

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA

TRABALHOS EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL
Ano lectivo de 1997/98

Valentim M.B.Nunes

Tomar - 1997

Trabalho prático nº 1

Medição do volume e massa de líquidos

Introdução

No laboratório, os volumes de líquidos são geralmente medidos com *balões volumétricos*, ou de diluição, *pipetas volumétricas*, ou de escoamento total, *pipetas graduadas*, *buretas* e *provetas*.

Os dois primeiros instrumentos volumétricos são utilizados para medições rigorosas de volumes fixos, enquanto os restantes servem para medições de volumes variáveis. De todos os instrumentos, a proveta é o menos rigoroso.

As medições de massa fazem-se utilizando balanças. As mais utilizadas são as balanças monoprato de dois tipos: a *balança técnica*, sensível ao centésimo de grama, e a *balança analítica* sensível à décima milésima do grama.

Vamos neste trabalho começar por contactar com os diferentes materiais de laboratório para a medida do volume e massa de líquidos, e verificar o erro associado a estas medidas. Para isso medimos o mesmo volume de água destilada com uma bureta, pipeta volumétrica, pipeta graduada e proveta. Seguidamente, determinamos a massa do volume de água medido e, com o auxílio de uma tabela de densidade da água em função da temperatura, determinamos o volume efectivamente medido.

O volume efectivamente medido pode ser determinado a partir da expressão para a densidade:

$$d(\text{gcm}^{-3}) = \frac{m(\text{g})}{V(\text{cm}^3)}$$

O erro relativo na medida do volume será dado por:

$$\% \text{ erro} = \frac{V_{\text{efect.}} - V}{V} \times 100$$

Utilização correcta do material

Balões de diluição

O balão de diluição deve ser cheio até que a parte inferior do menisco do líquido coincida com a marca. A forma alongada da parte superior do balão destina-se a minimizar o erro da medida, uma vez que uma pequena variação de volume provoca uma variação da posição do menisco.

Este instrumento é utilizado sobretudo para a preparação de soluções. Muitas vezes para preparar essa solução temos de dissolver um sólido, e aquecer. Noutros casos o processo é fortemente exotérmico (com libertação de grandes quantidades de calor), como quando se prepara uma solução de NaOH. Nestes casos a dissolução deve ser efectuada num gobelet, e só depois a solução é transferida para o balão, e é feito o respectivo acerto do volume pela marca do balão. É absolutamente proibido aquecer um balão volumétrico, pois isso iria alterar a calibração de fábrica.

É também importante referir que os balões de diluição estão calibrados para medidas por enchimento (ou contenção) e não por vazamento. Isto quer dizer que em caso de vazamento (escoamento total do líquido) estamos a cometer um erro de medição.

Em alguns casos os balões possuem duas marcas para medidas de volume por contenção ou para vazamento.

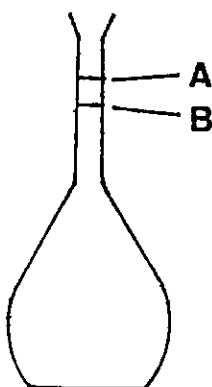


Figura 1. Balão volumétrico: A - nível de vazamento; B - nível de contenção

Pipetas

As pipetas são instrumentos adequados para medidas rigorosas do volume de líquidos. Podem ser de dois tipos: volumétricas ou de escoamento total, para medidas de volumes fixos, ou graduadas, para medidas de volumes variáveis.

A utilização correcta de uma pipeta envolve várias fases. Primeiro começa-se por aspirar um pouco de água destilada e colocando a pipeta em posição quase horizontal, roda-se entre os dedos de modo a molhar toda a superfície interior. De seguida deixa-se escoar completamente. Usando uma técnica semelhante, passa-se pela solução a pipetar. Finalmente aspira-se a solução a pipetar até a um nível ligeiramente superior à marca, procedendo-se finalmente ao acerto final do nível de líquido.

Para aspirar o líquido na pipeta utilizam-se dispositivos adequados, tipo “pumpette” de borracha. Em caso algum se deve pipetar um líquido com a boca.

Para efectuar o acerto final pela marca pode-se utilizar a “pumpette” ou então a técnica seguinte: após aspirar o líquido até um nível superior à marca tapa-se rapidamente a extremidade superior da pipeta com o dedo indicador. Depois, aliviando ligeiramente a pressão do dedo, deixa-se escoar o líquido até que a parte inferior do menisco do líquido coincida com a marca. Passa-se então a pipeta para o recipiente que vai receber o líquido e deixa-se escoar completamente, mantendo a pipeta vertical. Após o escoamento do líquido deve-se encostar a ponta da pipeta à parede do recipiente. A figura seguinte mostra esta técnica:

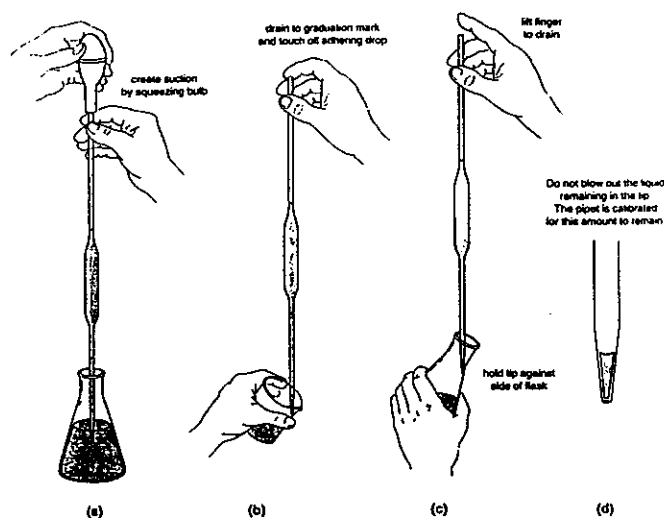


Figura 2. Transferência de um líquido utilizando uma pipeta: (a) aspiração do líquido; (b) acerto do nível de líquido; (c) vazamento do líquido; (d) líquido que permanece aderente.

