

Trabalho prático nº 1

Papel, cartão e pastas

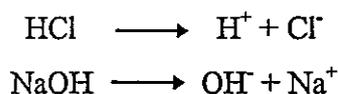
Determinação do pH dos extractos aquosos

Reacções de ácido-base

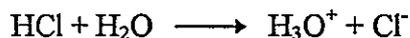
As reacções ácido-base têm enorme importância em química, nomeadamente nos processos químicos industriais e nos processos biológicos. Em numerosos processos o controlo das características ácido-base do meio é fundamental. Daí o interesse da determinação experimental do pH. Neste trabalho vamos determinar o pH de extractos aquosos de um papel, uma vez que este é um ensaio analítico importante na caracterização de papel e cartões, com interesse para as indústrias gráficas.

Ácidos e Bases

Segundo *Arrhenius*, um ácido pode ser definido como uma substância que, quando dissolvida em água, se dissocia libertando iões de hidrogénio, H^+ , e iões negativos, e uma base pode ser definida como uma substância capaz de fornecer iões hidróxido, OH^- , e iões positivos para a solução. Como exemplos temos o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio:



Na realidade, o ião H^+ não existe como espécie livre em solução aquosa, mas sim associado a moléculas de água. No caso do ácido clorídrico a reacção que ocorre é:

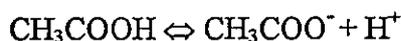


A teoria de *Arrhenius* não explicava também como é que certos compostos que não contêm o ião OH^- se comportam como bases, reagindo com ácidos.

A teoria mais geral de ácido-base é devida a *Bronsted* e *Lowry*, que propuseram as seguintes definições: *um ácido é uma substância capaz de ceder protões, H^+ , e uma base é uma substância capaz de aceitar protões.*

Os ácido que se dissociam completamente (como o HCl) são designados *ácidos fortes*. Outros exemplos são o ácido nítrico, HNO_3 , o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , etc. Os

ácidos que não se dissociam completamente são chamados *ácidos fracos*. O ácido acético, CH_3COOH é um exemplo de um ácido fraco:



Também existem bases fortes, como o hidróxido de sódio, e bases fracas, como o amoníaco:



As espécies químicas $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, etc., que diferem de um próton constituem *pares ácido-base conjugados*. Há certas espécies que podem actuar quer como ácidos quer como bases, designadas *anfotéricas*. Um exemplo é a água, H_2O .

Força relativa de ácidos e bases

Consideremos a seguinte reacção ácido-base:



Podemos escrever a expressão para a constante de equilíbrio através da equação:

$$K = \frac{[\text{B}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}] \times [\text{H}_2\text{O}]}$$

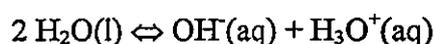
Contudo, em soluções diluídas a concentração de água pode considerar-se constante, e a constante de equilíbrio vem simplesmente:

$$K_a = \frac{[\text{B}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$$

K_a é designada por constante de ionização do ácido ou *constante de acidez*. Quanto maior for K_a , mais forte é o ácido. Analogamente, para uma base fraca temos:

$$K_b = \frac{[A] \times [OH^-]}{[B]}$$

A constante K_b chama-se *constante de basicidade*. Para o caso da autoionização da água,



temos:

$$K_w = [OH^-] \times [H_3O^+]$$

Esta constante designa-se habitualmente por *produto iónico da água*. O seu valor a 25 °C é precisamente 1×10^{-14} .

