

QUÍMICA GERAL EXPERIMENTAL – SEGUNDO SEMESTRE DE 2016

EXPERIMENTO 13: REAÇÕES REDOX

1. INTRODUÇÃO

As reações de oxirredução têm grande importância na Química: são utilizadas para sintetizar compostos, solubilizar substâncias (insolúveis em outras condições) e analisar uma variedade de íons, entre outras aplicações. Em muitas dessas aplicações usa-se um grupo relativamente pequeno de agentes oxidantes fortes, ou seja, espécies químicas que tendem a captar elétrons com facilidade. Em termos quantitativos, um agente oxidante forte é um átomo, íon ou molécula que apresenta um potencial padrão de redução (E° redução) elevado.

Os processos de oxidação e redução englobam um grupo importante de transformações químicas caracterizadas por transferências de elétrons (que podem ocorrer de modo evidente ou sutil). Neste experimento serão discutidas diversas reações de oxirredução, inclusive reações que envolvem compostos de manganês.

O manganês (Mn) é o metal de transição que ocupa a décima sétima posição em abundância (em massa) na crosta terrestre, sendo extraído predominantemente como o mineral pirolusita, MnO_2 . A produção mundial do minério de manganês resume-se a cerca de 23 milhões de toneladas/ano e o Brasil é responsável por aproximadamente 8% desta produção. Cerca de 95% do minério é utilizado na indústria siderúrgica para a obtenção de ligas metálicas; a mais importante delas é a liga de Fe-Mn que contém 80% de manganês.

Além de ocorrer na forma de minerais, o manganês distribui-se amplamente na maioria dos organismos vivos. Na realidade, muitos processos biológicos dependem de variações nos estados de oxidação deste metal. Nos organismos superiores, o manganês é essencial para a boa formação da estrutura óssea e para o funcionamento do sistema nervoso central. Além disso, participa como cofator numa série de reações catalisadas por fosfatases, arginases e carboxilases. Algumas doenças, como por exemplo o mal de Parkinson, são atribuídas à deficiência de manganês. Nos cloroplastos das células vegetais, o manganês é necessário para a reação de fotodecomposição da água, que produz oxigênio molecular.

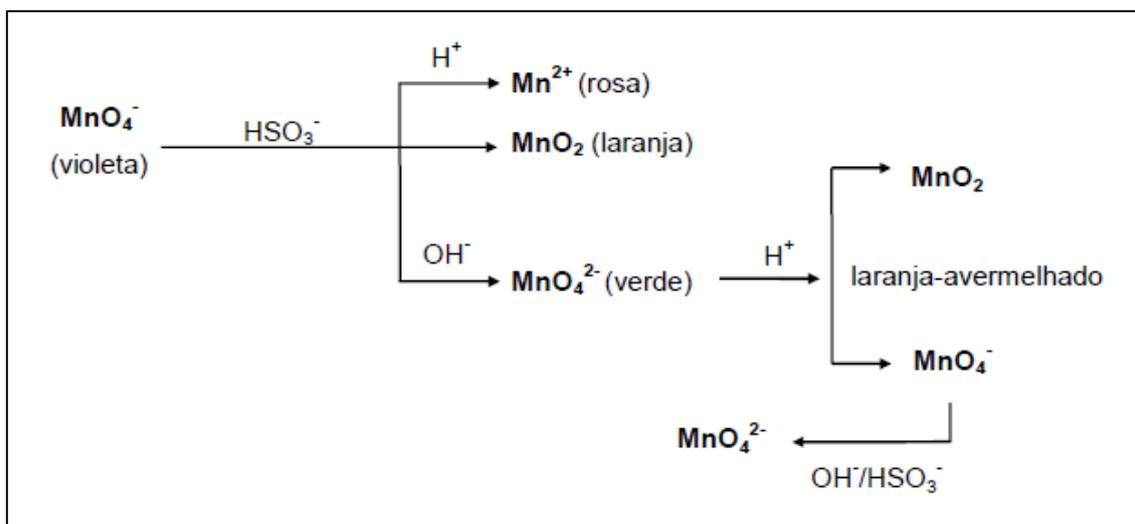
Dentre todos os elementos químicos, o manganês – cuja configuração eletrônica é $[Ar] 3d^5 4s^2$ – é o que apresenta a maior variedade de estados de oxidação. Os mais estáveis são os estados hepta, tetra e divalente, mas há compostos do metal em toda a faixa de números de oxidação desde 3- a 7+.

O estado de oxidação mais elevado (7+), que existe no conhecido ânion permanganato, é obtido quando todos os elétrons de valência do metal estão envolvidos em ligações químicas. Em solução, o permanganato (MnO_4^-) é um dos agentes oxidantes mais fortes que se conhece; é ainda mais forte que o Cr VI, do grupo anterior na classificação periódica.

