



## A Efervescente Reação Entre Dois Oxidantes de Uso Doméstico e a Sua Análise Química por Medição de Espuma

Wanderson Rezende, Fernando S. Lopes, Audrey S. Rodrigues e Ivano G. R. Gutz

Esse experimento apresenta um método simples para determinação simultânea da concentração de dois compostos oxidantes de uso cotidiano (peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, ambos utilizados como alvejantes e desinfetantes domésticos). Trata-se de uma titulação em que se mede o volume de espuma gerado pelo gás resultante da reação entre os dois compostos mencionados, após adição de gotas de detergente. Adicionalmente identifica-se o gás formado na reação.

► oxidantes, lei dos gases, titulação ◀

Recebido em 14/09/07, aceito em 06/05/08

66

Quando a questão é branqueamento ou desinfecção, os dois compostos químicos que imediatamente vêm à mente são o hipoclorito de sódio – cuja solução aquosa é conhecida como água sanitária – e o peróxido de hidrogênio, comercializado como água oxigenada.

O efeito branqueador do ânion hipoclorito – em geral, na forma de sal sódico, NaOCl – e do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é devido ao seu grande poder oxidante (elevado potencial de redução, +0,90 V para o  $OCl^-$  e +1,776 V para o  $H_2O_2$ ), inclusive sobre compostos orgânicos, tornando-os também poderosos agentes desinfetantes. As aplicações do hipoclorito e do peróxido vão do uso doméstico ao industrial (têxtil, papel e celulose), passando pela desinfecção de água de piscinas e da rede de abastecimento, hospitais e alcançando o uso interno em tratamentos endodentários.

No processamento da celulose, tanto o NaOCl quanto o  $H_2O_2$  são responsáveis por oxidar a substância que confere cor escura e textura fibrosa à pasta de celulose, a *lignina*,

quebrando-a em fragmentos menores e tornando a pasta clara e maleável. A remoção de manchas e clareamento de tecidos também é consequência da oxidação de moléculas orgânicas, como gordura e/ou corantes, que aderem às fibras. Em clínicas dentárias, hospitais e em tratamento de águas, os oxidantes atacam a membrana celular de microorganismos, levando-os à morte.

Visto que para cada uso há uma concentração apropriada desses compostos, capaz de assegurar o resultado desejado com um mínimo de efeitos adversos ou de desperdício e sabendo que ambos se decompõem em condições desfavoráveis de armazenamento, tais como temperatura elevada, exposição à luz solar e contaminação com traços de metais (que atuam como catalisadores), é necessário analisar as soluções.

O descarte de hipoclorito em efluentes industriais ou no esgoto

doméstico pode levar à formação de compostos organoclorados (trihalo-metanos e cloraminas), substâncias tóxicas que provocam problemas ambientais e trazem riscos à saúde. O mesmo ocorre ao se usar  $Cl_2$  nas indústrias e estações de tratamento, pois dissolvido em água, também dará origem a hipoclorito. Assim, quando possível e economicamente viável, o  $H_2O_2$  (comercializado em concentrações de 35% a 70% m/m para uso industrial e, para uso doméstico, 10 a 20 volumes de  $O_2$

liberável por volume de solução) vem sendo preferido por causar menos efeitos indesejáveis à saúde humana e ao meio-ambiente. Todavia, contato direto do organismo com altas concentrações de  $H_2O_2$  deve ser evitado, dada a for-

mação de espécies reativas de oxigênio que atacam as células e podem lesar o DNA.

Fica clara a necessidade de controlar com frequência e exatidão a

O efeito branqueador do ânion hipoclorito e do peróxido de hidrogênio é devido ao seu grande poder oxidante, inclusive sobre compostos orgânicos, tornando-os também poderosos agentes desinfetantes.

concentração efetiva tanto do  $\text{H}_2\text{O}_2$  quanto do ânion  $\text{OCl}^-$ . Há diversos métodos de análise química para esse propósito. Métodos volumétricos clássicos como titulações de óxido-redução utilizando tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) para amostras de  $\text{NaOCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente, continuam sendo largamente utilizados. Há também diversos métodos instrumentais, espectrofotométricos ou eletroanalíticos, para esses analitos, particularmente úteis para determinar concentrações muito baixas ou para obter resultados mais rápidos. Essas análises, via de regra, são feitas em laboratório.

