DISCUSSÃO SOBRE O USO DE MÉTODOS LINEARES NA DETERMINAÇÃO DE VOLUME DE EQUIVALÊNCIA DE TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS. APLICAÇÕES EM EXPERIMENTOS DIDÁTICOS.

Luiz M. Aleixo e O.E.S. Godinho

Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas C.P. 6154 – Campinas, SP, Brasil

Recebido em 20/07/83

I - INTRODUÇÃO

A determinação do ponto de equivalência de titulações potenciométricas é mais comumente feita através da própria curva de titulação, da derivada primeira e da derivada segunda. Entretanto, a determinação do ponto de equivalência vai se tornando cada vez mais difícil à medida que vamos passando para ácidos ou bases mais fracos, e quando as soluções dos mesmos vão se tornando mais diluídas. A razão destas dificuldades, que podem ser visualizadas pela simples observação das curvas de titulação¹, são devidas às pequenas inflexões que as mesmas apresentam nas proximidades do ponto de equivalência. Além disto, esses métodos pressupõem uma simetria da curva de titulação, e quando tal não ocorrer, o erro na determinação do ponto de equivalência aumentará.

Levando em conta essas dificuldades, Gran²,³, já há cerca de 30 anos atrás, tentou desenvolver outros métodos para a determinação do ponto de equivalência de titulações potenciométricas, baseados no uso de funções que fossem lineares em relação ao volume do titulante. Na realidade Gran³ propôs duas funções, para serem usadas uma antes e outra depois do ponto de equivalência. O gráfico dessas funções apresenta duas linhas retas, cujo ponto de intersecção corresponde ao volume de titulante no ponto de equivalência. No caso da titulação de um ácido fraco com uma base forte, as funções de Gran³ são:

$$G_1 = V.10^k 1^{-pH}$$
 antes do ponto de equivalência (1)

$$G_2 = (V_0 + V) \cdot 10^{pH-k} 2$$
 depois do ponto de equivalência (2)

onde

V= volume de titulante adicionado $V_O=$ volume inicial da solução a ser titulada k_1 e $k_2=$ constantes escolhidas arbitrariamente.

No gráfico, as funções lineares G_1 e G_2 são tomadas em função de V. Estas funções de Gran dão excelentes resultados em titulações de ácidos moderadamente fracos com base forte, como por exemplo ácido acético a concentrações de 10^{-2} a 10^{-3} M.

Posteriormente Ingman e Still⁴ desenvolveram uma equação mais exata para a determinação do ponto de equivalência:

$$V_{eq} - V = V \mid H \mid \frac{1}{K_a} + \frac{V_0 + V}{C_{OH}} (\mid H \mid - \mid OH \mid)$$

$$(1 + \frac{\mid H \mid}{K_a})$$
(3)

onde V_{eq} é o volume de equivalência, V o volume de titulante adicionado, V_{o} o volume inicial, C_{OH} a molaridade da solução de titulante e K_{a} a constante de dissociação do ácido fraco HA. Esta equação é usada para se traçar um gráfico, tomando-se V_{eq} -V em função de V_{eq} onde se obtém uma reta com uma inclinação de 45°. O volume de equivalência é determinado no ponto onde a reta intercepta o eixo V. Os sinais das cargas dos íons envolvidos nesta equação foram omitidos por conveniência.

A equação 3 foi empregada por Ivaska e Wanninen⁵ na titulação de ácido bórico com base forte. Nesse estudo, ficou demonstrado as vantagens dessa equação não apenas em relação à determinação do volume de equivalência, mas também porque ela permite a determinação do K_a do ácido titulado. Em titulações de bases fracas com ácido forte uma equação análoga à equação 3 pode ser obtida:

$$V_{eq} - V = V \mid OH \mid \frac{1}{K_b} + \frac{V_o + V}{C_H} (\mid OH \mid - \mid H \mid)$$

$$(1 + \frac{\mid OH \mid}{K_b})$$
(4)

onde CH é a concentração molar do titulante e Kb é a constante de dissociação da base fraca BOH. Esta é uma constante estequiométrica e é expressa por:

$$K_b = \frac{|B| |OH|}{|BOH|}$$
 (5)

A equação 4 pode ser utilizada mais facilmente colocando-a na forma da equação da reta y = ax + b.

