

Determinação do molibdato com peróxido de hidrogênio: um experimento sugestivo com perfil verde para aprendizado por descoberta

Daniel Batista

(Ex-aluno do curso de Química da FACP)

Rodrigo Carneval1

(Ex-aluno do curso de Química da FACP)

Cleber Pereira Gonçalves

(Ex-aluno do curso de Química da FACP)

Fabiana Bento Ribeiro

(Aluna no 8º período do curso de Química da FACP)

Alba Denise de Queiroz Ferreira

(Doutora em Química pela Universidade Hebraica de Jerusalém, Professora da Faculdade de Paulínia e da Faculdade Campo Limpo Paulista. – e-mail: alba.fACP@gmail.com)

RESUMO: Um método foi modificado para determinação quantitativa do íon molibdato (MoO_4^{2-}) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), através da espectroscopia na região ultravioleta UV (e UV distante), utilizando dois instrumentos conceitualmente diferentes. O sistema químico estudado é simples, seguro, versátil e adequado para dois períodos com 1h de aula para análise instrumental, com discussões sobre química verde, possibilitando ainda questionamentos e descobertas resultantes das variações nos parâmetros químicos ou instrumentais..

PALAVRAS-CHAVE: Peroxomolibdato, química verde, espectroscopia UV-VIS, , estilos de instrução experimental, aprendizado por descoberta.

Introdução

A química verde pode ser mais facilmente associada com produtos naturais orgânicos. De fato, o desenvolvimento de materiais educacionais para química verde começou com os exemplos orgânicos, porém, prossegue em direção à interdisciplinaridade, como discutido na 23^a Conferência Bimodal de Educação Química com foco no futuro mais verde (BCCE, 2014).

O sistema químico aqui apresentado é inorgânico e o seu perfil verde será discutido. Além disso, a química se ocupada não somente com síntese, mas também com a análise de produtos. Portanto, a oportunidade identificada foi explorada a fim de apresentar um procedimento que possibilita a correlação entre a química verde com uma análise quantitativa útil para estudos introdutórios de espectroscopia UV-VIS.

Os questionamentos sobre a concentração de Mo⁶⁺, no resíduo do molibdênio azul das análises de fosfato e sílica, resultaram na modificação do experimento de Telep e Boltz (1950), objetivando as aulas práticas com foco na comparação dos instrumentos, na preparação da amostra empregando reagentes de baixo custo, não perigosos para o uso ou descarte, na construção de curvas analíticas, com oportunidades para descobertas durante o experimento ou após a análise dos dados e para ilustrar como química verde pode ser aplicada em análise instrumental.

O interesse pela química desse resíduo do molibdênio azul foi despertado com os estudos de trabalho de conclusão de curso¹, sendo posteriormente utilizado como objeto de investigação na disciplina de projetos e em atividades de iniciação científica. Porém, o método desenvolvido apresentou desafios quando aplicado na análise do molibdato recuperado do resíduo azul, o que produziu novos questionamentos e perspectivas. As atividades vivenciadas com este experimento também proporcionaram reflexões sobre a importância da metacognição nas atividades no laboratório químico, sobre os estilos de aulas experimentais, em especial o estilo expositivo em relação ao aprendizado por descoberta e o estilo investigativo guiado.

Referencial teórico

A educação química na perspectiva da química verde, benigna desde a concepção de um produto, ao longo de sua produção, uso e descarte, traz novos desafios, como a necessidade de

¹ BOSCOLO CÂNDIDO, A. M. **Atuação responsável e química verde: laboratórios de E.T.Es. rumo à sustentabilidade**, 2007. Trabalho de conclusão de curso-Faculdade de Paulínia, FACP, Paulínia, 2007.

eliminar as substâncias tóxicas das aulas práticas e desenvolver novos experimentos (ANASTAS, LEVY e PARENT, 2009).

O molibdênio (Mo) pode ser considerado um dos elementos verdes da natureza, pois embora faça parte do grupo do cromo, forma óxidos com estados elevados de oxidação mais seguros para uso em práticas de ensino do que os derivados de Cr⁶⁺, Cr⁵⁺ e Cr⁴⁺, presentes no mecanismo da ação carcinogênica do crômio em humanos (JOMOVA e VALKO, 2011; BEYER SMANN e HARTWIG, 2008). Além disso, a espécie Mo⁶⁺ é essencial para sistemas bioinorgânicos (STIEFEL, 1996; MENDEL e BITTNER, 2006); na forma de óxido, encontra aplicações anticorrosivas em pigmentos especiais ou como substituinte do Cr⁶⁺ no tratamento de superfícies metálicas (WALKER e WILCOX, 2008; YINGWEL, et al., 2010; LIANG, et al., 2014) e atua como retardador de chamas ou supressor de fumaça benigno (ASH e ASH, 2004, p. 1081; SHEN, 2014). A espécie Mo⁴⁺, na forma de sulfetos, está presente no MoS₂, um lubrificante seguro (ASH e ASH, 2004, p.789); no estado metálico, suas propriedades possibilitam o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis (IMOA, 2015). Na rotina de trabalho de laboratórios que monitoram a qualidade da água, o íon molibdato (MoO₄²⁻) é utilizado para formar o composto azul característico para a quantificação espectroscópica de fosfato (ABNT, 1992).