Depois do escoamento fica algum líquido aderente à pipeta, como mostra a figura anterior. Não se deve soprar pela parte superior para obrigar esta porção de líquido a sair! O instrumento já vem calibrado de origem tendo em conta este volume que fica retido.

Buretas

As buretas são instrumentos bastante rigorosos para a medida do volume de líquidos. A sua utilização compreende também várias fases. Começa-se por lavar a bureta com água destilada, e verificar se a torneira está em boas condições de funcionamento. Para lavar a bureta utiliza-se a técnica indicada na figura abaixo:

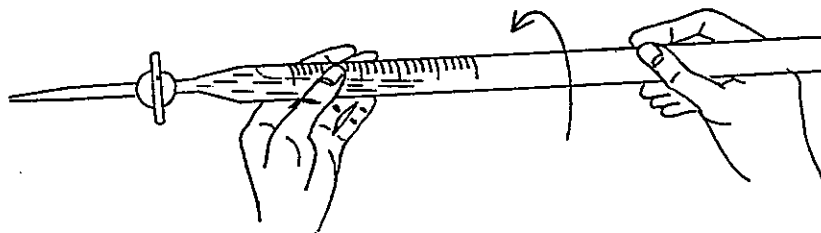


Figura 3. Preparação de uma bureta para utilização

O enchimento da bureta é feito por cima, contrariamente às pipetas. Geralmente utiliza-se para o efeito um funil. Após o enchimento se completar até um nível ligeiramente superior ao zero, deve-se retirar o funil para que não caia mais líquido, afectando com isso o rigor da medida. Abre-se então a torneira e ajusta-se o nível do líquido até ao traço do zero (ou outro), fazendo coincidir o fundo do menisco com o traço de referência, como mostra a figura seguinte:

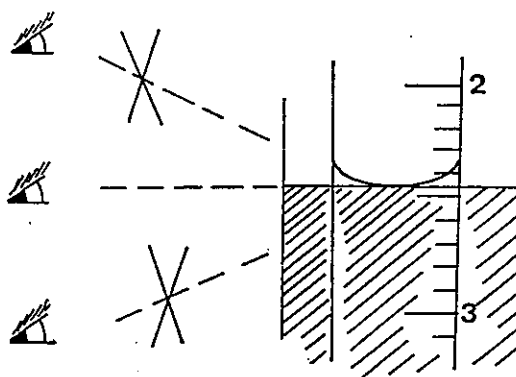


Figura 4. Leitura correcta do nível de líquido numa bureta.

Para uma boa medida, é indispensável verificar com cuidado a ausência de bolhas de ar no interior da bureta.

A manipulação correcta da bureta durante o escoamento do líquido é mostrada na figura seguinte. Geralmente a bureta é utilizada em titulações, pelo que a adição do líquido para o recipiente é feita lentamente (gota-a-gota), mantendo sempre a mão esquerda na torneira.

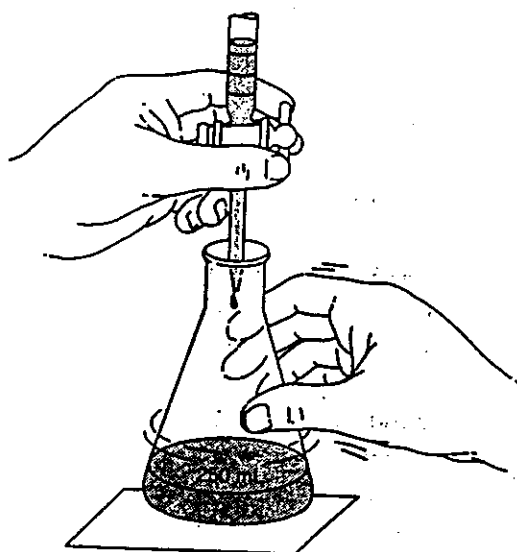


Figura 5. Manipulação de uma bureta durante uma titulação

Terminada a utilização da bureta, deve proceder-se à sua limpeza, nomeadamente passando-a de novo por água destilada.

Provetas

A proveta é de todos os instrumentos o menos rigoroso. Não se devem utilizar provetas para medidas rigorosas do volume de líquidos. Só se utilizam para medir volumes aproximados de líquidos, e quando o volume da solução não intervem em qualquer cálculo.

Parte prática: Determinação do erro associado à medida do volume de um líquido com diferentes materiais de vidro.

Procedimento experimental

1. Pesar um gobelet vazio, previamente seco em estufa de material de vidro.
2. Medir 25 ml de água destilada com uma bureta para o gobelet.
3. Voltar a pesar o gobelet com água destilada.
4. Determinar a temperatura da água com um termómetro de mercúrio, e sabendo a densidade da água a essa temperatura calcular o volume de água destilada efectivamente medido.
5. Calcular o erro associado à medição efectuada.
6. Repetir o procedimento para os restantes materiais de vidro.
7. Após utilização do material, este deve ser lavado e colocado na estufa de material de vidro.