O estado 2+, representado pelo íon Mn^{2+} , é o mais estável e mais comum, exceto em soluções básicas. Em meio aquoso ácido ou neutro, este cátion é encontrado na forma do complexo $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, de cor rosa. Em meio básico, entretanto, o estado de oxidação 2+ é o mais instável, sendo que até mesmo o oxigênio do ar é capaz de oxidar MnO (branco) a MnO_2 (castanho escuro). Esta oxidação é relativamente lenta, porque o MnO é sólido e a sua reação com o gás O_2 é uma reação heterogênea.

O estado 4+ é encontrado na pirrolusita (MnO_2). O dióxido não se decompõe em água pura porque é insolúvel, mas em soluções ácidas comporta-se como um oxidante forte, sendo reduzido a Mn^{2+} .

O íon permanganato, que tem cor violeta intensa, é um oxidante extremamente forte em misturas neutras e ácidas, sendo ainda mais poderoso em soluções básicas. Dependendo do pH do meio, o MnO_4^- (aq) sofre reações de redução que levam a diferentes estados de oxidação. O produto da redução em meio ácido é o íon Mn^{2+} (rosa claro); em soluções básicas é o MnO_4^{2-} (verde escuro) e em meio neutro é o MnO_2 (laranja). Na presença de redutores tais como o íon hidrogenossulfito (bissulfito) todas estas reações são possíveis, como exemplificado no esquema abaixo:



Nesta reação, a cor da solução muda de verde brilhante (característica do íon manganato) para uma mistura de violeta (do permanganato) e castanho (do MnO_2). Os manganatos são estáveis somente em soluções básicas. Assim, devido aos desproporcionamentos, o Mn III e o Mn VI são instáveis em solução aquosa, mesmo na ausência de agentes oxidantes.

A diversidade de cores características facilita o reconhecimento dos diversos estados de oxidação do manganês, além de tornar interessante o estudo dos processos redox que ocorrem frequentemente na química desse metal de transição.

2. PRÉ-EXERCÍCIOS DE LABORATÓRIO (PEL)

a) O resumo a seguir evidencia a importância nutricional do metal ferro para a saúde do homem. Segundo o relato, a melhor via para reposição do ferro é a oral:

A anemia por deficiência de ferro representa um problema nutricional importante em termos de saúde coletiva, afetando, principalmente, crianças e mulheres no ciclo reprodutivo. A deficiência de ferro é progressiva e pode levar à redução do estoque de ferro a ponto de a quantidade de hemoglobina presente no sangue ficar anormalmente baixa. Existem três causas que provocam a anemia: fatores fisiológicos (gravidez, lactação); fatores nutricionais; e fatores patológicos (vermes e outras doenças que alteram a absorção de ferro). Após detecção da doença por avaliação médica e exames de sangue, o tratamento da anemia consiste em orientação nutricional e administração por via oral (pela boca) ou parenteral (injetável) de compostos com

ferro e, eventualmente, transfusão de hemácias. A melhor via para a reposição de ferro é a oral, sendo a maneira mais eficaz no tratamento da maioria dos pacientes com anemia por deficiência de ferro (...) (Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4ca38c0044ad8113b9bffb34353a0b82/saude_economia9_2.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 01 out. 2015)

Para discussão do tema, foi proposta a seguinte situação hipotética:

Uma menina de 4 anos, de uma família carente, apresentou deficiência de ferro em uma exame de sangue feito em um hospital público da cidade onde reside. O médico havia administrado uma dosagem de sulfato de ferro 60mg (2 vezes ao dia). Porém, a família não possui condições financeiras para adquirir o remédio e precisa pensar em possibilidades alternativas para que a reposição de ferro de sua filha seja estabelecida.

A partir dessa situação, responda: i) Qual(is) fonte(s) alternativa(s) de ferro poderíamos sugerir para a família com o problema citado? ii) O ferro em questão é o mesmo ferro da Tabela Periódica dos Elementos Químicos? iii) Qual “a forma” (estado de oxidação) do ferro dos alimentos? iv) E do ferro que a criança necessita, qual o estado de oxidação? Existem maneiras de "favorecer" (aumentar) a absorção deste ferro? v) Há diferença entre o ferro dos alimentos e o ferro das grades e portões? Argumente.

As respostas dessas perguntas deverão ser postadas no Stoa.

b) No segundo exercício, vocês irão realizar experimentos virtuais que envolvem a construção de pilhas, acessando a página <http://quimicasemsegredos.com/pilha-de-daniel/>. No “simulador” “Pilha de Daniel”, montem as seguintes pilhas: **Pilha 1** - Zinco e Cobre; **Pilha 2** - Alumínio e Cobre; **Pilha 3** - Magnésio e Cobre e **Pilha 4** - Zinco e Ouro (Obs: não se esqueçam de fechar o circuito). Para cada uma das "pilhas virtuais" produzidas: i) Escreva as semi-reações de redução e oxidação; ii) Indique o cátodo e o ânodo, bem como os pólos da pilha; iii) Indique o agente oxidante e o agente redutor; iv) Justifique a mudança de concentração da solução em cada eletrodo, bem como a função da "ponte salina". As respostas dessas perguntas deverão ser postadas no Stoa.