$$\frac{V_{o} + V}{C_{H}} (|OH| - |H|) + V = \frac{-1}{K_{b}} |
V + \frac{(V_{o} + V)}{C_{H}} (|OH| - |H|) ||OH| + V_{eq}$$
(6)

Esta equação nos permite obter simultaneamente os valores de K_b e V_{eq} , a partir do coeficiente angular e coeficiente linear, respectivamente, da reta obtida ao se tomar

$$\frac{V_{O} + V}{C_{H}} (|OH| - |H|) + V \text{ em função de }$$

$$|V + \frac{(V_{O} + V)}{C_{H}} (|OH| - |H|) | |OH|.$$

Esta equação foi por nós utilizada na titulação de azoteto de sódio com ácido forte⁶, onde bons resultados foram obtidos.

O uso de métodos lineares baseados nas equações 1, 2, 3, 4 e 6, para localização do ponto de equivalência de titulações potenciométricas, conduziu a uma ampliação do campo de aplicação desta técnica em relação ao uso de métodos convencionais. As equações 3, 4 ou 6 são mais exatas e podem ser aplicadas a titulações de ácidos ou bases bastante fracos, além da vantagem de permitirem também a determinação da constante de dissociação do ácido ou base titulado. Esses métodos gráficos lineares foram também estendidos para aplicações em titulações de misturas de ácidos ou bases^{7,8},9.

No presente estudo, o nosso objetivo foi aplicar as equações 4 e 6 em titulações de azoteto de sódio e acetato de sódio, para verificar suas utilidades em condições de trabalho usuais de laboratórios didáticos. Estas substâncias foram escolhidas porque os íons azoteto e acetato são bases muito fracas em meio aquoso, não se podendo, portanto, determinar com precisão o ponto de equivalência da maneira convencional. Para este fim, fizemos algumas titulações em condições usuais de laboratório de pesquisa, controlando com maior rigor certas variáveis, para comparar os resultados posteriormente com os obtidos no laboratório didático.

II - PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados são de grau analítico, sendo que apenas o azoteto de sódio foi purificado, visando a eliminar impurezas devidas ao ferro e hidróxido de sódio usualmente presentes em baixo teor. Essa purificação foi feita através de recristalização em água-álcool. Inicialmente o sal foi dissolvido em água a cerca de 90°C, até a saturação, filtrando-se as impurezas sólidas. A seguir adicionou-se igual volume de álcool etílico, separando-se o sal por filtração. O processo foi repetido e o produto final, após ser lavado em álcool várias vezes, foi deixado em dessecador a vácuo com cloreto de cálcio e posteriormente secado em estufa a 110°C durante algumas horas. A solução de HCl utilizada nas titulações foi padronizada com carbonato de sódio¹⁰.

Para as medidas de pH foram empregados um pH-metro digital Orion modelo 701 A com resolução de 0,001 pH, e um pH-metro digital Micronal modelo B-274 com resolução de 0,01 pH, este último nas experiências didáticas. Foram utilizados eletrodos de vidro Metrohm EA 109 e calomelano saturado Metrohm EA 404. Nas experiências didáticas foi utilizado o eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata Metrohm EA 120. Os eletrodos foram calibrados com tampões NBS de pH 4,008 e 6,865, e nas experiências didáticas apenas o tampão pH 4,01 foi utilizado.

As titulações foram feitas adicionando-se V ml da solução de ácido clorídrico padronizado de uma bureta, a um volume Vo da solução de azoteto ou acetato contida no vaso de titulação, medindo-se o pH após cada adição. A força iônica foi mantida constante no valor de 0,1 M mediante o uso de KCl. Em algumas experiências a temperatura foi controlada e mantida constante a 25°C pela circulação de água de um termostato, através da camisa do vaso de titulação. Nas experiências didáticas as titulações foram feitas à temperatura ambiente, sem o emprego de termostatização. Para transformar as atividades de íons hidrogênio e íons hidroxila em concentrações, foram usados os valores de coeficiente de atividade de Kielland¹¹. O valor de Kw utilizado referente ao produto iônico da água expresso em termos de atividade foi de 1,00 x 10⁻¹⁴, e o valor referente ao produto iônico expresso em termos de concentração, em força iônica 0,10 M, foi de $1,73 \times 10^{-14}$

Os cálculos foram feitos empregando-se a equação 6, aplicando-se o método dos quadrados mínimos, através de um programa feito para a calculadora de mesa HP-20. Para alimentar o programa, os dados necessários são os de volume inicial do titulado, $V_{\rm O}$, concentração do titulante CH e pares de valores de V, pH. Através da equação 6 obtém-se os valores de K_b e $V_{\rm eq}$, que são a seguir utilizados na equação 4 para calcular os valores de $V_{\rm eq}$ – V, no mesmo programa. Fizemos também uma versão deste programa em linguagem BASIC, cujas cópias poderão ser fornecidas a pedido.