TABELA I. Densidade da água a várias temperaturas

$T / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
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

Para elaborar o relatório construa uma tabela com os resultados obtidos e faça uma discussão acerca da utilidade dos diferentes materiais de vidro.

Bibliografia

A. Pombeiro, *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*, ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983

Olmsted e Williams, *Chemistry, The Molecular Science: Laboratory Manual*, ed. Mosby, St.Louis, 1994

R. Chang, *Química*, ed McGraw-Hill de Portugal, 5ª ed, Lisboa, 1995

Trabalho prático nº 2

Preparação e Aferição de Soluções

Introdução

Qualquer laboratório deve manter sempre em 'stock' algumas das soluções mais frequentemente utilizadas. Para preparar uma solução começa-se por calcular a quantidade de substância necessária, medindo-se a sua massa ou volume consoante se trate de um sólido ou de um líquido. Seguidamente procede-se à sua dissolução, adicionando o soluto ao solvente, e agitando a solução até homogenização. As soluções são geralmente preparadas em balões de diluição. Por vezes é necessário aquecer a solução. Quando tal é necessário o aquecimento é feito num gobelet, e nunca no balão de diluição. Após arrefecimento a solução é então transferida para o balão. Após estas operações completa-se a adição de volume de solvente até à marca de referência do balão de diluição.

Algumas soluções podem ser preparadas pesando rigorosamente o composto correspondente, e dissolvendo-o em água, ficando imediatamente conhecida a sua concentração. Estas soluções são designadas soluções padrão. Um reagente adequado à preparação de uma solução padrão deve ser:

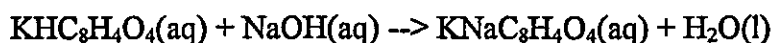
- (i) fácil de purificar e secar
- (ii) inalterável ao ar durante a pesagem (não higroscópico, não oxidável e não afectado pelo CO₂ atmosférico).
- (iii) prontamente solúvel
- (iv) ter uma massa molecular elevada (de modo a minimizar erros de pesagem)

São exemplos destas substâncias o carbonato de sódio, Na₂CO₃, o hidrogenoftalato de potássio, KH(C₈H₄O₄), o oxalato de sódio, Na₂C₂O₄, o cloreto de potássio, KCl, o cloreto de sódio, NaCl e o óxido de arsénio III, As₂O₃.

Quando os reagentes de partida não obedecem a estas condições, as soluções uma vez preparadas devem ser *aferidas* ou padronizadas, isto é, deve-se determinar a sua concentração de forma rigorosa. O NaOH, por exemplo, em contacto com o dióxido de carbono atmosférico reage, formando-se o carbonato de sódio, Na₂CO₃, o que altera a concentração de NaOH em solução.

Estas soluções devem ser aferidas utilizando *padrões primários*. Estes devem ser escolhidos de modo a reagirem de imediato e estequiometricamente com a solução a aferir.

O hidróxido de sódio é uma das bases mais utilizadas num laboratório de química. No entanto, para utilizar o NaOH em trabalhos analíticos exactos temos de aferir a solução. Uma solução de NaOH pode ser aferida por *titulação* de uma solução de um ácido de concentração exactamente conhecida e que constitui um padrão primário. O ácido geralmente escolhido para este efeito é o hidrogenoftalato de potássio, KHP de forma abreviada. A reacção entre as duas substâncias é:



A titulação é uma operação que permite a determinação da concentração de uma solução. A titulação realiza-se adicionando cuidadosamente a *solução titulante* contida numa bureta, neste caso a solução de NaOH, a uma solução contida num erlenmeyer, *solução titulada*, neste caso a solução de KHP. Durante a titulação, o pH da solução titulada vai variando, devido à reacção dos iões H^+ do ácido com os iões OH^- da base. A titulação prossegue até ao termo do ensaio, quando é atingido o *ponto de equivalência*, isto é, o *ponto em que o ácido reagiu completamente com a base, neutralizando-a*. Este ponto é geralmente detectado pela variação brusca da cor de um *indicador ácido-base* que é previamente adicionado à solução. Este indicador é uma substância, ácido ou base fraca, que apresenta cores distintas em meio ácido e em meio básico.

Parte prática: Preparação e aferição de uma solução de NaOH

1ª Parte: Preparação da solução

1. Preparação de 250 ml de uma solução 0.1 M em NaOH: efectuar os cálculos e verificar que são necessários 1 g de NaOH para preparar esta solução.
2. Pesar 1g de NaOH num vidro de relógio

3. Transferir para um gobelet e dissolver completamente o NaOH em água destilada.
4. Transferir a solução para um balão de diluição de 250 ml, e adicionar água destilada até à marca, tendo o cuidado de homogenizar a solução.

2ª Parte: Aferição da solução

1. Pesar rigorosamente, na balança analítica, cerca de 0.3 g de KHP p.a.
2. Dissolver o KHP num erlenmeyer com aproximadamente 75 ml de água destilada, e juntar 3 gotas de indicador (fenolftaleína)
3. Preparar a bureta para medir volumes de solução de NaOH
4. Titular a solução de KHP até viragem do indicador.
5. Repetir a operação de aferição.
6. Efectuar os cálculos e determinar a *concentração exacta* da solução de NaOH preparada.
7. Lavar e arrumar o material de laboratório. Guardar o resto da solução de NaOH preparada em frasco de plástico, para posterior utilização (não esquecer de colocar o rótulo adequado!)

Para elaborar o relatório indicar todos os cálculos e fazer uma discussão acerca da necessidade de aferir a solução. Justificar a utilização do indicador na titulação.