Das equações anteriores podemos concluir que, para um par ácido-base conjugado A/B, se obtém:

$$K_a \times K_b = K_w$$

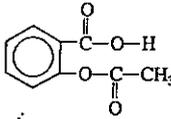
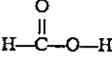
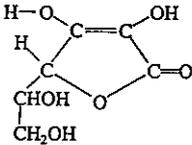
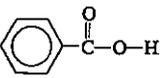
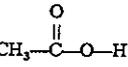
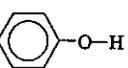
Na tabela seguinte encontram-se algumas constantes de ionização para ácidos e respectivas bases conjugadas. Podemos verificar que para todos os casos $K_a \times K_b$ é igual ao produto iónico da água. Por exemplo, para o par ácido fórmico/ião formato, $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$, temos:

$$K_a = 1.7 \times 10^{-4}$$

$$K_b = 5.9 \times 10^{-11}$$

$$K_a \times K_b = 1 \times 10^{-14}$$

Tabela: Constantes de ionização de alguns ácidos fracos a 25 °C

Nome do ácido	Fórmula	Estrutura	K_1	Base conjugada	K_2
Ácido fluorídrico	HF	H—F	$7,1 \times 10^{-4}$	F ⁻	$1,4 \times 10^{-11}$
Ácido nitroso	HNO ₂	O=N—O—H	$4,5 \times 10^{-4}$	NO ₂ ⁻	$2,2 \times 10^{-11}$
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	C ₉ H ₈ O ₄		$3,0 \times 10^{-4}$	C ₉ H ₇ O ₄ ⁻	$3,3 \times 10^{-11}$
Ácido fórmico	HCOOH		$1,7 \times 10^{-4}$	HCOO ⁻	$5,9 \times 10^{-11}$
Ácido ascórbico*	C ₆ H ₈ O ₆		$8,0 \times 10^{-5}$	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	$1,3 \times 10^{-10}$
Ácido benzóico	C ₆ H ₅ COOH		$6,5 \times 10^{-5}$	C ₆ H ₅ COO ⁻	$1,5 \times 10^{-10}$
Ácido acético	CH ₃ COOH		$1,8 \times 10^{-5}$	CH ₃ COO ⁻	$5,6 \times 10^{-10}$
Ácido cianídrico	HCN	H—C≡N	$4,9 \times 10^{-10}$	CN ⁻	$2,0 \times 10^{-5}$
Fenol	C ₆ H ₅ OH		$1,3 \times 10^{-10}$	C ₆ H ₅ O ⁻	$7,7 \times 10^{-5}$

Escala de pH

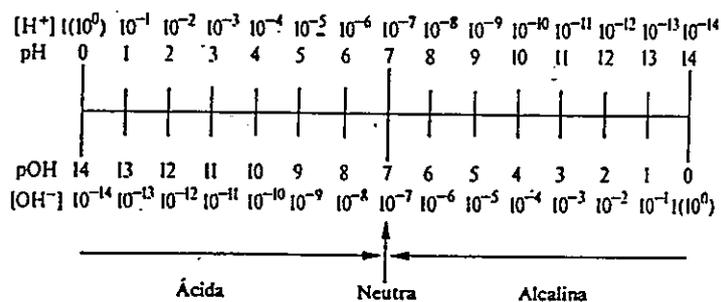
Em soluções diluídas, a concentração de H⁺, em *molaridade* (mol/l), envolve números muito pequenos, e pouco práticos. Um conceito importante, introduzido por *Sorensen* em 1909, e de grande utilidade em numerosas aplicações, é o conceito de *pH*. Matematicamente, o pH define-se da seguinte forma:

$$pH = -\log [H^+]$$

O *pH* exprime a concentração de iões de hidrogénio numa escala que vai de 0 a 14. Uma solução neutra, a 25 °C, tem uma concentração de H⁺ igual a 1×10^{-7} , ou seja *pH* = 7. Uma *solução ácida* terá o *pH* < 7 e uma *solução básica* o *pH* > 7. Podemos ainda definir um outro parâmetro, o *pOH*, tal que:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

O esquema seguinte mostra a relação entre as características ácidas ou básicas de uma solução, e os valores de pH e pOH:



Note-se que, para uma solução aquosa a 25 °C temos:

$$pH + pOH = 14$$

Na tabela seguinte encontram-se os valores de pH para alguns líquidos comuns:

