ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

CURSO SUPERIOR DE

ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL

PRÁTICAS LABORATORIAIS

DE

QUÍMICA

(1º ano / 1º semestre)

Ano Lectivo de 1994/95

Valentim M.B. Nunes

I. REVISÃO DE CONCEITOS BÁSICOS

I.1. Elementos , Compostos e Misturas

A matéria é composta por diversos **elementos químicos.** Cada elemento tem as suas propriedades químicas e físicas bem definidas , e diferentes dos restantes elementos.

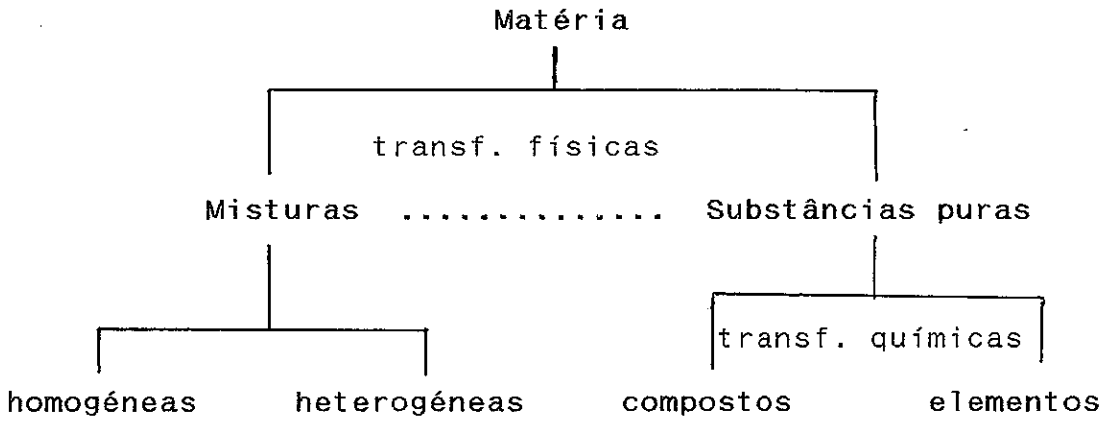
Compostos são combinações químicas de 2 ou mais elementos , em que as características de cada um deles se modificam (por exemplo , a água é um líquido e resulta da combinação de dois gases , o oxigénio e o hidrogénio).

Substância é um termo utilizado para indicar um elemento ou composto puro.

Misturas são combinações de substâncias , nas quais os constituintes conservam a maior parte das suas características. Estas misturas podem ser **homogéneas** ou **heterogéneas.**

Nas misturas homogéneas não se distinguem os constituintes , sendo designadas por soluções sólidas , líquidas ou gasosas.

As misturas heterogéneas são constituidas por 2 ou mais **fases.**



I.2. Massas atómicas e moleculares e conceito de mole

A **unidade de massa atómica** (u.m.a.) foi inicialmente definida como a massa de um átomo de hidrogénio. Depois de se ter também utilizado o átomo de oxigénio , actualmente , e por convenção internacional, define-se a u.m.a , da seguinte forma:

1 u.m.a. = 1/12 da massa de um átomo de ^{12}C

Desta forma , 1 u.m.a. = 1.66×10^{-24} g.

As razões desta opção foram o Carbono ser um dos elementos mais abundantes na natureza , e os valores das massa atómicas , com esta referência , serem muito aproximadamente valores inteiros.

Nesta unidade os valores das massas atómicas dos vários elementos , são dados pelas razões entre a massa do átomo desse elemento e 1/12 da massa do átomo de ^{12}C.

Analogamente , a massa molecular de um composto é a razão entre a massa da molécula desse composto e a duodécima parte da massa do átomo de carbono-12.

Se considerarmos a massa em gramas de uma amostra de número igual à sua massa atómica ou molecular , essa amostra contem sempre o mesmo número de átomos ou moléculas , e esse número é igual a 6.023×10^{23}. Este é o **número de Avogrado.** A quantidade de matéria que contem o número de Avogrado de partículas é **1 mole.**

Podemos ter um mole de átomos , moléculas , iões , etc. Por exemplo , 1 mole de átomos de oxigénio pesa precisamente 16 g . Diz-se então que a **massa molar** do oxigénio é 16 g mol^{-1}.

Pode-se encontrar o número de moles existentes numa dada massa m duma amostra de massa molar M , pela relação óbvia:

$$n^{\underline{o}} \text{ de moles} = m/M$$

I.3. Fórmulas empíricas e moleculares

Fórmula empírica- expressa somente o número relativo dos átomos componentes do composto.Pode ser obtida pelos dados percentuais da composição do composto puro.

Fórmula molecular- é a que representa exactamente a molécula de um dado composto e permite-nos saber o peso molecular do composto.

Por exemplo , a glicose tem por fórmula empírica CH_2O e a sua fórmula molecular é $C_6H_{12}O_6$.O peso molecular da glicose será:

Carbono: 6 × 12 = 72 g
Hidrogénio: 12 × 1 = 12 g
Oxigénio: 6 × 16 = 96 g
180 g/mol

Para a sacarose a fórmula empírica e molecular são iguais: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

FICHA DE EXERCÍCIOS 1

1. Quantos moles de hidrogénio existem em 27.0 g deste gás?

2. O peso molecular de um composto é 2.10×10^2. Supondo que a sua fórmula é Na_3MF_6 , qual é o peso atómico de elemento M?

3. Em 284 g de Cl_2:

   a) quantas moles existem de moléculas de cloro?

   b) quantas moléculas de cloro?

   c) quantas moles de átomos de cloro?

   d) quantos átomos de cloro?

4. Uma molécula X_8 tem uma massa igual a 256 u.m.a.

   a) qual é o peso molecular de X_8?

   b) qual é o peso atómico de X?

   c) qual é a massa em grama de uma molécula de X_8?

5. Determine o número de gramas existente em cada um dos seguintes compostos:

   a) 3.80 moles de H_2SO_4 b) 0.87 moles de $KClO_3$

   c) 0.375 moles de $C_{12}H_{22}O_{11}$

6. Quantos átomos de cada elemento estão presentes em 11.7 g de $Mg(OH)_2$?

7. A dietilamina do ácido lisérgico , LSD , tem de fórmula molecular $C_{20}H_{25}N_3O$. Numa amostra suspeita encontraram-se 74.07% de C , 7.95% de H e 9.99% de N. Será que se trata de LSD?

8. Uma moeda de prata de 2.50 g foi dissolvida em ácido azótico diluído e depois a prata foi precipitada sob a forma de AgCl , tendo-se obtido 2.99 g. Qual é a precentagem de prata na moeda?

II. SOLUÇÕES E UNIDADES DE CONCENTRAÇÃO

Numa solução é usual definirmos como **soluto** a substância dissolvida e como **solvente** a substância dissolvente. Quando as duas substâncias são líquidas a que está em maior quantidade é o solvente . Quando uma das substâncias é sólida ou gasosa esta é sempre o soluto.

Concentração de uma solução - É a quantidade de soluto numa dada quantidade de solução.

Existem várias unidades de concentração . Vamos aqui referirmo-nos às mais utilizadas na prática.

2.1. Molaridade

A molaridade , M , é o número de moles de soluto por litro (dm^3) de solução . Esta unidade tem a desvantagem de depender da temperatura.

Exemplo: calcular a molaridade de uma solução preparada com 100 g de NaCl diluídas para um litro , com água.

M(NaCl)= 58.5 g

nº de moles= 100/58.5 = 1.71 moles

conc.= 1.71moles/1 l = 1.71 M

2.2 Molalidade

A molalidade é o nº de moles de soluto por kilograma de solvente. Esta unidade de concentração é independente da temperatura.

Exemplo: Quantos gramas de KCl devem ser adicionados a 75 g de água para obtermos uma solução 2.25 molal?

M (KCl) = 74.6 g

nº de moles = 2.25 × 75/1000 = 0.169

massa de KCl = 0.169 × 74.6 = 12.6 g

2.3 Normalidade

A normalidade é o número de equivalentes do soluto por litro de solução. Uma solução 1 N é aquela que contem 1 equivalente de soluto por litro de solução. A definição de equivalente depende contudo da reacção em que o composto está envolvido.

Assim , o equivalente de um ácido é a massa em gramas desse ácido que pode produzir 1 mole de iões H^+. O equivalente de uma base é a massa em gramas dessa base que pode consumir 1 mole de H^+.

Exemplo: Qual é a normalidade de uma solução de H_2SO_4 , feita por dissolução de 0.2 moles de ácido em

100 cm^3 de solução , se a solução for usada para uma neutralização com NaOH?

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

nº de equivalentes = 2 * 0.2 moles = 0.4 eq.

logo , normalidade = 0.4 * 1000/100 = 4 N

Exemplo: Calcule a normalidade de uma solução de H_3PO_4 que contem 73.5 g de ácido em 0.5 l de solução. O ácido intervém numa reacção em que fica convertido a HPO_4^{2-}.

M(H_3PO_4) = 98.0 g

Para esta reacção , o ácido contem 2 equivalentes por mole , pois embora possa libertar 3 H^+ , apenas dois deles são libertados nesta reacção!

Então:

nº de moles = 73.5/98 = 0.75

nº de equival.= 2*0.75 = 1.5

normalidade = 1.5 * 1/0.5 = 3 N

Nas reacções de oxidação-redução o equivalente de um elemento ou composto é a massa em gramas do elemento ou composto necessária para a transferência de 1 mole de electrões.

Temos de considerar para cada reacção de oxi-redução, cada uma das semi-reacções , para podermos calcular o equivalente da espécie oxidada e da espécie reduzida

Exemplo: Considere-se a reacção:

$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$

Calcule a normalidade de uma solução de $SnCl_2$, que intervem na reacção acima , preparada dissolvendo 47.4 g de composto em solução ácida diluída , e diluída com água para um volume total de 2.25 l.

semi-reacção: $Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2\ e^-$

Existem então 2 equivalentes por mole de $SnCl_2$

nº de moles de $SnCl_2 = 47.4/189.7 = 0.25$

nº de equivalentes $= 2 \times 0.25 = 0.5$ eq.

normalidade $= 0.5 \times 1/2.25 = 0.22$ N

Exemplo: Considere-se a seguinte semi-reacção para o $KMnO_4$, em meio ácido:

$MnO_4^- + 5\ e^- + 8\ H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Quantos gramas de permanganato são necessários para a preparação de 3.75 l de uma solução 0.850 N?

nº de equivalentes $= 0.850 \times 3.75 = 3.1875$

$M(KMnO_4) = 158$ g

massa $= 158 \times 3.1875/5 = 100.7$ g

2.4. Percentagem

p/p - nº de gramas de soluto por 100 g de solução

p/v - nº de gramas de soluto por 100 cm^3 de solução

v/v - nº de cm^3 de soluto por 100 cm^3 de solução

2.5. Fracção molar

É a razão entre o nº de moles de um componente de uma solução e o nº total de moles de todos os componentes da solução

$$x_A = n_A / (n_A + n_B)$$

A soma de todas as fracções molares, correspondentes aos componentes de uma solução deve ser 1.

Exemplo: Qual é a fracção molar do açucar $C_{12}H_{22}O_{11}$ numa solução contendo 1.71 g deste açucar em 89.1 g de água?

M(açucar)= 342 g

nº de moles de açucar = 1.71/342 = 0.05

nº de moles de H_2O = 89.1/18 = 4.95

fracção molar = 0.05/(0.05 + 4.95) = 0.01

FICHA DE EXERCÍCIOS II

1. Calcular a percentagem de K_2CO_3 numa solução que é preparada dissolvendo 15 g deste composto em 60 g de H_2O.

2. Quantas gramas de NaCl teriam de ser dissolvidas em 54g de água para dar uma solução 10%(p/p)?

3. Calcule a fracção molar do soluto e do solvente numa solução preparada pela dissolução de 142 g de NaCl em 3.00 Kg de água.

4. Qual é a molaridade de uma solução que contem 49 g de H_3PO_4 em 2 litros de solução? O peso molecular deste ácido é 98 g.

5. A que volume se deve diluir 0.25 l de uma solução 0.15 M de H_2SO_4 para se obter uma solução 0.025 M?

6. Uma amostra de 11.7 g de NaCl é dissolvida em água suficiente para para se obter 0.25 l de solução. Esta solução é então diluída para 3 litros.

a) Quantos moles de NaCl estão presentes na solução inicial?

b) Quantos moles de NaCl estão presentes na solução diluída?

c) Determine a molaridade de cada solução.

7. Qual é a molalidade de uma solução na qual 1×10^2 g de NaOH estão dissolvidos em 0.250 Kg de H_2O?

8. Quantos gramas de Na_2SO_4 devem ser adicionados a 845 g de H_2O para se obter uma solução 4.22 molal?

9. Determine a molaridade de uma solução aquosa concentrada de HCl que é 37% em HCl (p/p). A densidade da solução é 1.19 g/ml.

10. Qual é a normalidade de uma solução de H_2SO_4 preparada por dissolução de 0.2 moles de ácido por 100 ml de solução se a solução for usada para uma neutralização com NaOH?

11. Considere a reacção em solução aquosa

$$H_2S + Br_2 \longrightarrow 2\ Br^- + 2\ H^+ + S$$

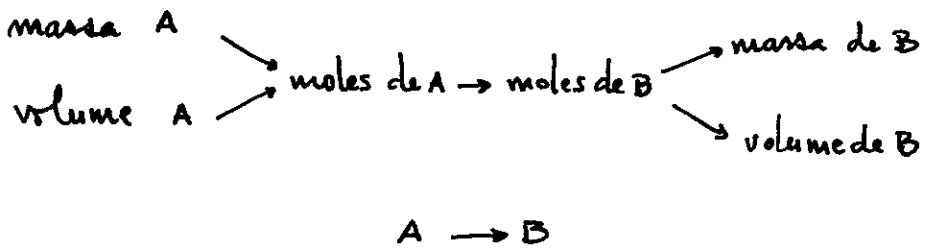
Calcule a normalidade de uma solução de Br_2 se em 2 litros de solução estiverem presentes 20 g de Br_2?

III. ESTEQUEOMETRIA

É o estudo quantitativo das relações entre quantidades de reagentes e produtos de uma reacção química descrita pela equação química.

Os coeficientes estequiométricos dão-nos a relação entre moles de reagentes e produtos.

Os principais tipos de problemas de estequeometria podem esquematizar-se no diagrama seguinte:



A → B

Exemplos:

III.1. cálculos mole/mole , mole/massa , massa/massa

Necessitamos neste tipo de problemas da conversão entre massa e moles que , como sabemos , se faz pelo conhecimento da massa molecular.

1) Para a preparação do hidróxido de sódio podemos fazer reagir vigorosamente o sódio metálico com a água , de acordo com o esquema:

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(s) + H_2(g)$$

Se 2.5 moles de sódio reagirem quantas moles de NaOH se produzem? quantas moles de H_2 se produzem? quantas moles de H_2O devem ser consumidas?

2) O alcool metílico pode ser sintetizado pela reacção do monóxido de carbono e o hidrogénio a altas temperaturas e pressões.

$$CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Quantas gramas de CH_3OH podem ser preparadas pela reacção completa de 5 moles de H_2?

nº de moles de $CH_3OH = 5/2 = 2.5$

massa de $CH_3OH = 2.5 \times 32\ g = 80\ g$

3) De acordo com a equação :

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

Que massa em gramas de O_2 será necessária para reagir exactamente com 100 g de NH_3?

M (NH_3) = 17 g

nº de moles de $NH_3 = 100/17 = 5.88$ moles

Como a reacção é de 4:5 , temos

nº de moles de $O_2 = 5/4 \times 5.88 = 7.35$ moles

massa de $O_2 = 7.35 \times 32\ g = 235\ g$

III.2.Cálculos massa/volume

Este é o caso em que um dos produtos ou reagentes é um gás. Para converter o volume em moles devemos ter presente que **1 mole de gás ocupa 22.4 litros nas condições PTN** , e , se assumirmos que se trata de um gás perfeito o volume de um dado número de moles nestas condições pode ser calculado e depois convertido às condições desejadas de Pressão e temperatura pelo uso da equação dos gases perfeitos:

$$PV = nRT$$

em que P é a pressão , V é o volume , n é o número de moles , T é a temperatura absoluta e R é a constante dos gases perfeitos (R = 0.0821 atm.l)

Exemplos:

1) Fizeram-se borbulhar $1*10^2$ l de H_2S a PTN numa solução aquosa de $SbCl_3$. Obtem-se um precipitado de acordo com a equação:

$$2\ SbCl_3 + 3\ H_2S(g) \longrightarrow Sb_2S_3 + 6\ HCl$$

Calcular a massa de precipitado em gramas se tivermos um excesso de $SbCl_3$.

$M(SbCl_3) = 3.40*10^2$

Resposta: 507 g de Sb_2S_3

2) Usando a equação

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

determine o volume de O_2 a 27ºC e 1 atm que será necessário para reagir com $1 * 10^2$ g de NH_3.

nº de moles de $NH_3 = 1 * 10^2/17 = 5.88$

nº de moles de $O_2 = 5.88 * 5/4 = 7.35$

$T = 273 + 27 = 300$ K

$PV = nRT$

$V = 7.35 * 0.0821 * 300/1 = 181$ l de O_2

III 3. Estequeometria das reacções em solução

O problema é semelhante ao tratado anteriormente, simplesmente agora podemos usar a definição da unidade de concentração da solução para converter o volume da solução em moles do soluto e vice-versa.

Exemplo: Quantos gramas de NaOH serão necessários para reagir com 25 ml de uma solução 1.5 M de HCl? A equação balanceada é:

$$NaOH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O$$

M(NaOH)= 40 g

nº de moles de HCl = 25 × 1.50/1000 = 0.0375

logo, nº de moles de NaOH = 0.0375

massa de NaOH = 0.0375 × 40 = 1.5 g

Exemplo: Quantos litros de uma solução 0.650 M de $Pb(NO_3)_2$ são necessários para reagir completamente com 1.55 l de uma solução 2.25 M de NaCl?

A equação balanceada é:

$$Pb(NO_3)_2\ (aq) + 2\ NaCl(aq) \longrightarrow PbCl_2(s) + 2\ NaNO_3(aq)$$

nº de moles de NaCl = 2.25 × 1.55/1 = 3.4875

nº de moles de $Pb(NO_3)_2$ = 3.4875/2 = 1.744

então: volume de sol = 1.744/0.650 = 2.68 litros

FICHA de EXERCÍCIOS III

1. Qual a massa de CO_2 que pode ser obtida a partir da combustão de 12 g de CO , com excesso de oxigénio?

$$2\ CO + O_2 \longrightarrow 2\ CO_2$$

2. A combustão completa de PH_3 é dada pela equação:

$$PH_3(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow H_3PO_4$$

Para 85 g de PH_3 determine:

a) o nº de moles de O_2 necessárias

b) a massa em gramas de O_2 necessária

c) o nº de moles de H_3PO_4 formado

d) a massa em gramas de H_3PO_4 formado

3. Na dissolução de excesso de mercúrio por ácido azótico, produz-se gás NO.

$$6\ Hg + 8\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Hg_2(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Determine o volume de NO produzido nas condições PTN se reagirem 47.8 g de HNO_3 com excesso de mercúrio.

4. O nitrato de amónio (fertilizante) pode ser preparado pela neutralização do ácido azótico com o amoníaco:

$$HNO_3(aq) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4NO_3\ (aq)$$

Se 189 g de HNO_3 e 104 g de NH_3 estiverem disponíveis para a reacção:

a) qual dos reagentes está em excesso?

b) qual a massa máxima de nitrato de amónio que se pode obter?

c) que quantidade do reagente em excesso fica por reagir?

5. Quantos ml de uma solução de ácido sulfúrico 0.388 M são necessários para reagir completamente com 0.561 g de KOH?

$$H_2SO_4(aq) + 2\ KOH(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + 2\ H_2O$$

6. Quantos ml de uma solução de $CaCl_2$ 0.565 M são necessários para precipitar todo o ião prata , na forma de AgCl , existente em 0.850 l de uma solução 0.268 M de nitrato de prata?

$$CaCl_2(aq) + 2\ AgNO_3(aq) \longrightarrow 2\ AgCl(s) + Ca(NO_3)_2(aq)$$

7. Se se misturarem 25.3 ml de uma solução 0.265 M de $FeCl_3$ com 42.5 ml de uma solução 0.515 M de NaOH , determine a massa máxima , em gramas , de $Fe(OH)_3$ que será precipitada.

IV. Acerto de Equações

Uma equação certa é aquela em que o número de átomos de cada elemento , e a mesma carga total , aparecem no lado esquerdo e no lado direito de uma equação química.

A equação química diz-nos assim de um modo qualitativo e quantitativo que transformações ocorrem nos elementos e compostos presentes.

Para se acertar uma equação química , colocam-se **coeficientes estequeométricos** à esquerda dos símbolos químicos , de modo a não alterar a identidade química dos compostos.

IV.1. Acerto de equações moleculares

Regra - começar com a fórmula mais complicada , acertar os elementos colocando coeficientes estequeométricos , deixando para o fim o H e o O.

Exemplo 1: acertar a equação,

$$Al(OH)_3 + H_2SO_4 \text{ -------> } Al_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$Al_2(SO_4)_3$ ==> 2 $Al(OH)_3$ e 3 H_2SO_4

Ficam 12 H no lado esquerdo , logo a equação certa é:

$$2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2SO_4 \text{ -----> } Al_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O$$

Exemplo 2: acertar a equação,

$$C_2H_6 + O_2 \text{ -----> } CO_2 + H_2O$$

C_2H_6 ==> 2 CO_2 e 3 H_2O ==> 7 O no lado direito!

Para ficarmos com números inteiros nos coeficientes estequeométricos escrevemos:

$$2\ C_2H_6 + 7\ O_2 \text{ ----> } 4\ CO_2 + 6\ H_2O$$

IV.2. Equações iónicas

Além de acertarmos o número de átomos , as cargas devem também ser acertadas.

Ao escrever estas equações , escrever como iões as substâncias que existem ionizadas em solução , e como moléculas neutras as substâncias não ionizadas , sólidos e gases.

Exemplo: acertar a equação,

$$Al + H^+ \text{ -----> } Al^{3+} + H_2$$

Existem duas cargas positivas no lado esquerdo e 3 cargas positivas do lado direito , logo a equação não está certa!!

Deve ser um número par a colocar no H^+ pois temos 2 H no lado direito. Para acertar as cargas temos de multiplicar o H^+ por 3. O mínimo denominador comum a 2 e 3 é o 6 , logo a equação certa será:

$$2\ Al + 6\ H^+ \text{ -----> } 2\ Al^{3+} + 3\ H_2$$

IV.3. Acerto de equações de oxidação - redução

A oxidação e a redução envolvem uma perda ou um ganho de electrões e um aumento ou diminuição do número de oxidação por um átomo , grupo de átomos ou ião.

A **substância oxidada** é aquela cujo número de oxidação aumenta , e a **substância reduzida** é aquela cujo número de oxidação diminui.

A substância oxidada é o **agente redutor** (perde electrões) e a substância reduzida é o **agente oxidante** (ganha electrões).

Regra - o nº total de electrões num sistema deve ser conservado (o que significa que o nº de electrões perdidos deve ser igual ao nº de electrões ganhos!)

Devemos ter em conta o seguinte:

i) o nº de oxidação de átomos de elementos é zero

ii) nas substâncias iónicas , o nº de oxidação dos iões monoatómicos é igual à sua carga

iii) o número de oxidação do H é sempre +1 excepto nos hidretos onde é -1.

iv) o nº de oxidação do oxigénio é sempre -2 , excepto nos peróxidos onde é -1.

v) numa molécula covalente ou num ião mais complexo , o nº de oxidação é a carga aparente deixada num átomo quando os electrões da ligação estão atribuidos completamente ao átomo mais electronegativo dos átomos ligados ; os electrões partilhados entre átomos do mesmo elemento são divididos equitativamente. Em todos os casos tem de haver conservação de carga na molécula ou no ião.

Exemplos:

No LiCl , temos Li com nº de oxidação +1 e o Cl -1.

Na H_2O , temos H_2 com valor +2 e o O com -2.

No H_2SO_4 temos H_2 com valor +2 , o O_4 com valor -8 , logo o S tem o nº de oxidação +6.

No $[PtCl_6]^{2-}$ temos Cl_6 com o valor -6 e portanto a Pt terá o nº de oxidação +4.

As equações de oxidação redução são acertadas baseando-se no princípio da conservação da carga. Existem principalmente 2 modos para acertar as equações de oxidação-redução.