Bibliografia

R.Chang, *Química*, McGraw-Hill de Portugal, 5º ed., Lisboa, 1995

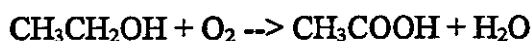
Trabalho prático nº 3

Introdução à análise. Determinação da acidez do vinagre e do ácido cítrico num sumo de frutas

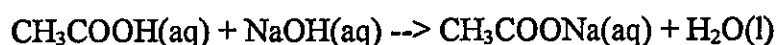
Introdução

Os ácidos mais comuns são substâncias que quando dissolvidas se dissociam libertando um ou mais protões, $H^+(aq)$ e um anião.

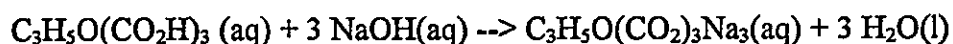
O vinagre é um produto que contém pelo menos 5% de um ácido, o *ácido acético*. O ácido acético, CH_3COOH , é um produto comercial que pode ser obtido por via sintética ou, como no caso do vinagre, por um processo natural, resultando da fermentação do etanol:



O ácido acético pode ser doseado por titulação com uma solução padronizada de NaOH. A reacção é:



O *ácido cítrico*, por sua vez, é o ácido responsável pelo sabor 'amargo' dos sumos de frutos citrinos (laranja ou limão). É um ácido triprótico com a seguinte fórmula molecular: $C_3H_5O(CO_2H)_3$. O ácido cítrico também pode ser doseado com uma solução padronizada de NaOH:



Procedimento experimental

Doseamento do vinagre

1. Pipetar 3 fracções de 2ml cada, de uma amostra de vinagre, para 3 Erlenmeyers de 250 ml. Juntar a cada um cerca de 75 ml de água destilada e 3 a 4 gotas de fenolftaleína.
2. Titular a solução de vinagre com a solução de NaOH padronizada no trabalho anterior, até viragem do indicador.
3. Em função do volume gasto, calcular a % em massa de ácido acético no vinagre. Assumir que a densidade do vinagre é 1.01 g/ml.

Determinação do ácido cítrico num sumo

1. Pipetar 3 fracções de 5 ml cada de sumo de laranja para 3 Erlenmeyers de 250 ml. Juntar cerca de 75 ml de água destilada e 2 a 4 gotas de fenolftaleína.
2. Diluir a solução de NaOH anteriormente padronizada de 1:10
3. Titular a solução de sumo com a solução de NaOH diluída até viragem do indicador.
4. Em função do volume gasto nas titulações, calcular a quantidade em massa de ácido cítrico por litro de sumo.

Ao elaborar o relatório indicar todos os cálculos efectuados e comparar os valores da análise com os dados do rótulo do produto analisado.

Bibliografia

Weiner et al., *Fundamentals of Chemistry, Laboratorie Studies*, Academic Press, New York, 1980

Olmsted e Williams, *Chemistry The Molecualar Science, Laboratory Manual*, Mosby, St Louis, 1994

Trabalho prático nº 4

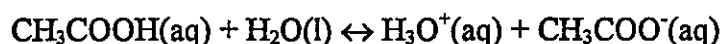
Determinação do pH de solos

Introdução

De acordo com a teoria de *Bronsted-Lowry*, um *ácido* é uma substância que em solução liberta hidrogénios, e uma *base* é uma substância que aceita hidrogénios. Um exemplo de uma reacção ácido-base é a reacção entre o cloreto de hidrogénio e a água:

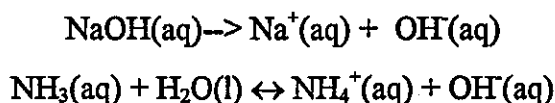


Outro exemplo é a reacção do ácido acético com água:



Estas reacções parecem ser muito similares. Contudo, enquanto a dissociação do HCl é praticamente completa, a do CH₃COOH ocorre em pequena extensão, apenas cerca de 1%. O primeiro é o exemplo de um *ácido forte* e o segundo de *um ácido fraco*. No primeiro caso a concentração do ião H₃O⁺ é igual à concentração da solução ácida, mas para um ácido fraco isso não acontece.

Da mesma forma também podemos ter bases fortes ou bases fracas. O hidróxido de sódio é um exemplo de uma base forte e o amoníaco de uma base fraca:



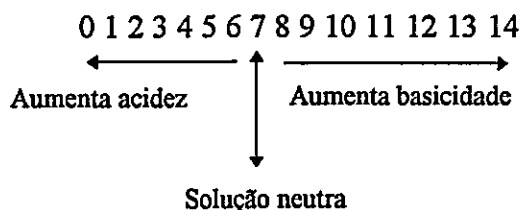
Do mesmo modo, no primeiro caso a concentração de OH⁻ é igual à concentração da solução básica, mas para a base fraca isso não acontece.

As concentrações de H_3O^+ e OH^- numa solução diluída são geralmente baixas, envolvendo por isso números muito pequenos. Para obstar a esta inconveniência, *Sorensen* em 1909 introduziu o conceito de *pH*, bastante útil em termos práticos. Matematicamente o pH de uma solução é dado por:

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

A escala de pH exprime a concentração de hidrogeniões numa escala de 0 a 14, sendo que uma solução neutra a 25 °C apresenta um pH = 7.

Escala de pH



Neste trabalho vamos determinar o pH de suspensões de solo, pelo método potenciométrico, utilizando um aparelho medidor do pH com electrodo combinado de vidro. Este parâmetro é bastante importante para o controlo do estado de solos para agricultura ou para construção.