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais referentes a uma das titulações feitas, de azoteto de sódio com ácido clorídrico, são apresentados na tabela 1, bem como os resultados de cálculos necessários à representação gráfica das equações 4 e 6. Também apresentamos os resultados referentes aos valores do volume de equivalência e da constante de dissociação do HN₃. Esta titulação foi feita em força iônica 0,1 M e a 25°C, e os resultados obtidos para o volume de equivalência foram bastante satisfatórios quanto a reprodutibilidade e exatidão, apresentando um erro inferior a 0,3%.

Quanto ao valor de pK_a, calculado a partir do valor de pK_b obtido pela aplicação de nosso método, concorda muito bem com o valor da literatura. Isto pode ser ilustrado pela comparação do valor de 4,402, por nós obtido, com o valor de 4,41¹³ determinado em força iônica 0,10 M e a 22°C.

Na figura 1 temos a curva de titulação, pH vs. volume de titulante, e também os gráficos resultantes da aplicação das equações 4 e 6. Os dados experimentais utilizados nesta figura se encontram na tabela 1. A representação gráfica da equação 4 é bastante conveniente, pois ela mantém similaridade com as funções comuns de Gran, facilitando comparações e a própria construção do gráfico, relativamente à equação 6. Desta maneira, consideramos a equação 6 como mais conveniente para ser utilizada nos cálculos de Kb e Veq, aplicando-se o método dos quadrados mínimos, e, após a obtenção destes valores, podemos empregar

a equação 4 para se calcular os valores de $V_{eq}-V$. Colocando-se os valores de $V_{eq}-V$ em função de V obtém-se uma reta, como a reta c mostrada na figura 1, que intercepta o eixo V no ponto onde $V=V_{eq}$.

Tabela 1. Titulação de NaN₃ com HCl. $T = (25 \pm 0.1)^{\circ}C$ I = 0.10 M

$V_0 = 49,92 \text{ ml}$		$C_{H} = 0.1032 M$		
V/ml	pН	$V_{eq} - V$	X.10 ⁹	Y
0,00	7,290			
1,00	5,784	18,49	8,047	0,999
2,00	5,458	17,45	7,597	1,998
3,00	5,253	16,33	7,107	2,997
4,00	5,098	15,23	6,630	3,995
5,00	4,970	14,17	6,172	4,993
6,00	4,859	13,17	5,735	5,991
7,00	4,759	12,20	5,314	6,999
8,00	4,666	11,25	4,902	7,985
8,50	4,621	10,77	4,695	8,484
9,00	4,575	10,25	4,471	8,982
9,30	4,548	9,96	4,341	9,280
9,50	4,530	9,75	4,254	9,479
9,70	4,513	9,58	4,177	9,679
9,90	4,497	9,42	4,109	9,878
10,20	4,470	9,12	3,978	10,176
10,50	4,443	8,82	3,846	10,475
11,00	4,400	8,36	3,650	10,972
12,00	4,308	7,36	3,221	11,964
13,00	4,213	6,39	2,802	12,955
14,00	4,111	5,42	2,384	13,942
15,00	3,994	4,40	1,949	14,923
16,00	3,853	3,34	1,500	15,892
17,00	3,689	2,34	1,090	16,840
18,00	3,465	1,30	0,685	17,728
18,30	3,390	1,02	0,584	17,976
18,60	3,299	0,70	0,480	18,198
18,90	3,206	0,40	0,392	18,400
19,20	3,105	0,09	0,313	18,566
19,50	3,005	-0,23	0,250	18,699
20,00	2,850	-0,75	0,177	18,847

$$\begin{split} &V_{eq} \; \text{teórico} = 19,\!35 \; \text{ml} & V_{eq} \; \text{calculado} = 19,\!31 \; \text{ml} \\ &K_a H N_3 = 3,\!966.10^{-5} & p K_a = 4,\!402 \\ &Y = \frac{V_O + V}{C_H} \left(\mid \text{OH} \mid - \mid \text{H} \mid \right) + V \\ &X = \mid V + \frac{V_O + V}{C_H} \left(\mid \text{OH} \mid - \mid \text{H} \mid \right) \mid \mid \text{OH} \mid \end{split}$$