1º Método da semi-reacção

Regras: A reacção é separada em 2 semi-reacções , uma das quais é a **semi-reacção de oxidação** , e a outra a **semi-reacção de redução.**

Deve-se acertar cada uma das semi-reacções tendo em conta os átomos. É muitas vezes necessário juntar H_2O , H^+ ou OH^- às semi-reacções. É conveniente ter presente que para acertar os átomos de oxigénio , adiciona-se H_2O se estamos em soluções ácidas e OH^- se estamos em soluções básicas , ao lado da semi-equação deficiente em átomos de O.

Os átomos de H devem ser acertados depois de o estarem os de oxigénio completamente.

Acertar cada semi-reacção electricamente , adicionando eléctrões , e^-.

Igualar electrões perdidos e ganhos pelo sistema , multiplicando cada semi-reacção pelo coeficiente apropriado.

Adicionar as duas semi-reacções (não esquecer de eliminar as espécies comuns a ambos os lados da equação global).

Exemplo 1. Acertar a equação para a oxidação do cobre pelo NO_3^- em solução ácida. O cobre é oxidado a Cu^{2+} e o NO_3^- é reduzido a NO.

$Cu \text{ -----> } Cu^{2+}$

$NO_3^- \text{ ------> } NO$

Na semi-reacção de oxidação o nº de átomos de cada lado é igual. Na semi-reacção de redução , há dois átomos de oxigénio a mais no lado esquerdo. Como a solução é ácida acrecentamos H_2O no lado direito. Então fica:

$$4\ H^+ + NO_3^- \text{ ------> } NO + 2\ H_2O$$

Para acertar electricamente , temos:

$$(\times 2)\quad 3\ e^- + 4\ H^+ + NO_3^- \text{ -----> } NO + 2\ H_2O$$

$$(\times 3)\quad Cu \text{ -----> } Cu^{2+} + 2\ e^-$$

$$6\ e^- + 8\ H^+ + 2\ NO_3^- \text{ ----> } 2\ NO + 4\ H_2O$$

$$3\ Cu \text{ ----> } 3\ Cu^{2+} + 6\ e^-$$

soma: $8\ H^+ + 2\ NO_3^- + 3\ Cu \text{ ----> } 2\ NO + 3\ Cu^{2+} + 4\ H2O$

Exemplo 2: acertar a equação,

$Fe^{2+} + H^+ + MnO_4^- \text{ ----> } Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$

oxidação: (x5) Fe^{2+} ----> Fe^{3+} + 1 e^-

redução: 5 e^- + 8 H^+ + MnO_4^- ----> Mn^{2+} + 4 H_2O

5 Fe^{2+} + 8 H^+ + MnO_4^- ----> 5 Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4 H_2O

Exemplo 3: Acertar a equação para a oxidação de AsO_3^{3-} pelo MnO_4^- em solução básica:

MnO_4^- + AsO_3^{3-} + H_2O ----> MnO_2 + AsO_4^{3-} + OH^-

Como a reacção decorre em meio básico , o H^+ não deve surgir em qualquer das semi-reacções.

oxidação: (x3) AsO_3^{3-} + 2 OH^- ----> AsO_4^{3-} + H_2O + 2 e^-

redução: (x2) 3 e^- + MnO_4^- + 2 H_2O ----> 2 MnO_2 + 4 OH^-

2 MnO_4^- + 3 AsO_3^{3-} + H_2O ----> 2 MnO_2 + 3 AsO_4^{3-} + 2 OH^-

Exemplo 4: Acertar a seguinte reacção do enxofre em solução básica:

S -----> SO_3^{2-} + S^{2-}

O enxofre é simultaneamente oxidado e reduzido. Trata-se de uma reacção de **desproporcionação** ou de auto oxidação-redução.

oxidação: 6 OH^- + S ----> SO_3^{2-} + 3 H_2O + 4 e^-

redução: (x2) 2 e^- + S ----> S^{2-}

6 OH^- + 3 S ----> SO_3^{2-} + 2 S^{2-} + 3 H_2O

2º Método da variação do número de oxidação

Regras: determinar quais os elementos que mudam o seu número de oxidação

Determinar a quantidade de carga por unidade de fórmula , de cada substância

Fazer o ganho de electrões igual à perda de electrões , ajustando os coeficientes das fórmulas para os agentes oxidantes e redutores na equação.

Completar o acerto das equações por inspecção , tendo em conta que a relação entre os agentes redutores e oxidantes encontrada anteriormente deve ser mantida.

Exemplo: $ZnS + HNO_3 \longrightarrow ZnSO_4 + NO + H_2O$

S (-2) (+6)

8 e-/unid. de fórmula de ZnS

N (+5) (+2)

3 e-/unid. de fórmula de HNO_3

logo obtemos:

$$3\ ZnS + 8\ HNO_3 \longrightarrow 3\ ZnSO_4 + 8\ NO + 4\ H_2O$$

FICHA DE EXERCÍCIOS IV

Acerte as seguintes equações:

1. Mg + O2 ----> MgO
2. AlBr3 + Cl2 ----> AlCl3 + Br2
3. Al + NaOH + H2O ----> NaAl(OH)4 + H2
4. NH4+ + OH- ----> NH3 + H2O
5. Cr + H+ ----> Cr2+ + H2
6. CuS + SO42- + H+ ----> Cu2+ + S + SO2 + H2O
7. Acerte as semi-reacções:

   C2O42- ----> CO2

   H+ + MnO4- ----> H2O + Mn2+

   Fe2+ ----> Fe3+

   H+ + Cr2O72- ----> H2O + Cr3+
8. 2 MnO4- + C2H5OH ----> CH3COOH + Mn2+

V. SEGURANÇA EM LABORATÓRIOS

A. Introdução .

Nos últimos anos, o ensino da Química no âmbito da Educação tem sido objecto do maior interesse de diversos países de todo o mundo. Concretamente, a criação de novos currícula tem revelado a importância de "aprender fazendo" e da atitude científica característica do método próprio ao desenvolvimento das Ciências. A aprendizagem de Química e da sua relação com a tecnologia requer uma "abertura" do ambiente tradicional de aula para outros espaços de aprendizagem. No entanto, é ainda corrente ter salas de aulas e laboratórios, ou seja, áreas distintas de ensino-aprendizagem que traduzem metodologias basicamente diferentes.

O trabalho experimental em Química exige uma preparação prévia dos seus executantes independentemente do local onde se realize (laboratório escolar, investigação, indústria ou mesmo no caso de sala de aula adaptada).

Iniciar alguém em trabalhos laboratoriais de Química, sem o orientar previamente quanto a problemas de segurança é como oferecer um carro potente a alguém que não sabe conduzir ou oferecer a uma criança uma caixa de fósforos. Ninguém nega que os fósforos são úteis em inúmeras situações do dia-a-dia, fazendo quase parte da nossa sobrevivência. No entanto, são frequentemente usados numa actividade lesiva da saúde do homem - o fumo e podem ser ainda causa de séria destruição de vidas e bens. A Química segue um estreito paralelismo com esta imagem. Tem aplicações fantásticas no desenvolvimento da Sociedade e melhoria da qualidade de vida, mas pode ser e é, frequentemente causa de danos para o homem (poluição, armamento, etc.).

Assim, aos que vão ser professores e, dum modo geral aos responsáveis pela direcção de pessoas com menor formação nessa área compete a responsabilidade legal e moral de promover a minoração de situações conducentes a danos (acidentes, doenças, etc) resultantes duma actividade deficientemente desenvolvida. Não é ignorando o assunto, ou advogando atitudes comodistas de nada fazer por anteriormente não ter havido essa preocupação que se formam pessoas.

A ciência que é hoje a Segurança não tem resultado de experiências realizadas, após planeamento, pelos especialistas, mas provém de resultados negativos, acidentes por vezes mortais, da detecção de doenças profissionais, da correlação entre causas am-

bienciais e a situação de saúde das populações. É bom não esquecer estes factos.

Esta realidade não deverá conduzir a restrições da prática laboratorial no que respeita à aprendizagem de Química. A tecnologia em qualquer circunstância não se deteria, animada por outros interesses que não será oportuno discutir neste curso. Os princípios de segurança utilizados no laboratório deverão transcender a Escola e serem levados para a prática diária doméstica, profissional e social. As atitudes que desejamos desenvolver são de prevenção, responsabilidade e confiança relativamente à prática da Química, conscencializar de perigos potenciais e das medidas preventivas que um operador num laboratório deve conhecer para que não ocorram acidentes. Mesmo os materiais mais tóxicos podem ser manuseados com segurança desde que o trabalho seja planeado para funcionar sob as precauções devidas.

Um primeiro aspecto a considerar são as condições gerais do local onde se vai trabalhar. Um outro aspecto fundamental é o reconhecimento do material, nomeadamente de vidro. Sem o domínio completo do equipamento não se pode operar convenientemente no laboratório, havendo o risco de, por indevida utilização, se provocar algo que nem sequer foi previsto pelo professor como perigo potencial. (Esta situação será objecto das aulas práticas):

É desejável que nos trabalhos de aprendizagem não sejam utilizadas substâncias altamente tóxicas, mas isso pode suceder e adiante referiremos substâncias que regulamentações internacionais baniram de laboratórios, com excepção de trabalhos de investigação que incidam sobre elas próprias. Devem ser ainda considerados aspectos de segurança ligados com as técnicas utilizadas e a instrumentação.

B. Considerações gerais.

Muitos estudantes e, infelizmente, alguns professores de química admitem que a toxicidade dos produtos químicos se traduz no facto de a ingestão de produtos ditos tóxicos provocar a morte. Como tal situação é em princípio muito improvável, nada há a recear! É evidente que todos sabemos que determinados produtos químicos são utilizados com fim criminoso, mas naturalmente isso não tem qualquer relação directa com a situação da aula. As formas mais prováveis de os produtos químicos entrarem nos nossos organismos são por inalação ou absorção pela pele. Os inconvenientes residem em lesões ou dores de cabeça como resultado imediato.

A toxicidade é uma propriedade de um material que se traduz pelos seus efeitos sobre o organismo vivo. Diferentes espécies vivas em geral reagem a uma substância determinada de modos característicos. Além disso, os diferentes indivíduos de uma espécie particular diferem drasticamente na resposta a uma dada substância. Por exemplo, uma pequena percentagem de seres humanos tem uma reacção violenta à penicilina e seus derivados. A resposta depende também da idade do indivíduo. Os teratogéneos são produtos químicos que se revelam tipicamente muito mais tóxicos para o embrião, feto ou crianças muito novas do que para o adulto.

B.1 Toxicidade resultante da inalação.

Cerca de 90% de envenenamentos de origem industrial (com exclusão das dermatites) tem sido atribuído a absorção de venenos por inalação.

Se atravessarmos um laboratório onde decorrem aulas experimentais facilmente se conclui que a via de inalação é muito provavelmente a que pode afectar mais estudantes. Muitas vezes a ventilação é inadequada. O espaço nas hotes é em geral muito limitado e há um grande degrau entre o comportamento ideal e aquele que os experimentadores adoptam.

Enquanto que o nariz é o detector químico mais frequentemente utilizado ele pode-se considerar não ser de confiança nem de utilidade em muitas situações. Os detectores mais convenientes são elementos sensíveis a dadas concentrações de produtos químicos presentes no espaço disponível dos laboratórios. É importante que tais detectores estejam na zona do ar respirável do laboratório

rio e não em outra zona, de modo a ser significativa a informação real ou potencial quanto ao problema da toxicidade por inalação. Por vezes é difícil realizar uma experiência de forma a que a substância produzida e libertada para a atmosfera do laboratório, não atinja concentrações elevadas na atmosfera respirável do laboratório. Neste caso, tal experiência deverá ser realizada numa zona com adequada extracção de ar, nomeadamente numa chaminé com extractor, hote ou hood.

Quais os limites admissíveis para as substâncias presentes no ar? Estão estabelecidos por Comissões Internacionais valores limite de concentração para várias substâncias comuns nos laboratórios. Isto significa que há concentrações máximas para as quais se admite que praticamente todos os indivíduos podem estar expostos repetitivamente, dia após dia , sem qualquer efeito adverso. No entanto, estão definidos três tipos de valores limite referindo-se a

1 - dia de 8 horas

2 - períodos de curta exposição (15 min separados doutro período de 15 min por 60 min).

3 - valor que, em qualquer circunstância, não deve ser excedido.

Sempre que aqueles limites sejam excedidos, quer em tempo quer em concentracão, verifica-se perigo potencial.

Existe uma expressão que permite calcular a concentração aproximada de um líquido evaporado à temperatura ambiente se ele se distribuir uniformemente numa sala de dimensões A (altura), C (comprimento) e L (largura) expressas em metro.

$$c\ (p.p.m.) \simeq \frac{(24.5 \times 10^3) \cdot V_1 \cdot D_1}{M \cdot A \cdot C \cdot L.} \qquad (1)$$

c - concentração expressa em partes por milhão.
V_1 - Volume do líquido evaporado. (cm^3)
D_1 - densidade do líquido (g/cm^3)
M - Massa molar do líquido.

EXERCÍCIO

Calcule qual a concentração de benzeno na atmosfera de um laboratório onde cada estudante evapora em secagem de material o equivalente a 20 gotas da-

quele solvente ($0,05 cm^3$/gota) admitindo que ele se espalha uniformemente no ambiente. A turma tem 15 alunos e o laboratório tem as dimensões $4x10x10\ m^3$.

R-

c) Comente o resultado e critique a situação laboratorial descrita.

Mesmo no caso de o valor encontrado recorrendo à expressão (1) ser inferior ser inferior ao limite, ele pode ser localmente excedido por diversas circunstâncias resultantes do próprio sistema de ventilação ou da localização de um indivíduo que está a realizar experiências.

Um químico deverá aprender a trabalhar com gases tóxicos, vapores e poeiras. Como regra trabalhará em hote. O design da ventilação dos laboratórios deve ser adequado à localização dos aparelhos e à atmosfera respirável dos operadores. Este assunto será desenvolvido posteriormente.

B.2 Toxicidade de produtos que podem ser absorvidos pela pele.

A segunda via mais comum para toxicidade química é absorção pela pele. Substâncias como o ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio destroem a pele e causam severas queimaduras químicas. Uma gota de soda cáustica na vista se não for imediatamente lavada pode resultar na perda total de visão. Absorção pela pele, no entanto, implica a passagem da substância tóxica através da zona intacta da pele, introduzindo-a no organismo.

Por exemplo, o contacto com dimetilsulfóxido, DMSO rapidamente provoca uma sensação de sabor na boca devido à rápida absorção pela pele.

A protecção contra o risco de absorção pela pele consiste em colocar uma barreira impenetrável entre esta e a fonte química. Isto é difícil se a substância é absorvida como gás ou vapor caso em que a melhor solução é uma boa ventilação. A absorção resultante de salpicos pode ser evitada recorrendo a luvas ou a aventais. Batas são também elementos de protecção por vezes não prioritariamente da pele mas do vestuário. O seu uso é obrigatório nas aulas práticas da cadeira. É recomendável que o material de que são

feitas não arda com facilidade, sendo a solução mais económica a confecção em tecido de algodão. As luvas e os aventais deverão ser escolhidos em face do material com que se vai trabalhar. Também nalguns casos são necessárias batas impregnadas de substâncias especiais (caso de trabalhos com compostos de flúor).

Finalmente, é uma boa prática lavar as mãos antes de abandonar o laboratório.

Trabalhar numa hote reduz os riscos de inalação. No entanto não se introduz qualquer atenuação nos riscos associados com a absorção pela pele, de produtos sólidos ou líquidos, se estiver a trabalhar sem luvas.

B.3 Ingestão é a via mais facilmente evitada

Ingestão como já referimos é a via mais conhecida de actuação de produtos químicos no organismo. O conhecimento de indivíduos que se suicidam ou são agentes de homicídio é bastante divulgado na literatura policial e infelizmente na vida real. Isso põe de sobreaviso, por simples razões de senso comum, os que trabalham no laboratório.

No entanto, já nos têm surgido propostas de trabalho para introdução do conceito de ácido em que os alunos além de provarem limão, vinagre e iogurte também deveriam provar ácido sulfúrico muito diluído. Esta prática não tem qualquer justificação e não há princípio metodológico, por melhor que seja que implique quebrar a regra fundamental de "não provar qualquer produto".

Comer ou beber no laboratório é uma má prática. Os alimentos podem absorver vapores tóxicos. Também não é conveniente armazenar comida nos frigoríficos dos laboratórios por idênticas razões.

Pipetar bocalmente soluções ou líquidos puros é uma má prática laboratorial. Há dispositivos que se adaptam às pipetas e possibilitam a subida do líquido.

Levar as mãos à cara durante o trabalho experimental não é conveniente. É recomendável não só lavá-las frequentemente como evitar levá-las ao rosto (em caso de dúvida sobre possível contaminação passar por água e sabão). Um frasco que tenha líquido derramado exteriormente, um sólido de que há vestígios sobre a bancada são situações frequentes, e durante as operações normais o experimentador facilmente transfere para as mãos ou vestuário a contaminação, que posteriormente poderá ser arrastada até à boca por imprevidência.

Há actualmente bastante confusão e receio quanto ao carácter cancerígeno de substâncias químicas. Infelizmente os cancerígenos são um perigo real, mas pouco reconhecido em muitos cursos práticos de Química. O período latente entre a exposição de um ser humano a um cancerígeno e o aparecimento de cancro pode ser de 20 ou mais anos. Um estudo recente revela que 90% dos cancros resultam de exposição a factores de ambiente, fumo de cigarro, partículas em suspensão no ar (por exemplo, de amianto ou asbesto) bem como da alimentação e consumo de álcool.

Estudos realizados na Suécia, Reino Unido e Estados Unidos revelam uma incidência de cancro particularmente elevada em químicos. Concretamente nos Estados Unidos as estatísticas revelam que a incidência de cancro é 25% superior em membros da Sociedade Americana de Química do que entre membros de outras sociedades científicas.

A situação resulta, em parte, dos químicos aceitarem trabalhar com produtos que se lhes tornaram familiares sem recorrerem a quaisquer protecções especiais. Está neste caso o benzeno.

A possibilidade de se produzirem produtos concerígenos em reacções secundárias de processos utilizados em trabalhos de rotina dos laboratórios, não deve também ser posta de lado. O metanal(formaldeído) reage com o cloreto de hidrogénio e a reacção que é rápida no ar, dá origem ao bis-clorometil-éter. Esta substância já se detectou que induz tumores em ratos expostos a inalar ar contendo 0,1 p.p.m. da referida substância.

Num artigo recente do "Journal of Chemical Education", mostra-se que de 31 produtos químicos testados recentemente, 35% apresentam características de cancerígenos. Na sua maioria trata-se de compostos nitroaromáticos ou hidrazinas, sendo qualquer dos tipos facilmente absorvido pela pele.

Em vários países a utilização de alguns destes produtos foi proibida em laboratórios de ensino...

Uma das comissões que tem procurado regulamentar a utilização é a "Occupational Safety and Health Administration" OSHA que tem definidas várias categorias de substâncias.

Categoria I - substâncias tóxicas cuja cancerigenicidade está definida, tendo sido determinada na espécie humana, em duas ou mais espécies de mamíferos ou numa única espécie se os ensaios foram duplicados. Es-

tas substâncias são desaconselhadas no ensino. (tabela 2)

Categoria II - substâncias suspeitas, mas ainda não comprovado o seu efeito cancerígeno tal como foi definido para a categoria I (tabela 3).

O facto de muitos produtos químicos serem absorvidos pela pele recomenda as maiores precauções na utilização das substâncias indicadas. Quando tenham de ser usadas, devem ser previstas as medidas de segurança requeridas para que os riscos sejam reduzidos ao mínimo.

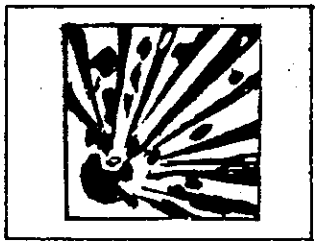
O amianto ou asbestos nalguns países, como a Inglaterra, está a ser banido de laboratórios de ensino e substituído por cerâmicas, cimentos reforçados por fibra de vidro, etc. Como recomendação é de evitar a utilização de corda e lã de amianto, relativamente às placas na medida em que neste caso a formação de poeiras é mais reduzida. As redes utilizadas em aquecimento de material de vidro e que contêm amianto num círculo central deverão também ser substituídas por outros materiais resistentes à chama.

Os produtos cancerígenos devem no laboratório ser substituídos por outros de propriedades químicas e físicas semelhantes, mas que no entanto não envolvam o mesmo risco. Por exemplo, o benzeno pode ser substituído pelo tolueno.

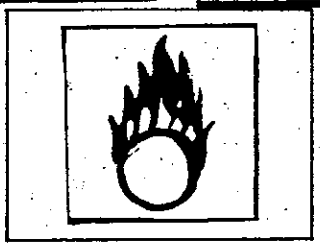
D. Símbolos de segurança.

A classificação da C.E.E. para indicação da natureza dos riscos associados com um dado material baseia-se numa divisão em seis classes.

Classe I Substâncias explosivas ou instáveis, por exemplo, picratos, azidas, metil-2,4,6-trinitrobenzeno.



Classe II Substâncias oxidantes que dão lugar a reacção fortemente exotérmica quando em contacto com outras substâncias; por exemplo, ácido nítrico fumante, clorato de potássio, perclorato de potássio.

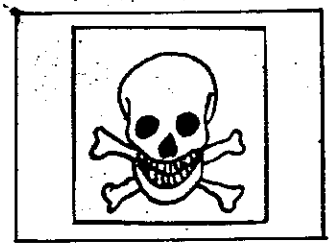


Classe III Substâncias inflamáveis. Esta classe inclui 5 subclasses de materiais inflamáveis:

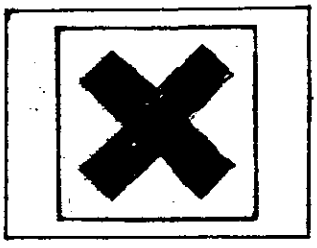
- sólidos muito inflamáveis
- líquidos muito inflamáveis
- gases muito inflamáveis
- substâncias inflamáveis espontâneamente
- substâncias que produzem gases inflamáveis quando em contacto com a água.

Cabem nesta categoria muitos hidrocarbonetos bem como metais alcalinos, fósforo branco, carbite, etc.

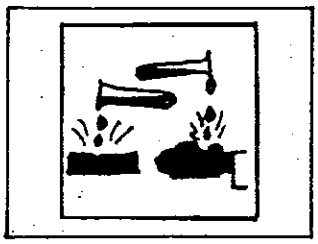
Classe IV Substâncias tóxicas ou nocivas. Entendendo-se por materiais tóxicos os que apresentam risco de envenenamento agudo ou crónico por qualquer via. Substâncias nocivas são aquelas que sendo menos tóxicas, apresentam riscos para os que estão expostos a elas.



Incluem-se nesta classe muitos compostos como piridina, óxido de chumbo, fenol.



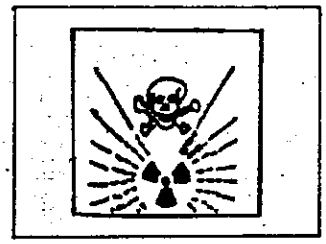
Classe V Substâncias corrosivas ou irritantes. Substâncias corrosivas são as que destroem o tecido vivo enquanto que irritantes são as que provocam inflamação da pele.



Assim, fenol, dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado pertencem a esta classe.

Os materiais corrosivos são marcados com um símbolo diferente dos designados por irritantes. Para estes é utilizado o mesmo símbolo que na classe IV foi usado para substâncias nocivas.

Classe VI Materiais radioactivos. Substâncias que emitem radiações.



Muitas substâncias pertencem a mais do que uma destas 6 classes. Por convenção o número de símbolos é restringido a dois. Quando dois símbolos são utilizados simultaneamente, um é o símbolo para a classe I, II ou III e o outro é o símbolo para a classe IV ou V.

E. Condições de segurança no laboratório.

- Suficiente espaço para os experimentadores realizarem o trabalho e poderem circular sem interferir com os restantes elementos.
- Boas condições de arejamento geral.
- Existência de sistema de remoção rápida de quaisquer gases tóxicos ou explosivos, que se formem no laboratório.
- Chão de material não escorregadio, mesmo quando húmido.
- Bancadas de material resistente à acção química e ao fogo e sem arestas vivas.
- Bancadas limpas e desobstruídas.
- Existência de saída de emergência, além das saídas usuais.
- Saídas desobstruídas, de fácil acesso e convenientemente assinaladas.
- Bicos de gás e respectivas tubagens em boas condições de conservação.
- Equipamento eléctrico convenientemente isolado e ligado à terra.
- Inexistência de extensões eléctricas e tubagens atravessando o chão do laboratório.
- Portas com largura suficiente e com possibilidade de abrir completamente.
- Boas condições de iluminação.
- Equipamento apropriado à limpeza de salpicos, vidros quebrados e mercúrio.
- Material de primeiros socorros.
- Equipamento de segurança, em local devidamente assinalado (cobertor, chuveiro, esguicho lava-olhos, extintores, etc).
- Existência de hote ou no mínimo chaminé.
- Locais de armazenamento convenientemente planeados contemplando, entre outros, os seguintes aspectos.
  - produtos que reajam entre si armazenados à distância (produtos tóxicos ou inflamáveis ver adiante secção específica).
  - fácil acesso aos frascos.
  - prateleiras contornadas.
  - frascos convenientemente rotulados.
  - frascos contentores de maior capacidade armazenados junto ao chão.
- Existência de alarmes.
- Telefone na imediação do laboratório, apresentando em local

bem visível os números de emergência.