Além das várias aplicações interessantes dos compostos de molibdênio, a química por eles apresentada é convidativa para a elaboração de experimentos verdes. Haack, et al. (2005) reuniram exemplos para demonstrar como os conceitos de química verde podem ser aliados ao aprendizado por descoberta, para motivar o uso do pensamento crítico e discussões em grupo sobre problemas reais em diferentes momentos no curso de graduação. No entanto, além do contexto verde, essas duas facetas da educação química, o aprendizado por descoberta, um estilo de instrução útil para aulas experimentais, e o pensamento crítico, uma habilidade metacognitiva, têm motivado investigações entre os químicos educadores.

O aprendizado por descoberta faz parte das iniciativas para modificações curriculares sugeridas por Jerome Bruner para melhorar o estudo de ciências nas décadas de 60-70. A princípio, este estilo de aula experimental assemelha-se à abordagem não investigativa, pois há um roteiro experimental conhecido com resultados predeterminados.

Segundo Domin (1999), aprendizado por descoberta é o mesmo que investigação guiada e utiliza uma abordagem indutiva, com procedimentos e resultados já esperados, no entanto, para Buck, Bretz e Towns (2008), esses elementos caracterizam o estilo de investigação estruturada, pelo fato da estratégia de análise dos dados já ser conhecida, o que diferencia da investigação guiada.

Apesar da ausência de evidências sólidas (ALFIERI et al., 2011) sobre os benefícios deste estilo instrucional para aulas experimentais de química, há educadores que reconhecem as vantagens do aprendizado por descoberta no laboratório em relação ao método expositivo (DITZLER e RICCI, 1994; ABRAHAM, 2011). Entre essas vantagens estão: a aquisição personalizada da informação, o aprendizado mais significativo, a ilustração do pensamento e dos métodos científicos (DOMIN, 1999).

O experimento aqui apresentado procura motivar o uso do pensamento crítico, uma das habilidades metacognitivas importantes para o aprendizado da química (KABERMAN e DORI, 2009; HERSCOVITZ et al., 2012), em virtude dos questionamentos inerentes que surgem durante os ajustes do experimento e na análise dos resultados, por outro lado, pode criar oportunidade para introduzir conceitos da química verde, pois envolve a análise com um derivado gerado rapidamente em solução aquosa, o peroxomolibdato, à temperatura ambiente, com baixo volume de amostra e com a substituição do reagente perigoso empregado no procedimento original.

Equipamentos e vidrarias

Espectrofotômetro UV-Vis BioSpectro SP 220 (200-1000 nm) e MicroLab FastSpec-522 (360-940 nm), balança analítica, balões volumétricos 50, 100 e 500 ml, pipetas volumétricas de 1 e 10 ml, pipetas graduadas de 2 e 10 ml, micropipeta 1000 µl, buretas de 10 e 25 ml, bêquer de 50 e 100 ml e rack com tubos de ensaio de 20 ml.

Reagentes

Solução padrão de molibdato de sódio (Na_2MoO_4) 300 mg/L de Mo^{6+} , soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido fosfórico (H_3PO_4) 6 mol/L, solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 3% (comercial) e água destilada.

Segurança: dentre os reagentes utilizados o único que apresenta maior grau de risco durante a manipulação é o ácido sulfúrico 6 mol/L ,que pode causar queimaduras. Por isso, é necessário usar equipamentos de proteção individual (EPI) e neutralizar o resíduo da análise antes do descarte.

Procedimento

Para preparação da solução padrão com 300 mg/L de Mo⁶⁺ foram necessárias duas diluições, primeiro preparou-se uma solução de concentração 1 g/L (de Mo⁶⁺), com a diluição de 2,5224 g de Na₂MoO₄ em 1 litro de água destilada, em balão volumétrico; transferiu-se, com pipeta volumétrica de 30 mL dessa solução a um balão volumétrico de 100 mL e o volume final foi completado com água destilada.

A preparação dos padrões foi realizada em duplicata, adicionando-se os reagentes na seguinte ordem: solução padrão, solução de peróxido de hidrogênio 3%, solução de ácido sulfúrico 6 mol/L e água destilada, conforme as quantidades descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições para a preparação das soluções padrões.

| Tubo | em mL | | | |
|------|----------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | Solução padrão | Peróxido de hidrogênio | Ácido Sulfúrico | Água destilada |
| 1 | 0 | 0,5 | 0,5 | 9 |
| 2 | 1 | 0,5 | 0,5 | 8 |
| 3 | 1,5 | 0,5 | 0,5 | 7,5 |
| 4 | 2 | 0,5 | 0,5 | 7 |
| 5 | 2,5 | 0,5 | 0,5 | 6,5 |
| 6 | 3 | 0,5 | 0,5 | 6 |

O volume final do padrão em cada tubo foi de 10 mL e as concentrações de Mo⁶⁺ nos tubos de 1 a 6 foram 0, 30, 45, 60, 75 e 90 mg/L, respectivamente.

Após um período de 20 minutos, com agitações esporádicas, foi realizada a leitura no espectrofotômetro; o tubo 1 foi utilizado como ‘branco’, pois possui todos os reagentes, exceto o molibdato.