Procedimento experimental

Para realizar este trabalho prático vamos seguir a especificação E-203 - 1967 do LNEC, que se encontra nas páginas seguintes.

O trabalho não termina sem que o material de laboratório esteja devidamente arrumado, os aparelhos de pH desligados, e com os electrodos devidamente lavados.

Bibliografia

Especificação E 203-1967, LNEC, Outubro de 1967

R.Chang, *Química*, McGraw-Hill de Portugal, 5ª ed., Lisboa, 1995

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
E S P E C I F I C A Ç Ã O L N E C

S/B

C a 3

CDU 624.131.371(083.74)

SOLOS**DETERMINAÇÃO DO pH**

SOLOS

SOLS

SOILS

OUTUBRO 1967

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 pires ou vidro que devem ter sido hermeticamente fecha-

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 $\pm 0,05$ unidades de pH.

b) Balança para pesagens com limites de erro de $\pm 0,001$ 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...

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:

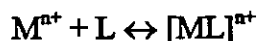
Juñta Autónoma de Estradas
Direcção-Geral de Obras Públicas e Comunicações do
Ministério do Ultramar
Laboratório de Engenharia de Angola
Laboratório de Ensaios de Materiais e Mecânica do Solo
de Moçambique

Trabalho prático nº 5

Determinação da dureza total de uma água

Introdução

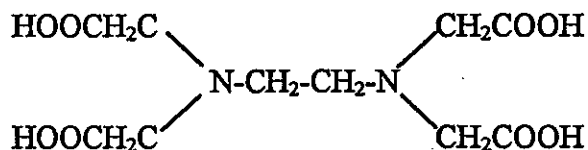
A *volumetria de complexação* é uma técnica analítica em que, durante a adição de um titulante à solução a titular, se forma um *complexo* solúvel e estável. Este complexo resulta da ligação de um agente complexante (*ligando*) à espécie a dosear (um *catião metálico*). Representando por M^{n+} o catião metálico e por L o ligando, podemos escrever a reacção de complexação da seguinte forma:



Estes ligandos podem unir-se ao átomo central por uma única ligação coordenada ou por mais do que uma ligação. Neste caso os complexos formados são designados por *quelatos*, e são geralmente mais estáveis.

São conhecidos bastantes reagentes orgânicos capazes de formar quelatos. De entre estes convém salientar o *ácido etilenodiaminotetraacético*, EDTA. O EDTA forma complexos estáveis com grande número de catiões, como por exemplo Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , etc. sempre na proporção de 1:1.

O EDTA é um ácido tetraprótico, com a seguinte fórmula de estrutura:



Por razões de simplicidade representa-se por vezes o EDTA por H_4Y . Em solução aquosa o ião predominante é o H_2Y^{2-} . Por esse motivo, o sal dissódico do EDTA, que origina o mesmo ião, é muitas vezes utilizado para preparar as soluções padrão de EDTA. Tem a vantagem de ser um *padrão primário*, pois é bastante estável e prontamente solúvel. O ião H_2Y^{2-} é que vai reagir com o catião a dosear.

Nas volumetrias de complexação os indicadores utilizados na determinação do ponto final da titulação são reagentes orgânicos que originam com o ião a dosear compostos de cores características. Estas cores diferem da cor própria do indicador. A cor da solução titulada muda perto do ponto de equivalência quando quase todos os cations que estão a ser doseados são complexados pelo titulante. Na maior parte dos casos, para podermos utilizar um indicador deste tipo temos de fixar o valor do pH da solução.

Uma das aplicações da volumetria de complexação é a determinação da dureza de uma água. A dureza de uma água deve-se essencialmente à presença dos iões Mg^{2+} e Ca^{2+} , os quais reagem com iões negativos existentes nos sabões e detergentes, originando sais insolúveis de cálcio e magnésio (daí que para águas duras se tenha de utilizar mais detergente nas lavagens).

Os sais existentes numa *água dura* são principalmente os hidrogenocarbonatos, os cloretos e os sulfatos de cálcio e magnésio. Contudo, quando uma água entra em ebulição os hidrogenocarbonatos decompõem-se, precipitando o carbonato de cálcio, segundo a seguinte equação química:



Esta dureza, dita *temporária*, diminui pois com o aumento de temperatura. Este processo contudo pode ser extremamente prejudicial em caldeiras e canalizações.

Neste trabalho vamos determinar a dureza total de uma água, por titulação com uma solução de EDTA, utilizando como indicador o Negro de Eriocromo T.

Procedimento experimental

1. Para preparar uma solução aproximadamente 0.01 M em EDTA, pesam-se cerca de 1g de sal dissódico do EDTA e dissolvem-se em água destilada de modo a fazer 250 ml.
2. Para um Erlenmeyer de 200 ml, previamente lavado com água destilada, medir com pipeta volumétrica 100 ml da água a analisar.

3. Adicionar à amostra 5 ml de uma solução tampão de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ com $\text{pH} = 10$ e 6 gotas de indicador Negro de Eriocromo T (estas soluções estão preparadas). Pode ser necessário adicionar alguns ml de uma solução de MgCl_2 a 1%.
4. Preparar convenientemente uma bureta com a solução titulante de EDTA.
5. Titular a amostra, adicionando a solução de EDTA gota-a gota até viragem da cor do indicador. A cor azul final deve ser persistente mesmo após forte agitação.
6. Repetir o ensaio para confirmação do resultado.
7. Terminado o ensaio, lavar convenientemente a bureta e restante material de laboratório.
8. Com os resultados experimentais obtidos, calcular a dureza da água, expressa em ppm de CaCO_3 .