- Canalizações colocadas no exterior das paredes.
- Canalizações periodicamente revistas.
- Local adequado para os alunos depositarem abafos, livros, etc durante as sessões de trabalho.
- Quadros alertando para os riscos e recomendando as técnicas correctas.
- Quadros recomendando procedimentos adequados em caso de acidente.
- A temperatura do laboratório ao longo do ano deve rondar os 20°C, na medida em que ela se tem revelado óptima sob o ponto de vista de segurança.

NOTA: Consoante a dimensão e os objectivos do laboratório deverá existir uma equipa de segurança que verifique as condições de segurança e providencie para resolução de situações de emergência.

F. Riscos que envolvem equipamento de laboratório.

F.1 Cilindros de gases comprimidos

É muito frequente a utilização de gases no laboratório, armazenados em cilindros de aço, também designados por tubos ou garrafas. Tipicamente a pressão inicial no cilindro é de 136 atm ainda que por vezes sejam utilizadas pressões mais elevadas. Vapores condensáveis são armazenados à pressão de vapor à temperatura ambiente. Estão neste caso amoníaco (NH_3), gás clorídrico (HCl) e gás carbónica (CO_2). Outros gases frequentemente utilizados a partir de cilindros são azoto (N_2), hidrogénio (H_2), oxigénio (O_2), hélio (He) e argon (Ar).

A armazenagem e o manejo destes cilindros podem ser efectuados com segurança desde que sejam obedecidas algumas regras.

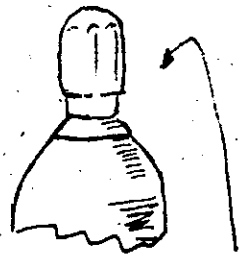
a) Certificação do conteúdo do cilindro. A certificação deve recorrer à gravação existente no cilindro. Como as tampas são interpermutáveis não deverão ser consideradas como indicadores do conteúdo qualquer menção ou código de cor que não coincida com o do corpo do cilindro. Analogamente deve ignorar-se marcações de giz ou etiquetas afixadas no cilindro. Em caso de dúvida e por razões de segurança, não devem ser efectuadas tentativas de identificação, antes deverá o cilindro ser devolvido ao fabricante.

Existem em vários países códigos de identificação por cores que não estão, no entanto uniformizados. A título simplificativo apresenta-se no apêndice 1 (final) o código que vigora em Portugal.

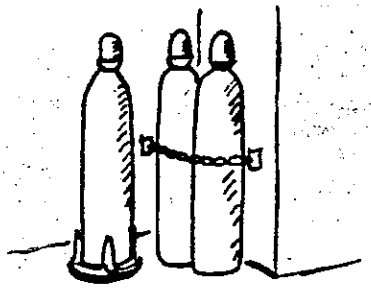
b) Armazenamento e transporte. As válvulas dos cilindros devem estar protegidas e os cilindros fixados para evitar que caiam enquanto estão armazenados ou em transporte. Um cilindro de gás cuja cabeça tenha sido removida é semelhante a um foguetão em arranque. Assim, a tampa de protecção deve ser mantida até ele estar no local onde vai ser utilizado depois de devidamente fixado. O transporte deve ser efectuado em carro apropriado. A fixação pode ser efectuada por uma corrente ou correia. Quando no armazenamento sejam colocados os tubos horizontalmente devem colocar-se lateralmente cunhas que evitem o rolamento.

Os cilindros devem ser colocados longe de janelas, a temperaturas nunca superiores a 50°C. Analogamente, não devem ser

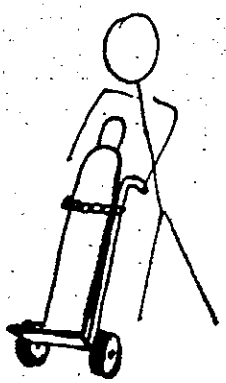
sujeitos a chamas, nem ser integrados em qualquer circuito.



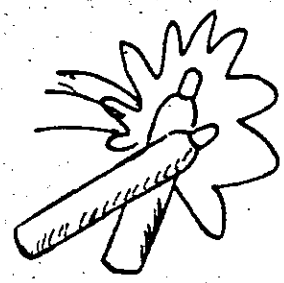
AS VÁLVULAS DEVEM SER PROTEGIDAS



CONVENIENTE FIXAÇÃO EVITA ACIDENTES



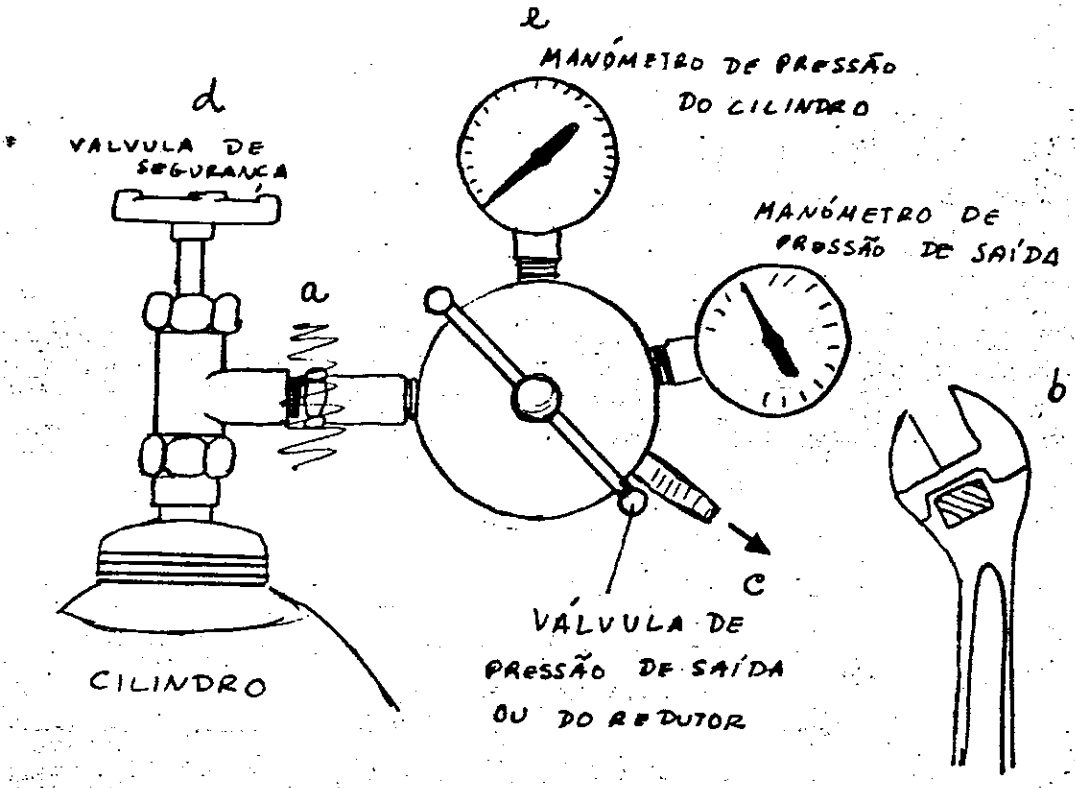
O TRANSPORTE CORRECTO



ERRO

c)Utilização. Depois do cilindro estar fixado pode retirar-se a tampa de protecção e ligar o regulador de pressão - redutor. A ligação efectua-se por encaixe e aparafusamento de uma porca - a. Esta operação deve efectuar-se com uma chave - b sem arestas ou bicos, do tipo indicado para não se danificar a rosca o que comprometeria a posterior utilização do redutor.

Deve verificar-se nesta fase se a válvula do redutor (de pressão de saída) - c está fechada. Esta válvula fecha no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio, até se sentir folga. Em ambos os manómetros se deve ler zero



NOTA: Convém notar que quando se trate de gases combustíveis, como é o caso do hidrogénio, o sentido de actuação sobre os vários parafusos é oposto ao descrito, que se aplica, por exemplo, ao azoto e ao gás carbónico. Este princípio evita riscos inerentes a trocas acidentais de cilindros.

Nesta altura pode abrir-se a válvula de segurança do cilindro - d. Esta operação deve ser efectuada manualmente e não com chave, ou caso esta seja usada não devem ser exercidas pressões fortes que possam danificar a cabeça do cilindro... O manómetro do cilindro - e, deve indicar a pressão do gás no cilindro. Em seguida deve rodar-se a válvula do redutor para a pressão desejada que determina naturalmente o fluxo de saída de gás. Eventualmente, poderá existir uma terceira válvula que regula finamente aquele fluxo.

Para terminar a saída de gás, as válvulas deverão ser fechadas pela mesma ordem que foi seguida na abertura: em primeiro lugar a válvula do cilindro e, deixando que todo o gás residual no redutor (que se encontra sob pressão) saia, pode então fechar-se a válvula do redutor quando ambos os manómetros indicarem zero (sentido contrário aos ponteiros do relógio). Finalmente e caso exista, é fechada a válvula de contro-

lo fino do fluxo.

d)Outras precauções. Sempre que a garrafa contenha gases tóxicos devem tomar-se medidas apropriadas para que a atmosfera do local de armazenagem não seja contaminada.

Não convem deixar esvasiar completamente um cilindro pois o conteúdo residual pode ficar contaminado por gases presentes na atmosfera caso a válvula seja mantida aberta.

As válvulas nunca devem ser oleadas. Em caso de suspeita de uma má vedação deve ser efectuado um teste com espuma de sabão.

F.2 Outros sistemas de gases sob pressão

Frequentemente os químicos necessitam de realizar experiências sob pressões elevadas. Tais operações envolvem riscos sérios e requerem extremas precauções.

Como primeira recomendação salienta-se que no laboratório o experimentador deve sempre estar desperto para a possibilidade de aumentos de pressão não controlados e ter como pressuposto que qualquer operação que tenha de ser efectuado à pressão atmosférica deve ter alguma saída aberta para a atmosfera. No entanto, é frequente que um estudante envolvido em várias operações no desenvolvimento de um trabalho laboratorial em que não domina todo o equipamento, esqueça o abrir de uma torneira que permita o referido acesso. Também o bloqueamento das saídas para a atmosfera pode ocorrer no decurso do trabalho por efeitos de cristalização, condensação, depósito de impurezas, etc.

Quando se recorra a sistemas de vidro para realização de operações a pressões superiores à amosférica (hidrogenações, oxigenações, etc) os aparelhos devem ser revestidos para protecção dos experimentadores, por uma rede de arame ou fita isoladora (se o domínio das temperaturas o permitir).

No final da experiência a pressão interna do sistema deve ser reduzida até à pressão atmosférica por uma válvula especial antes do sistema ser aberto. Se necessário, o sistema poderá ser arrefecido até se atingir a temperatura ambiente antes de ser aberto.

F.3 Vácuo

Enquanto que o risco envolvido nas experiências em que a pressão no interior do sistema é superior reside na explosão, quando essa pressão é inferior à atmosférica corre-se o risco de implosão. Neste caso o resultado será análogo ao anterior: projecção de vidro;

e de produtos químicos, eventualmente fogo.

Os sistemas mais correntemente utilizados para produzir vácuo em laboratório de ensino são trompas de água e bombas rotatórias. Com estes dispositivos atinge-se valores de pressão da ordem de 10 torr (0,013 atm). Aparelhagem mais sofisticada permite atingir "alto vácuo" da ordem de 10^{-5}torr (10^{-8}atm). Naturalmente que neste último caso os riscos são mais elevados.

Tanto excicadores como vasos Dewar devem ser protegidos por fita ou rede plástica. Os excicadores em material plástico reduzem os perigos de implosão. Nas instalações de vácuo devem ser intercalados frascos que permitam armazenar líquidos que sejam projectados em caso de acidente.

F.4 Riscos de natureza eléctrica

A presença de líquidos inflamáveis nos laboratórios de química agrava os riscos geralmente associados com o equipamento eléctrico. Em casa, não se armazena um combustível junto de equipamento eléctrico, no entanto no laboratório é frequente sobre uma bancada estarem produtos altamente inflamáveis, como o álcool ou o éter, simultaneamente com agitadores, aquecedores, etc.

São de salientar alguns cuidados gerais:

.Evitar que extensões atravessem as bancadas e o chão do laboratório.

.Não utilizar material que não esteja convenientemente isolado.

.Os aparelhos devem estar ligados à terra.

.Ao operar instrumentação eléctrica as mãos devem estar bem secas e o operador não deve colocar-se sobre chão húmido.

.Sempre que possível opere sobre a instrumentação com uma única mão (regra da mão atrás das costas).

.Caso algum líquido salpique os terminais de um aparelho ou de ficha, a corrente não deve ser ligada (ou deve ser desligada) até que haja a garantia de que os resíduos foram retirados.

.Deve ter-se presente que o equipamento eléctrico sob efeito de vapores inflamáveis está sujeito a explodir. É o caso de agitadores e frigoríficos, etc.

.Os condensadores apresentam perigos particulares, na medida em que recuperam parte de energia quando desligados.

.A acumulação de electricidade estática pode originar descargas que levem à deflagração de misturas de gases inflamáveis

presentes no laboratório.

F.5 Circulação de água

A água é frequentemente utilizada no laboratório como meio de arrefecimento em condensadores. Essas operações são em geral contínuas por longos períodos de tempo e há tendência a deixar os sistemas sem vigilância permanente (sair para beber um café; fumar um cigarro etc). Vários perigos estão associados à variação do caudal de água. A diminuição pode resultar num arrefecimente insuficiente de um condensador, com inerente escape de vapores.O aumento pode provocar rupturas e separação de ligações entre condensadores e tubagens de arrefecimento, retirar a parte final da tubagem do sistema de esgoto, etc.

As precauções são fáceis de prever se o sistema está a ser vigiado, no entanto caso não esteja, como é o caso de sistemas que ficam em operação durante a noite são necessárias medidas mais sofisticadas.

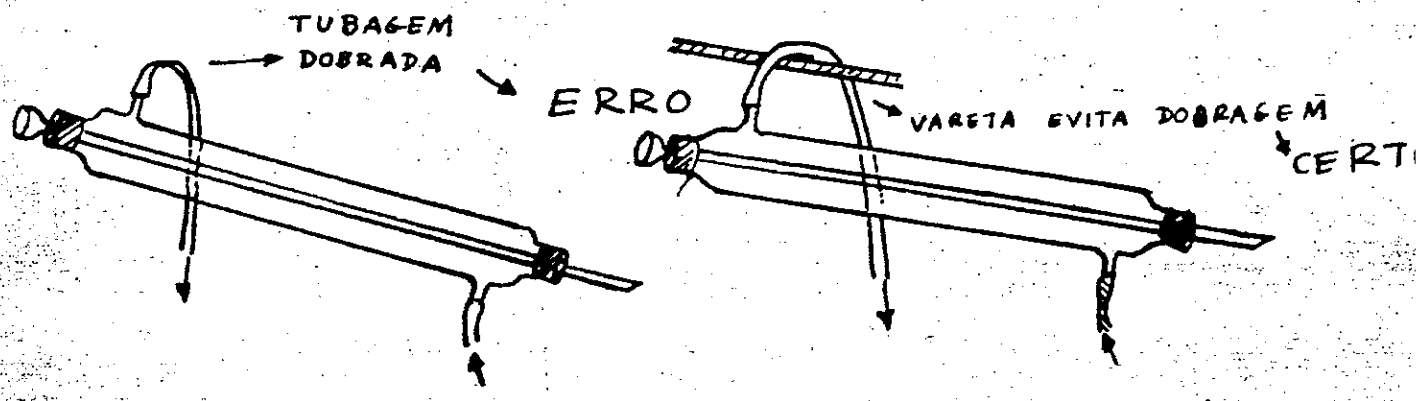
Relativamente ao primeiro caso são de considerar os seguintes pontos:

.O material das tubagens deve ser resistente para não dobrar e elas devem ser mantidas afastadas das fontes de calor que podem provocar amolecimento ou degradação do material.

.As tubuladuras devem ser flexíveis e sem defeitos, particularmente nas extremidades.

.As ligações devem ser firmes e reforçadas por juntas de arame.

.A introdução das tubagens nos terminais de vidro deve obedecer a medidas de segurança semelhantes à insersão de um tubo de vidro numa rolha furada. Para alguns materiais sintéticos é conveniente o aquecimento da extremidade onde o vidro vai ser inserido, em água a temperatura elevada para o tornar mais maleável e deste modo facilitar a operação..



G. Prevenção de riscos associados ao trabalho laboratorial e hábitos a criar.

G.1 Manejar material de vidro

G.1.a Os acidentes mais frequentes em laboratórios são cortes e queimaduras resultantes do manejo de material de vidro. A pouca experiência leva a que o estudante frequentemente pegue numa peça de vidro que está quente e o resultado é doloroso ainda que em regra não seja grave. Neste caso o erro é em geral formativo pois leva a que o indivíduo não repita semelhante operação sem se certificar da temperatura do vidro.

É conveniente quando se trata de trabalhos que envolvem dobragem de vidro, dispôr de uma placa de amianto (ou de pano de algodão dobrado) sobre o qual o vidro é colocado enquanto quente. Se o ar uns 2,5cm acima do vidro ainda se notar aquecido isso revela que o vidro está demasiado quente para ser manuseado.

Mais graves são os cortes resultantes do vidro partido. Material de vidro que apresente defeitos ou se encontre estalado ou partido não deve ser utilizado em trabalho laboratorial. Arestas vivas devem ser levadas à chama para serem boleadas, sendo deste modo o material recuperado.

G.1.b A inserção de tubos ou outro material de vidro em orifícios de rolhas deve seguir os seguintes passos para evitar acidentes.

- Lubrificar o orifício com glicerina, água com sabão ou água (de preferência a primeira).
- Segurar o tubo junto à extremidade que vai ser inserida a fim de minimizar a tensão.
- Segurar o tubo de vidro com uma toalha ou pano para proteger as mãos caso o vidro quebre.

G.1.c Para remoção de um tubo de vidro de uma rolha deve olear-se com glicerina o cabo de uma lima e utilizá-la para fazer a glicerina penetrar entre o vidro e a borracha, fazendo-a contornar o tubo. Quando por efeitos de aquecimento ou outro, a rolha tenha colado ao vidro é preferível abrir transversalmente a rolha com uma lâmina. Em qualquer das operações acima referidas a mão deve estar protegida por um pano, como já se acentuou.

G.1.d O aquecimento de líquidos em recipientes de vidro é muito frequente no laboratório devendo ser considerados os seguintes pontos:

.O vidro deve ser tipo pyrex.

.A parte exterior do balão, gobelet ou tubo de ensaio deve estar seca.

.O material deve estar isento de qualquer defeito.

.Entre a chama e o vidro deve interpôr-se um material adequado, rede de arame com cerâmica (ou amianto...), banho-Maria, etc.

.O aquecimento deve ser gradual, evitando-se bruscas alterações térmicas, assim como acções mecânicas.

.O aquecimento só deve ser iniciado depois de o líquido ter sido introduzido no recipiente.

.Líquidos inflamáveis não podem ser aquecidos directamente à chama, devendo utilizar-se um líquido intermediário (banho-Maria, banho de óleo, etc.)

G.1.e Ao aquecer um tubo de ensaio directamente à chama devem ser tidos em consideração os seguintes pontos:

.O tubo deve conter apenas líquido correspondente a 1/3 ou 1/2 da sua capacidade.

.A boca do tubo deve ser orientada de modo a que caso haja projecção ela não possa atingir o experimentador ou outros indivíduos.

.O aquecimento deve ser efectuado mantendo o tubo a 45° relativamente à chama.

.O aquecimento deve ser efectuado fazendo repetidadmente o tubo passear na chama no sentido da boca para o fundo.

.Para segurar o tubo pode ser utilizado uma pinça de madeira ou a mão, sendo de evitar as pinças metálicas pela concentração de calor que provocam.

.Nunca devem ser aquecidos directamente à chama líquidos inflamáveis.

Sempre que uma peça ou vidro se parta, os fragmentos devem ser removidos para recipiente destinado a tal fim e não para qualquer "cesto de papéis". É recomendável utilizar luvas resistentes, uma escova e pá, nessa operação.

G.2 Comprimento de cabelo, adornos.

Já foi referido que no laboratório se deverá sempre trabalhar com bata de material não inflamável. São ainda de referir dois outros pontos de carácter pessoal. Cabelo cujo comprimento exceda os ombros envolve riscos , nomeadamente se são utilizadas chamas. É

conveniente que durante o trabalho laboratorial o cabelo seja preso atrás por meio de um elástico ou fita. A mesma precaução deve ser tomada quando se opera com equipamento rotativo. A permanência no laboratório com cachecóis, lenços ou gravatas soltas é de desaconselhar por razões semelhantes.

G.3 Projecção de materiais de tubos.

Um dos acidentes de rotina no laboratório é a projecção de líquidos por sobreaquecimento em tubos de ensaio ou gobelets.

É da máxima conveniência que todos os que trabalham no laboratório utilizem óculos de protecção. Ainda que entre nós a prática não esteja a ser seguida, em grande número de universidades fora do país ela é obrigatória. Concretamente em trabalhos que envolvam o risco de projecção de materiais a utilização de óculos de protecção seria altamente recomendável.

No parágrafo anterior foram referidos aspectos da técnica de aquecimento de líquidos. Além dêsses, deve ainda salientar-se que sempre que se proceda ao aquecimento de um material o recipiente que o contém deverá ter uma saída aberta para a atmosfera.

G. 4 Diluição de ácidos.

É frequente proceder à diluição de soluções transferindo certo volume da solução-mãe para um recipiente adequado ao fim em vista e adicionando em seguida o volume de água conveniente para perfazer o volume requerido. Sempre que se trate de diluir um ácido, é o ácido que deve ser adicionado à água e nunca o oposto. Por exemplo, se adicionássemos água ao ácido sulfúrico formar-se-iam hidratos sendo a reacção violentamente exotérmica. A água entrando em ebulição por efeito do calor libertado é projectada para o exterior podendo arrastar algum ácido que atingindo o experimentador lhe provocará lesões.

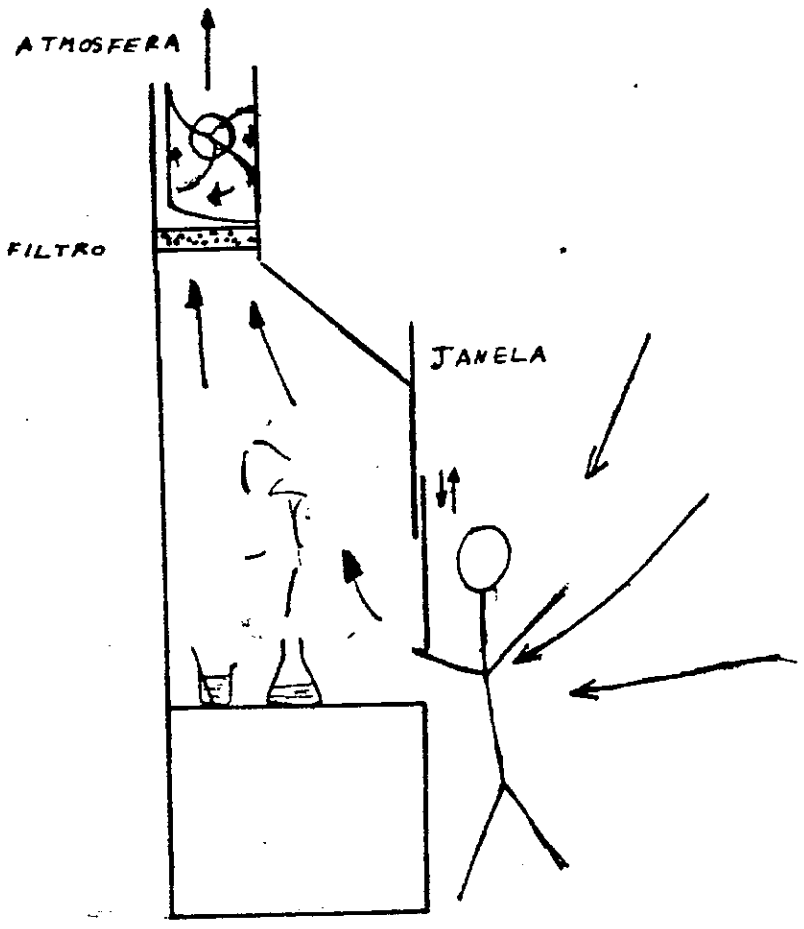
Mesmo quando se segue a técnica correcta de adicionar o ácido à água, o recipiente onde a diluição se efectua deve ser mantido num recipiente maior (tina) com água fria que promoverá um arrefecimento do sistema. Em adição, caso a diluição se efectue num balão este pode ser coberto por um pano húmido que tem funções idênticas.