Nesse experimento, é proposto e demonstrado um método que serve para ambos os oxidantes. Muito simples, acessível, instigante e econômico, podendo ser demonstrado aos estudantes mesmo em sala de aula na falta de um laboratório. Baseia-se na reação rápida e quantitativa entre os dois analitos em questão, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, gerando oxigênio, gás esse aprisionado e medido na forma de espuma obtida por adição de detergente. A idéia da medição de espuma foi proposta anteriormente para análise de líquido de Dakin (solução de hipoclorito) em consultório dentário (Paiva e cols., 1989), mas sua combinação com o procedimento de titulação é, até onde sabem os autores, inédito e original, afora a demonstração feita aos estudantes finalistas da Olimpíada de Química do Estado de São Paulo em junho de 2006.

## Parte experimental

### Material

Proveta (graduada) de 1 L (na sua falta, usar uma mamadeira graduada)

Proveta de 100 mL (na sua falta, usar seringa descartável de 20 mL)

**As aplicações do hipoclorito e do peróxido vão do uso doméstico ao industrial, passando pela desinfecção de água de piscinas e da rede de abastecimento, hospitais e alcançando o uso interno em tratamentos endodentários.**

Bureta de 50 mL (na sua falta, usar seringa descartável de 20 mL)

Tubo (mangueirinha) de polietileno ou PVC (90 cm x ~3 mm d.i.).

Erlenmeyer de 500 mL

Pedaço de palha (lã) de aço fina (tipo Bom-Bril® ou Asso-

lan®)

Prendedor de roupa ou pinça

Isqueiro ou fósforos

Vidro de relógio

Opcional: termômetro e barômetro

### Reagentes

Detergente líquido neutro (de uso doméstico)

Água sanitária a base de hipoclorito de sódio (p.ex., Q-Boa®, Cândida®)

Água oxigenada a 10 volumes (do tipo usado para desinfecção de ferimentos)

### Procedimento

**ATENÇÃO:** Não faça esse experimento em casa, pois o contato com

os reagentes pode causar queimaduras.

### Identificação do gás formado

Coloque cerca de 25 mL de água sanitária no Erlenmeyer. Com o auxílio do tubo de polietileno acoplado à bureta, adicione rapidamente cerca de 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Retire o tubo e cubra o recipiente com o vidro de relógio. Segure um chumaço de lã de aço com o prendedor, aqueça-o com o isqueiro; jogue-o no interior do Erlenmeyer e observe.

### Titulação

Meça 80,0 mL de água sanitária na proveta de 100 mL e transfira para a proveta de 1,0 L; adicione também cerca de 15 mL de detergente neutro e misture um pouco (com movimentos circulares, sem formar espuma).

Adapte o tubo plástico à saída da bureta e monte a bureta num suporte alto. Preencha a bureta e a mangueira com água oxigenada (10 Vol.), acertando, ao final, o menisco na marca de volume 0 mL. Introduza a ponta do tubo na proveta, até alcançar o fundo (Figura 1). Proceda a adições sucessivas de 2,0 mL, anotando o volume total de espuma gerado. Lembre de subtrair o volume da fase líquida

