

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – ICE<sub>x</sub>

Curso de Licenciatura em Química

Modalidade: Educação a Distância

# Segurança e Técnicas de Laboratório I

Autores:

Amélia Maria Gomes do Val

Clésia Cristina Nascentes

José Caetano Machado

# Prefácio

***Caro aluno,***

Estamos iniciando uma outra etapa do curso e, agora, vamos orientá-lo na disciplina Técnicas Básicas e Segurança de Laboratório I.

Nessa disciplina as 30 (trinta) horas são reservadas para aulas práticas quando você será acompanhado para os trabalhos no laboratório. O seu tutor estará sempre pronto a orientá-lo nas dificuldades que você venha a enfrentar com os tópicos específicos desta disciplina. Procure sempre a sua orientação para superar essas dificuldades. Lembre-se de que você não está só e que o Curso de Licenciatura em Química – modalidade Ensino a Distância – tem como missão criar as condições necessárias para o seu sucesso.

Inicialmente, vamos centrar as nossas atividades nos aspectos relativos à segurança no laboratório. Na continuidade, faremos uma breve exposição sobre os aspectos básicos de tratamentos estatísticos adequados e necessários para se expressar os resultados numéricos obtidos experimentalmente. Avançamos com alguns trabalhos práticos envolvendo os procedimentos de rotina mais comuns vividos em um laboratório de química e, então, um grupo de experimentos será realizado para a determinação de propriedades físico-químicas simples de substâncias puras e misturas.

Para o bom aproveitamento dos trabalhos experimentais é indispensável que você leia com atenção o material que compõe o corpo deste livro e realize todas as atividades propostas, com o cuidado e atenção exigidos. Uma vez mais, lembramos que você pode, e deve, recorrer sempre ao seu tutor para sanar as suas dúvidas.

Este fascículo foi redigido para atender aos seguintes tópicos:

- ✓ Segurança em Química
- ✓ Análise de dados experimentais
- ✓ Aferição de vidrarias de laboratórios
- ✓ Preparação de misturas líquidas binárias
- ✓ Medidas de calor de mistura de dois líquidos
- ✓ Densidade de líquidos
- ✓ Viscosidade de líquidos
- ✓ Medidas de índice de refração de líquidos

A nossa expectativa é que, ao final desta disciplina, você tenha desenvolvido as habilidades necessárias para:

- identificar diferentes materiais, equipamentos e vidrarias de laboratório;
- procurar informações a respeito de produtos químicos nos rótulos dos seus frascos;
- manipular adequadamente e com segurança produtos químicos e materiais de laboratórios;
- aferir vidrarias utilizadas rotineiramente em laboratórios;
- realizar os tratamentos estatísticos simples de dados experimentais;
- preparar soluções líquidas de composição especificada;
- determinar algumas das propriedades físico-químicas de substâncias puras e misturas.

Os autores

# UNIDADE I

## SEGURANÇA NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA

Nesta unidade vamos discutir, em detalhes, os cuidados que devemos ter para trabalhar com segurança em laboratórios de química. Os conceitos de riscos e danos e suas relações com o ambiente de trabalho serão tratados. O uso adequado de equipamentos de proteção individuais e coletivos será analisado e, finalmente, uma pequena lista comentada dos principais símbolos de segurança será apresentada.

---

# Primeira Aula

## Segurança no Laboratório de Química

---

### Meta

Conhecer os cuidados necessários para se trabalhar com segurança em laboratórios de química.

### Objetivos


Com as informações adquiridas ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

- ✓ encontrar informações necessárias sobre periculosidade de substâncias químicas nos lugares e meios de divulgação apropriados;
- ✓ manipular as substâncias químicas com segurança, utilizando os equipamentos de proteção adequados;
- ✓ ter uma noção de como proceder em casos de incêndios;
- ✓ reconhecer a sinalização específica de segurança;
- ✓ armazenar produtos químicos de forma adequada, respeitando as suas incompatibilidades;
- ✓ separar e dispor adequadamente os resíduos produzidos nas atividades realizadas em laboratórios de química.