H. Equipamento especial

Tal como se referiu anteriormente, sempre que haja libertação de gases, vapores ou poeiras tóxicas durante um trabalho laboratorial, este deverá ser realizado em condições tais que o operador seja protegido contra a sua inalação.

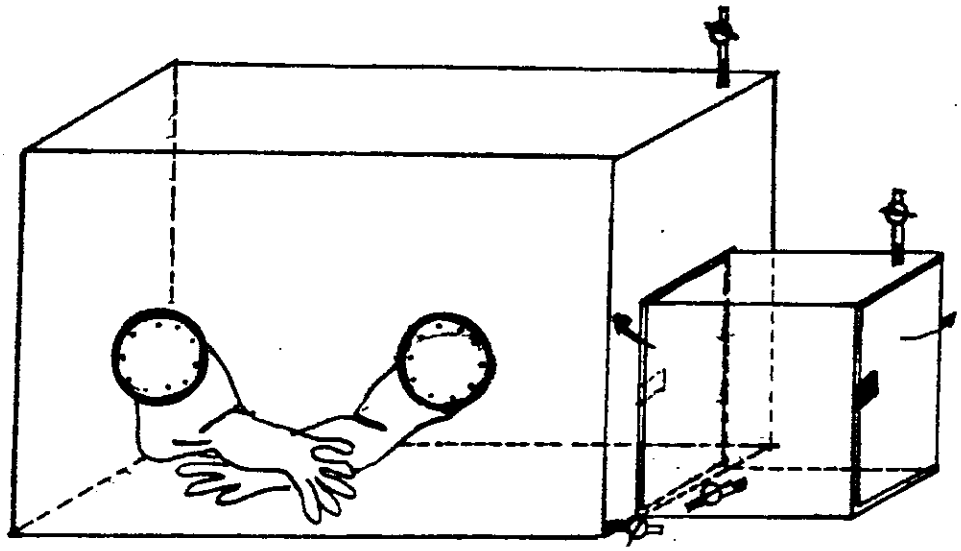
O equipamento mais simples consiste em chaminés, semelhantes em certa medida às domésticas, que se iniciam sobre uma zona de bancada sendo fechadas lateralmente e podendo sê-lo frontalmente por deslocamento vertical de uma janela. A protecção que oferecem é baixa, podendo ser melhoradas pela introdução de uma pequena chama no topo, concretamente no início da tubagem que promove a abertura para a atmosfera. Ainda que a chama melhore a tiragem de ar, este tipo de protecção é desaconselhado sempre que se trabalhe com vapores inflamáveis.

Uma protecção muito mais eficiente é oferecida pelas hotes (também designadas por câmaras exaustoras ou hoods). Estas, tal como as descritas anteriormente, são formadas por uma câmara que pode ser parcialmente fechada pelo deslocamento vertical de uma janela e possuem no início da conduta um extractor de ar. Para evitar que sejam expulsos para a atmosfera materiais tóxicos é recomendável a existência, imediatamente antes do extractor, de filtros purificadores que retenham esses materiais. Os filtros de-



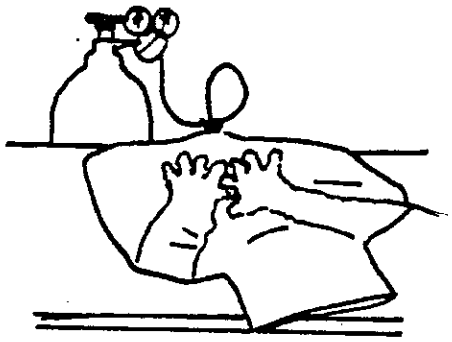
verão ser periodicamente tratados ou substituídos para não deixarem de exercer a função purificadora. Em geral a bancada da hote dispõe de água, gás e corrente eléctrica.

A caixa de luvas consiste num outro sistema de protecção. Pode ser totalmente construída em material transparente tipo perspex ou ser construída de material metálico, sendo apenas de material transparente a zona frontal. Nesta zona estão fixadas hermeticamente luvas em posição adequada à altura do operador. Na caixa circula um gás inerte, geralmente azoto. Lateralmente ao corpo da caixa existe uma segunda câmara de menores dimensões com a única porta de acesso à caixa pelo exterior, e separada do corpo central por uma segunda porta. A introdução e retirada de materiais podem ser efectuadas sem contaminação para a atmosfera.



Este tipo de equipamento pode ser utilizado com o fim que anteriormente apontámos, proteger o experimentador, mas pode também ser usado para evitar contaminações das substâncias em estudo pelo ambiente (oxigénio, humidade, gás carbónico, etc). As caixas de luvas permitem não só protecção no que respeita à inalação, mas também à absorção pela pele. Ao contrário das hotes que podem ser utilizadas por vários trabalhos em simultâneo, as caixas de luvas, pela natureza de vapores no interior, tornam-se de utilização específica.

Com carácter portátil existem sacos de luvas, ou caixas de luvas portáteis construídas em polietileno.

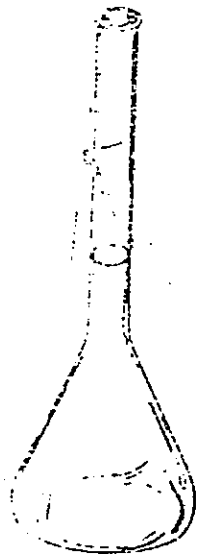


São especialmente úteis na realização de operações pontuais, como seja a realização de uma medida num aparelho existente num local diferente daquele onde está instalada a caixa de luvas onde o produto em estudo esteja a ser preparado. Os sacos de luvas não oferecem dimensões nem estabilidade para trabalho permanente.

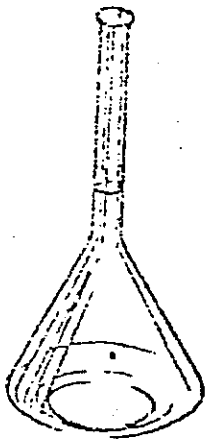
BIBLIOGRAFIA

- "Hazards in the Chemical Laboratory", Ed. G. D. Muir, 2ª Ed., Chem.Soc., Londres (1976)
- "Safety", Project Teach, Universidade de Nebraska (1980)
- K. Everett e E.W. Jenkins, "A Safety handbook for Science teacher", 3ª Ed., J. Murray (1980)
- A. M. Elias, "Segurança nos Laboratórios", em publicação
- J. Melnikow, J. R. Keeffe e R. L. Bernstein, J. Chem Ed., 58, A11 (1981)
- F. Gonçalves, Técnica, XLI, 15 (1978)
- M. João Baptista, "Segurança e Organização de Laboratórios", texto publicado por altura do 4º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química (1981)

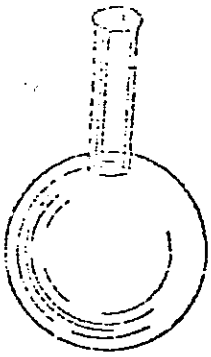
VI. RECONHECIMENTO DE MATERIAL DE LABORATÓRIO



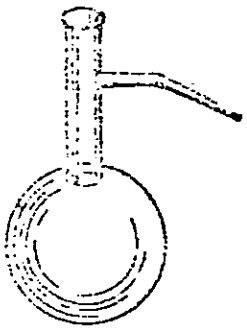
1- BALÃO GRADUADO(OU BALÃO VOLUMÉTRICO) DE 500ml



2- BALÃO GRADUADO(OU BALÃO VOLUMÉTRICO) DE 100ml

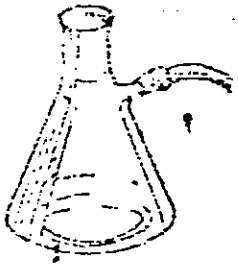


3- BALÃO NÃO GRADUADO (OU DE FLORENCE)

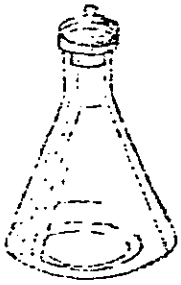


4- BALÃO DE DESTILAÇÃO

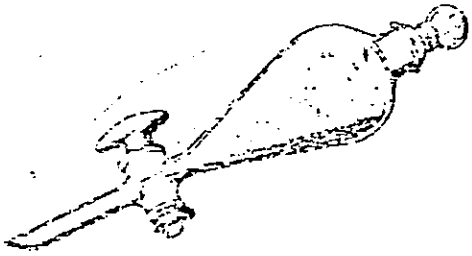
5- ERLENMEYER



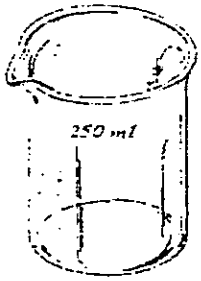
6- KITASATO(OU FRASCO DE SUCÇÃO)



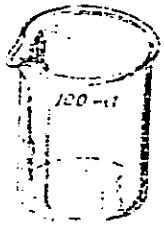
7- ERLENMEYER COM TAMPA



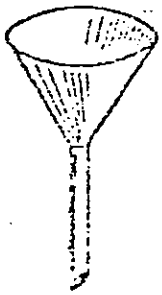
8- AMPOLA(OU BALÃO, OU FUNIL) DE SEPARAÇÃO (OU DECANTAÇÃO)



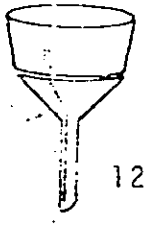
9- GOBELET(OU COPO DE REACÇÃO) DE 250ml



10- GOBELET(OU COPO DE REACÇÃO) DE 100ml



11- FUNIL SIMPLES

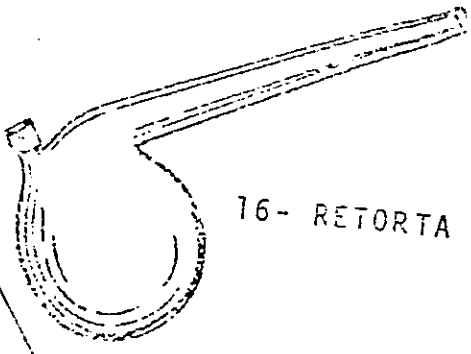


12- FUNIL DE BÜCHNER

13- FUNIL DE PLACA POROSA

14- FRASCO DE TRÊS TUBULADURAS(OU DE WOLLF)

15- FRASCO LAVADOR

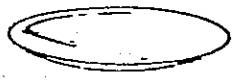


16- RETORTA

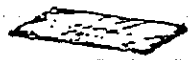
17- CÁPSULA DE VIDRO

18- CÁPSULA DE PORCELANA

19- CRISTALIZADOR(OU PLACA DE PETRI)

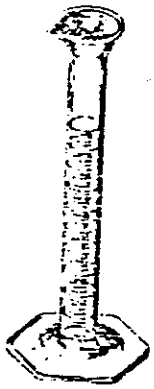


20- VIDRO DE RELÓGIO



21- PLACA DE VIDRO

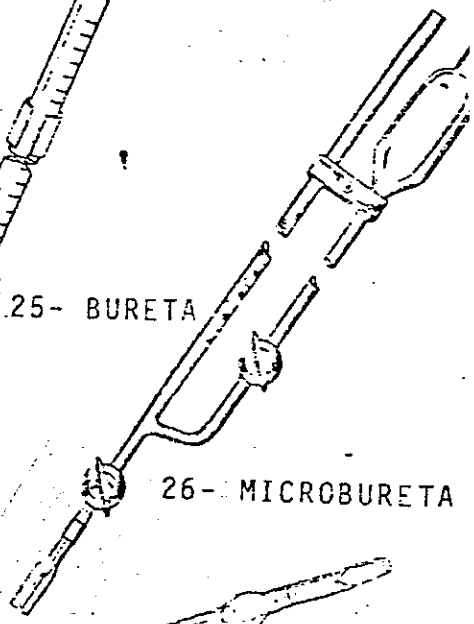
22- PROVETA GRADUADA DE 250ml



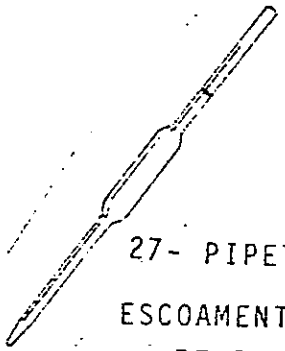
23- PROVETA GRADUADA DE 50ml

24- VARETA DE VIDRO

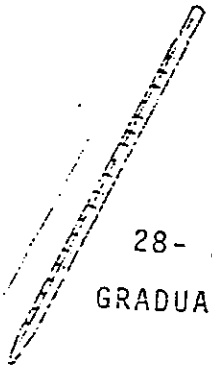
25- BURETA



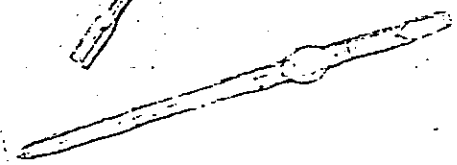
26- MICROBURETA



27- PIPETA DE ESCOAMENTO TOTAL DE 100ml



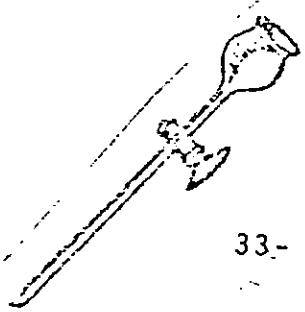
28- PIPETA GRADUADA DE 10ml



29- PIPETA DIFERENCIAL

30- CADINHO E TAMPA

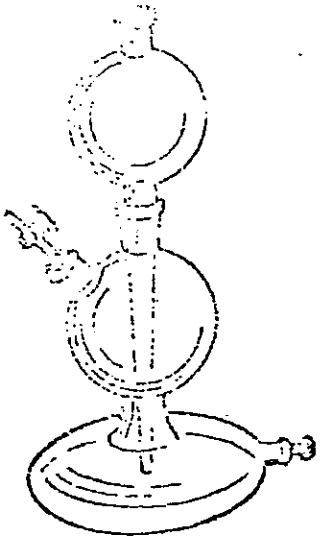
31- ALMOFARIZ E PILÃO(OU MÃO)



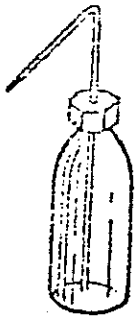
32- FUNIL DE CARGA

33- CONTA-GOTAS

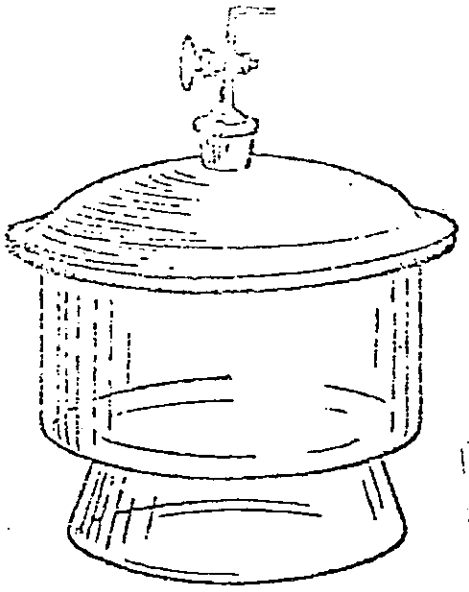
34- FRASCO CONTA-GOTAS



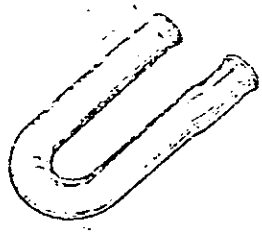
35- APARELHO DE KIPP



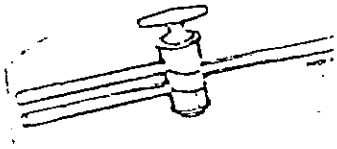
36- ESGUICHO



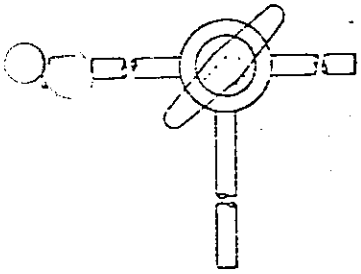
37- EXCICADOR COM TAMPA



38- TUBO EM U

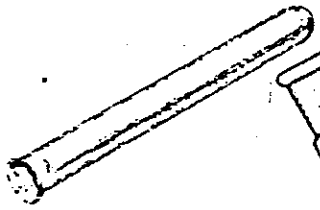


39- TORNEIRA DE DUAS VIAS

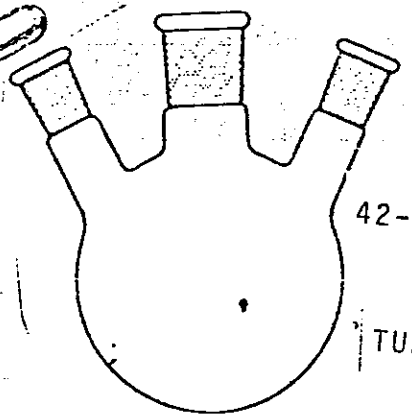


40- TORNEIRA DE TRÊS VIAS

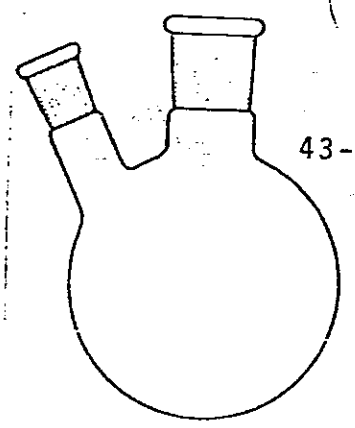
41- TRIÂNGULO DE VIDRO



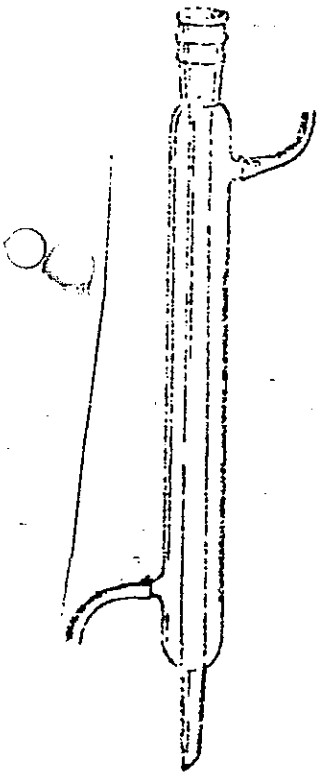
49- TUBO DE ENSAIO



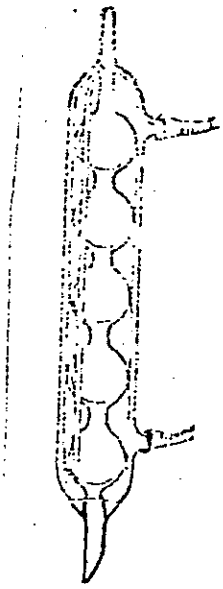
42- BALÃO DE TRÊS TUBULADURAS



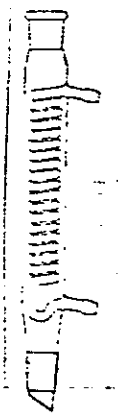
43- BALÃO DE DUAS TUBULADURAS



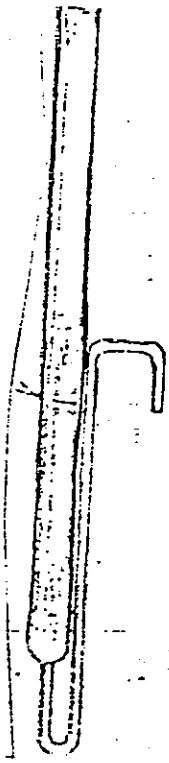
44- REFRIGERANTE SIMPLES(OU DE LIEBIG)



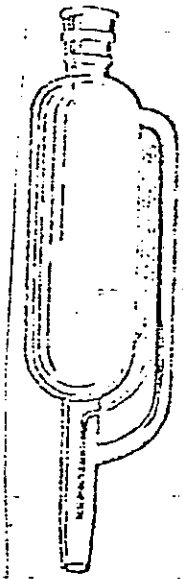
45- REFRIGERANTE DE BOLAS



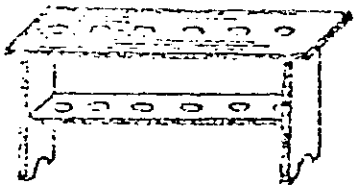
46- REFRIGERANTE DE SERPENTINA



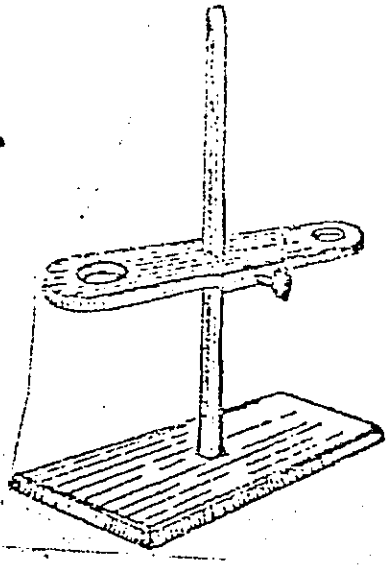
47- COLUNA PARA CROMATOGRAFIA



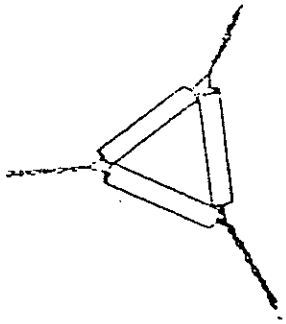
48 EXTRACTOR DE SOXHLET



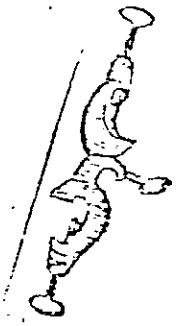
51- SUPORTE DE TUBOS DE ENSAIO



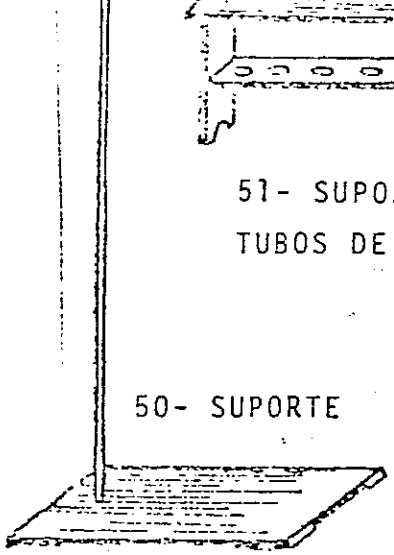
52- SUPORTE DE FUNIS



53- TRÂNGULO DE PORCELANA

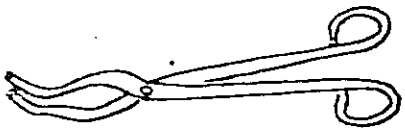


54-NOZ

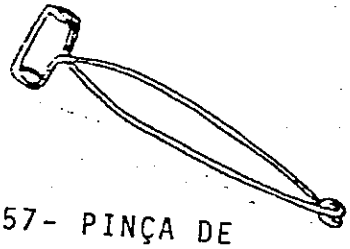


50- SUPORTE

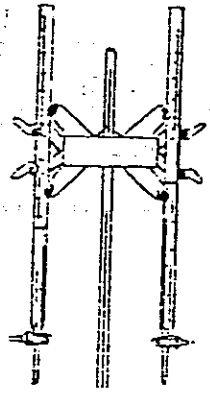
55- PINÇA(OU GARRA)



56- PINÇA DE CADINHOS

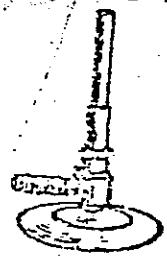


57- PINÇA DE TUBOS DE ENSAIO

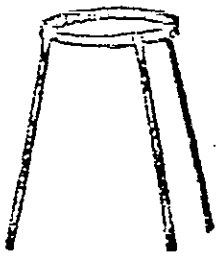


58- PINÇA DUPLA (OU DE BURETAS)

59- PINÇA DE ROSCA

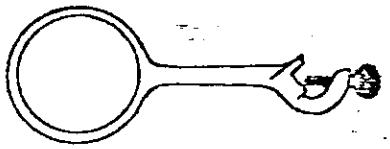


60- BICO DE BUNSEN

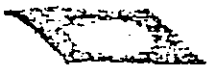


62- TRIPÉ

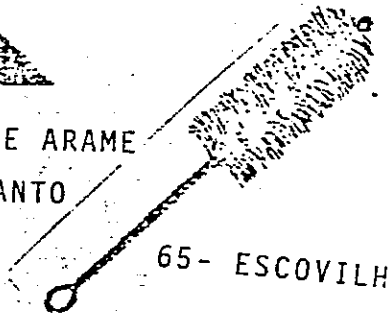
61- LEQUE PARA CHAMA(OU BORBOLETA)



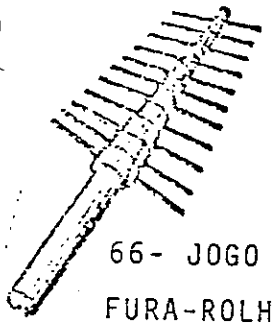
63- ANEL DE SUPORTE



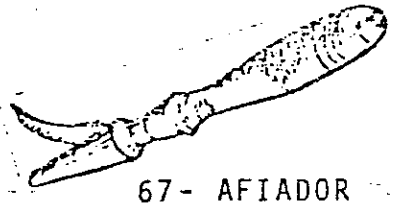
64- REDE DE ARAME COM AMIANTO



65- ESCOVILHÃO



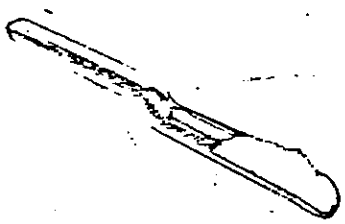
66- JOGO DE FURA-ROLHAS



67- AFIADOR DE FURA-ROLHAS

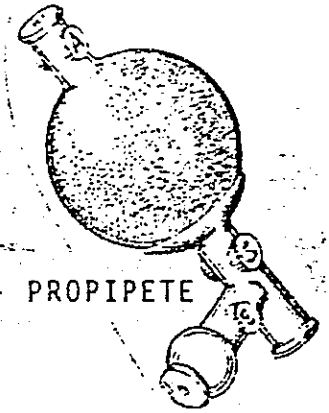
68- LIMA TRIANGULAR

69- ESPÁTULA



70- ESPÁTULA DE CALHA

71- POMPETTE



72- PROPIPETE

VII. TÉCNICAS LABORATORIAIS

VII.1. Cristalização

A formação de cristais sólidos a partir de um fundido ou duma solução designa-se por **cristalização** , e pode usar-se como um processo de separação e de purificação.