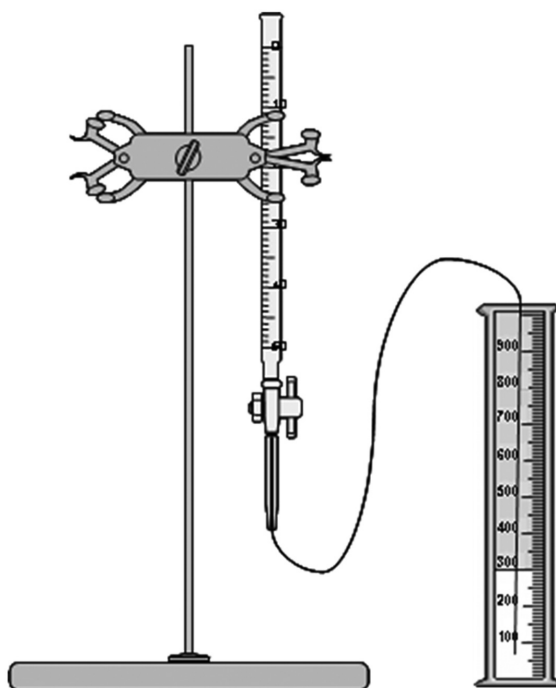


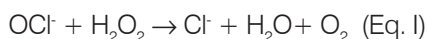
Figura 1: Montagem do aparato para a titulação.

presente na proveta a cada medição. Prossiga até volume constante de espuma por cinco adições.

Se não dispuser de proveta e bureta, substitua-as, respectivamente, por mamadeira graduada e seringa descartável de 20 mL; coloque na mamadeira somente 20 mL de hipoclorito (com outra seringa), adicione cerca de 4 mL de detergente e desloque o êmbolo da seringa com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,5 em 0,5 mL durante a titulação.

### Fundamentação química

A base para o experimento é a reação quantitativa entre o ânion hipoclorito (formado por dissociação do NaOCl em água) e o peróxido de hidrogênio em solução, gerando gás oxigênio segundo a reação:



A adição do detergente permite aprisionar o gás gerado sob forma de espuma, possibilitando a medição do volume de gás e, com auxílio da lei geral dos gases ( $pV=nRT$ ), o cálculo do número de moles de O<sub>2</sub>.

No ponto estequiométrico, o número de moles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado se iguala ao de NaOCl inicial, gerando volume equimolar de O<sub>2</sub>, ou seja, a razão entre reagentes e produto é 1:1:1.

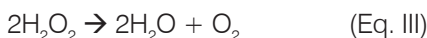
Soluções de OCl<sup>-</sup> são comercializadas com base em seu teor de cloro ativo, ou seja, a capacidade da solução de liberar Cl<sub>2</sub> quando em

meio ácido, segundo a reação:



O teor de Cloro ativo é expresso, usualmente, em porcentagem. Assim, 100 g de solução com 1,0% de cloro ativo é capaz de liberar aproximadamente 1 g de Cl<sub>2</sub>.

Por sua vez, soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são comercializadas em volumes, visando expressar quantos mililitros de O<sub>2</sub> (nas CNTP) são produzidos quando um mililitro de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se decompõe segundo a reação:



Comparando as Eq. I e III, verifica-se que pela última será gerada metade do volume de gás em comparação à primeira equação.

### Sugestão para o tratamento dos dados

Construa um gráfico lançando o volume de espuma formado em função do volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado com a bureta, como apresentado na Figura 2.

Trace uma reta média sobre os pontos da 1ª região linear, correspondente à ocorrência de reação, e outra reta média pelos pontos da 2ª região linear, que reflete o término da reação. Projete o ponto

de cruzamento entre as retas no eixo x e anote o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido para atingir o ponto estequiométrico da reação. A projeção do cruzamento no eixo y indica o volume de O<sub>2</sub> gerado no ponto estequiométrico.

Exemplo do cálculo do teor de cloro ativo na água sanitária usada no experimento: segundo dados obtidos da Figura 2, os 80 mL de solução de NaOCl formaram 650 mL de O<sub>2</sub> a 25°C e 701 mmHg, que correspondem a 549 mL nas CNTP ou 0,0245 mol de O<sub>2</sub>. Considerando a proporção molar entre o O<sub>2</sub> e o Cl<sub>2</sub> (Eq I e II), para o número de moles de O<sub>2</sub> resultantes, obtém-se uma massa de Cl<sub>2</sub> correspondente a 1,74 g. Tendo utilizado 80 mL de amostra e considerando que a solução tem densidade  $d \approx 1,0$ , o resultado final é 2,2% m/m de cloro ativo.