Observando-se ainda as retas b e c da figura 1, podemos verificar que os primeiros pontos tendem a se afastar da linearidade, o que também foi observado por Ivaska na titulação de ácido bórico⁵. Por outro lado, verificamos nos cálculos que os melhores resultados são obtidos desprezando-se a parte inicial da titulação. Para esta titulação, de volume de equivalência da ordem de 20 ml, utilizando-se

cerca de 20 pontos, correspondentes a pares de valores de V-pH entre 7 e 20 ml, foram sempre obtidos valores de V_{eq} em excelente concordância com os valores de V_{eq} teóricos. Em resumo, para a obtenção de melhores resultados empregando-se a equação 6, recomendamos a inclusão de pontos de V-pH entre 60-70% antes do volume de equivalência até cerca de 5% após o volume de equivalência.

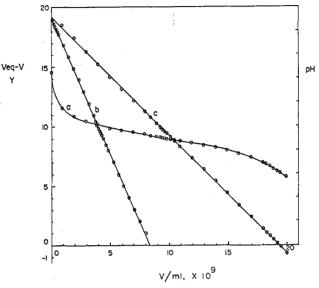


Fig. 1 Curvas referentes à titulação de NaN₃ com HCl.

- a = Curva de titulação pH vs. V.
- b = Reta referente à equação 6.
- c = Reta referente à equação 4.

Ao lado das vantagens apresentadas pelas equações 4 ou 6 em titulações ácido-base, requer-se em contrapartida, medidas de pH mais precisas, calibrações mais cuidadosas do eletrodo de vidro, ajuste de força iônica e, quando for necessário a obtenção mais exata do valor da constante de dissociação, a temperatura deve ser controlada através de termostatização. Mas essas necessidades adicionais são apenas decorrentes do fato de se estar utilizando métodos mais elaborados, que buscam explorar melhor recursos já existentes em razão do desenvolvimento de instrumentos, eletrodos, etc. Quanto aos cálculos, eles não apresentam dificuldades quando se dispõem de pelo menos uma calculadora de bolso programável, que permite a obtenção dos valores da constante de dissociação e do volume de equivalência de um modo simples e rápido.

Na etapa seguinte de nosso estudo, procuramos aplicar as equações 4 e 6 em experimentos didáticos, com o objetivo de verificar seus usos em processos mais comuns de titulação, onde nem sempre é possível controlar rigorosamente certas variáveis, como por exemplo a temperatura. Desse modo, durante um semestre, no curso de Química Analítica Instrumental do Instituto de Química da UNI-CAMP, uma das experiências consistiu de titulações de acetato de sódio e azoteto de sódio com ácido clorídrico.

Na tabela 2 apresentamos os dados experimentais de uma das titulações de azoteto de sódio com ácido clorídrico feita pelos estudantes, bem como os resultados obtidos, relativos ao emprego das equações 4 e 6. Os dados desta titulação, utilizados nos cálculos, foram os situados dentro dos limites favoráveis da curva de titulação discutidos atrás. A solução de azoteto de sódio apresentada aos alunos era uma solução teste, cuja concentração fora previamente determinada, e cujo valor foi comparado com o obtido pelos estudantes. Nesta experiência particular obteve-se uma concordância de 0,2%. O valor de pK também concorda com o por nós obtido nas mesmas condições de força iônica, e com temperatura controlada de 25°C, conforme pode ser visto consultando-se as tabelas 1 e 2. Na figura 2 temos, além da curva de titulação, os gráficos resultantes da aplicação das equações 4 e 6 aos dados da tabela 2.

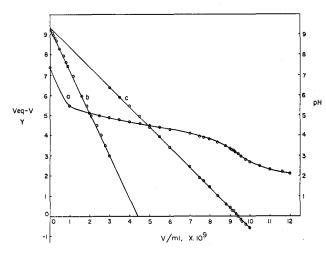


Fig. 2 Curvas de titulação de NaN₃ com HCl típicas, obtidas em experiência didática.