A cristalização de um composto ocorre através da orientação e agregação de moléculas ou iões de tal modo que os cristais formados têm um número fixo de planos , inclinados uns em relação aos outros segundo ângulos definidos e característicos de cada substância.

Se o processo de obtenção do sólido a partir da solução se faz por adição de um agente precipitante , também se pode designar por precipitação.

Se dispomos de uma substância no estado sólido que está contaminada por impurezas , em quantidades relativamente pequenas (geralmente inferior a 5% do total) , o melhor método da purificar é , em geral , a **recristalização.**

Este processo baseia-se nas diferenças de solubilidade num dado solvente ou mistura de solventes entre a substância a purificar e a impureza.

O processo de recristalização consiste nos seguintes passos:

- dissolver a substância impura num dissolvente apropriado a temperatura próxima do ponto de ebulição
- filtrar a solução quente para separar partículas insolúveis e poeiras.
- arrefecer a solução de modo a provocar a cristalização da substância
- separar os cristais da solução sobrenadante

Para se verificar se a recristalização foi bem sucedida na purificação do composto devem-se observar uma ou mais propriedades físicas desse composto , como o ponto de fusão , actividade óptica , etc. . O processo pode-se repetir até obter o composto puro.

A escolha do solvente deve obedecer aos seguintes critérios: a substância a purificar deve ser muito solúvel a quente e pouco solúvel a temperaturas próximas ou abaixo da temperatura ambiente. O solvente deve ou dissolver muito bem as impurezas , e assim estas ficam retidas em solução quando a substância a purificar cristaliza , ou então deve ter um muito fraco poder de dissolução das impurezas , que assim ficam retidas na primeira filtração. O solvente deve ainda ter fluidez suficiente para que a cristalização se possa dar a uma velocidade razoável e deve fornecer cristais bem formados do composto purificado.

Óbviamente o solvente não deve reagir com a substância. Em igualdade de circunstâncias a escolha do solvente deve atender a factores como facilidade de manipulação , inflamabilidade , custo , etc.

Para se proceder à escolha do dissolvente deve-se tentar dissolver pequenas quantidades da substância em pequenas porções de diferentes dissolventes , por aquecimento. Se a substância se dissolve facilmente a frio , ou por ligeiro aquecimento , o solvente não é apropriado. Também não serve um solvente que não dissolve a substância a quente. A quantidade de solvente a utilizar deve ser o volume mínimo suficiente para dissolver a substância próximo do ponto de ebulição , de modo a obter o máximo de rendimento ao arrefecer.

Se a substância é demasiado solúvel num solvente e demasiado insolúvel noutro pode-se recorrer a solventes mistos. Os dois solventes devem para isso ser completamente miscíveis. Dissolve-se o composto no solvente em que é muito solúvel , e adiciona-se o outro solvente quente , e em pequenas porções , até se notar uma ligeira turvação. Adiciona-se então uma pequena quantidade do primeiro solvente para tornar a mistura de novo límpida , e deixa-se arrefecer até a temperatura ambiente. É vulgar a utilização dos seguintes solventes mistos: água/etanol , acetona/éter , ácido acético glacial/água , etc.

Depois de feita a escolha do melhor solvente e das quantidades a utilizar , pelos testes prévios descritos , coloca-se a substância sólida num Erlenmeyer , num gobelet , ou num balão com condensador de refluxo (se o solvente é tóxico ou inflamável). Adiciona-se então ao sólido uma quantidade ligeiramente inferior à necessária e alguns fragmentos de porcelana porosa. Leva-se a mistura à ebulição e adiciona-se solvente até a mistura ficar límpida (aparte as impurezas insolúveis).

Seguidamente filtra-se a solução (ler adiante pormenores sobre técnicas de filtração) enquanto ainda quente , rapidamente , para separar as impurezas insolúveis.

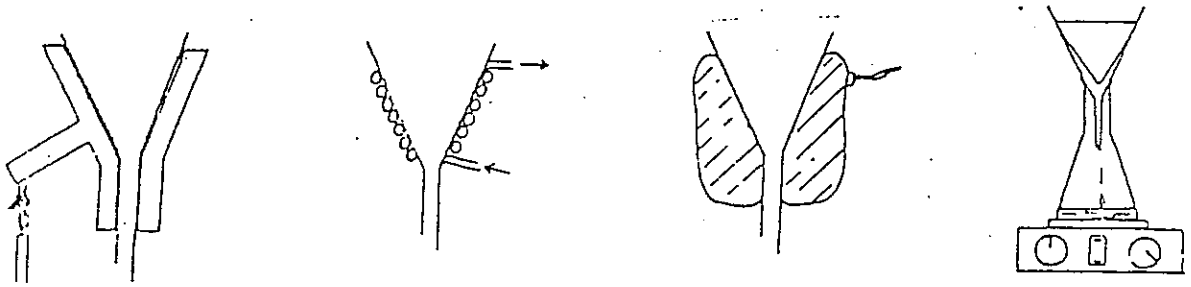
Usa-se geralmente um papel de filtro dobrado em pregas , colocado num funil largo de haste larga e curta , de preferência aquecido. O funil coloca-se no Erlenmeyer de recolha do filtrado(ver figura).

O filtrado quente é arrefecido por imersão num banho de água fria ou numa mistura refrigerante , de acordo com a solubilidade do sólido (misturas refrigerantes bastante úteis são água + gelo , 0 °C , e gelo + NaCl a 5% , que pode ir a temperaturas até - 23 °C)

Uma vez obtidos os cristais estes devem ser separados do líquido , por filtração ou centrifugação. A filtração é geralmente feita a pressão reduzida , utilizando um funil de Buchner adaptado a um Kitasato.

No fim da filtração lavam-se os cristais usando a mínima quantidade de solvente , geralmente o usado na recristalização.

Por último secam-se os cristais num excicador , contendo a substância adequada para absorver o solvente (sílica-gel , cloreto de calcio anidro , etc.)



(a) (b) (c) (d)

Figura - Filtração a quente.
(a) Por camisa de aquecimento. (b) Por tubo em hélice
(c) Por manta de aquecimento. (d) Por vapor de solvente aquecido.

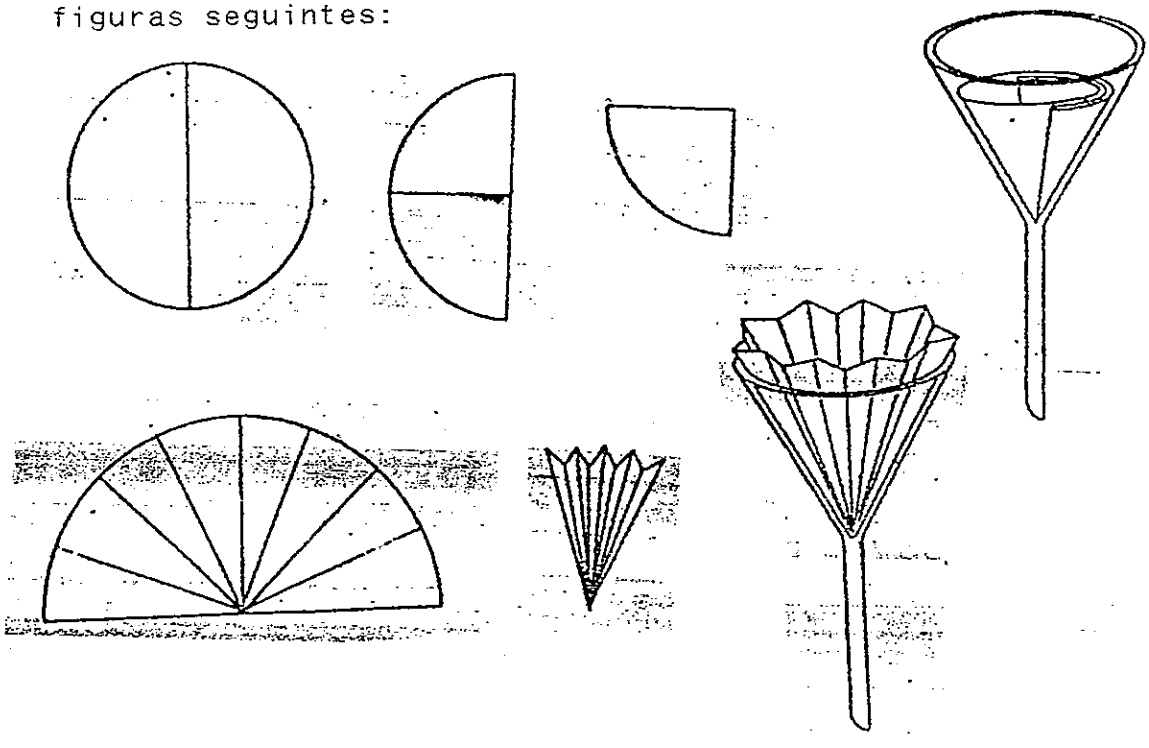
VII.2. Filtração

A **filtração** consiste na separação de uma fase sólida de outra fluida.

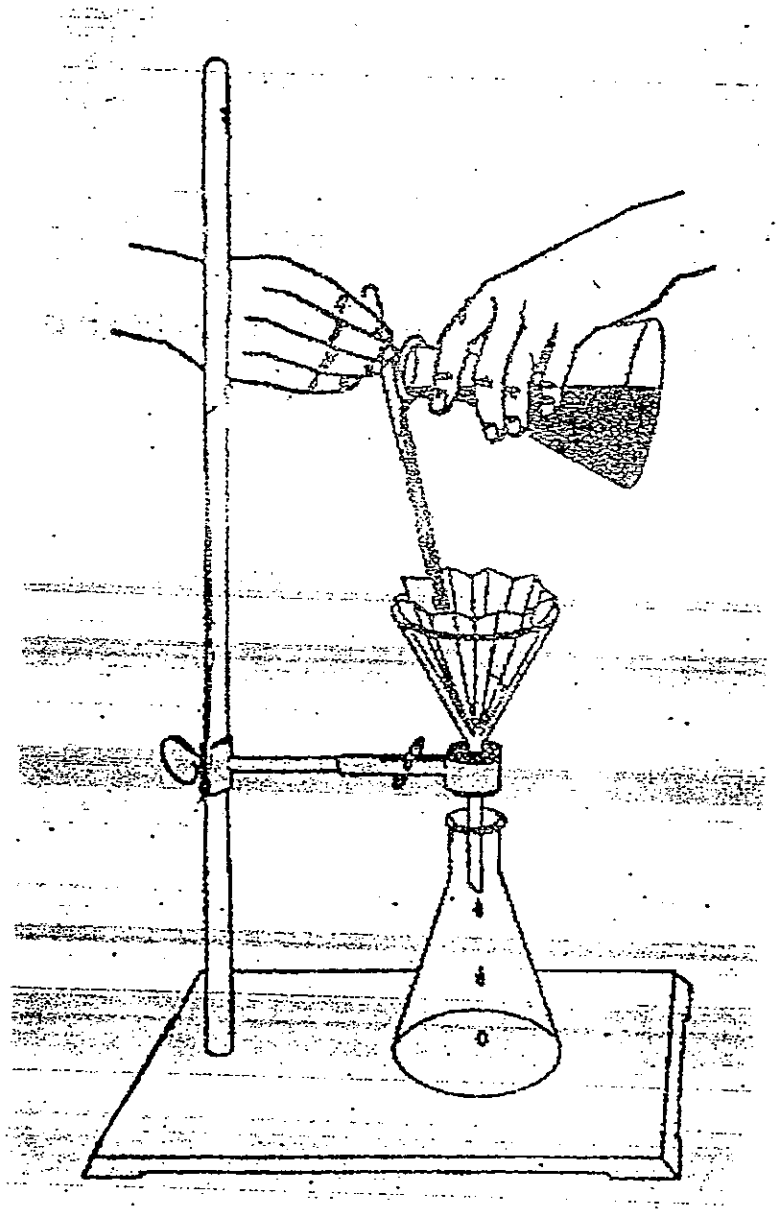
Os meios filtrantes mais utilizados são o **papel de filtro de fibra celulósica** , as placas porosas de **vidro sinterizado** , **porcelana** ou **sílica** , o papel de filtro de **microfibra de vidro** ou as **membranas** porosas.

O papel de filtro de celulose é geralmente usado para recolher precipitados. Em análise quantitativa é geralmente necessário calcinar o papel com o precipitado para o que se deve usar um **papel de filtro sem cinzas.**

O modo de preparar o papel de filtro para ser usado num funil requere alguma técnica , e pode observar-se nas figuras seguintes:



Para proceder à filtração faz-se uma montagem como a da figura abaixo. Caso a filtração seja a frio a haste do funil deve ser longa , e curta e larga se a filtração for feita a quente.



VII.3. Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica consiste na pesagem duma substância, que se obtem a partir dum constituinte duma amostra que se pretende determinar , e que é separado dos restantes na forma de uma fase pura de composição conhecida e bem determinada. A separação desta fase pode ser feita por precipitação ou por volatilização.

No método de precipitação o constituinte que se pretende determinar é precipitado na forma dum composto pouco solúvel , e pesado depois de purificado. Nalguns casos é necessário transformar o precipitado noutro composto que apresente composição bem definida e que seja mais apropriado para pesar. Por exemplo , o cálcio é precipitado sob a forma de oxalato de cálcio monohidratado , mas este é posteriormente transformado em carbonato de cálcio , e é esta substância que é pesada.

Também se podem incluir neste método a determinação de substâncias na forma metálica que se depositam electrolíticamente no cátodo de uma célula electrolítica, ou de alguns aniões que se depositam na forma de sais ligeiramente solúveis num ânodo metálico apropriado (este assunto será leccionado nas aulas teóricas desta disciplina).

No método de volatilização um ou mais constituintes da amostra são voláteis , ou podem ser transformados numa substância volátil.

Os dois exemplos de volatilização directa mais comuns são a determinação de água num sólido , e a análise de carbonatos. Para determinar a água num sólido , por exº , aquece-se a amostra à temperatura apropriada e absorve-se a água volatilizada num excicante (por exemplo o perclorato de magnésio anidro). O ganho de peso deste é o peso de água adsorvida. A determinação de CO_2 presente como carbonato ou bicarbonato pode fazer-se por adição de um excesso de ácido à amostra e absorção do gás numa mistura de CaO e NaOH.

O método de volatilização também se pode aplicar de forma indirecta: pesa-se a amostra antes e depois de volatilizar um constituinte e a diferença de peso dá a quantidade de substância que se pretende determinar. Este método é muito simples mas não pode ser utilizado de forma indiscriminada porque muitas substâncias libertam mais de um componente volátil , ou sofrem decomposição. Uma das aplicações mais importantes é a determinação do conteúdo em água de uma amostra , por aquecimento à temperatura suficientemente elevada para expulsar a água dessa substância.

Consideremos mais em pormenor o método de precipitação. A substância que vai precipitar deve ser muito pouco

solúvel , permitir filtração e lavagem rápidas , ter composição estequeométrica e um elevado grau de pureza.

Os precipitados próprios para pesagem ou **precipitados ponderais** , devem ter composição bem definida , serem estáveis , não higroscópicos e de massa molar elevada.

Os cálculos a efectuar em análise gravimétrica são bastante simples e baseiam-se na pesagem de uma amostra inicial , e de um composto precipitado de composição bem definida.

A concentração da substância a dosear exprime-se geralmente em percentagem. Assim , se for A a substância a dosear , temos:

$$\% A = (\text{massa de A} / \text{massa da amostra}) \times 100$$

em que a massa de A = f x m' , e m' é a massa do precipitado ponderal. Para se obter f , divide-se a massa molar da substância a dosear pela massa molar do precipitado ponderal , e multiplicam-se o numerador e denominador por coeficientes tais que apareça o mesmo número de átomos do elemento a dosear em ambos.

Por exemplo , na determinação de Cl , como AgCl , temos:

$$f = M(Cl)/M (AgCl) = 35.45/143.22 = 0.2774$$

Na determinação de Fe como Fe_2O_3 temos:

$$f = 2\ M(Fe)/\ M(Fe_2O_3) = 2x55.85/159.7 = 0.6994$$

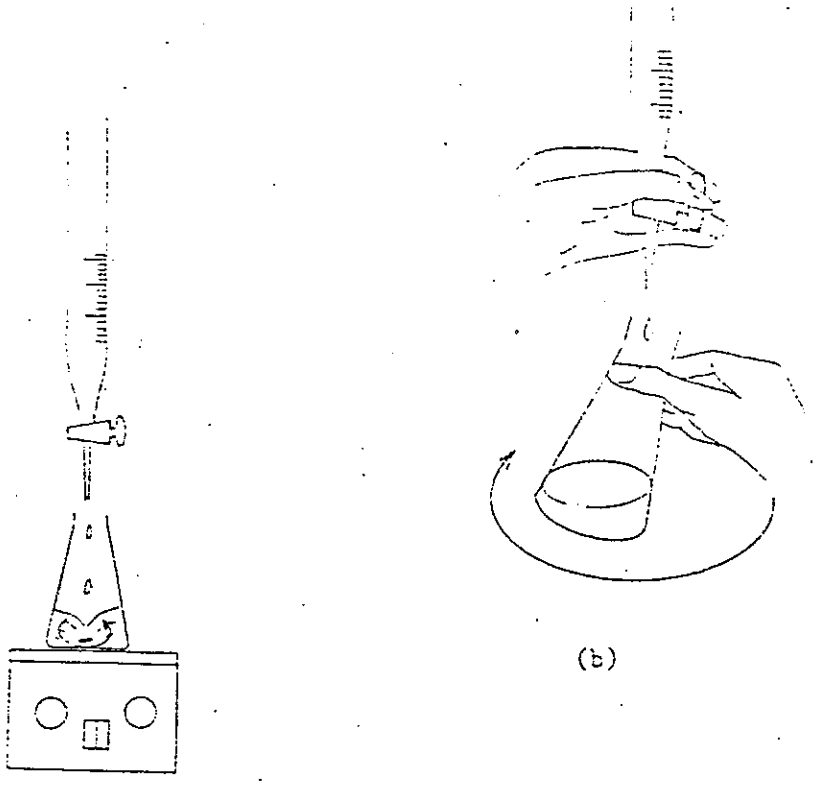
VII.4. Análise Volumétrica

1. Introdução

A análise volumétrica , titrimétrica ou simplesmente volumetria , baseia-se na medição , geralmente por bureta, do volume de uma solução que é adicionada (titulante) a um volume conhecido de outra solução contendo a espécie química a analizar (titulado). O titulante é adicionado até ao consumo quantitativo do reagente do titulado , com o qual reage segundo uma reacção completa , rápida e estequeométrica. A partir da concentração da solução titulante , ou titulada , é possível , mediante o conhecimento dos seus volumes , o cálculo da concentração da outra solução.

Designa-se por **titulação** de uma solução o processo de adição de titulante ao titulado , até ao consumo total , com a consequente determinação da concentração (ou título).

A titulação é normalmente efectuada por adição , gota a gota , do titulante contido numa bureta , para o titulado num Erlenmeyer. A solução deve ser constantemente agitada , quer por recurso a uma barra magnética , quer manualmente (ver fig's).



(a) (b)

- Titulação de uma solução com agitação magnética (a) ou manual (b).

2. Reacções de Titulação

Os requisitos que uma reacção química deve satisfazer para poder ser utilizada numa titulação , são os seguintes:

- Estequeométrica: os reagentes devem intervir numa reacção bem definida , sem a ocorrência simultânea de qualquer outra reacção lateral.

- Quantitativa: a reacção deve apresentar uma constante de equilíbrio elevada de modo que o reagente por defeito possa ser sempre considerado totalmente consumido.

- Rápida

- Acompanhada de variação brusca de uma propriedade: por exemplo , o pH , pE , condutância , etc.

Entende-se por **ponto de equivalência** , o ponto da titulação correspondente à mistura dos reagentes (titulante e titulado) em proporções estequeométricas , e por ponto final de uma titulação o 'ponto de equivalência' determinado experimentalmente.

As reacções de titulação podem agrupar-se nas seguintes classes: **neutralização ou ácido-base** , complexação , precipitação e **redox**. Vamos neste curso considerar apenas o primeiro e último casos.

A) Reacções de neutralização ou ácido-base

Estas reacções são utilizadas na titulação de uma base por um ácido padrão (acidimetria) , ou de um ácido por uma base padrão (alcalimetria) , e envolvem a combinação de um hidrogenião (H^+) com um ião hidróxido (OH^-) , com formação de água.

B) Reacções de oxidação-redução ou redox

Neste tipo de reacções ocorre uma variação do número de oxidação dos reagentes. As soluções titulantes são de agentes oxidantes ou redutores relativamente a espécies tituladas redutoras ou oxidantes , respectivamente.

De um modo geral , como agentes oxidantes usuais podem citar-se o permanganato de potássio , o dicromato de potássio , o sulfato cérico , etc. Como redutores vulgares temos sais ferrosos e estanosos , o nitrato mercuroso e o tiossulfato de sódio.

3. Tipos de análises volumétricas

As volumetria podem ser classificads segundo vários critérios atendendo ao tipo de reacção de titulação , à propriedade da solução de titulado cuja variação brusca na zona do ponto de equivalência permite a sua detecção , e à tecnica geral utilizada.

Os tipos de reacção foram já referidos e correspondem-lhes volumetrias de neutralização , de complexação , redox , etc.

Conhecem-se também vários processos de detecção do ponto final , tais como o **uso de indicadores corados , cuja cor é claramente alterada na vizinhança do ponto de equivalência** , uso de técnicas electroanalíticas , nomeadamente a **potenciometria** , em que o potencial da solução é medido ao longo da titulação , e outras.

Quanto à técnica geral utilizada , a volumetria pode ser directa , indirecta e por retorno.

i) volumetria directa

Numa volumetria deste tipo há reacção directa entre o titulante e o titulado . Deste modo , o conhecimento da concentração de uma das soluções (titulante ou titulado) e da reacção química ocorrente , torna possível o cálculo da concentração da outra (como veremos adiante).