Tomando a Figura 2 como exemplo, 25 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formaram 549 mL de O<sub>2</sub> (convertidos para as CNTP). Isso significa que, pela reação dada na Eq.III, se formaria metade desse volume (274,5 mL). Fazendo-se a razão

entre o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> desprezados pela Eq. III, obtém-se uma concentração de  $\approx 11$  volumes para a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Fontes de erro da titulação

Cabe assinalar que os resultados proporcionados pelo método descrito não são exatos devido à participação de pequenas fontes de erro como: as bolhas exercem certa compressão sobre o gás; quando bolhas da superfície superior estouram, o O<sub>2</sub> escapa; o líquido não se separa completamente da espuma; um pouco do hipoclorito fica no líquido das bolhas, inacessível ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; o oxigênio apresenta certa solubilidade em água, segundo a Lei de Henry (0,027 mL O<sub>2</sub>/mL H<sub>2</sub>O nas CNTP); há incerteza no ajuste dos trechos lineares do gráfico com os dados; pode haver erros na escala e na leitura da proveta e da bureta; não basta considerar a temperatura nos

O descarte de hipoclorito em efluentes industriais ou no esgoto doméstico pode levar à formação de compostos organoclorados, substâncias tóxicas que provocam problemas ambientais e trazem riscos à saúde.

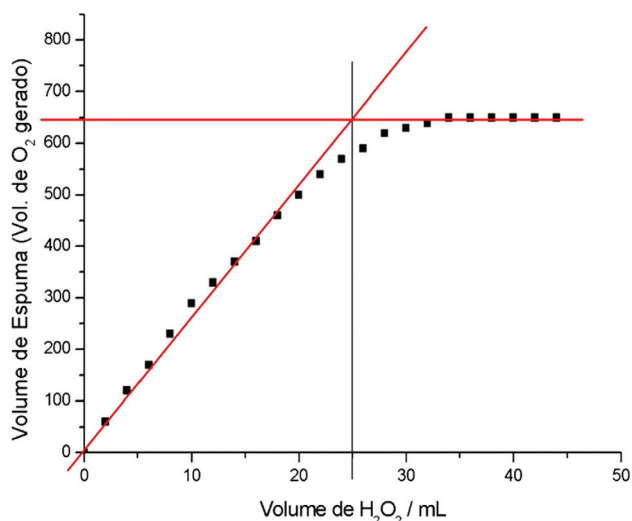


Figura 2: Gráfico obtido pela titulação proposta.

cálculos, pois a pressão atmosférica varia com a altitude e as condições do tempo e nem sempre se dispõe de barômetro no laboratório didático.

## Conclusão

O experimento é cativante, facilmente executável, seguro e demonstra a realização de análise química quantitativa de dois materiais de uso cotidiano por meio de titulação volumétrica, sendo inusitado o fato de dispensar o uso de padrão analítico de concentração conhecida e de possibilitar a determinação da concentração de ambos os analitos. Os resultados obtidos no exemplo dado foram condizentes com os teores indicados pelos fabricantes tanto para a água sanitária como para a água oxigenada. A observação dos fenômenos envolvidos ilustra e estimula o aprendizado de expressivo número de conceitos e procedimentos físicos e químicos envolvidos, tais como: reações de óxido-redução, lei dos gases, cálculos estequiométricos, tensão superficial, combustão de metais em oxigênio e medição do volume de líquidos e gases.