- a = Curva de titulação pH vs. V.
- b = Reta referente à equação 6.
- c = Reta referente à equação 4.

Considerando os resultados obtidos durante o semestre, os estudantes obtiveram uma concordância de 0,3% em média, nas determinações do volume de equivalência. Os valores de pK obtidos estiveram entre 4,36 e 4,45, flutuação esta explicável pelo fato das experiências não terem sido feitas controlando-se a temperatura por termostatização. Relativamente ao acetato, resultados semelhantes foram obtidos, sendo que os valores de pK variaram de 4,46 a 4,55, que concordam satisfatoriamente com valores da literatura 14. Convém ressaltar também que os estudantes gastaram em média um tempo de aproximadamente 40 minutos para cada titulação, o que nos pareceu bastante satisfatório.

Em razão dos resultados obtidos nestas titulações, empregando-se as equações 4 e 6, podemos concluir que as mesmas podem ser seguramente utilizadas inclusive em condições usuais de laboratório, para a determinação precisa de concentrações de substâncias ácidas ou básicas, que apresentem valores de constantes de dissociação bastante baixos, ampliando-se portanto o uso da técnica da titulação potenciométrica.

Tabela 2. Titulação de NaN₃ com HCl. Experimento Didático. I = 0.10 M

$V_0 = 20,00 \text{ ml}$		$C_{H} = 0,1032 M$		
V/ml	pН	$V_{eq}-V \\$	X.10 ⁹	Y
0,00	7,39	.,,		
1,00	5,50			
2,00	5,13			
2,50	4,99			
3,00	4,88	6,39	3,011	2,996
3,50	4,78	5,92	2,790	3,495
4,00	4,69	5,49	2,591	3,994
4,50	4,59	4,91	2,315	4,493
5,00	4,50	4,43	2,090	4,991
5,50	4,41	3,95	1,868	5,488
6,00	4,31	3,42	1,618	5,985
7,00	4,10	2,44	1,163	6,974
7,50	3,97	1,92	0,923	7,465
7,70	3,92	1,75	0,844	7,660
8,00	3,83	1,46	0,712	7,951
8,40	3,66	1,00	0,504	8,326
8,80	3,48	0,62	0,347	8,687
9,00	3,37	0,44	0,275	8,853
9,10	3,29	0,31	0,230	8,923
9,20	3,26	0,27	0,217	9,009
9,30	3,17	0,14	0,178	9,064
9,40	3,08	0,02	0,145	9,109
9,55	2,97	-0,14	0,113	9,174
9,60	2,93	-0,19	0,104	9,187
9,80	2,81	-0,38	0,079	9,252
10,00	2,71	-0,56	0,063	9,305
10,50	2,48			
11,00	2,33			
11,60	2,21			
12,00	2,15			

$$\begin{split} &V_{eq} \text{ teórico} = 9,42 \text{ ml} & V_{eq} \text{ calculado} = 9,43 \text{ ml} \\ &K_a H N_3 = 3,72.10^{-5} & p K_a = 4,43 \\ &Y = \frac{V_0 + V}{CH} \left(\mid OH \mid - \mid H \mid \right) + V \\ &X = \mid V + \frac{V_0 + V}{CH} \left(\mid OH \mid - \mid H \mid \right) \mid \mid OH \mid \end{split}$$

Referências:

- N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, Química Analítica Quantitativa Elementar (Ed. Edgar Blücher, São Paulo, 1979), p. 58.
- ² G. Gran, Acta Chem. Scand., 4, 559 (1950).
- ³ G. Gran, Analyst, 77, 661 (1952).
- ⁴ F. Ingman e E. Still, Talanta, 13, 1431 (1966).
- A. Ivaska e E. Wanninen, Anal. Lett., 6 (11), 961 (1973).

- ⁶ O.E.S. Godinho e L.M. Aleixo, Anais do I Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (São Paulo, 1978), p. 16.
- ⁷ C. Mc Callum e D. Midgley, Anal. Chem., 48, 1232 (1976).
- 8 M.D. Seymour, J.W. Clayton Jr. e Q. Fernando, Anal. Chem., 49, 1429 (1977).
- O.E.S. Godinho e L.M. Aleixo, Anal. Biochem., 112,323 (1981).
- ¹⁰ Ref. 1, p. 180.