Como exemplo pode-se citar a titulação de uma solução de Fe^{2+} por uma solução padrão de $KMnO_4$. A reacção de titulação , em meio ácido é do tipo redox:

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

O titulante é o permanganato , que tem uma cor violeta. O ponto final da titulação é obtido quando , após adição de mais uma gota de titulante , uma cor rosa persiste no titulado.

ii) Volumetria indirecta

Neste tipo de titulações o titulante não reage directamente com o titulado , mas sim com o produto da reacção deste com outro reagente.

iii) volumetria por retorno

Neste caso adiciona-se ao titulado uma quantidade rigorosamente medida de um reagente em excesso , doseando-se em seguida o excesso desse reagente.

4) Detecção visual do ponto final numa titulação (indicadores visuais)

O ponto final de uma titulação pode ser obtido visualmente, em geral, através de viragem brusca da cor da solução do titulado (habitualmente por recorrência a um indicador visual), tal como será explicado adiante.

Porém, a presença de uma turbidez nesta solução pode também, por vezes, ser utilizado para o mesmo efeito. Assim, na titulação do catião prata por cloreto (ou vice-versa) (formação de um precipitado de AgCl), a titulação pode ser efectuada até se notar que da adição de uma nova gota de titulante não resulta já o aparecimento de uma turbidez de AgCl precipitado; esta técnica de titulação pode ser efectuada com a presença de nitrato de bário na solução de titulado, o qual facilita a coagulação do colóide de AgCl.

No entanto, o processo habitual de detecção visual do ponto final de uma titulação recorre a uma viragem de cor da solução de titulado tal como exemplificado seguidamente para os vários tipos de reacções de titulação.

(a) - Titulação de neutralização

Para detecção do ponto de equivalência de uma reacção de titulação é necessário que ocorra uma variação brusca de uma propriedade do titulado, na vizinhança daquele ponto, a qual seja susceptível de ser detectada.

Em titulações de ácido-base aste propriedade é o pH, e a sua variação pode ser detectada visualmente por recorrência a uma espécie auxiliar (indicador) cuja cor seja função daquele parâmetro. Recorre-se, em geral, como indicador, a um par conjugado ácido-base em que a cor da partícula ácida é consideravelmente diferente da apresentada pela sua base conjugada.

Considere-se a reacção de titulação de um ácido forte por adição de uma base forte. A curva representativa do pH da solução titulada em função do volume de titulante adicionado tem a forma indicada na figura 2, correspondendo o seu ponto de inflexão ao ponto final da titulação.

Seja $HInd/Ind^-$ (par conjugado ácido-base em que HInd e Ind^- têm cores diferentes) o indicador utilizado. Além da reacção de neutralização e do equilíbrio da autoprotólise da água, estabelece-se em solução o seguinte equilíbrio:

$$HInd + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+$$

ao qual corresponde a constante

$$K_{a_I} = \frac{[Ind^-] \times [H_3O^+]}{[HInd]}$$

da qual vem

$$\log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = pH - pK_{a_I}$$

Quanto maior o pH, menor será $[H_3O^+]$ e mais para a direita se deslocará o equilíbrio anterior. Para valores de pH suficientemente elevados, $[Ind^-]$ poderá predominar suficientemente sobre [HInd] para que a côr da solução seja a de Ind^-. Admita-se que tal acontece para $[Ind^-] \geqslant 10 \times [HInd]$. Virá então $pH \geqslant pK_{a_I} + 1$. Por considerações análogas pode concluir-se que para valores de pH suficientemente baixos ($\leqslant pK_{a_I} - 1$) a côr da solução será a de HInd (ver quadro). Para valores de pH intermédios, nenhuma das cores predominará e a solução apresentará uma mistura de ambas as cores.

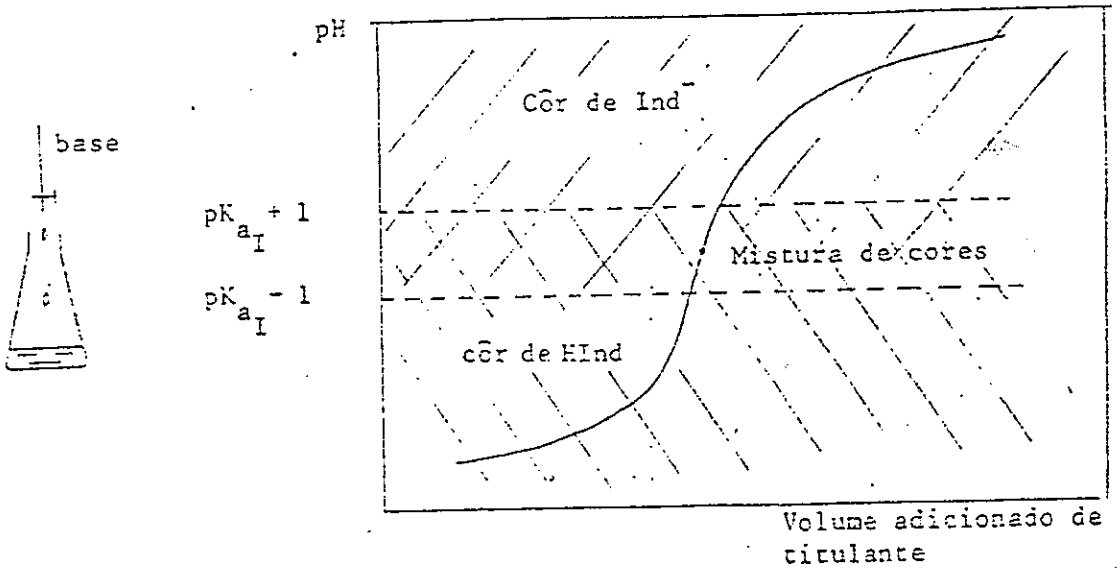
$[Ind^-] / [HInd]$	Côr predominante	pH
$\geqslant 10$	Ind^-	$\geqslant pK_{a_I} + 1$
$\leqslant 0,1$	HInd	$\leqslant pK_{a_I} - 1$

Chama-se expoente inferior de viragem a $pK_{a_I} - 1$, expoente superior de viragem a $pK_{a_I} + 1$, zona de viragem ao intervalo $(pK_{a_I} + 1, pK_{a_I} - 1)$ e

amplitude da zona de viragem é $(pK_{a_I} + 1) - (pK_{a_I} - 1) = 2$ no presente caso.

Conclui-se então que um indicador conveniente por uma reacção de titulação de ácido-base deverá ser tal que $pK_{a_I} = pH$ no ponto de equivalência, devendo a sua zona de viragem estar totalmente incluida na zona de variação brusca do pH.

Na tabela 1 são indicados vários exemplos de indicadores de ácido-base com as respectivas zonas de viragem e valores de pK_{a_I}, podendo a selecção do indicador mais adequado a uma titulação de ácido-base ser baseada nas considerações acabadas de referir.



Curva de neutralização de um ácido forte por uma base forte. Cor do titulado.

TABELA 1 Exemplos de indicadores de ácido-base

Indicador	Zona de Viragem pH	pK_{a_I}	Cor ácida	Cor alcalina
Vermelho de cresol (ácido)	0,2-1,8		Vermelha	Amarela
Azul de timol (ácido)	1,2-2,8	1,7	Vermelha	Amarela
Púrpura de meta-cresol	1,2-2,8	1,5	Vermelha	Amarela
Amarelo de metilo	2,9-4,0	3,3	Vermelha	Amarela
Laranja de metilo	3,1-4,4	3,7	Vermelha	Laranja
Azul de bromofenol	3,0-4,6	4,1	Amarela	Azul
Vermelho de Congo	3,0-5,0		Violeta	Vermelha
Verde de bromocresol	3,8-5,4	4,7	Amarela	Azul
Vermelho de metilo	4,2-6,3	5,0	Vermelha	Amarela
p - Nitrofenol	5,6-7,6	7,1	Incolor	Amarela
Púrpura de bromocresol	5,2-6,8	6,1	Amarela	Púrpura
Vermelho de bromofenol	5,2-6,8		Amarela	Vermelha
Azul de bromotimol	6,0-7,6	7,1	Amarela	Azul
Vermelho de fenol	6,8-8,4	7,8	Amarela	Vermelha
Vermelho de cresol (base)	7,2-8,8	8,2	Amarela	Vermelha
α - Naftolftaleína	7,3-8,7	8,4	Amarela	Azul
Azul de timol (base)	8,0-9,6	8,9	Amarela	Azul
Fenolftaleína	8,3-10,0	9,6	Incolor	Vermelha
Nitramina	10,8-13,0		Incolor	Laranja-Castanha

(b) Titulação de oxidação-redução

(i) - Indicadores redox

As observações acabadsa de referir e respeitantes ao uso de indicadores em titulações de neutralização podem ser transpostas, com as devidas adaptações, às titulações redox. Assim, a detecção do ponto final pode ser efectuada por recorrência a um par óxido-redutor cujo potencial seja intermédio entre o do titulado e do titulante, e no qual a espécie oxidante tenha uma cor distinta da apresentada pela espécie redutora.

Sejam Ind_{ox} e Ind_{red} as formas oxidante e redutora do indicador, interconvertíveis segundo a reacção reversível

$$Ind_{ox} + ne \rightleftharpoons Ind_{red}$$

A um potencial E a razão das concentrações destas espécies obedece à equação de Nernst:

$$E = E^{o}_{Ind} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

em que E^{o}_{Ind} é o potencial formal do indicador.

Admitindo que as duas espécies apresentam intensidades de cor semelhantes e que a cor de qualquer delas predomina suficientemente sobre a da outra para uma razão de concentrações superior a 10, a zona de potencial correspondente à mudança de cor da solução vem dada pela expressão (válida a 25°C):

$$E = E^{o}_{Ind} \pm \frac{0,0591}{n} \text{ (volt)}$$

Em geral para ser observada uma transição nítida de cor deve E^{o}_{Ind} diferir de, pelo menos, o,15V dos potenciais formais dos sistemas titulante e titulado; a zona de viragem do indicador está então integralmente contida na zona de variação brusca de potencial que ocorre na vizinhança do ponto de equivalência. Além disso, o valor de E^{o}_{Ind} deve aproximar-se o mais possível do potencial no ponto de equivalência.

Como exemplo de um indicador redox pode mencionar-se o par óxido-redutor tri(1,10-fenantrolina)ferro(III) / tri(1,10-fenantrolina)ferro(II), (E^{o}_{Ind} = 1,06V a pH = 0), cuja forma oxidada apresenta uma cor azul pálida en-

quanto que a reduzida (vulgarmente designada por ferroína) é vermelha:

$$\left[Fe(C_{12}H_8N_2)_3\right]^{3+} + 1e \rightleftharpoons \left[Fe(C_{12}H_8N_2)_3\right]^{2+}$$

Da introdução de substituintes na ferroína decorre a modificação do valor de E^{o}_{Ind}, sendo, nomeadamente, de 1,25 volt (a pH=0) a nitroferroína (a qual apresenta o substituinte nitro na posição 5).

O azul de metileno (E^{o}_{Ind} = 0,52 a pH=0) e a difenilamina (E^{o}_{Ind} = 0,76 volt a pH=0) constituem outros exemplos de indicadores redox, sendo em ambos a forma reduzida incolor e a oxidada azul e violeta, respectivamente.

O indicador de amido já referido, utilizado em titulações com I_3^-, pode também ser incluido neste tipo de indicadores, apresentando cor azul a forma oxidada (amido I_3^-) e sendo incolor a forma reduzida (com I^-), (o valor de E^{o}_{Ind} é de 0,53 a pH=0).

(ii)- Reacções auto-indicadas

São conhecidas reacções de titulação nas quais a detecção visual do ponto final não exige o recurso à adição de qualquer sistema indicador constituindo um dos reagentes o próprio indicador. Estas reacções são denominadas auto-indicadas podendo ser exemplificadas pelas titulações com permanganato (permanganometrias) previamente referidas em que o ponto final é detectado pela passagem do titulado de incolor a rosa devido à presença de excesso de permanganato (titulante).

VIII. TRABALHOS PRÁTICOS DE LABORATÓRIO

Disciplina: Química

Curso : Engenharia de Construcção Civil

Ano: 1994/95

VIII.1. Medição de volumes e massas de líquidos

VIII.2. Preparação e Aferição de Soluções

VIII.3. Titulação de uma solução de hidróxido de sódio com uma solução de cloreto de hidrogénio de concentração conhecida.

VIII.4. Determinação do pH de solos

VIII.5. Determinação da água de hidratação de um sal

VIII.6. Introdução à Oxidação-Redução e Pilhas Electroquímicas

VIII.7. Estudo da corrosão do Ferro

VIII.8. Recristalização

VIII.9. Determinação gravimétrica do teor em Sulfatos em inertes para argamassas e betões

VIII.10. Determinação gravimétrica de sulfatos numa água

VIII.11. Doseamento por gravimetria do cobre num latão

VIII.12. Determinação do calor libertado durante o tempo de presa

1º Trabalho Prático: Medição de volumes e massas de líquidos.

Considerações gerais

No laboratório, os volumes de líquidos são habitualmente medidos com balões aferidos, também chamados de diluição, pipetas volumétricas e graduadas, buretas e provetas.

Os dois primeiros instrumentos volumétricos são utilizados para medições mais rigorosas de volumes fixos; os restantes servem para medições menos rigorosas de volumes variáveis. A proveta é o instrumento menos rigoroso.

As medições de massa fazem-se normalmente utilizando balanças monoprato de dois tipos: as balanças de prato exterior - balanças técnicas - sensíveis pelo menos ao décimo de grama; e as balanças de prato interior - balanças analíticas - mais rigorosas, com sensibilidade pelo menos até ao miligrama.

No laboratório da ESTT dispomos de balanças técnicas electrónicas com sensibilidade até ao centigrama e de balanças analíticas electrónicas com sensibilidade até à décima milésima do grama.

UTILIZAÇÃO CORRECTA DO MATERIAL

BALÕES AFERIDOS

O balão deve ser cheio até que a parte inferior do ménisco coincida com a marca. A forma alongada tem por fim fazer com que uma pequena variação do volume provoque uma grande variação na posição do menisco, minimizando deste modo o erro.

Um balão aferido é muitas vezes usado na preparação de soluções; por vezes, ao dissolver um sólido, os alunos têm tendência a facilitar a dissolução aquecendo o balão, o que é absolutamente condenável. Estes também não devem ser cheios com um líq. quente.

Estes balões também se destinam a diluir uma quantidade fixa duma solução que se queira estudar e, por isso, não podem lavar-se com essa solução previamente como se faz com as pipetas e buretas. Primeiro enche-se o balão com um funil que se introduz no seu gargalo e termina-se o enchimento com um conta-gotas.

PIPETAS

A sua utilização correcta compreende as seguintes fases:

1- passa-se por água destilada; aspira-se um pouco de água dest. e colocando a pipeta em posição quase horizontal, roda-se entre os dedos para que toda a superfície interior seja molhada; em seguida deixa-se escoar completamente.

2- Usando técnica semelhante, passa-se com a solução a pipetar.

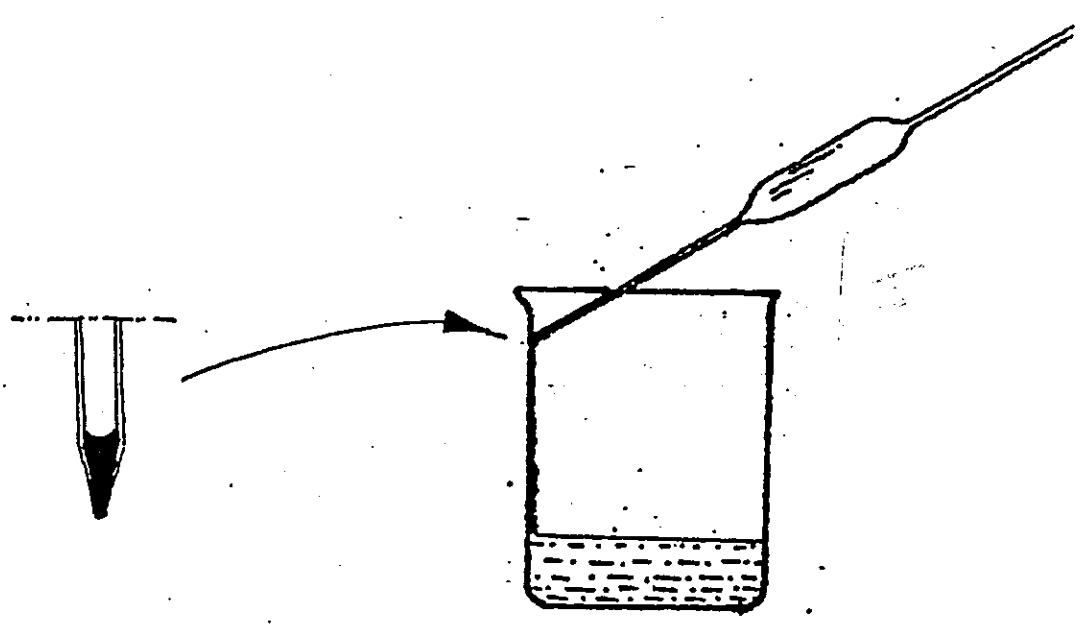
3- Aspira-se a sclução a pipetar até um nível um pouco superior à marca rapidamente o extremo superior com o dedo indicador (a aspiração deve ser lenta tendo o cuidado de manter a pipeta bem mergulhada no líquido, de modo a evitar que o líquido atinja a boca do operador).

Aliviando ligeiramente a pressão do dedo, deixa-se escoar o líquido até que a parte inferior do menisco coincida com a marca. Passa-se então a pipeta para o recipiente que vai conter o líquido e deixa-se escoar mantendo a pipeta vertical. Após o escoamento do líquido deve encostar-se a ponta da pipeta à parede do recipiente.

Depois do escoamento fica algum líquido na pipeta. É condenável soprar pela parte superior para tentar a saída do líquido. Na altura da calibração das pipetas já se tomou em consideração o volume do líquido retido.

Veja-se a figura da página seguinte.

NOTA: Quando se lida com líquidos tóxicos ou corrosivos, o enchimento deve fazer-se sempre com um enchedor automático, tipo "pumpette".



BURETAS

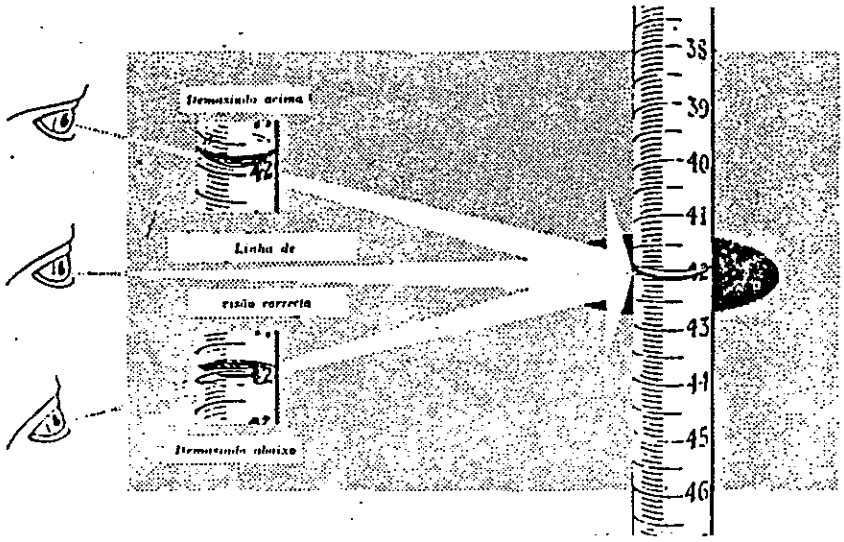
A sua utilização correcta compreende as seguintes fases:

1- Verificar, rodando nos dois sentidos, se a torneira se encontra bem lubrificada. Caso contrário, deve proceder-se à sua lubrificação.

2- Lavagem da bureta com água destilada e com a solução a estudar, usando uma técnica semelhante à das pipetas, com excepção do enchimento que se faz agora pela parte superior, com um funil.

3- Após o enchimento se completar até um nível um pouco superior ao zero, deve retirar-se o funil, para evitar que a gota que nele fica caia e altere o rigor da medição do volume.

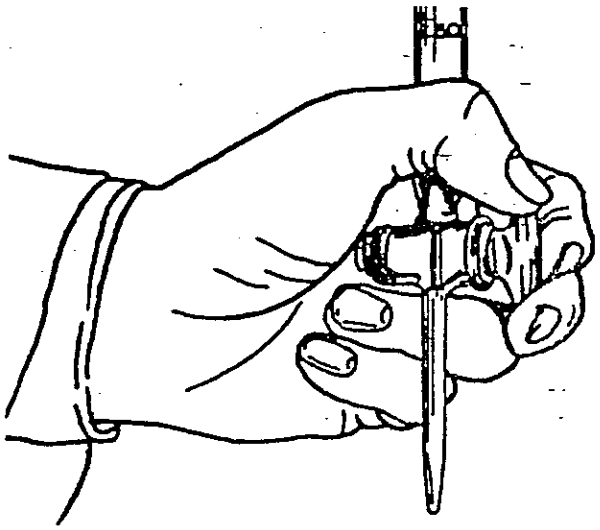
4- Abre-se a torneira e acerta-se o nível do líquido até ao traço zero (ou outro), fazendo coincidir o fundo do menisco com o traço de referência, como se indica na figura seguinte:



O líquido deve recolher-se num copo ou num matrás.

É indispensável verificar com cuidado a ausência de bolhas de ar na parte estreita inferior da bureta; para o eliminar, abre-se a torneira e deixa-se sair um jacto de líquido. Após esta operação deve acertar-se novamente a bureta.

5- A manipulação correcta da bureta durante o escoamento do líquido faz-se com a mão esquerda, como se vê na figura abaixo:



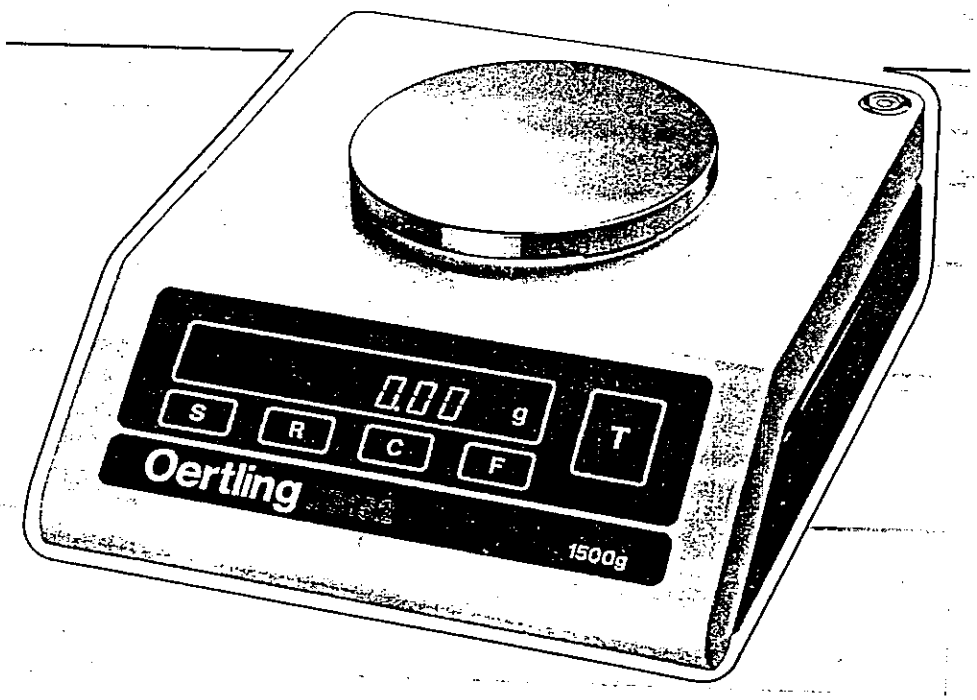
6- Terminada a utilização, despeja-se a bureta para o frasco dos restos e passa-se por água destilada. Procede-se seguidamente à sua lavagem.