Para a leitura da absorbância no espectrofotômetro de feixe único, o equipamento foi calibrado para leitura em 330 nm, realizada a leitura do tubo 1 e calibrado (‘zerado’) para desconsiderar a absorbância dessa solução, de forma a compensar o efeito de atenuação do feixe de luz; em seguida foram realizadas as leituras dos tubos 2 a 6, em duplicada. A mesma cubeta de quartzo foi utilizada para todas as leituras. Os dados foram tratados com o pacote estatístico disponível na análise de dados do Excel. Os parâmetros selecionados para análise foram: o quadrado do coeficiente de correlação (R^2), o desvio padrão (σ), desvio padrão relativo (σ_R) e o erro relativo (E_R).

Nas medidas realizadas no MicroLab foram seguidos os mesmos procedimentos, exceto a determinação prévia do comprimento de onda específico para a leitura, uma vez que esse equipamento a faz em todos os valores de comprimento de onda (λ) com os quais trabalha. O porta amostra desse equipamento é diferente do utilizado no BioSpectro por ser de vidro, cilíndrico e ter um diâmetro maior. Embora este instrumento apresente a curva analítica durante a sua construção e o valor do R^2 , os dados coletados foram transferidos para o EXCEL para a análise detalhada, como descrita para o caso do Biospectro.

As curvas analíticas geradas nos instrumentos BioSpectro SP 220 e Microlab Fast Spec-522 foram aplicadas para a análise em duplicita de amostras de 50 mg/L de Mo⁶⁺, que foram preparadas a partir de 1,667 mL da solução padrão de 300 mg/L de Mo⁶⁺, com adição de 0,5 ml de H₂SO₄ (6 mol/L), 0,5 mL de H₂O₂ (3%) e o volume completado para 10 mL com 7,333 mL de H₂O destilada.

Modificações do experimento para as descobertas

Exemplos de atividades com este roteiro incluem em descobrir o que acontece com a linearidade e exatidão do método descrito, seguindo as seguintes alterações: 1) substituição do ácido sulfúrico por ácido clorídrico, 2) substituição do ácido sulfúrico por ácido fosfórico e 3) aumento do volume de peróxido de hidrogênio 3% para 1 mL. Em todos os casos foram mantidos o mesmo volume e a concentração molar dos ácidos, porém, compensando com a redução do volume de água destilada (na alteração 3) para manter o volume final, 4) modificação da concentração dos padrões para análise de amostras mais diluídas no Microlab, 5) modificação do λ de 330 nm para 360 nm no Biospectro, 6) utilização de porta amostras diferentes, no caso Microlab, pois o material é vidro e não quartzo e 7) como melhorar o que já foi feito. Para enriquecer a discussão, testes semi-quantitativos foram realizados com as fitas de determinação de Mo⁶⁺ Quantofix® (MACHERY-NAGEL, 2015).

Desde 2012 tem sido observado que o experimento pode ser adaptado para dois períodos com 1h de aula e com as seguintes estratégias: a) trabalho em equipe, pois permite que cada grupo se ocupe com uma modificação, b) apresentação das instruções pré-laboratorias, acompanhadas da análise comparativa das fichas de segurança dos produtos químicos, com a interpretação crítica dos dados de toxicologia, para a discussão do perfil verde do experimento e c) atividades pós-laboratoriais, para promover a discussão entre os grupos, comparação dos dados e esclarecer sobre o tratamento dos dados no Excel.

Análise dos dados

O desenvolvimento desse experimento iniciou nas aulas de projetos com as discussões sobre os resíduos gerados nas análises de fósforo ou sílica e despertaram interesse quanto à quantidade de molibdato (MoO_4^{2-}) presente em solução e a viabilidade de sua recuperação. Graças a sua simplicidade, optou-se pelo método da análise espectroscópica UV (330 nm) via complexação do íon MoO_4^{2-} com H_2O_2 , proposto por Telep e Boltz (1950).

No entanto, o método identificado precisou de modificações para ser adequado à química verde, implicando na construção da curva analítica nas novas condições de análise. Os princípios da química verde (ANASTAS e WARNER, 1998, p. 30) aplicáveis para este sistema químico são: *prevenção da poluição e química intrinsecamente segura para prevenção de acidente*, pois o ácido perclórico, HClO_4 , um ácido oxidante muito forte e que pode causar explosões em contato com substâncias oxidáveis (TOXNET, 2015), foi substituído pelo ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Além disso, o íon Mo^{6+} (na forma de MoO_4^{2-}) e o H_2O_2 (3%) são reagentes seguros de baixa toxicidade. Também houve *redução de uso de solventes e auxiliares*, uma vez que este experimento é realizado em solução aquosa com um sistema químico simples e os volumes das soluções foram reduzidos de 100 ml para 10 ml.