Líquido	pH
Suco gástrico	1.0-2.0
Sumo de limão	2.4
Vinagre	3.0
Sumo de laranja	3.5
Urina	4.8-7.5
Água exposta ao ar	5.5
Saliva	6.4-6.9
Leite	6.5
Água pura	7.0
Sangue	7.35-7.45
Lágrimas	7.4
Produto de limpeza (amónia)	11.5

Soluções tampão

Uma solução tampão pode ser obtida pela neutralização parcial de um ácido ou base fraca ou por adição de um ácido ou base fracas com um sal correspondente, isto é, contendo um ião comum. Estas soluções têm a particularidade de manter o pH aproximadamente constante, mesmo após a adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes. São soluções muito importantes em sistemas químicos (manter o pH do meio numa dada operação) e biológicos (a manutenção do pH constante em meios fisiológicos, como o sangue). Os padrões utilizados no laboratório para calibrar aparelhos medidores do pH, são soluções tampão.

Parte prática

Para executar a parte prática deste trabalho, vamos seguir a Norma Portuguesa NP 3610, do Instituto Português da Qualidade, de 1989. Esta Norma encontra-se em Anexo.

Registo de resultados

Massa de amostra:

Ensaio a quente/frio:

Temperatura:

Condutividade da água destilada utilizada:

Calibração do aparelho medidor do pH (descrição):

Determinação do pH; registo dos resultados:

Questões pós-laborais

Calcular o pH dos extractos aquosos de papel nos ensaios a frio e a quente (valor médio das determinações efectuadas):

Que conclusões pode retirar acerca do carácter ácido ou básico destes extractos?

Porque motivo foi calibrado o aparelho medidor do pH?

Explique o interesse prático desta determinação.

Exercício: Determinar o pH e pOH de uma solução 0.1 M de amoníaco:

NORMA PORTUGUESA

NP 3610

1989

Papel, cartão e pastas

Determinação do pH dos extractos aquosos

Papier, carton et pâtes

Détermination du pH des extraits aqueux

Paper, board and pulps

Determination of pH of aqueous extracts

CDU

676.1/7: 54.056:543.257.1

Descritores

Tecnologia do papel; papel: cartão; pasta de papel; preparação das amostras para ensaio; medição do pH; especificações do processo

Correspondência

ISO 6588(1981), harmonizado

Homologação

Diário da República, III Série, N.º 290, de 1989-12-19

Elaborado por
CT6 (PORTUCEL)

Edição
Abril de 1990

© IPQ reprodução proibida

Instituto Português da  Qualidade

Travessa Engenheiros
1649-016 Lisboa Portugal
Tel. (351) 217 100 000
Telex 313 200 000
Fax (351) 217 100 000

1. Objectivo

A presente Norma destina-se a fixar um método para determinação do pH dum extracto aquoso do papel, cartão ou pasta.

2. Campo de aplicação

O método aplica-se a todos os tipos de papéis, cartões e pastas cujo extracto aquoso tenha uma condutividade superior a 0,2 mS/m, determinada segundo a Norma NP 3190.

3. Referências

NP 21

Papel e cartão. Colheita de amostras para ensaios

NP 35

Papel e cartão. Determinação da humidade. Método de secagem pela estufa

NP 3185

Pastas. Determinação do teor de matéria seca

NP 3187

Pastas. Colheita de amostras para ensaios

NP 3190

Papel, cartão e pastas. Determinação da condutividade de extractos aquosos

4. Resumo do processo

Submissão de uma amostra de 2 g a extracção, durante 1 h, com 100 ml de água destilada fria ou fervente. Medição do pH do extracto a uma temperatura compreendida entre 20° C e 25° C.

5. Reagentes

5.1. Água destilada ou desionizada

Deve utilizar-se água destilada ou desionizada em todo o ensaio. A condutividade da água não deve ultrapassar 0,1 mS/m, após ebulição e arrefecimento, como se indica em 8.2.2.