Bibliografia

- Água-Determinação das durezas*, Norma Portuguesa NP - 424 de 1966
Vogel, *Análise Inorgânica Quantitativa*, ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1981

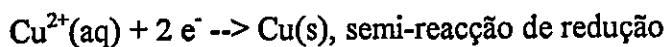
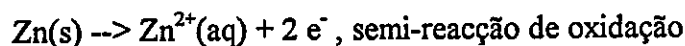
Trabalho prático nº 6

Introdução à oxidação - redução e pilhas electroquímicas

Introdução

As reacções químicas que ocorrem por transferência de electrões de um reagente para outro são chamadas *reacções de oxidação-redução* ou *reacções redox*. O reagente que cede electrões é *oxidado*, e o reagente que ganha electrões é *reduzido*.

Quando por exemplo colocamos um pedaço de zinco metálico numa solução aquosa de sulfato de cobre II (CuSO_4), imediatamente verificamos que ocorre uma reacção química. O zinco começa a 'dissolver-se', e forma-se um depósito de cobre metálico. Nesta reacção os átomos de Zn perdem electrões, formando-se iões de zinco, Zn^{2+} . Ao mesmo tempo, os iões de Cu^{2+} presentes na solução ganham electrões, formando-se átomos de cobre. A reacção total pode então decompor-se em duas semi-reacções, a *semi-reacção de oxidação* e a *semi-reacção de redução*:

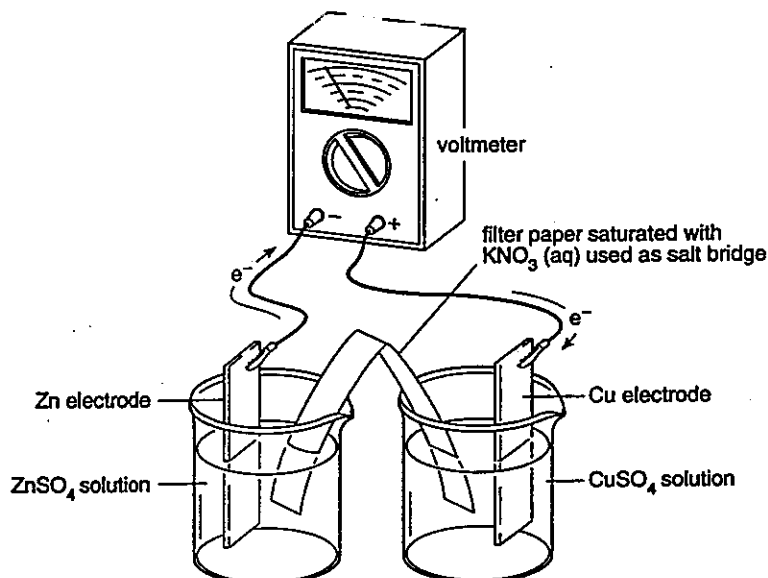


A reacção de oxidação-redução total vem:



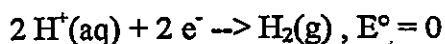
Os electrões que aparecem nas duas semi-reacções cancelam-se quando adicionamos as duas equações. Numa reacção de oxidação-redução o nº de electrões libertado pela espécie oxidada tem de ser igual ao nº de electrões ganho pela espécie reduzida, isto é, não pode haver variação do número total de electrões.

Na reacção anterior, a troca electrónica ocorre directamente em solução. Tal processo não gera qualquer trabalho útil. É no entanto possível separar as duas espécies, assegurando a transferência de electrões através de um circuito externo. Isto é a base das *pilhas electroquímicas* ou *células galvânicas*. Tomando como exemplo a reacção anterior, podemos montar o seguinte circuito:



As duas barras de zinco e cobre são os eléctrodos da pilha. O eléctrodo onde ocorre a oxidação é o *ânodo* e o eléctrodo onde ocorre a redução é o *cátodo*. Neste caso o Zn é o ânodo e o Cu é o cátodo. A passagem de electrões do ânodo para o cátodo é designada *corrente eléctrica*, e mede-se em amperes (A). Os electrões dirigem-se de uma semi-célula para a outra devido à diferença de potencial eléctrico entre os dois eléctrodos. Esta diferença de potencial é designada por *força electromotriz* da pilha. Esta diferença de potencial é medida em volt (V). Uma reacção redox espontanea resulta numa pilha com voltagem positiva. Para permitir a passagem de corrente eléctrica é necessário fechar o circuito o que é feito colocando uma *ponte salina* a ligar as duas semi-células. A ponte salina é geralmente uma solução concentrada de um electrólito forte que permite o fluxo de iões de e para o interior das soluções.

É impossível medir o potencial absoluto de um eléctrodo, mas sim diferenças de potencial entre eléctrodos. É assim necessário um *electrodo padrão*, a partir do qual se determina o potencial de todos os outros. Esse electrodo é o *electrodo padrão de hidrogénio*, que consiste numa barra de Platina mergulhada numa solução 1 M em hidrogeniões, onde é borbulhado hidrogénio gasoso a 1 atm. Por convenção internacional o potencial de redução padrão para a reacção de redução do hidrogenião a 25 °C é zero:



Esta convenção é equivalente às convenções que atribuem a altitude zero ao nível do mar, e a partir daí todas as altitudes, negativas ou positivas, podem ser medidas relativamente a esse valor, ou atribuir-mos a longitude zero ao meridiano de Greenwich. Da mesma forma, todos os potenciais de electrodo podem ser medidos face ao electrodo padrão de hidrogénio.