Os testes foram realizados em dois equipamentos conceitualmente diferentes, para propiciar a discussão sobre diferença na instrumentação e sua influência na sensibilidade da curva analítica. O equipamento BioSpectro SP 220 é um espectrofotômetro de feixe único que faz leitura na faixa UV-VIS e utiliza lâmpadas de deutério (200-340 nm) e de tungstênio com vapor de halogênio (340-1000 nm), enquanto o equipamento MicroLab Fast Spec-522 é um espectrofotômetro mais compacto, que utiliza 16 LED's e faz leitura em vários comprimentos de onda diferentes, partindo do UV distante (360 nm) incluindo a região VIS (até 940 nm). Além da diferença entre os equipamentos, foram realizados testes com diferentes ácidos e na ausência desses, para propiciar descobertas sobre a influência do pH e a robustez do método, pois Telep e Boltz (1950) afirmam no procedimento original, a necessidade de controle de pH e da concentração de H_2O_2 .

Conforme os dados apresentados na Figura 1 e na Tabela 2, as modificações resultaram em um sistema químico que fornece resposta linear (segue a Lei de Beer) nesses dois instrumentos.

Tabela 2: Dados obtidos nos espectrofotômetros com o método modificado.

| Absorbância média | | | |
|---------------------------|------------------|-----------|----------------------|
| | 330 nm | | 360 nm |
| | BioSpectro SP 22 | | MicroLab FastSpec |
| Tubo | Com ácido | Sem ácido | Com ácido |
| 1 | 0,000 | 0,000 | 0,0000 |
| 2 | 0,301 | 0,250 | 0,341 |
| 3 | 0,431 | 0,339 | 0,511 |
| 4 | 0,574 | 0,430 | 0,638 |
| 5 | 0,703 | 0,511 | 0,754 |
| 6 | 0,860 | 0,586 | 0,867 |
| Material do porta amostra | Quartzo | | Vidro |

A Figura 1 confirma a importância do controle do pH para garantir a sensibilidade do método, pois a ausência do ácido reduz significativamente a inclinação e fornece uma reta com menor linearidade; quanto aos dados fornecidos pelo equipamento MicroLab, a alternativa disponível foi utilizar 360 nm, o valor mais próximo ao proposto no método original.

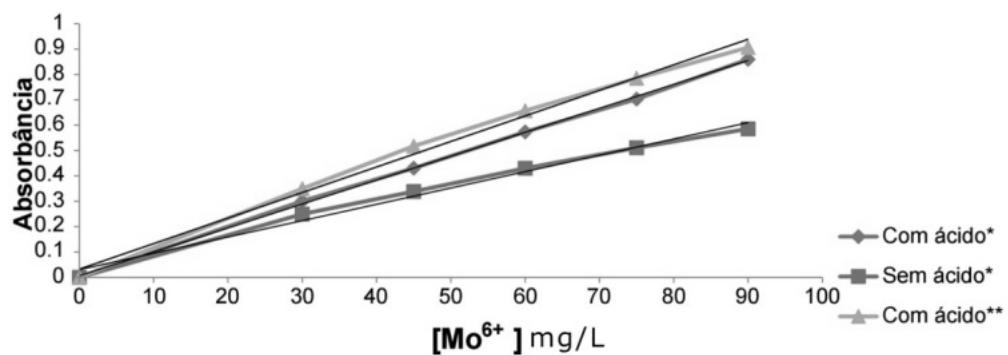


Figura 1: Comparação das curvas analíticas com leituras em diferentes condições experimentais, *BioSpectro em 330 nm e **MicroLab em 360 nm.

Resultados

Para confirmar a exatidão das curvas para a análise proposta foi realizada a leitura de amostras de 50 mg/L de Mo⁶⁺, resultando nos dados da Tabela 3, que ilustram os resultados de questionamentos que conduziram às modificações no sistema químico e nos parâmetros instrumentais.

Os resultados sugerem que a natureza dos ácidos e o volume de H₂O₂ têm pouca influência nas medidas, contudo é essencial utilizar ácido, selecionar corretamente a faixa e a concentração dos padrões, em função do instrumento utilizado.

Tabela 3. Dados da aplicação das curvas geradas para amostras de 50 mg/L de Mo⁶⁺.

| Instrumento λ_{max} | Equação da reta $y = a[\text{Mo}^{6+}] + b$ | Modificação | A_{max} | [Mo ⁶⁺] mg/L | σ (\pm) | σ_R $\pm (%)$ | E $\pm (%)$ |
|---------------------------------------|---|---------------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Bioespectro 330 nm | a = 0,00943($\pm 0,0012$) b = 0,0061($\pm 0,00695$) $R^2 = 0,9994(\pm 0,00867)$ | ----- | 0,478 (330nm) | 50,016 | 0,15 | 0,30 | 0,032 |
| | a = 0,009781($\pm 8,25\text{E-}05$) b = 0,004786($\pm 0,004793$) $R^2 = 0,999716(\pm 0,005978)$ | HCl | | 48,38 | 0,14 | 0,30 | 3,24 |
| | a = 0,009776($\pm 6,79\text{E-}05$) b = -0,00289($\pm 0,003943$) $R^2 = 0,999807(\pm 0,004918)$ | H ₃ PO ₄ | | 49,19 | 0,14 | 0,29 | 1,60 |
| | a = 0,009488($\pm 9,03\text{E-}05$) b = 0,001929($\pm 0,005244$) $R^2 = 0,999638(\pm 0,00654)$ | 2xH ₂ O ₂ | | 50,17 | 0,15 | 0,30 | 0,35 |
| | a = 0,00644($\pm 0,00359$) b = 0,0304($\pm 0,02603$) $R^2 = 0,9877(\pm 0,008672)$ | sem ácido | | 156,62 | 0,45 | 0,29 | 213,24 |
| | a = 0,006089($\pm 0,000134$) b = 0,009464 ($\pm 0,007795$) $R^2 = 0,998061(\pm 0,009722)$ | 360 nm | | 51,15 | 0,146 | 0,28 | 2,25 |
| | a = 0,00962($\pm 0,00496$) b = 0,0373($\pm 0,0288$) $R^2 = 0,9894(\pm 0,0359)$ | ----- | 0,5039 (360nm) | 51,95 | 0,33 | 0,64 | 3,9 |
| Microlab 360 nm | a = 0,009781($\pm 0,000230$) b = 0,015933($\pm 0,00851$) $R^2 = 0,9972(\pm 0,013145)$ | Padrões diluídos | | 49,89 | 0,325 | 0,65 | 0,22 |