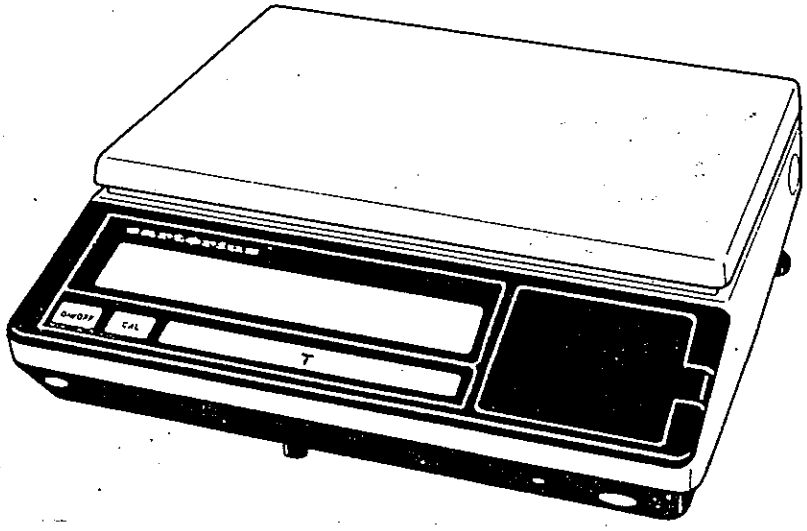
PROVETAS

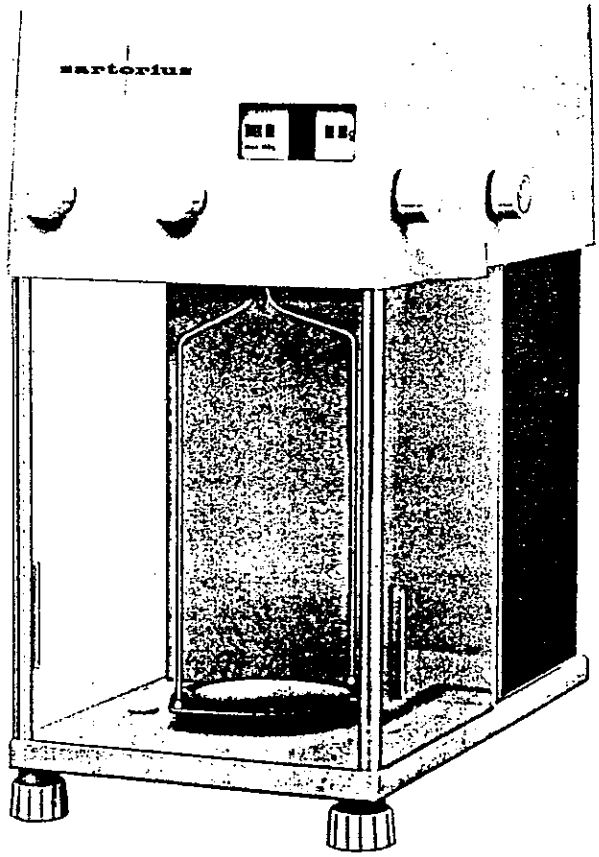
Não se podem usar provetas para a medição rigorosa de volumes. Só se utilizam para medir soluções de quaisquer reagentes auxiliares e para soluções cujo volume não intervenha nos cálculos.

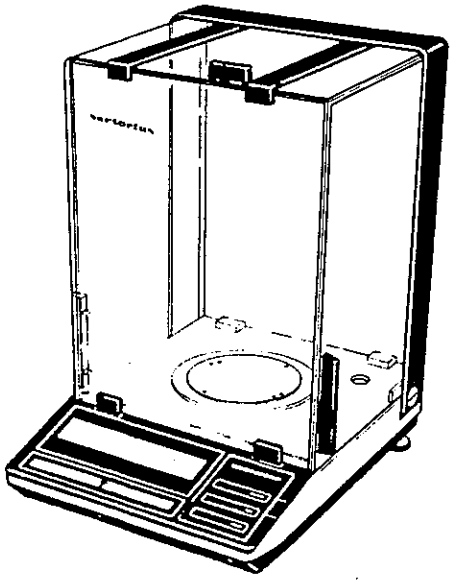
BALANÇAS

Para operar com precisão numa balança ela deve estar limpa. Se tal não acontecer, devem remover-se as impurezas do prato com o auxílio de um pincel. Nenhum reagente deve ser colocado directamente sobre o prato da balança, mas sim sobre papel ou outro recipiente que normalmente é de vidro (ex.: vidros de relógio, pequenos gobelés, caixas de Petri). Estes recipientes devem estar limpos e secos. Por outro lado também nenhum objecto quente se deve colocar no prato da balança.




sartorius
On/Off
CAL
T


sartorius


sartorius

Precisões mínimas de medições directas

Medição de massa com balança analítica (2 leituras) : ± 0,0002 g

Medição de volume com bureta (2 leituras) : ± 0,04 ml

Medição de volume com:

Balões aferidos *			Pipetas volumétricas * (de 1 traço)		
Capacidade (cm^3)	Tolerância (± cm^3)		Capacidade (cm^3)	Tolerância (± cm^3)	
25,00	0,06	0,03	2,000	0,012	0,000
50,00	0,10	0,05	5,00	0,02	0,01
100,00	0,15	0,08	10,00	0,04	0,02
200,00	0,2	0,10	15,00	0,06	0,03
250,00	0,2	0,10	20,00	0,06	0,03
500.00	0,3	0,15	25,00	0,06	0,03
1.000,00	0,6	0,3	50,00	0,10	0,05
2.000,00	1,0	0,5	100,00	0,16	0,08
	(**)	(***)			

* Bol. Norm., 7, 11-14 (1958)

** Aferidos correntes

*** Aferidos de precisão

Parte Prática: Determinação do erro na medição do volume de água destilada, com diferente material de vidro

Vamos neste trabalho verificar o erro relativo na medida de volumes com provetas , pipetas e buretas. Para isso vamos medir o mesmo volume de H_2O , digamos 25 ml , com os diversos materiais de vidro e pesar estes volumes. Depois , com o auxílio de uma tabela de densidades da água a várias temperaturas (fornecida) , vamos determinar o volume correcto.

$$d\ (\ g\ cm^{-3}\ ) = m\ (\ g)/V\ (\ cm^3\ )$$

O erro relativo na medida do volume será:

$$\%\ \text{erro} = \left(\frac{\text{volume correcto} - \text{volume medido}}{\text{volume correcto}}\right) \times 100$$

Construa uma tabela com os resultados obtidos e faça uma discussão acerca da utilidade dos diferentes materiais de vidro para medida do volume.

(nota: os diferentes volumes são medidos para gobelets préviamente secos na estufa , que devem ser pesados vazios e com o líquido)

MASSA ESPECÍFICA DA AGUA A VÁRIAS TEMPERATURAS

T /°C	ρ (g cm^{-3})
10	0,9984
11	0,9983
12	0,9982
13	0,9982
14	0,9981
15	0,9979
16	0,9978
17	0,9977
18	0,9975
19	0,9974
20	0,9972
21	0,9970
22	0,9968
23	0,9966
24	0,9964
25	0,9962
26	0,9959
27	0,9957
28	0,9954
29	0.9952
30	0.9949
31	0,9946
32	0,9943
33	0,9940
34	0,9937
35	0,9934

Qualquer laboratório deve manter sempre em stock algumas soluções mais frequentemente utilizadas.

Algumas soluções podem ser preparadas pesando rigorosamente o reagente correspondente, e dissolvendo-o em água, ficando imediatamente conhecida a sua concentração. A estas soluções dá-se o nome de <u>soluções padrão</u>.

Um reagente apropriado à preparação de uma solução padrão primário, deve ser:

- fácil de purificar e secar
- inalterável ao ar durante a pesagem (não higroscópico, não oxidável e não afectado pelo CO_2 atmosférico).
- prontamente solúvel
- ter um peso molecular elevado (de modo a minimizar erros de pesagem).

São exemplos destas substâncias o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o hidrogenoftalato de potássio [$KH(C_8H_4O_4)$], o oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$),o cloreto de potássio (KCl),o cloreto de sódio (NaCl), e o óxido de Arsénio (III) (As_2O_3).

Quando os reagentes de partida não obedecem a estas condições, as soluções uma vez preparadas devem ser aferidas, ou seja, deve-se determinar a sua concentração de forma rigorosa.

Por exemplo o hidróxido de sódio (NaOH) em contacto com o dióxido de carbono (CO_2) atmosférico reage, formando-se o carbonato de sódio (Na_2CO_3,) o que altera a concentração de NaOH em solução.

Estas soluções devem ser aferidas utilizando padrões primários. Estes devem ser escolhidos de modo a reagir de imediato e estequiométricamente com a solução a aferir.

Uma vez calculada a quantidade dos compostos a utilizar , temos de proceder á medição da sua massa ou do seu volume , segundo se trate de sólidos ou de líquidos.

Seguidamente procede-se à dissolução , para o que se adiciona o soluto ao solvente , podendo ser necessário o aquecimento e agitação.

Após estas operações completa-se a adição de volume até ao traço do balão de diluição.

(nota: quando é necessário o aquecimento este é feito num gobelet , e nunca no balão , pois este encontra-se calibrado para ≈ 20 °C)

Parte Prática:Preparação e aferição de uma solução de HCl

1) Prepare uma solução aproximadamente 0.1 M de HCl , a partir de HCl concentrado (37% e densidade 1.18).Faça os cálculos e verifique que são necessários 2 ml de HCl concentrado para um volume total de 250 ml.

2) Aferição da solução

i) pesar rigorosamente cerca de 0.3 g de bórax ($Na_2B_4O_7.10\ H_2O$ p.a.)

ii) dissolver o sal com água destilada e titular com a solução de HCl , utilizando vermelho de metilo como indicador (nota: num Erlenmeyer à parte colocar 50 ml de água + 2 gotas de indicador + 1 gota de HCl , de modo a aparecer uma tonalidade rosa)

iii) calcular a concentração de HCl

iv) repetir a operação de aferição uma ou duas vezes mais e tomar a média dos valores obtidos para a concentração.

v) guardar o restante HCl em frasco de plástico rotulado , para utilização posterior

nota: reacção de titulação,

$$5\ H_2O + B_4O_7^{2-} + 2\ H^+ \longrightarrow 4\ H_3BO_3$$

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

Curso de Construção Civil Disciplina: Química

TRABALHO PRÁTICO Nº 3: Titulação duma solução de hidróxido de sódio com uma solução de cloreto de hidrogénio de concentração conhecida

INTRODUÇÃO

Titulação é uma operação que permite a determinação da concentração de uma solução.

Uma titulação realiza-se juntando cuidadosamente medidas da solução de ácido de molaridade conhecida, solução titulante, a um volume, também rigorosamente medido, da base, solução a titular ou vice-versa.

Durante a operação, o pH da solução vai variando devido à reacção dos iões $H_3O^+_{(aq)}$ do ácido com os iões $OH^-_{(aq)}$ da base e o termo do ensaio, designado por ponto de equivalência, é assinalado pela mudança de cor de um indicador de pH devidamente escolhido.

MATERIAL

- Bureta montada no respectivo suporte
- Garrafa de água destilada
- Suporte com agitador magnético
- 1 – Funil
- 2 – Copo - 50 ml
- 1 – Pipetas 2 ml
- 1 – " 20 ml volumétrica

REAGENTES

Titulante – Solução de HCl 0,1 M
Solução a titular – Solução de NaOH
Indicador – Fenolftaleína (zona de viragem de pH: 8,3–10)

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1 – Preparar a bureta para medir volumes de ácido cloridrico.

2 – Medir 2 ml de solução de hidróxido de sódio com uma pipeta volumétrica para o copo.

3 – Adicionar ao copo água destilada e três gotas de indicador.

4 – Adicionar, da bureta, o titulante gota a gota até à viragem do indicador.

5 – Repetir o ensaio com 20 ml de solução a titular.
(Se necessário diluir a solução.)

REGISTOS E CALCULOS

1 - Calcular o número de moles de cloreto de hidrogénio adicionadas até se atingir o ponto de equivalência:

n_1 =

2 - Qual o número de moles de hidróxido de sódio presentes no volume de de solução a titular:

n_2 =

3 - Calcular a molaridade da solução de hidróxido de sódio.

4 - Justificar o uso do indicador.

4º Trabalho Prático: Determinação do pH de solos

anexo: especificação do LNEC

E 203-1967

96

M O P – LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL – PORTUGAL

D O C U M E N T A Ç Ã O N O R M A T I V A

SfB C.3

CDU 624.131.371(083.74)

E S P E C I F I C A Ç Ã O L N E C

SOLOS

DETERMINAÇÃO DO pH

SOLOS
SOLS
SOILS

OUTUBRO 1967

TRABALHO Nº 1-A

S O L S

Détermination du pH

OBJET

La présente spécification vise à établir le procédé à suivre pour la détermination électrométrique du pH d'une suspension de sol.

Le pH d'un échantillon d'eau du sol peut être déterminé par une méthode similaire.

S O I L S

Determination of the pH

SCOPE

The present specification establishes the procedure to be followed in the electrometric determination of the pH of a soil suspension.

The pH of a sample of ground-water can be measured in a similar manner.

1 — OBJECTO

A presente especificação destina-se a fixar o modo de efectuar a determinação electrométrica do pH duma suspensão de solo.

O pH duma amostra de água do solo pode ser determinado de modo semelhante.

2 — REAGENTES

Os reagentes usados devem ser «para análise».

a) Solução tampão de pH = 4,0 — Dissolvem-se 5,106 g de ftalato ácido de potássio em água destilada e perfaz-se o volume de 500 cm³ com água destilada.

Em alternativa, podem usar-se outras soluções tampão de pH compreendido entre 4,0 e 5,0.

b) Solução tampão de pH = 9,2 — Dissolvem-se 9,54 g de tetraborato de sódio (borax) em água destilada e perfaz-se o volume de 500 cm³ com água destilada.

Em alternativa, podem usar-se outras soluções tampão pH = 9,2.

c) Cloreto de potássio — Solução saturada para manutenção do eléctrodo de calomelanos.

d) Água destilada, fervida e conservada ao abrigo do ar, de preferência em balões de pirex ou vidro que devem ter sido hermeticamente fechados com a água ainda quente.

3 — APARELHOS E UTENSÍLIOS

a) Aparelho para a determinação do pH, provido de um eléctrodo de vidro e de um eléctrodo de calomelanos de referência, abrangendo o intervalo de pH de, pelo menos, 3,0 a 10,0. A escala deve poder ler-se com limites de erro de ± 0,05 unidades de pH.

b) Balança para pesagens com limites de erro de ± 0,001 g.

c) Agitador, de preferência magnético, ou vareta para agitação manual.

d) Três copos de 100 cm³ com vidros de relógio.

e) Dois balões graduados de 500 cm³.

f) Frasco de lavagem por esguicho, de preferência de plástico, contendo água destilada.

4 — TÉCNICA

a) Pesam-se 30 g de solo, obtidos de acordo com a especificação E 195 «Solos — Preparação por via seca de amostras para ensaios de identificação», num copo de 100 cm³, e juntam-se 75 cm³ de água destilada fervida. Agita-se cuidadosamente durante alguns minutos. Deixa-se repousar várias horas, de preferência durante a noite.

b) Imediatamente antes da determinação do pH, calibra-se o aparelho referido em 3 a) com as soluções tampão, segundo o processo recomendado pelo fabricante.

c) Agita-se a suspensão de solo, lavam-se os eléctrodos com água destilada e mergulham-se na suspensão agitada. Devem fazer-se duas ou três leituras do pH da suspensão de solo com breve agitação entre cada leitura. Estas não devem diferir de mais de 0,05 unidades de pH e devem atingir um valor constante em cerca de 1 min. Não devem fazer-se leituras antes de o aparelho ter atingido o equilíbrio.

d) Retiram-se os eléctrodos da suspensão e lavam-se com água destilada. Verifica-se a calibração do aparelho com a solução de pH mais próximo do pH do solo; se a leitura diferir mais de 0,05 unidades de pH do valor correcto, o aparelho deve ser ajustado e deve repetir-se o procedimento descrito em 4 c), até se obterem leituras concordantes.

e) Quando não estão em uso, os eléctrodos devem ser mergulhados num copo com água des-

5 — RESULTADO

O resultado apresenta-se arredondado às décimas, anotando-se que foi usado o processo electrométrico.

ENTIDADES QUE COLABORARAM COM O LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL NA ELABORAÇÃO DESTA ESPECIFICAÇÃO:

Junta Autónoma de Estradas
Direcção-Geral de Obras Públicas e Comunicações do Ministério do Ultramar
Laboratório de Engenharia de Angola
Laboratório de Ensaios de Materiais e Mecânica do Solo de Moçambique

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

Curso de Construção Civil Disciplina : Quimica

TRABALHO PRATICO Nº 5 : Determinação da água de hidratação

Introdução

Certas substâncias, quando cristalizam, incorporam na sua estrutura uma quantidade de água, que se designa por água de cristalização.

Se representarmos por M a fórmula molecular do composto anidro, a fórmula do mesmo composto hidratado será $M.nH_2O$ ou $M(H_2O)_n$,em que n representa o número de moles de água de cristalização existentes por cada mole de composto sólido anidro.

Exemplo: $BaCl_2.2H_2O$

Há sais cristalinos que, expostos ao ar, perdem espontâneamente a sua água de cristalização, como por exemplo o carbonato de sódio ($Na_2CO_3.xH_2O$). Diz-se por esta razão que se trata de sais eflorescentes . Inversamente, há outros sais que, absorvendo água da atmosfera em quantidades apreciáveis, dissolvem a sua estrutura cristalina em ambientes húmidos.

Estes sais designam-se por deliquescentes .

Quando adequadamente aquecidos, os cristais hidratados podem libertar a sua água de cristalização. Com base nesta propriedade,podemos calcular o teor de água de cristalização nestes compostos. Neste trabalho experimental vamos determinar o número de moléculas de água de cristalização do sulfato de cobre hidratado, a partir da diferença de massa, verificada por aquecimento de uma amostra do sal, que se transforma em sulfato de cobre anidro, $CuSO_4$.

Material

Balança analitica
Exsicador com sílica-gel
Estufa a 150º C
Pinça de madeira
Copo de 50 ml

1- Espátulas
1- Vidro de relógio
1- Almofariz pequeno
Sulfato de cobre hidratado
1- termómetro
1- tubo de ensaio

Procedimento Experimental - 1ª. Parte

1- Ligue a estufa e regule o seu termostato para a temperatura que o docente lhe indicar. Em seguida, coloque um copo com sílica-gel, de cor azul, no interior da caixa da balança analítica.

2- Pese um copo de 50 ml numa balança descoberta. Em seguida, transfira para o copo, com o auxílio de uma espátula, uma quantidade de sulfato de cobre hidratado compreendida entre 2 e 3 g , e pese o conjunto numa balança descoberta.

3- Moa os cristais de sulfato de cobre hidratado num almofariz até obter um pó muito fino.

4- Pese um vidro de relógio na balança analítica coberta.

5- Deite para o vidro de relógio o pó de sulfato de cobre hidratado, previamente moído, e volte a pesar o conjunto na balança analítica coberta .

6- Espalhe o pó de sulfato de cobre hidratado no vidro de relógio, por forma a maximizar a superfície de contacto ao ar e aumentar a eficiência do processo de desidratação.

7- Verifique se a temperatura do termómetro, instalado superiormente na estufa, indica a temperatura desejada. Atingida esta, introduza o vidro de relógio com o pó de sulfato de cobre hidratado na estufa.

8- Ao fim de 60 minutos abra a porta da estufa, com pouca abertura, a fim de verificar a cor apresentada pelo pó. Deve retirar este da estufa apenas quando a sua côr fôr branca. O sulfato de cobre hidratado ter-se-á convertido em sulfato de cobre anidro.

9- Coloque o exsicador perto da estufa. Retire o vidro de relógio com sulfato de cobre da estufa, com recurso a uma pinça de madeira, e introduza-o rapidamente no exsicador.

10- Deixe arrefecer cerca de 30 minutos no interior do exsicador, que deve levar para junto da balança analítica. Decorrido esse tempo, pese o conjunto (vidro de relógio + pó de sulfato de cobre) na balança analítica. Deve ter o cuidado de fechar bem as portas da caixa da balança.

Registos Experimentais e Cálculos

massa do vidro de relógio _____

massa do vidro de relógio + sal hidratado _____

massa do sal hidratado _____

massa do vidro de relógio + sal anidro _____

massa do sal anidro _____

massa de água libertada _____

número de moles de água _____

número de moles de $CuSO_4$ _____

fórmula do sal hidratado _____

Procedimento Experimental - 2ª. Parte

11- Introduza um termómetro num tubo de ensaio e junte água destilada até que seja coberto o reservatório de mercúrio. Aguarde 15 minutos e registe a temperatura inicial da água.

12- Adicione ao tubo de ensaio o pó de sulfato de cobre anidro preparado anteriormente. Registe a nova temperatura obtida.

Conclusões

Qual é a relação entre os dois processos ensaiados?

Qual dos processos é espontâneo?

Qual dos processos é exotérmico?

6º Trabalho Prático:

Introdução à Oxidação-Redução e Pilhas Electroquímicas

1. Introdução

Nesta experiência vamos observar algumas reacções de oxidação-redução entre alguns metais e iões metálicos. A análise qualitativa das observações permite avaliar da capacidade relativa dos metais como redutores e dos iões metálicos como oxidantes , indicando também quais as combinações metal-ião metálico que produzem reacções espontâneas.

Na 2ª parte do trabalho utiliza-se uma das reacções de oxidação-redução anteriores para construir uma pilha electroquímica (ou célula galvânica).

2. Parte Experimental

1ª parte

a) prepare pequenas placas de zinco , cobre e chumbo , limpando-as com uma lixa.

b) observe as reacções de cada um dos metais quando mergulhados em cada uma das seguintes soluções:

i) nitrato de zinco 0.1 M , $Zn(NO_3)_2$

ii) nitrato de cobre o.1 M , $Cu(NO_3)_2$

iii) nitrato de chumbo 0.1 M , $Pb(NO_3)_2$

iv) nitrato de prata 0.1 M , $AgNO_3$

2ª parte: construção de uma pilha de semi-elementos:

$Zn(s)/Zn^{2+}$ (0.5 M)

$Cu(s)/Cu^{2+}$ (0.5 M)

a) coloque a solução de nitrato de cobre 0.5 M , mais ou menos até meio de um copo de percipitação de 100 ml , mergulhando na solução uma lâmina de cobre previamente limpa; ligue o eléctrodo de cobre ao terminal positivo do voltímetro.

b) coloque a solução de nitrato de zinco 0.5 M , num copo semelhante e introduza a barra de zinco previamente limpa; ligue o eléctrodo de zinco ao terminal negativo do voltímetro.

c) estabeleça o contacto entre as duas soluções , com uma ponte salina , e faça a leitura de voltagem , registando-a.

3. Questões

Qual dos metais ensaiados foi oxidado por duas das soluções de ião metálico?

Explique o funcionamento da pilha que construiu e compare o valor obtido com o esperado.

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

Curso de Construção Civil — Disciplina: Química

TRABALHO PRÁTICO Nº 7.: Corrosão do ferro

INTRODUÇAO

A corrosão é um fenómeno electroquímico pelo qual os metais se deterioram por exposição aos agentes químicos (por exemplo: oxigénio e humidade). Trata-se duma oxidação.

A corrosão dos metais, designadamente o enferrujamento do ferro, causa enormes prejuízos materiais.

A equação química que traduz a ferrugem é:

$$2\ Fe_{(s)} + \frac{3}{2}\ O_{2\ (g)} + x\ H_2O_{(l)} \rightarrow Fe_2O_3\ (H_2O)\ x$$

e mostra serem necessários, ao mesmo tempo, oxigénio e água. Como o óxido formado (a ferrugem) não adere ao metal a corrosão prossegue continuamente.

Este fenómeno assume hoje uma enorme importância, dadas as despesas avultadas feitas em todo o mundo, principalmente pelos milhões de toneladas de ferro anualmente abandonadas para sucata e os gastos em medidas preventivas (pintura e protecção por camadas electrodepositadas como por exemplo a cromagem) para o evitar com este trabalho prático pretende-se diversas situações, de modo a proporcionar ao aluno um melhor conhecimento deste fenómeno e como evitá-lo.

MATERIAL

- Tubos de ensaio
- Algodão
- Pregos de Ferro
- Fio de cobre
- Placas de Zinco
- Ferro de soldar
- Solda
- lixa
- etiquetas

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1 - Disponha quatro tubos de ensaio, numerando-os. e cubra o fundo com algodão.
2 - No primeiro, com o algodão bem seco, coloque um prego de ferro.
3 - No segundo, humedeça o algodão com água e coloque outro prego de ferro.
4 - No terceiro, humedeça o algodão com água e coloque um prego de ferro soldado a um fio de cobre.
5 - No quarto, humedeça o algodão com água e coloque um prego de ferro soldado a uma pequena barra de zinco.
6 - Guarde os quatros tubos de ensaio, devidamente numerados e identificados e vá observando em aulas sucessivas, tendo o cuidado de humedecer o algodão se necessário e registando as observações feitas.

REGISTO DAS OBSERVAÇOES E CONCLUSOES

- Qual dos pregos sofreu maior oxidação?

- Qual dos pregos foi menos oxidado?

- Qual a justificação encontrada para as observações efectuadas?

8º Trabalho Prático: Recristalização

1. INTRODUÇÃO:

A recristalização é o método mais frequentemente utilizado na purificação de um sólido, baseando-se fundamentalmente na diferença de solubilidade das substâncias em vários solventes.