Pode-se assim estabelecer uma série de potenciais de redução padrão que medem a maior ou menor tendência de uma dada espécie para aceitar electrões. Esta série é designada *série electroquímica*. Na tabela I encontram-se os potenciais de redução padrão a 25 °C. As condições padrão são a concentração 1 M das espécies em solução e a pressão de 1 atm para as espécies gasosas. Quanto mais positivo o valor de E° maior a tendência da espécie para sofrer redução, e logo maior o poder oxidante. Quanto mais negativo, maior a tendência para sofrer oxidação.

Consultando a tabela, verifica-se que o potencial de redução padrão do par Cu^{2+}/Cu é superior ao do par Zn^{2+}/Zn , pelo que o Cu^{2+} sofre redução em contacto com o zinco metálico. Testando diferentes pares de metais/solução podemos estabelecer um *série electroquímica dos metais*.

Nesta experiência vamos observar algumas reacções de oxidação-redução entre metais e iões metálicos. A análise qualitativa das observações permite avaliar a 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 para construir uma pilha electroquímica.

Tabela I. Potenciais de redução padrão a 25 °C

Semi-reacção	ε°(V)
$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3,05
$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2,93
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2,90
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2,89
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2,87
$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2,37
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1,85
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1,66
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1,18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0,74
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0,44
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0,40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0,31
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	+0,25
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0,14
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0,13
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0,00
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0,13
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0,22
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0,34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0,40
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0,53
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0,59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0,77
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0,85
$2\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0,92
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1,07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1,36
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1,50
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1,61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1,82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2,07
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2,87

Força crescente como agente oxidante

Força crescente como agente redutor

* Para todas as semi-reacções a concentração das espécies dissolvidas é 1 M e a pressão dos gases é 1 atm.

Procedimento experimental

1ª Parte

1. Prepare pequenas placas de zinco, cobre e chumbo, limpando-as com uma lixa.
2. Prepare 100 ml das seguintes soluções:
 - i) nitrato de chumbo 0.1 M, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 - ii) nitrato de cobre 0.1 M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 - iii) nitrato de zinco 0.1 M, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
 - iv) nitrato de prata 0.1 M, AgNO_3
3. Coloque uma pequena porção da solução i) em três gobelets, e mergulhe em cada um deles uma placa de zinco, de chumbo e de cobre.
4. Observe se há ou não reacção em cada caso, referindo o aspecto do metal e da solução.
5. Repita a operação para as restantes soluções, tendo o cuidado de limpar e lixar as placas metálicas antes de as mergulhar nas soluções.

2ª Parte

1. Prepare 100 ml das seguintes soluções: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 M e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 M.
2. Coloque a solução de nitrato de cobre 0.5 M num gobelet de 100 ml, e mergulhe na solução uma lâmina de cobre previamente limpa. Ligue o electrodo de cobre ao terminal positivo de um voltímetro.
3. Coloque a solução de nitrato de zinco 0.5 M num copo semelhante e introduza a barra de zinco. Ligue este electrodo ao terminal negativo do voltímetro.

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

5. Terminado o trabalho lavar e arrumar todo o material de laboratório e guardar as soluções em frasco de vidro para posterior utilização

Para a elaboração do relatório indicar em tabela todas as observações e, nos casos em que houve reacção espontanea, escrever a respectiva equação química. Explicar o funcionamento da pilha e discutir o valor de força electromotriz obtido.

Bibliografia

Olmsted e Williams, *Chemistry The Molecular Science, Laboratory Manual*, Mosby, St. Louis, 1994

R.Chang, *Química*, McGraw-Hill de Portugal, 5ª ed., Lisboa, 1995

Trabalho prático nº 7

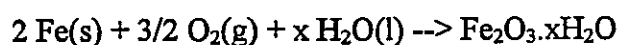
Corrosão do ferro

Introdução

A *corrosão* é um fenómeno electroquímico pelo qual os metais se deterioram por acção de agentes químicos, como o oxigénio e a água. Trata-se de um processo redox, com oxidação do metal.

A corrosão dos metais, nomeadamente o enferrujamento do ferro, é a causa de enormes prejuízos financeiros (pontes, barcos, automóveis..), principalmente pelos avultados gastos em medidas preventivas da corrosão.

A equação química que traduz a formação da ferrugem é:



Como a ferrugem não adere ao metal, a corrosão continua na presença de oxigénio e água.

O alumínio, muito utilizado em materiais de construção, oxida-se facilmente, mas no entanto a película de óxido de alumínio, Al_2O_3 , formada tem uma função protectora do restante metal, protegendo-o da corrosão.

Para proteger o ferro, fabricam-se ligas metálicas, como o aço inoxidável, que contém pelo menos 17% de crómio. A oxidação do crómio forma uma fina película de Cr_2O_3 , que protege o aço da corrosão.

Outra forma de proteger o ferro é ligá-lo a um pedaço de zinco ou magnésio. Estes metais funcionam como ânodo de uma pilha, protegendo o ferro. Este fenómeno designa-se por *protecção catódica*. É muito utilizada para proteger 'pipelines' e cascos de navios da corrosão por acção da água.

Neste trabalho pretendemos simular a corrosão do ferro em várias situações, alterando variáveis como a humidade e a protecção catódica.