Em relação aos instrumentos, o MicroLab apresentou um bom desempenho, mesmo sendo um instrumento de pequeno porte, trabalhando no seu limite de comprimento de onda (Figura 2) e com porta amostra de vidro, porém, o Biopespectro apresentou menor erro relativo, nas mesmas condições. Por outro lado, os dados coletados na faixa do UV distante (360 nm) para amostras nas mesmas condições, os resultados do MicroLab assemelham-se aos do Bioespectro, sendo que o erro relativo foi menor para o MicroLab.

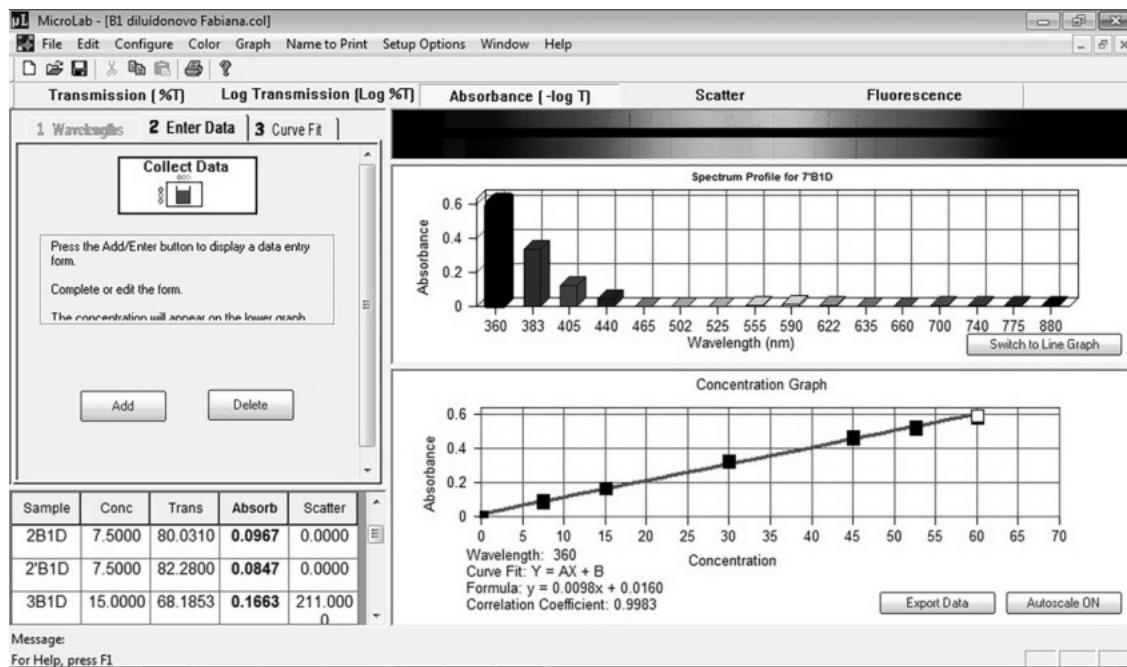


Figura 2: interface interativa e didática do software do espectrofotômetro MicroLab- Fast Spec-522 para a análise em 360 nm.

Com respeito em aumentar as possibilidade da análise com o MicroLab, a ideia foi construir uma nova curva analítica com padrões mais diluídos, aproveitando para distribuir melhor os pontos na curva. A Figura 3 indica que esta estratégia resultou em uma linearidade mais adequada com a lei de Beer e menor erro relativo (como apresentado na Tabela 3).