- ¹¹ I.M. Kolthoff e P.J. Elving, Treatise on Analytical Chemistry (Interscience, New York, 1959), Part I, Vol. 1, p. 242.
- H.S. Harned e C.G. Geary, J. Am. Chem. Soc., 59, 2032 (1937).
- ¹³ E.A. Burns e F.D. Chang, J. Phys. Chem., **63**, 1314 (1959).
- Stability Constants, Special Publications nº 17, L.G. Sillén e E. Martell, (The Chemical Society, London, 1964), p. 364.

EDUCAÇÃO

UM PROCEDIMENTO PARA A RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE QUÍMICA NO ENSINO DE 2º GRAU

Dácio R. Hartwig

Departamento de Tecnologia Educacional Universidade Federal de São Carlos 13.560 - São Carlos - SP

Recebido em 15/03/83

A utilização excessiva de fórmulas em Química, Física e Matemática é um fato bastante generalizado no ensino de 29 Grau. Entretanto, a fundamentação conceitual correspondente não é, em geral, assimilada pelo aluno, uma vez que a necessidade imposta de manipular expressões algébricas sobrepuja os respectivos conceitos e princípios. Tal fato leva à mecanização mental, dificultando o raciocínio. Isso, além de ser nocivo à formação do aluno, irá se propagar à Universidade, onde, freqüentemente, se encontram alunos com enormes dificuldades em disciplinas dependentes daquelas do 29 grau, cujos conhecimentos foram mal fundamentados.

Assim, é importante que o aluno entenda os fundamentos conceituais de um tema, em vez de simplesmente aplicar fórmulas, realizando cálculos que envolvem noções imperfeitamente compreendidas. Por exemplo, o aluno deveria ser capaz de responder a perguntas tais como: "Por que se calcula a massa de uma substância eletrolisada através das expressões $m=K_1Q$ e $m=K_2E$, ou a concentração de uma solução titulada através de $V_1C_1=V_2C_2$, ou, ainda, o potencial de eletrodo através de $E=E_0-0,059$ log C?

Este tipo de pergunta pode ser feito para fórmulas encontradas, tanto em Química como Matemática e Física, nos atuais programas de 2º grau, conforme mostrado na tabela 1.

Uma simples observação da tabela permite concluir que os programas dessas disciplinas implicam numa quantidade enorme de fórmulas que envolvem grandezas proporcionais. Em geral, ao aluno não é dada a oportunidade de, através de seus próprios conhecimentos e raciocínio, deduzir, sozinho ou com uma orientação adequada, a maioria delas. Assim, não percebe os conceitos por elas expressos, pois estes podem ficar ocultos pela excessiva manipulação algébrica.

A colocação do conteúdo desta maneira pode ser uma das causas que fazem com que, comumente, alunos de 29 grau sejam incapazes de resolver problemas, mesmo os mais simples, caso não disponham de fórmulas. Essa dependência é manifestada em algumas observações emitidas por alunos quando se deparam com problemas de química.

- "Quais dessas fórmulas devo usar para resolver o problema?"
- "Sei qual é a fórmula para se aplicar mas não consigo resolver o problema".
- "Só consigo resolver um problema quando já resolvi outro parecido".
- "Esqueci a fórmula e não consigo resolver esse problema".
- "Apliquei uma fórmula no lugar da outra".

Qualquer generalização deve ser deduzida e analisada a partir do relacionamento e significado envolvidos antes de ser diretamente transmitida ao aluno. Isso ocorrendo evitará que as definições, informações, regras, fórmulas, tabelas e gráficos continuem sendo um agregado de letras, números, palavras, símbolos e representações sem nenhuma conexão, para a maioria dos alunos. Esse objetivo deveria estar presente em todo o ensino e, mais especificamente, naquele que exige o manuseio de fórmulas. Entretanto, com a sistemática geralmente empregada, ele dificilmente é atingido. Assim, as fórmulas mencionadas na tabela 1, e outras lá não contidas, devem ser ensinadas através dos conceitos que expressam e, reconstruídas a partir destes, ao invés da transmissão direta.

Uma possível alternativa para atingir este objetivo poderia ser a supressão, ou, ao menos, uma redução no número de fórmulas diretamente apresentadas ao aluno. Com esse propósito foi desenvolvido o presente trabalho, através do qual se deseja trazer à discussão as considerações aqui tratadas.