Procedimento experimental

1. Disponha três tubos de ensaio, numerando-os, e cubra o fundo com algodão.
2. No primeiro tubo, bem seco, coloque um prego de ferro.
3. No segundo tubo, humedeça o algodão com água e coloque outro prego de ferro.
4. No terceiro tubo, humedeça o algodão e coloque um prego de ferro soldado a um pedaço de zinco.
5. Guarde os tubos para posterior observação, mantendo o algodão húmido no segundo e terceiro tubos.
6. Tire conclusões acerca dos factores que aceleram a corrosão do ferro, e da forma de o proteger da corrosão.

Bibliografia

L.E.Malm, *Manual de Laboratório para Química*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª ed, Lisboa, 1980

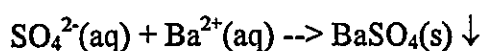
Trabalho prático nº 8

Determinação gravimétrica do teor de sulfatos num cimento

Introdução

A *análise gravimétrica* baseia-se na medida da massa de uma substância que está quimicamente relacionada com uma espécie a analisar numa dada amostra. As reacções de precipitação são muito utilizadas para este tipo de determinação.

A análise de sulfatos, SO_4^{2-} , numa amostra de cimento (ou em qualquer outro tipo de amostra, como por exemplo uma água) pode ser feita por precipitação do sulfato de bário. A equação iónica efectiva para esta reacção é:



A análise de sulfatos num cimento é uma determinação analítica importante no controlo da qualidade desse cimento. O *cimento Portland*, por exemplo, é bastante susceptível ao ataque químico de sulfatos. A corrosão do cimento por sulfatos deve-se à reacção entre o ião sulfato e os aluminatos de cálcio hidratados, presentes no cimento, formando-se sulfoaluminatos de cálcio. Estes compostos são menos densos, o que provoca a expansão do material, e consequente desintegração.

Procedimento experimental

Para este trabalho vamos utilizar a Especificação E-6F - 1979 do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC).

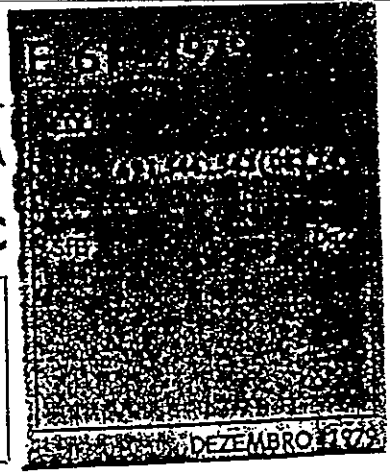
Bibliografia

Especificação LNEC, E-6F - 1979

R. Chang, *Química*, McGraw-Hill de Portugal, 5ª ed., Lisboa, 1995

MHOP - LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL - PORTUGAL
DOCUMENTAÇÃO NORMATIVA
ESPECIFICAÇÃO LNEC

CIMENTOS
DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SULFATOS



A presente edição substitui a de 1958.

CIMENTS

Détermination de la teneur en sulfates

OBJET

Le présent document établit le procédé à suivre pour déterminer la teneur en sulfates des ciments.

1 — OBJECTO

A presente especificação destina-se a fixar o modo de determinar o teor em sulfatos dos cimentos.

2 — CAMPO DE APLICAÇÃO

O processo especificado é aplicável a todos os tipos de cimentos e é considerado como processo de referência, devendo portanto ser utilizado nos casos de litígio. Pode servir também para aferir os resultados de simplificações do próprio processo que haja eventualmente conveniência em adoptar nas situações correntes, com vista a torná-lo mais expedito.

3 — REFERÊNCIAS

Nesta especificação é feita referência ao seguinte documento, cujo conhecimento é necessário para a sua aplicação:

Especificação LNEC E 332 — Cimentos. Preparação das amostras para análise química.

4 — RESUMO DO PROCESSO

Solubilização dos sulfatos contidos na toma para ensaio, pela acção de ácido clorídrico. Filtração e adição de solução de cloreto de bário ao filtrado. Separação, por filtração, do precipitado de sulfato de bário resultante e sua calcinação em atmosfera oxidante; pesagem do resíduo da calcinação.

5 — REAGENTES E AUXILIARES

CEMENT

Determination of the sulfate content

SCOPE

This document establishes the procedure for determining the sulfate content of cement.

- Ácido clorídrico ($\rho \approx 1,19 \text{ g/cm}^3$).
- Ácido clorídrico diluído a 1:11 (V/V).
- Amónia diluída a 1:16 (V/V).
- Solução de nitrato de prata a 5 g/dm^3 .
- Solução de cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 120 g/dm^3 .

6 — APARELHOS E UTENSÍLIOS

- Copos de precipitação de 250 cm^3 e de 400 cm^3 .
- Provetas graduadas de 10 cm^3 e de 100 cm^3 .
- Vidro-de-relógio com cerca de 10 cm de diâmetro.
- Cadinho de platina com a capacidade de 15 a 20 cm^3 .
- Exsicador com perclorato de magnésio anidro (Anidrona).
- Balança sensível a $0,1 \text{ mg}$.
- Mufra capaz de manter $925 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

7 — TÉCNICA

Effectuam-se dois ensaios em paralelo, nas condições α seguir indicadas.

Da amostra para ensaio, preparada de acordo com a Especificação LNEC E 332, retira-se uma toma de $1 \pm 0,05 \text{ g}$, que se pesa com a precisão de $0,1 \text{ mg}$ e se introduz num copo de precipitação de 250 cm^3 . Adicionam-se 90 cm^3 de água e agita-se vigorosamente a mistura enquanto se jun-