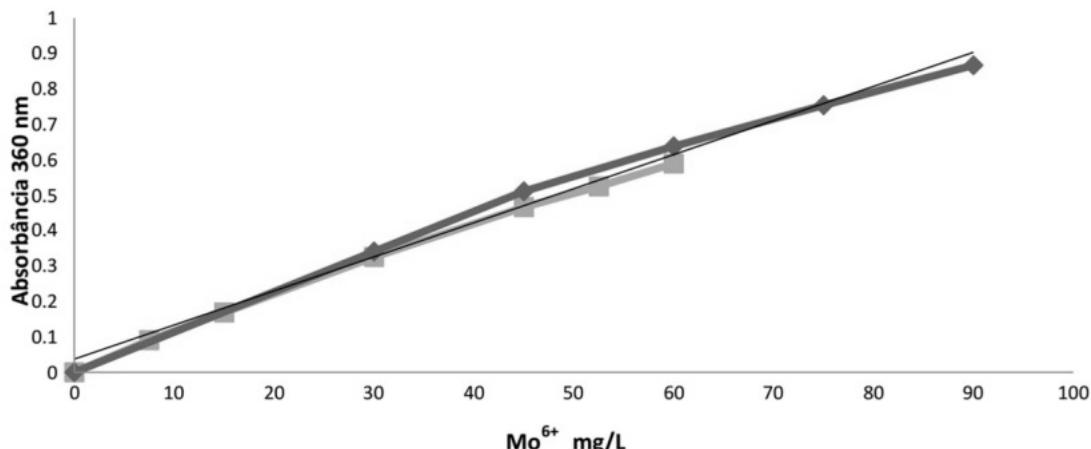


Figura 3: as curvas analíticas do MicroLab a) com as concentrações do roteiro experimental (0-90 mg/L) b) com as concentrações mais diluídas (0-60 mg/L).

Os dados acima apontam para a descoberta sobre o potencial do MicroLab para a análise sugerida, confirmando que um melhor desempenho é possível para concentrações abaixo de 60 mg/L.

Contudo, a questão ainda é como essa curva e a que foi construída no Biospectro podem ser aplicadas para análise da amostra do resíduo azul? Para isto, o primeiro passo foi transformar o complexo azul no íon molibato incolor². A amostra com esse molibdato reciclado foi utilizada para preparar a solução da análise, seguindo as condições dos padrões na Tabela 1.

² É possível explorar em outra disciplina, com foco na química de coordenação, as questões sobre a reversibilidade dessas reações, com um novo experimento verde envolvendo este mesmo sistema químico (QUEIROZ FERREIRA e BATISTA, 2013).

Tabela 4. Quantificação do Mo⁶⁺ nas amostras do resíduo azul, aplicando as curvas construídas nas condições descritas na Tabela 1.

| Instrumento | $A_{média} (\sigma)$ | [Mo ⁶⁺] mg/L ($\sigma_R \%$) |
|---|-------------------------|--|
| n=3 | | |
| Bioespectro 330 nm $y = 0,00943 [Mo^{6+}] + 0,0061$ | 0,0852 ($\pm 0,0044$) | 81,2 ($\pm 5,55$) |
| Microlab 360 nm $y = 0,00962 [Mo^{6+}] + 0,0373$ | 0,1057 ($\pm 0,0037$) | 58,2 ($\pm 3,81$) |

Os resultados da Tabela 4 apontam para um possível efeito matriz³, considerando a diferença nas concentrações (28,3%) em relação ao observado na comparação entre os dois instrumentos usando a amostra de 50 mg/L (0,25 %), sem o efeito matriz (dados da Tabela 3). A descoberta dessa interferência resultou na elaboração de novo experimento aplicando o método da adição padrão (QUEIROZ FERREIRA e BATISTA, 2014). Com base nesses fatos, a quantificação do Mo⁶⁺ no resíduo real foi realizada com um novo roteiro experimental, que passou a ser utilizado a partir de 2013, mais adequado para o aprendizado investigativo guiado, pois a atividade prática está estruturada no questionamento para orientar as ações no laboratório. Assim sendo, um procedimento para descoberta- com uma única questão geral “o que resultaria se...”, deu origem a outro, que procura investigar qual dos métodos e instrumentos são mais adequados para eliminar o efeito matriz, possibilitando mais questionamentos.

A fim de enriquecer as discussões pré-laboratoriais, que podem ser dedicadas para inserir os princípios da química verde, para o estudo comparativo das fichas de segurança dos compostos de Cr⁶⁺ e de Mo⁶⁺, também é possível testar a quantificação do Mo⁶⁺ através da fita Quantofix®, pois é um procedimento seguro, com pouca amostra e pode ser realizado em sala de aula em menos de 5

³ Todos os reagentes utilizados para esta transformação e os outros componentes incolores no resíduo azul permaneceram na amostra, portanto, fazem parte da matriz.

min. Apesar da faixa de concentração disponível para o método⁴ não ser adequada para as diferenças de concentração observadas nas amostras analisadas com os instrumentos, este experimento foi útil para detectar a presença de MoO_4^{2-} não complexado no resíduo azul e despertar a curiosidade. Para esta quantificação foi necessário preparar a amostra, nas mesmas condições usadas para a análise nos instrumentos (Tabela 1), porém, sem a adição de peróxido, pois o MoO_4^{2-} complexado com H_2O_2 não é detectado por esse método.

As atividades descritas até aqui geraram reflexões sobre o uso das habilidades metacognitivas. Segundo Kaberman e Dori, 2009; Herscovitz et al., 2012, a metacognição é importante no aprendizado da química e pode ser vivenciada no laboratório químico por meio do uso intencional de atividades que geram questionamentos. De fato, foi possível observar que as perguntas “o que acontecerá se....?”, “como podemos melhorar o que já foi feito com....?” e “como provar qual instrumento é mais adequado para...?” acompanharam os alunos desde as primeiras etapas do desenvolvimento desse experimento, nas aulas de projeto, até as atividades de iniciação científica, conduzindo-os a buscar as repostas por si mesmos e aprender os conceitos e princípios necessários de modo mais significativo.

