a identificação dos ânions Cl⁻, deu-se prosseguimento à marcha analítica para a separação e caracterização dos ânions Br⁻ e I⁻. Os precipitados AgBr e AgI foram solubilizados com solução de tioacetamida 3% (m/v). Este reagente, quando aquecido em solução aquosa, sofre hidrólise, gerando como produtos a acetamida e o ácido sulfídrico (H₂S_(g)), como ilustrado na reação 6.¹³



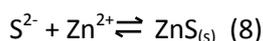
O ácido sulfídrico deixa disponíveis os íons sulfeto (S²⁻) em solução. Estes íons formam com os íons Ag⁺ o sulfeto de prata, precipitado de coloração preta.^{11,13} Este

precipitado foi descartado e os ânions Br⁻ e I⁻ ficaram livres na solução. A reação 7 representa a solubilização do AgBr e do AgI.



Em geral, a remoção dos íons S²⁻ remanescentes em soluções aquosas, é realizada por meio da adição de ácido mineral e aquecimento. Este método resulta na formação do gás H₂S, extremamente tóxico. Desta forma, para remover os íons S²⁻ presentes na solução, optou-se pela

precipitação destes íons adicionando-se o reagente Zn(NO₃)₂ (1,0 mol L⁻¹). Os íons Zn²⁺ reagem com os íons S²⁻ para formar o precipitado ZnS, de coloração branca.¹¹ A reação 8 representa a remoção dos íons S²⁻.



Este precipitado foi descartado e, no sobrenadante, realizou-se a identificação dos ânions Br^- e I^- .

A separação e identificação dos ânions I^- e Br^- foi realizada a partir de reações de óxido-

redução, utilizando-se os reagentes $KNO_{2(s)}$ e $KMnO_4$ ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) como reagentes oxidantes. A Tabela 2 apresenta os potenciais de redução dos ânions I^- , Br^- , NO_2^- e MnO_4^- .

Tabela 2. Potenciais de redução e semi-reações do nitrito, permanganato, iodeto e brometo a 25°C

Semi-reações	E° (V)
$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + H_2O_{(l)}$	+1,00
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O_{(l)}$	+1,51
$I_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,615
$Br_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087

Fonte: Skoog *et al.* Fundamentos da Química Analítica¹³

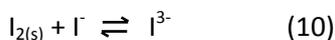
De acordo com a Tabela 2, foi possível selecionar o agente oxidante capaz de oxidar e identificar cada ânion. A adição de $KNO_{2(s)}$ à

solução acidificada com HNO_3 ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) possibilitou a oxidação dos ânions I^- , como representado na reação 9.¹¹



A molécula de I_2 formada apresenta caráter apolar, sendo pouco solúvel em água. No entanto, a presença de ânions I^- não oxidados na solução, aumenta a solubilidade do iodo, formando os ânions tri-iodeto (I_3^-).

Esta espécie possui caráter polar e, portanto, é solúvel em solução aquosa. A solução apresenta coloração castanha.¹⁶⁻¹⁷ A reação 10 mostra a formação dos ânions I_3^- .

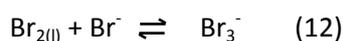


A adição de clorofórmio à solução contendo os ânions Br^- e I_3^- permitiu a separação destas espécies. Este solvente fornece uma fase apolar capaz de solvatar e estabilizar as moléculas de I_2 , que são novamente formadas. A identificação do ânion I^- ocorreu pela interação da molécula de I_2 com a fase orgânica, que passou a apresentar coloração violeta.¹⁸

A identificação do ânion Br^- foi análoga a identificação do ânion I^- , por meio de reação de óxido-redução e posterior extração com clorofórmio. O íon MnO_4^- foi escolhido para a oxidação do ânion Br^- devido ao seu maior potencial de redução (Tabela 2). A fase aquosa da solução contendo Br^- foi transferida para outro tubo de ensaio, adicionando excesso de HNO_3 ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, adicionou-se $KMnO_4$ ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) até a permanência da coloração roxa,

indicando o fim da reação pelo excesso de KMnO_4 . A reação 11 mostra a oxidação do ânion Br^- .

A molécula de Br_2 é similar à molécula do I_2 , sendo solúvel em solução aquosa pela formação dos ânions tribrometo (Br_3^-), como representado na reação 12.¹⁹



A adição de clorofórmio à solução contendo os ânions Br_3^- possibilitou a estabilização e a extração das moléculas de Br_2 para a fase orgânica, a qual apresentou

uma coloração laranja.¹⁹ A Figura 1 apresenta o fluxograma da marcha analítica para a separação e a identificação dos ânions Cl^- , Br^- e I^- , contendo os reagentes utilizados.