NOTA 1: Normalmente, a destilação e a desionização são ambas necessárias. Se não se tomarem grandes precauções na destilação e no emprego dos materiais que constituem o refrigerante e as superfícies com as quais o vapor condensado é susceptível de estar em contacto, o destilado corre o risco de exceder o nível de condutividade referido.

Se se proceder à desionização sem destilação, pode produzir-se um efeito tampão ocasionado pela presença de ácidos orgânicos, se, no tratamento de desionização, não for utilizada uma resina permutadora de iões fortemente básica.

NOTA 2: Quando não for possível obter a água com a pureza indicada, pode utilizar-se uma água com uma condutividade mais elevada, devendo, neste caso, mencionar-se essa condutividade no relatório.

5.2. Soluções-tampão de pH 4,0, 6,9 e 9,2

Estas soluções podem ser adquiridas directamente no comércio ou preparadas no laboratório (veja-se anexo).

6. Aparelhos e utensílios

6.1. Material corrente de laboratório

6.2. Equipamento de vidro, quimicamente resistente, para a extracção, constituído por balões com colo e rolhas esmeriladas e condensador de Liebig com macho rodado. Todos os utensílios de vidro devem ser cuidadosamente lavados com água destilada fervida (5.1.) e secos antes de serem utilizados.

6.3. Sistema de aquecimento regulável, manta ou placa eléctrica, com potência de pelo menos 200 W.

6.4. Medidor de pH, equipado com eléctrodo de vidro e calomelanos, ou com eléctrodos combinados, com uma sensibilidade de pelo menos 0,05 unidades de pH.

6.5. Termómetro centígrado que permita leituras até pelo menos 30° C.

7. Colheita e preparação da amostra

7.1. Colheita da amostra

A amostra de papel ou de cartão deve ser colhida de acordo com a NP 21 e a amostra de pasta deve ser colhida de acordo com a NP 3187.

7.2. Preparação da amostra

Corta-se ou rasga-se a amostra em pedaços com cerca de 5 mm x 5 mm, evitando-se tocá-los com as mãos, para o que se devem usar luvas convenientemente limpas. Colocam-se os pedaços sobre uma superfície limpa, misturam-se bem e guardam-se em recipiente limpo e fechado.

8. Técnica

8.1. Determinação do teor de matéria seca

Determina-se o teor de matéria seca segundo a Norma NP 35 para o papel e o cartão e segundo a Norma NP 3185 para a pasta.

8.2. Preparação do extracto aquoso

8.2.1. Pesagem

Pesa-se, com uma precisão de 0,1 g, uma quantidade de amostra (7.2.) equivalente a 2,0 g absolutamente secos e procede-se como especificado em 8.2.2. ou em 8.2.3.

8.2.2. Extracção a quente

Com uma pipeta, medem-se 100 ml de água (5.1.) que se introduzem num balão (6.2.).

Monta-se o condensador (6.2.) e aquece-se a água até próximo da ebulição. Retira-se o condensador e adicionam-se, rapidamente, os provetes (8.2.1.).

Coloca-se novamente o condensador e ferve-se durante 1 h, moderadamente.

Arrefece-se, rapidamente, com o condensador conservado no seu lugar, a uma temperatura entre 20° C e 25° C. Deixa-se que as fibras depositem e decanta-se depois o extracto para um copo de vidro. Preparam-se dois extractos em paralelo.

8.2.3. Extracção a frio

Com uma pipeta, medem-se 100 ml de água (5.1.), que se introduzem num balão (6.2.), e adicionam-se os provetes (8.2.1.). Tapa-se o balão com uma rolha esmerilada e deixa-se repousar durante 1 h, a uma temperatura entre 20° C e 25° C. Agita-se o balão, pelo menos uma vez, durante este tempo. Decanta-se o extracto para um copo de vidro. Preparam-se dois extractos em paralelo.