Ademais, é importante destacar que as modificações apresentadas nas variáveis químicas ou instrumentais, bem como as diferenças nas estratégias de análises, podem proporcionar descobertas. No entanto, além da versatilidade de um experimento que pode ser facilmente modificado, segundo Ditzler e Ricci (1994) e Abraham (2011) as práticas laboratoriais de natureza investigativa, com resultados finais conhecidos ou não, requerem uma boa estruturação do experimento. Isto implica em fornecer o roteiro, o modo de análise dos dados, apoiar as discussões em grupo, fornecer retorno imediato nas atividades de avaliação. Na experiência vivenciada desde 2012, na disciplina de análise instrumental com esses dados numéricos, foi verificado que é necessário apresentar exemplos resolvidos e apoiar as discussões sobre o significado dos dados obtidos. Além disso, tem sido observado que o estilo mais estruturado (descoberta) é adequado para os alunos que preferem questionar menos ou possuem pouca familiaridade com as técnicas de volumetria, com o EXCEL e com a forma de interpretar os dados gerados, sendo que o estilo menos estruturado (investigativo guiado), sem um resultado previsto e possibilidade de usar várias questões oferece mais oportunidades para os alunos curiosos, com familiaridade ou interesse em aperfeiçoar suas

⁴ As concentrações detectáveis com as fitas do Quantofix variam entre 0, 5, 20, 50, 100 e 250 mg/L de Mo^{6+} na forma de MoO_4^{2-} , e podem ser observadas com a variação do tom verde pálido (5 mg/L) até verde escuro intenso (250 mg/L), fornecendo uma noção da concentração da amostra antes da leitura nos instrumentos.

habilidades de coleta e análise dos dados. O experimento aqui sugerido pode ser adaptado para essas duas situações, seguindo a classificação de estilos de aulas práticas de Buck, Bretz e Towns (2008).

Neste trabalho foi verificado que o método melhorado e testado pelos alunos trouxe outros questionamentos sobre como contornar o efeito matriz. Como a amostra do resíduo azul pode originar da análise de fosfato e de sílica, ou seja, gerando resíduos com matrizes diferentes, haverá oportunidade para novas descobertas.

Conclusões

Foi demonstrado como a curiosidade para descobrir a quantidade de Mo⁶⁺ em resíduos contendo o complexo de molibdênio azul, resultado da análise de fosfato ou sílica, conduziu à modificação de um experimento, com a formação do peroxomolibdato por meio da reação do MoO₄²⁻ com H₂O₂, na presença de H₂SO₄ como substituto do HClO₄, tornando-o mais adequado à química verde. O roteiro experimental apresentado é versátil e possibilita modificações para realização de atividades diferentes, como a descoberta sobre qual será o efeito da modificação de parâmetros químicos e instrumentais na análise. Esta atividade é sugerida para o estudo introdutório de espectroscopia UV-Vis, com ênfase na análise quantitativa na região UV e UV distante e na comparação de instrumentos. Este experimento começou a ser desenvolvido nas aulas de projetos, foi melhorado em atividades de iniciação científica e desde 2012 faz parte das práticas de análise instrumental. Porém, ainda há espaço para novas descobertas, em especial como contornar o efeito matriz apresentado na amostra do resíduo azul. Este fato conduziu a novo experimento e a perspectiva é de melhorá-lo para duas atividades com estilos diferentes: descoberta (uma ou duas questões fornecidas e com resultados previstos) ou investigação guiada (questões variadas geradas pelos alunos, com possibilidade de realizar modificações não listadas no roteiro e com resultados não pré-determinados) usando este mesmo sistema químico simples e seguro.