## Questões propostas

- Determinar os estados formais de oxidação dos elementos envolvidos nas equações I, II e III e na reação de combustão do ferro em oxigênio.
- Qual o erro relativo (em %) do uso do volume molar nas CNTP sobre o resultado de experimento realizado a 25 °C em local situado a 700 m de altitude?
- Discutir a importância das possíveis fontes de erro do método, distinguindo as que provocam erro positivo (resultado da análise química é maior que o verda-

deiro) ou negativo no resultado da concentração de hipoclorito (ou de  $H_2O_2$ ).

- Afora erros da análise, como explicar diferenças entre o teor de Cloro ativo (ou de  $H_2O_2$ ) determinado e o indicado pelo fabricante na embalagem?

**Wanderson Rezende**, aluno de graduação do curso de Bacharelado em Química Ambiental no Instituto de Química – USP. **Fernando S. Lopes**, especialista do laboratório do Grupo de Pesquisa em Química Analítica Instrumental, IQ-USP. **Audrey S. Rodrigues**, técnica do laboratório de Química Bioinorgânica Ambiental, IQ-USP. **Ivano G. R. Gutz** (gutz@iq.usp.br), bacharel em Química pela FFCLA (atual IQ-UNESP), doutor e livre-docente em Química pelo IQ-USP, é professor titular do Instituto de Química da USP.

## Referências

PAIVA, J.G.; GUTZ, I.; SAMPAIO, J.M.P. e SIMÕES, W. Determinação do teor de cloro livre nas soluções de hipoclorito de sódio. *Rev. Brasil. Odont.*, v. 46 (1), p. 10-16, 1989.

## Para saber mais:

MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A. e BRAZ, A.D. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. *Química*

*Nova*, v. 26 (3), p. 373-380, 2003.

PÉCORÀ, J.D.; MURGEL, C.A.F.; SAVIOLI, R.N.; COSTA, W.F. e VANSAN, L.P. Estudo sobre o Shelf Life da solução de Dakin. *Rev. Odont. USP*, v. 1 (1), p. 3-7, 1987.

SANTOS, C.P.; REIS, I.N.; MOREIRA, J.E. e BRASILEIRO, L. Papel: como se fabrica? *Química Nova na Escola*. v. 14, p. 36-39, 2001.

**Abstract:** *The effervescent reaction between two oxidants of domestic use and its chemical analysis by measuring foam volumes.* This experiment demonstrates the simultaneous determination of the concentration of two routinely used oxidants (hydrogen peroxide and sodium hypochlorite, both applied as household disinfectants and bleaching agents). The procedure is based on the gas-releasing reaction among these compounds. Addition of surfactant promotes foam generation, simplifying gas volumetry during the titration. Finally, the gas formed by the reaction is identified.

**Keywords:** Oxidant, Gas Law, Titration.

## Revista GREEN de Química Verde

A revista *Green: a ciência a serviço do homem e do ambiente* é um periódico italiano, organizado pelo Consórcio Interuniversitário Química para o Meio Ambiente (INCA). A revista tem, entre seus objetivos, a divulgação de ações de sustentação da Química Verde/Sustentável e o aprofundamento científico de temáticas ligadas à salvaguarda ambiental, especialmente em aspectos sobre poluição, energia e fontes renováveis, problemas alimentares, reciclagem de resíduos, tecnologias de produtos e sobre questões de consumo.

Recentemente passou a ter periodicidade mensal e financiamento do Ministério da Instrução Pública da Itália. A distribuição é gratuita em todas as escolas da educação básica do país, e também aos alunos e professores dos primeiros anos do sistema universitário italiano. *Green* já se encontra na sua décima quinta edição, em língua italiana e disponível em meio impresso e digital, através do sítio [www.green.incaweb.org](http://www.green.incaweb.org) (gratuito). É uma das mais importantes experiências no mundo de divulgação da Química Verde dirigida especificamente à escola. O responsável pelo projeto e pela revista é Pietro Tundo (Universidade de Veneza – Itália), presidente do Consórcio INCA e da Inter-divisional Sub-Committee on Green Chemistry da IUPAC.

Carlos Alberto Marques (UFSC).