8.3. Determinação do pH

Calibra-se o medidor de pH (6.4.) com duas soluções-tampão (5.2.) de valores de pH tais que o pH do extracto esteja compreendido entre estes valores. Após a calibração, lavam-se várias vezes os eléctrodos com a água (5.1.) e uma vez com uma pequena quantidade do extracto (8.2.2. ou 8.3.3.). Confirma-se se a temperatura do extracto está compreendida entre 20° C e 25° C. Mergulham-se os eléctrodos no extracto e mede-se o valor do pH.

NOTA: O extracto a quente pode ser utilizado para a determinação da condutividade do papel, cartão e pastas (veja-se NP 3190), desde que este ensaio seja efectuado antes da determinação do pH. Durante a medição do pH, difundir-se-á cloreto de potássio do eléctrodo de calomelanos, que irá influenciar a condutividade. Repetir a determinação com uma segunda fracção do extracto.

9. Resultados

Os resultados individuais não devem diferir mais de 0,2. Se isto não se verificar, repete-se a determinação em dois extractos suplementares.

Apresenta-se o valor de pH, valor médio de todas as determinações efectuadas, com uma casa decimal.

10. Relatório

O relatório do ensaio deve indicar:

- a) referência à presente Norma;
- b) todos os elementos necessários à identificação da amostra;
- c) tipo de extracção utilizado (a quente ou a frio);
- d) o resultado expresso em unidades de pH;
- e) condutividade da água utilizada, se ela for superior a 0,1 mS/m;
- f) todos os pormenores de interesse ocorridos durante o ensaio;
- g) todas as operações não previstas na presente Norma;
- h) número de determinações, se for superior a duas.

11. Referência à normalização internacional

Esta Norma baseia-se na Norma Internacional ISO 6588(1981) «Papier, carton et pâtes. Détermination du pH des extraits aqueux», com a qual se encontra de acordo.

ANEXO Preparação das soluções-tampão padrão

Este anexo faz parte integrante da Norma.

Todos os reagentes utilizados devem ser de qualidade analítica reconhecida. As soluções-tampão devem ser renovadas, pelo menos, uma vez por mês.

A.1. Solução-tampão de pH 4,0

Hidrogenofalato de potássio, solução 0,05 mol/l

Dissolvem-se 10,21 g de hidrogenofalato de potássio anidro ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) em água destilada e perfaz-se o volume de 1000 ml utilizando um balão graduado.

O pH desta solução é de 4,00 a 20° C e de 4,01 a 25° C.

A.2. Solução-tampão de pH 6,9

Solução de hidrogeno-ortofosfato de potássio e hidrogeno-ortofosfato de sódio

Dissolvem-se, após secagem durante duas horas a uma temperatura compreendida entre 110° C e 130° C, 3,39 g de di-hidrogeno-ortofosfato de potássio (KH_2PO_4) e 3,54 g de hidrogeno-ortofosfato de sódio (Na_2HPO_4) em água destilada, recentemente fervida e rapidamente arrefecida ao abrigo do ar. Transferem-se,

quantitativamente, as duas soluções para um balão graduado de 1000 ml e perfaz-se o volume do balão com água destilada também fervida e rapidamente arrefecida.

O pH desta solução é de 6,87 a 20° C e de 6,86 a 25° C.

A.3. Solução-tampão de pH 9,2

Tetraborato de sódio, solução 0,01 mol/l

Dissolvem-se 3,80 g de tetraborato de sódio deca-hidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) em água destilada, recentemente fervida (durante pelo menos 15 minutos) e rapidamente arrefecida, e perfaz-se depois o volume de 1000 ml com água do mesmo tipo. Guarda-se em frasco bem rolhado a fim de impedir a fixação do anidrido carbônico do ar.

O pH desta solução é de 9,23 a 20° C e de 9,18 a 25° C.