REFERÊNCIAS

- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. **NBR 12772 – Água – determinação de fósforo – método de ensaio.** Rio de Janeiro, 1992. 9 p.
- ABRAHAM, M. R. What can be learned from laboratory activities? Revising 32 years of research. **Journal of Chemical Education**, Madison, v. 88, n. 8, p. 1020-1025, jun. 2011.
- ALFIERI, L. BROOKS, P. J.; ALDRICH, N. J.; TENENBAUM, H. R. Does discovery-based instruction enhance learning? **Journal of Educational Psychology**, Washington, DC, v. 103, n.1, p.1-18, fev 2011.
- ANASTAS, P.T.; LEVY, I. J.; PARENT, K. E.(Eds.). **Green Chemistry Education- Changing the Course of Chemistry.** ACS Symposium Series 1011, Washington, DC: American Chemical Society, abr 2009, 232p.
- ANASTAS, Paul. T.; WARNER, John. C. **Green Chemistry: Theory and Practice.** New York: Oxford University Press. 1998, 135 p.
- ASH, M.; ASH, I.(Orgs.). **Handbook of Green Chemicals.** 2. ed. Endicott: Synapse, 2004.
- BCCE 2014-Biennial Conference on Chemical Education. Empowering Chemical Educators for a Greener Tomorrow. Disponível em: <www.bcce2014.org>. Acesso em: 28 jul. 2015.
- BEYERSMANN, D.; HARTWIG, A.; Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. **Archives of Toxicology**, Cham, v. 82, n. 8, p. 493-512, ago. 2008.
- BRUNER, J. The act of discovery, **Harvard Educational Review**, Cambridge, v. 31, n. 1, p. 21-32, 1961.
- BUCK, L. B.; BRETZ, S. L.; TOWNS, M. **Journal of College Science Teaching**, Arlington, p. 52-58, set-out 2008.
- DITZLER, M. A.; RICCI, R.W. Discovery Chemistry: balancing creativity and structure. **Journal of Chemical Education**, Madison, v.71, n. 8, p. 685-688, ago. 1994.
- DOMIN, D. A review of laboratory instruction styles. **Journal of Chemical Education**, Madison, v. 76, n. 4, p. 543-547, abr. 1999.
- HAACK, J. A.; HUTCHISON, J. E.; KIRCHHOFF, M. M.; LEVY, I. J. Going Green: Lecture Assignments and Lab Experiences for the College Curriculum. **Journal of Chemical Education**. Madison, v. 82, n. 7, p. 974-976, jul. 2005.
- HERSCOVITZ, O.; KABERMAN, Z.; SAAR, L.; DORI, Y.J. In: The relationship between metacognition and the ability to pose questions in chemical education. **Metacognition in Science Education. Contemporary Trends and Issues in Science Education.** Zohar, A. e Dori, Y.J. (Eds.), Dordrecht: Springer, ago. 2012, v. 40, p. 165-195.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Capítulo 13: Introdução à espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível. In: **Princípios de análise instrumental.** Traduzido por Célio Pasquini (coordenador), Jarbas José Rodrigues Rohwedder, et al – 6^a ed – Editora Bookman. Porto Alegre, 2009.

IMOA- International Molybdenum Association. A sustainable world with molybdenum. Disponível em: <http://www.imoa.info/download_files/sustainability/Sustainability-brochure-2015.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2015.

JOMOVA, K.; VALKO, M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. **Toxicology**, Shannon, v. 283, n. 1, p. 65-87, maio 2011.

KABERMAN, Z.; DORI, Y. J. Metacognition in chemical education: question posing in the case-based computerized learning environment. **Instructional Science**, v. 37, n. 5, p. 403-436, set 2009.

LEE, J. D. Capítulo 22: Grupo 6 – o grupo do crômio. In: **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5^a ed. Inglesa: Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha. São Paulo: Editora Edgard Blucher. 1999. p. 360 – 362.

LIANG, C.S.; LV, Z.F., ZHU, Y.L.; XU, S.A., WANG, H. Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings. **Applied Surface Science**. Amsterdam, v. 288, p. 497-502, jan. 2014.

MACHEREY-NAGEL. **QUANTOFIX® Molybdenum**. Disponível em: <www.mn-net.com/tabid/10323/default.aspx>. Acesso em: 30 jul. 2015.

MENDEL, R.R.; BITTNER, F. Cell biology of molybdenum. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research**, Cambridge, v.1763, n.7, p. 621-635, jul. 2006.

QUEIROZ FERREIRA, A.D.; BATISTA, D. Inquiry-driven learning to develop and improve a green UV-VIS spectroscopic analysis. In: BIENNIAL CONFERENCE ON CHEMICAL EDUCATION 2014, Grand Rapids. **BCCE 2014**, Grand Valley State University, 2014. Disponível em: <<http://www.bcceprogram2014.haydenmcneil.com/?s=Alba%20D.%20Queiroz%20Ferreira>>. Acesso em: 27 jul. 2015.

QUEIROZ FERREIRA, A.D.; BATISTA, D. Reações do molibdato com perfil verde para aprendizado investigativo. In 36^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Águas de Lindóia, 2013. **36^a. RASBO -Química sem fronteiras**. Disponível em:<<http://www.eventoexpress.com.br/cd-36rasbo/resumos/T1810-1.pdf>>. Acesso em: 27 jul. 2015.

SHEN, K. Review of recent advances on the use of boron-based flame retardants. In: **Polymer Green Flame Retardants**. Papaspyridis, D. Kiliaris, P (eds). Amsterdan, 2014, p. 372.

STIEFEL, E. I. Molybdenum bolsters the bioinorganic brigade. **Science**, Washington, v. 272, n. 5268, p. 1599-1600, jun 1996.

TELEP, G.; BOLTZ, D. F. Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Molybdenum. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 22, n. 8, p.1030-1931, ago 1950.

TOXNET. **Perchloric Acid: Chemical Safety & Handling**. Disponível em: <toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~VEQfZr:3>. Acesso em: 29 jul. 2015.

WALKER, D. E.; WILCOX, G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy. **Transaction of the IMF**, Philadelphia, v. 86, n. 5, p. 251-259, set. 2008.

YINGWEI, S.; SHAN, D.; CHEN, R.; HAN, E. An environmentally friendly molybdate/phosphate black film on Mg-Zn-Y-Zr alloy. **Surface & Coatings Technology**, Amsterdam, v. 204, n. 20, p. 3182-3187, jul. 2010.