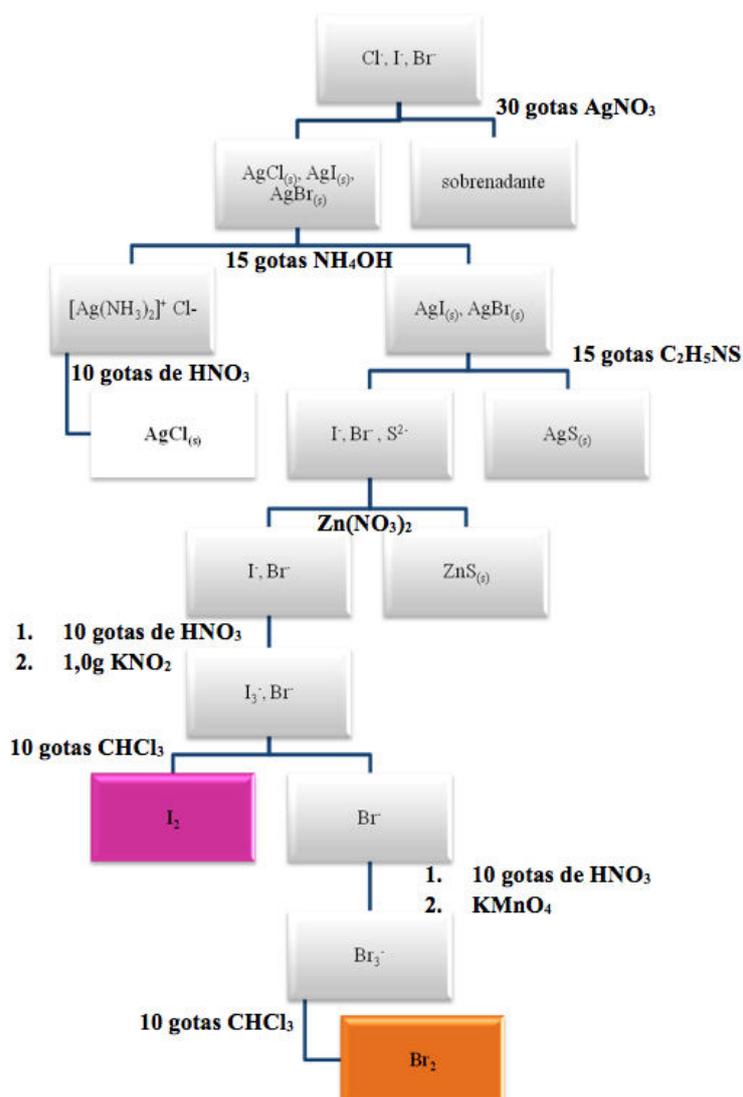


Figura 1. Fluxograma da separação e identificação dos ânions Cl^- , Br^- e I^-

4. Conclusões

A metodologia desenvolvida foi eficaz na separação e identificação dos ânions Cl^- , I^- e Br^- . Os experimentos permitem ao professor abordar os conceitos de solubilidade, equilíbrio químico e interações, relacionando diversas áreas do conhecimento químico. Além disso, a metodologia aplicada estimula o desenvolvimento do senso investigativo dos estudantes, por meio da interpelação de questões relacionadas aos impactos ambientais da geração de resíduos, e à importância de tratamentos adequados.

Referências Bibliográficas

- ¹ Alvim, T. R.; Andrade, J. C. A importância da química analítica qualitativa nos cursos de química das instituições de ensino superior brasileiras. *Química Nova* **2006**, *29*, 168. [[CrossRef](#)]
- ² Senise, P. E. A. A química analítica na formação do químico. *Química Nova* **1982**, *5*, 137. [[Link](#)]
- ³ Benedetti-Pichler, A. A.; Schneider, F.; Steinbach, O. F. Qualitative analysis in the training of chemists. *Chemical Education* **1957**, *34*, 381. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Frank, R. E. Identification analysis, a stimulating revival of qualitative analysis. *Chemical Education* **1957**, *34*, 383. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Senise, E. P.; *Origem do Instituto de Química da USP Reminiscências e comentários*, Instituto de Química da USP: São Paulo, 2006.
- ⁶ Rheinboldt, H.; *Orientação do Ensino da Química*, Separata do Anuário da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, 1934.
- ⁷ Senise, E. P. Rheinboldt, o pioneiro. *Estudos Avançados* **1994**, *8*, 22. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Abreu, D. G.; Costa, C. R.; Assis, M. D.; Iamamoto, Y. Uma proposta para o ensino da química analítica qualitativa. *Química Nova* **2006**, *29*, 1381. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Taube, H. Electron Transfer between Metal Complexes - A Retrospective View (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **1984**, *23*, 329. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Baccan, N.; Aleixo, L. M.; Stein, E.; Godinho, O. E. S.; *Introdução à Semimicroanálise Qualitativa*, 7a. ed., Unicamp: Campinas, 1997.
- ¹¹ Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, 5a. ed., Mestre Jou: São Paulo, 1981.
- ¹² Shriver, D.F.; Atkins, P.; *Química Inorgânica*, 4a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2008.
- ¹³ Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Stanley, R. C.; *Fundamentos da Química Analítica*, 8a. ed., Thomson: São Paulo, 2007.
- ¹⁴ Matsunaga, K.; Tanaka, I.; Adachi, H. Electronic Mechanism of Ag-Cluster Formation in AgBr and AgI. *Journal of the Physical Society of Japan* **1998**, *67*, 2027. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Chi, Y.; Zhao, L.; Lu, X.; Guo, W.; Liu, Y.; Wu, C. L. Effects of atomic Ag on AgBr photocatalyst surfaces: a theoretical survey. *RSC Advances* **2014**, *4*, 33143. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Gerbase, A. E.; Gregório, J. R.; Calvete, T. Gerenciamento dos Resíduos da Disciplina Química Inorgânica I do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *Química Nova* **2006**, *29*, 397. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Santos, V. M.; Afonso, J. C.; Recuperação de Compostos de Iodo de Reagentes e Soluções Laboratoriais. *Química Nova* **2011**, *35*, 398. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Santos, V. M.; Afonso, J. C. Iodo. *Química Nova na Escola* **2013**, *35*, 297. [[Link](#)]
- ¹⁹ Oliveira, R. S.; Afonso, J. C. Bromo. *Química Nova na Escola* **2013**, *35*, 66. [[Link](#)]