Não se esqueçam de também postar no Stoa, o fluxograma do experimento e a tabela construída a partir das FISPQ dos reagentes. Além disso, preparem tabelas para anotar seus dados e outras para entregar no final da aula de laboratório.

3. OBJETIVOS DO EXPERIMENTO

- Construir uma pequena fila de reatividade de metais e mostrar que o poder oxidante ou redutor de cátions metálicos é relativo (comparativo).
- Identificar, através da coloração das soluções obtidas, os prováveis produtos de reações redox envolvendo compostos de manganês.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reatividade dos Metais

Colocar ¼ de espátula de raspas de magnésio em tubos de ensaio contendo as seguintes soluções: cloreto de magnésio, sulfato de

	Mg	Al	Zn	Fe	Cu
MgCl ₂					
Al(SO ₄) ₃					
ZnSO ₄					
FeCl ₂					
HCl					
CuSO ₄					

alumínio; sulfato de zinco; cloreto de ferro II; ácido clorídrico e sulfato de cobre II.

Repetir o procedimento colocando pequenos pedaços de alumínio em outros tubos de ensaio contendo as soluções citadas anteriormente.

Repetir o procedimento colocando zinco; ferro e cobre; separadamente em tubos de ensaio contendo as soluções citadas anteriormente.

Obs: Descarte cada metal nos frascos apropriados para resíduos.

Modelo de tabela para anotação dos resultados:

	Mg	Al	Zn	Fe	Cu
MgCl₂					
Al(SO₄)₃					
ZnSO₄					
FeCl₂					
HCl					
CuSO₄					

1. Que evidência você utilizou para avaliar a ocorrência ou não de reação?
2. Qual dos metais reagiu com todas as soluções?
3. Escreva a equação química para cada reação que ocorreu no experimento, indicando os agentes redutor e oxidante.
4. Escreva, em ordem crescente de reatividade, os metais testados no experimento.
5. Consulte a tabela de reatividade dos metais e compare com seus resultados.

4.2 Estados de Oxidação e Colorações do Manganês

Numerar nove tubos de ensaio e adicionar 5,0 mL de solução de permanganato de potássio $8,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L a cada um deles. Proceder então da forma descrita abaixo, utilizando o tubo 1 como padrão de cor e homogeneizando as misturas após cada adição (observar, em todos os casos, as cores resultantes e construir uma tabela para anotar os resultados):

Ao tubo 2: Adicionar 10 gotas de solução de HCl 2,40 mol/L, agitar e acrescentar 10 gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L (o agente redutor).

Ao tubo 3: Adicionar 5 gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L.

Ao tubo 4: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L e, após homogeneização, acrescentar duas gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L.

Ao tubo 5: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L, agitar e acrescentar uma gota de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L.

Ao tubo 6: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L e meia gota de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L, com homogeneização.

Ao tubo 7: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L, agitar e acrescentar duas gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L. Adicionar então 15 gotas de solução de HCl 2,40 mol/L, homogeneizando a solução.

Ao tubo 8: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L e duas gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L. Em seguida, acrescentar 25 gotas de solução de HCl 2,40 mol/L.

Ao tubo 9: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L, agitar e acrescentar duas gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L. Observar a cor formada. Continuar o experimento adicionando 15 gotas de HCl 2,40 mol/L e observar. Acrescentar 10 gotas de NaOH 3,20 mol/L e, após homogeneização, mais duas gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L.

Escreva equações balanceadas para as reações que ocorreram em cada tubo.

Faça o balanço de massa de cada reagente adicionado, identificando aqueles que foram consumidos e os que foram adicionados em excesso. Neste último caso, determinar de quanto foi o excesso (em mol) de cada substância na mistura de reação (para tanto, considerar que 1,0 mL corresponde a aproximadamente 20 gotas).

Com base nos resultados dos cálculos descritos acima, explique as cores observadas em cada tubo de ensaio.

4.3 Reações de oxirredução em meio ácido

Tubo 1: Em um tubo de ensaio coloque 2mL de solução de KMnO₄ 0,1mol/L e em seguida adicione 1,0 mL de solução de H₂SO₄ 3,0mol/L e 2,0 mL de H₂O₂. Agite e observe. Complete a tabela de resultados.

Tubo 2: Em um tubo de ensaio coloque 2,0 mL de solução de FeSO₄ 0,5mol/L e em seguida adicione 1,0 mL de solução de H₂SO₄ 3,0 mol/L e 2,0 mL de H₂O₂. Agite e observe. Adicione nesse mesmo tubo algumas gotas de solução de NH₄SCN 0,5 mol/L. Observe e anote na tabela de resultados.

TUBO	ANOTAÇÕES
1	Observações: Reação envolvida: Agente oxidante: Agente redutor:
2	Observações: Reação envolvida: Agente oxidante: Agente redutor:

5. REFERÊNCIAS

PAWLOWKSY, A. M. F. et al. *Manual Didático Experimentos de Química Geral*. 2^a ed. Curitiba: UFPR, 1996. p. 97-100 (experimento em colaboração com a Profa Dra Shirley Nakagaki Bastos).