Na generalidade, os sólidos são mais solúveis a quente do que a frio. Na escolha de um solvente apropriado a uma recristalização temos a considerar que:

1) O solvente não pode reagir com a substância a recristalizar.
2) Nos ensaios de solubilidade, dever-se-à começar por ensaio a frio, eliminando-se imediatamente todos aqueles solventes que dissolvam bem a frio.
3) Os solventes que não dissolvam, ou dissolvam mal a frio, ensaiar-se-ão a quente. O sólido a recristalizar deverá ser razoàvelmente solúvel próximo do ponto de ebulição do solvente. Geralmente, se o sólido é menos solúvel do que 5g/100 ml, o processo de recristalização torna-se ineficaz.
4) O ponto de ebulição do solvente não pode exceder o ponto de fusão do sólido.

Quando não é possível encontrar um solvente com as características apropriadas para uma recristalização, utilizam-se solventes mistos. Assim, a substância é dissolvida a quente na mínima quantidade dum solvente em que seja muito solúvel e a este é adicionado gota a gota um outro em que seja pouco solúvel, até ao aparecimento de uma turvação, eliminando-se esta por aquecimento. Os dois solventes terão que ser totalmente miscíveis.

Uma recristalização consta de quatro operações:

a) Escolha do solvente apropriado
b) Dissolução do composto na mínima quantidade (volume) do solvente, geralmente a uma temperatura perto do ponto de ebulição do solvente
c) Cristalização por arrefecimento da solução
d) Separação do sólido purificado por filtração.

No caso de haver mais do que um solvente possível, dever-se-à atender ao preço, inflamabilidade e disponibilidade do solvente. Sempre que possível, optar-se-à pela água.

SOLVENTES COMUNS PARA CRISTALIZAÇÕES:

SOLVENTE	P. EBULIÇÃO
Água	100°C
*Álcool metílico (metanol)	64,5°C
*Álcool etílico (etanol)	78°C
*Álcool butílico (butanol)	117°C

SOLVENTE	P. EBULIÇÃO
*Propanona	56°C
*Éter dietílico	34°C
*Éter de petróleo	20 - 90°C
Clorofórmio	61°C
Tetracloreto de carbono	76°C
*Benzeno	80°C
Ácido acético glacial	118°C
Acetato de etilo	78°C

* Líquidos inflamáveis

PONTO DE FUSÃO COMO CRITÉRIO DE PUREZA

O ponto de fusão de uma substância cristalina, é a temperatura a qual coexistem as fases sólida e líquida da substância, em equilibrio. O ponto de fusão é uma medida das forças inter e intramoleculares; quanto mais elevado é o ponto de fusão, maior é a atracção entre as moléculas.

O ponto de fusão de um composto puro, é determinado pela observação da temperatura à qual ocorre a transição sólido- líquido, a qual, na prática, corresponde a uma zona de fusão (aproximadamente 0,5°C).

Na literatura, a temperatura de fusão mencionada refere-se geralmente ao extremo superior da zona de fusão (temperatura mais elevada).

A presença de impurezas causa, geralmente, um aumento da zona de fusão e uma diminuição na temperatura de fusão..

2. PARTE EXPERIMENTAL:

A - ESCOLHA DO SOLVENTE:

Os ensaios de solventes devem efectuar-se, utilizando pequenas quantidades de solventes e de amostra, pelo que, normalmente, se efectuam em tubos de ensaio.
IMPORTANTE: Se o solvente for inflamável, dever-se-à efectuar o aquecimento em banho maria.

1 - Num tubo de ensaio introduza uma pequena quantidade de sólido a recristalizar (0,1 g).
2 - Adicione, gota a gota, o solvente agitando continuamente.
3 - Depois de adicionar aproximadamente 1 ml (20-25 gotas), observe o que se passa.
4 - Se o sólido dissolveu por completo, considere-o muito solúvel no solvente utilizado e escolha outro.
5 - Se o sólido não dissolveu completamente, aqueça suavemente a mistura até ao seu ponto de ebulição, agitando.
6 - Se no passo 5 o sólido dissolveu completamente considere-o fàcilmente so-

lúvel a quente.

Se o sólido não dissolveu totalmente, adicione mais solvente até que ele se dissolva todo, à temperatura de ebulição do solvente.

NOTA: Utiliza na execução da parte A os seguintes solventes. água, etanol, éter, acetona e benzeno.

B - RECRISTALIZAÇÃO:

1 - Dissolva o sólido prèviamente pulverizado, na quantidade mínima de solvente seleccionado na parte A, adicionando pequenas porções para um erlenmeyer de 100 ml. Junte 2 ou 3 pedaços de porcelana a fim de manter a ebulição constante. Agite e aqueça a mistura solvente-sólido ao ponto de ebulição do solvente antes de cada adição do mesmo. Observe a quantidade de sólido que se dissolve depois de cada adição do solvente e estime a quantidade total necessária (se 50 ml de solvente dissolve metade do sólido, então 100 ml deverá dissolver a totalidade).

Depois de ter dissolvido completamente o sólido, adicione uma pequena porção de solvente (5 ml)(geralmente não mais do que 10% do volume total de solvente), para evitar a saturação.

As impurezas são separadas por filtração da solução quente. Se não houver sólido insolúvel no erlenmeyer, proceder-se-á como em 4.

2 - Num erlenmeyer contendo uma quantidade suficiente de solvente para encher o fundo e 2 ou 3 pedaços de porcelana, coloca-se um funil com papel de filtro para a filtração do sólido insolúvel. Este erlenmeyer é colocado no aquecimento e o solvente é aquecido ao ponto de ebulição, de tal modo que os seus vapores aqueçam o erlenmeyer, o funil e o filtro, a fim de evitar que a cristalização ocorra durante a filtração.

3 - Agite o erlenmeyer que contém o sólido dissolvido e verta a solução quente, cuidadosamente, no papel de filtro aquecido pelos vapores de solvente. Se ocorrer cristalização quer no papel de filtro, quer no erlenmeyer, aqueça uma pequena porção de solvente no erlenmeyer e verta-a outra vez no papel de filtro.

4 - O excesso de solvente adicionado é agora removido por evaporação da solução no aquecimento.

5 - Retire o erlenmeyer do aquecimento e deixe recristalizar por arrefecimento à temperatura ambiente. Depois de terminar o crescimento dos cristais, pode-se continuar o arrefecimento colocando o erlenmeyer num banho de gelo, para ocorrer uma cristalização adicional.

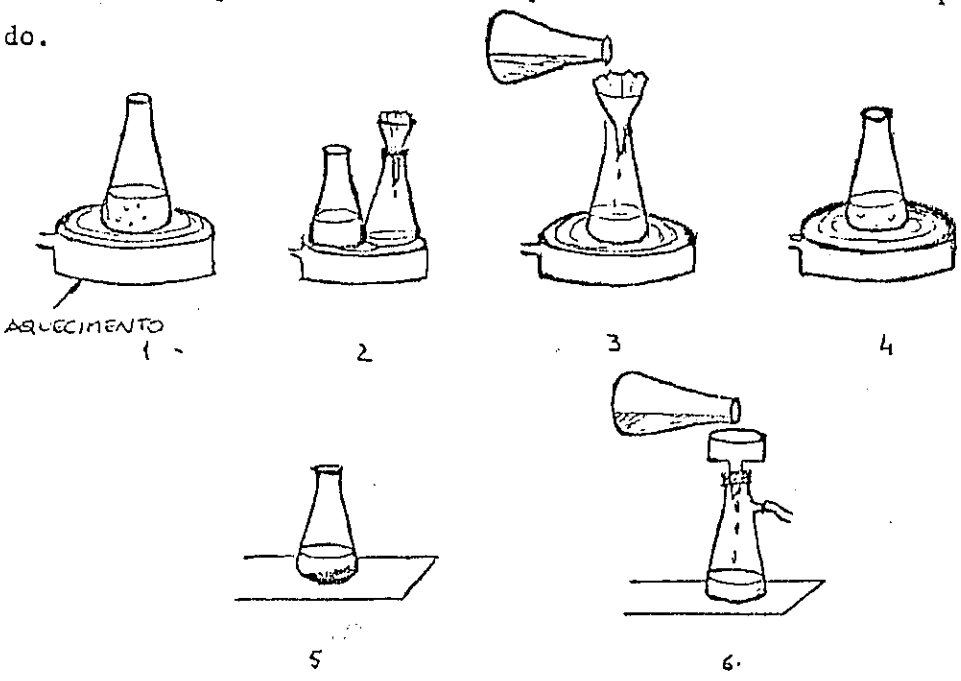
6 - O sólido cristalizado é agora filtrado atrvés de um funil de Buchner sob pressão reduzida.

Um pequeno volume de solvente frio (ou arrefecido em gelo) é deitado através do papel de filtro para assegurar que o mesmo se fixe convenientemente contra os buracos do funil. Com uma vareta de vidro e uma pequena quantidade de solvente transfira o sólido para o funil de Buchner. A sucção termina

7 - Se o solvente é evaporado do filtrado e se repetirem os passos 4 e 6, pode obter-se uma segunda cristalização.

8 - Colocar os cristais obtidos na estufa e, na aula seguinte, pesá-los e determinar o rendimento.

9 - Determine os pontos de fusão do produto sólido antes e depois de cristalizado.



9º Trabalho Prático: Determinação gravimétrica do teor de sulfatos em inertes para argamassas e betões

anexo: especificação do LNEC

MHOP — LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL — PORTUGAL

D O C U M E N T A Ç Ã O   N O R M A T I V A

E S P E C I F I C A Ç Ã O   L N E C

E 137 - 1978

cdu

691.322:543(083.74)

S/B   Dp2

JUNHO 1978

INERTES PARA ARGAMASSAS E BETÕES

DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SULFATOS

A presente edição substitui a de 1964.

GRANULATS POUR MORTIERS ET BÉTONS

Détermination de la teneur en sulfates

OBJET

La présente spécification a pour objet de décrire la méthode de détermination de la teneur en sulfates solubles dans l'acide chlorydrique des granulats destinés à la confection de mortiers et bétons.

AGGREGATES FOR MORTAR AND CONCRETE

Determination of the sulfates content

SCOPE

The present specification provides a procedure for determining the content of hydrochloric acid soluble sulfates in aggregates for use in cement mortar and in concrete.

1 — OBJECTO

A presente especificação destina-se a fixar o modo de determinar o teor em sulfatos solúveis em ácido clorídrico de inertes para argamassas e betões.

2 — RESUMO DO PROCESSO

Ataque do inerte com ácido clorídrico, filtração da solução obtida, adição de solução de cloreto de bário ao filtrado, separação do precipitado de sulfato de bário por filtração, calcinação e pesagem do precipitado.

3 — REAGENTES E AUXILIARES

Todos os reagentes referidos são para análise.

a) Ácido clorídrico ($\rho \simeq 1{,}19\ g/cm^3$).

b) Solução de cloreto de bário ($BaCl_2 . 2H_2O$) a 100 g/dm³.

4 — APARELHOS E UTENSÍLIOS

a) Estufa para secagem a 105-110 °C.

b) Dispositivo para britagem do inerte.

c) Moinho de bolas.

d) Peneiro de rede de malha quadrada com a abertura nominal de 212 µm (¹).

e) Copos de precipitação de 250 cm³ e de 500 cm³.

f) Provetas graduadas de 5 cm³ e de 10 cm³.

g) Cadinho de porcelana com cerca de 40 mm de diâmetro de boca.

h) Mufla capaz de manter 850 °C ± 50 °C.

i) Balança sensível a 0,1 mg.

5 — TÉCNICA

5.1 — Preparação da amostra

Homogeneiza-se o melhor possível a amostra, para o que, sendo necessário, se britam as partículas de maiores dimensões. Espalha-se o material e retiram-se de vários pontos pequenas fracções até perfazer uma quantidade de cerca de 250 g, que se seca na estufa a 105-110 °C, durante pelo menos 16 h.

Após arrefecimento, mói-se o material no moinho de bolas até que passe no peneiro de 212 µm; homogeneiza-se, esquartela-se, toma-se uma quantidade de cerca de 100 g, seca-se na estufa a 105-

(¹) O peneiro indicado é definido na ASTM Standard E 11-70 e corresponde ao peneiro de abertura nominal de 0,210 mm anteriormente considerado na ASTM Standard E 11-61. Ver a Norma NP-1458.

-110 °C até massa constante e deixa-se arrefecer num exsicador, onde deve permanecer até ao momento do ensaio.

5.2 — Determinação

Paralelamente à determinação, e nas mesmas condições, realiza-se um ensaio-testemunha com as mesmas quantidades de reagentes.

Do material preparado como se indica em 5.1 efectuam-se três tomas de cerca de 5 g; se o teor em sulfatos do inerte for elevado (p. ex. da ordem de 1 % ou superior), o que porém não é corrente, podem efectuar-se tomas com massa inferior à indicada.

Procede-se para cada um das tomas para ensaio como a seguir se indica.

Introduz-se a toma num copo de precipitação [illegible]0 cm³, juntam-se 10 cm³ de água, agita-se e adiciona-se ácido clorídrico, gota a gota, até não se verificar efervescência; junta-se um excesso de 5 cm³ de ácido clorídrico, tapa-se o copo com um vidro-de-relógio e aquece-se a solução até à ebulição que se deve manter durante 15 min.

Filtra-se a solução resultante através de filtro de poros médios, lavam-se o copo e o resíduo cinco vezes com pequenos volumes de água quente (cerca de 10 cm³ para cada lavagem) e recolhe-se o filtrado num copo de precipitação de 500 cm³.

Adiciona-se água até se perfazer cerca de 250 cm³, aquece-se até à ebulição e juntam-se, gota a gota, lentamente e agitando constantemente, 10 cm³ de solução de cloreto de bário, quente; mantém-se a ebulição até formação completa do precipitado.

Tapa-se o copo com um vidro-de-relógio e mantém-se sobre banho de vapor durante 12 h, pelo menos, tendo o cuidado de adicionar mais água, [illegible] necessário, para se manter, aproximadamente, o [illegible]ume inicial da solução.

Filtra-se através de dois filtros de poros apertados, sem cinzas, lavam-se o copo e o precipitado cinco vezes com pequenos volumes de água quente (cerca de 10 cm³ para cada lavagem).

Introduz-se o papel de filtro, com o precipitado, no cadinho de porcelana previamente tarado, seca-se e incinera-se com precaução para não inflamar o papel de filtro, calcina-se o resíduo na mufla a 850 ± 50 °C, durante 1 h, deixa-se arrefecer num exsicador e pesa-se.

6 — RESULTADO

6.1 — Cálculo

Sendo:

m_1 — massa da toma para ensaio
m_2 — massa do resíduo da calcinação
m_3 — massa do resíduo da calcinação, obtido no ensaio-testemunha,

todas expressas na mesma unidade, o teor em sulfatos de cada toma, expresso em trióxido de enxofre, em percentagem, é:

$$34{,}3 \times \frac{m_2 - m_3}{m_1}$$

e o teor em sulfatos da amostra é dado pela média dos valores obtidos nas determinações efectuadas com as três tomas.

6.2 — Apresentação

O resultado apresenta-se arredondado às centésimas.

10º Trabalho Prático:

DETERMINAÇÃO GRAVIMETRICA DE SULFATOS NUMA AGUA

1) - Tomar 200 ml de água a analisar para um copo de 500 ml. Adicionar 5 ml de HCl a 10%, aquecer à ebulição. Adicionar gota a gota 20 ml de uma solução quente de cloreto de bário, $BaCl_2 .2H_2O$, a 10% agitando constantemente.

2) - Cobrir um copo com um vidro relógio, e colocar num banho de vapor até redução do volume da solução para metade.

3) - Filtrar a solução anterior através de um cadinho de placa porosa, préviamente levado a peso constante; transferir todo o precipitado para o cadinho e lavar com água quente, até 3 a 5 cm^3 do filtrado não formem precipitado com algumas gotas de uma solução de nitrato de prata, $AgNO_3$.

4) - Colocar o cadinho, contendo o precipitado, numa estufa a 100 - 110°C. Levar a peso constante (a cerca de 800°C).

NOTAS - Sol de HCl a 10% - 10 ml de HCl concentrado para um volume total de 100 ml.

Sol de $BaCl_2 .H_2O$ a 10% - 10g de sólido para um volume total de 100 ml.

Para levar o cadinho a peso constante:
colocar na mufla a 800°C, durante cerca de 30 minutos. Retirar com cuidado para um excicador, deixar arrefecer até à temperatura da sala onde se encontra a balança, e pesar. Repetir o processo até a diferença entre pesagens não ultrapassar 0,0002 g.

11º Trabalho Prático : Doseamento do cobre num latão

I-Fundamento

O latão é uma liga de cobre e zinco, contendo vulgarmente pequenas quantidades de estanho sob a forma de ácido meta-estânico (H_2SnO_3) que por calcinação, origina o óxido estânico, que é a forma de doseamento do estanho. Para separar o chumbo, adiciona-se ácido sulfúrico ao filtrado do precipitado de H_2SnO_3: precipita então o sulfato de chumbo que é filtrado e pesado, após calcinação.

O cobre é separado dos restantes metais sob a forma de tiocinato cuproso, que precipita em presença de ácido sulfuroso (ou em sal deste ácido)

$$2Cu^{2+} + 2SCN^- + H_2SO_3 + H_2O \text{------} 2CuSCN + SO_4^{2-} + 4H^+ .$$

O ferro é separado por precipitação do hidróxido de Fe(III) e é doseado sob a forma de óxido férrico, obtido por calcinação do hidróxido.

Finalmente o zinco é precipitado sob a forma de fosfato de amónio e zinco, que, por calcinação, origina o pirofosfato que é pesado para o doseamento do zinco.

No nosso trabalho apenas será doseado o cobre, fazendo-se a separação prévia do estanho e do chumbo.

II- Modo de proceder

Preparação e Solubilização da amostra

Lavar a amostra com éter e seca-la por exposição ao ar.

Pesar rigorosamente cerca de 1 grama de latão. Colocar a quantidade pesada num copo de 250cm³ e adicionar 15cm³ de HNO_3 16N misturado com 10cm³ de água.

2.- Separação do estanho

Evaporar em banho de água a uma temperatura de 80-100ºC durante 10 minutos. Se aparecer um precipitado, a liga conterá estanho. Filtrar.

3.- Separação do chumbo

Juntar 4cm³ de H_2SO_4 18M ao filtrado anterior e evaporado em banho de água durante 15 minutos. Arrefecer, diluir com 25cm³ de água, aquecer perto da fervura e agitar. Juntar 50cm³ de água e deixar descansar até o líquido ficar á temperatura ambiente. Filtrar para um Erlenmyer de 500cm³. Lavar o precipitado com 60cm³ de H_2SO_4 6N 6M

4.- Separação e doseamento do cobre

Juntar NH_3 4N ao filtrado e líquidos de lavagem até se obter um leve precipitado. Adicionar 10cm³ de H_2SO_4 6N, diluir para 300cm³ e juntar então 25cm³ duma solução a 10% de bissulfito de sódio. Aquecer perto da fervura e juntar lentamente e agitando 20cm³ duma solução a 10% de tiocianato de amónio. Deixar arrefecer à temperatura ambiente (até à aula seguinte).

Filtrar num cadinho de filtração prèviamente tarado.

Lavar o precipitado de CuSCN com uma mistura de 100cm³ de tiocianato de amónio de 0,01% e 100cm³ de bissulfito de amónio a 0,01%.

Secar ao ar e a 110ºC o precipitado de CuSCN. Deixar arrefecer em excicador e determinar o peso do precipitado obtido.

Calcular a percentagem de cobre na amostra de latão em estudo.

III-- Referências

I. M. Kolthoff e E. B. Sandell, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" (3ª. ed. 1952) .

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

Curso de Construção Civil — Disciplina: Química

TRABALHO PRÁTICO Nº 12: Determinação do calor libertado durante o tempo de presa

INTRODUÇÃO

Uma reacção química ou transformação física que se verifique num sistema fechado implica normalmente trocas de energia com o meio exterior. Essas trocas de energia podem assumir duas formas: CALOR E TRABALHO.

As transformações químicas ou físicas podem ser endotérmicas ou exotérmicas, conforme absorvem ou libertam calor.

Ao aquecermos uma dada massa de água num vaso fechado, praticamente todo o calor fornecido à água se traduz num aumento da respectiva temperatura.

$$\text{Calor} + H_2O_{(e)} \longrightarrow H_2O_{(e)}$$

$$T_i \qquad\qquad T_f > T_i$$

Se, inversamente, a água a uma certa temperatura for deixada em contacto com o ar a temperatura mais baixa, então a água cede calor ao meio exterior e a sua temperatura baixa.

$$H_2O_{(e)} \longrightarrow H_2O_{(e)} + \text{calor}$$

$$Ti \qquad\qquad T_f < Ti$$

Em qualquer dos casos essa quantidade de calor pode ser calculada pela expressão $Q = mc\,T$ em que m é a massa de água, c o calor específico de água e $T = T_f - T_i$ a variação de temperatura.

Esta quantidade de calor posta em jogo na transformação chama-se CALOR DE REACÇÃO.

MATERIAL E REAGENTES

- Vaso calorimétrico
- Termómetro
- Copo de Precipitação
- Balança
- Papel de alumínio
- Cimento de presa rápida
- Areia
- Proveta de 30 ml
- Espátula
- Vidros de relógio

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1 - Pesar um copo de 250 ml numa balança e em seguida deitar no copo água destilada até cerca de metade do seu volume e determinar a massa de água.

2 - Introduzir um termómetro no copo com água e colocar o copo dentro de de um vaso calorimétrico. Passados 15 minutos registar a temperatura.

3 - Pesar numa balança 25 gr. de cimento de presa rápida e 75 gr. de areia.

4 - Juntar o cimento e a areia num papel de prata e com a espátula misturar bem. Em seguida adicionar à mistura 30 ml de água e amassar bem.

5 - Envolver a mistura no papel de prata fazendo uma bola, vedando bem, e introduzir a mistura no copo do vaso calorimétrico. Fechar bem o vaso e observar a variação de temperatura.

6 - Registar o valor mais elevado de temperatura observada.

REGISTOS E CALCULOS

- Massa de água .....
- Temperatura inicial da água (T_i) .....
- Temperatura final da água (T_f) .....
- Variação de Temperatura (ΔT) .....
- Quantidade de calor libertado na reancção .....

BIBLIOGRAFIA

[1] Malm , L.E. , *Manual de Laboratório Para Química - Uma Ciência Experimental* , 2ª ed. , Fundação Calouste Gulbenkian , Lisboa , 1980

[2] Russel , J.B. , *Química Geral* , McGraw-Hill , São Paulo , 1982

[3] Bueno , W. , et al. , *Química Geral* , McGraw-Hill , São Paulo , 1978

[4] Atkins , P.W. , et. al , *General Chemistry* , Scientific American Books , New York , 1992

[5] Chang , R. , *Chemistry* , 4th ed. , McGraw-Hill , New York , 1991

[6] Nunes , V.M.B. , Eusébio , M.E.S., *Manual Prático de Análise Química de Águas* , ed. Departamento de Química da Universidade de Coimbra , Coimbra , 1991

INDICE

I. Revisão de conceitos básicos

I.1. Elementos , compostos e misturas 1

I.2. Massas atómicas , moleculares e conceito de mole . 2

I.3. Fórmulas empíricas e moleculares 4

Ficha de exercícios I 5

II. Soluções e unidades de concentração 6

Ficha de exercícios II 11

III. Estequeometria 13

Ficha de exercícios III 18

IV. Acerto de equações 20

Ficha de exercícios IV 28

V. Segurança em laboratórios 29

VI. Reconhecimento de material de vidro 54

VII. Técnicas Laboratoriais

VII.1. Cristalização 58

VII.2. Filtração 63

VII.3. Análise Gravimétrica 65

VII.4. Análise Volumétrica 69

VIII. TRABALHOS PRÁTICOS DE LABORATÓRIO

1º Trabalho : medição de volumes e massas de líquidos 81

2º Trabalho : preparação e aferição de soluções 90

3º Trabalho : titulação de uma solução de hidróxido de sódio com uma solução de cloreto de hidrogénio de concentração conhecida 93

4º Trabalho : determinação do pH de solos 95

5º Trabalho : determinação da água de cristalização 98
6º Trabalho : introdução à oxidação-redução e pilhas electroquímicas 101
7º Trabalho : corrosão do ferro 103
8º Trabalho : recristalização 105
9º Trabalho : determinação gravimétrica do teor de sulfatos em inertes para argamassas e betões 109
10º Trabalho : determinação gravimétrica de sulfatos numa água 112
11º Trabalho : doseamento do cobre num latão . 113
12º Trabalho : determinação do calor libertado durante o tempo de presa 114
BIBLIOGRAFIA 116