### Introdução

Os procedimentos de segurança em Laboratórios de Química ou, de forma curta, a segurança química, são um conjunto de regras a serem seguidas no uso, armazenamento, transporte e descarte de substâncias químicas. Observando continuamente essas regras, o risco de acidentes gerais será minimizado.

Discutiremos aqui os cuidados necessários para que o trabalho experimental seja realizado com segurança. Nos laboratórios de química, trabalhamos com diversas substâncias e montagens. Como veremos mais adiante, as substâncias químicas apresentam diferentes características de periculosidade, que requerem cuidados especiais e, por isso, você deve manusear todo material no laboratório com conhecimento e precaução. As recomendações apresentadas nesta seção devem ser utilizadas nas aulas práticas e consultadas sempre que necessário.

 **Anote:** Periculosidade é o perigo associado a uma determinada substância.

## Regras Gerais de Segurança no Laboratório

Sempre que for necessário consulte o material desta aula. Aqui você encontrará uma descrição mais ampla das normas e procedimentos de segurança a serem seguidos para se evitar acidentes no laboratório.

Iniciaremos as atividades experimentais e, para que isso seja feito de forma adequada, vamos recordar os cuidados necessários para o trabalho seguro em laboratórios de química. São regras gerais de segurança no laboratório:

1. É obrigatório o conhecimento prévio dos riscos químicos oferecidos pelas substâncias utilizadas no laboratório. Essas informações constam das fichas de segurança química e, mais sucintamente, dos rótulos das embalagens.
2. Somente utilize qualquer aparelho após ter lido e compreendido as respectivas instruções de manuseio e segurança.
3. O laboratório é local de trabalho sério; portanto evite atividades que dispersem sua atenção e a de seus colegas.
4. O cuidado e aplicação de medidas de segurança são responsabilidades de cada indivíduo. Cada um deve precaver-se contra perigos devido a seu próprio e ao trabalho das outras pessoas. Consulte o tutor sempre que tiver dúvidas, ou antes, que ocorra algo inesperado ou anormal.
5. Faça apenas a experiência prevista; qualquer atividade extra não deve ser realizada sem a prévia consulta ao tutor.
6. Não cheire, toque ou prove qualquer substância. Lembre-se que acidentes ocorrem por inalação, ingestão e/ou absorção de substâncias químicas pela pele.
7. Nunca coma, beba ou fume no laboratório.
8. Use roupas adequadas, em especial aventais com mangas compridas.
9. Nunca deixe cabelos compridos soltos, nem use sandálias.
10. Não pipetar nenhum tipo de produto com a boca.
11. Não leve as mãos à boca ou aos olhos quando estiver trabalhando com produtos químicos.
12. A proteção dos olhos, mediante o uso de óculos de segurança, é sempre recomendável e necessária. Em especial use-os nos locais onde os produtos químicos são estocados, sólidos são moídos, ou amostras são preparadas. Avalie sempre o uso de lentes de contato

quando estiver trabalhando em laboratórios, devido ao perigo de, em um acidente, ocorrer a retenção de líquido corrosivo entre a lente e a córnea.

13. Limite-se a dispor, no seu local de trabalho, dos reagentes necessários à realização de seus objetivos e na quantidade adequada.
14. Nunca acenda um bico de gás quando alguém do laboratório estiver usando algum solvente orgânico. Os vapores de solventes voláteis, como éter etílico, podem se deslocar através de longas distâncias e se inflamar facilmente.
15. Nunca deixe o bico de Bunsen (ou bico de gás) aceso quando não estiver usando. Não use substâncias inflamáveis próximas à chama.
16. Trabalhe com muito cuidado com as substâncias tóxicas, corrosivas, tais como ácidos, álcali e solventes. Toda substância tóxica e/ou que exale vapor deve ser manipulada na capela.
17. Leia com atenção o rótulo do frasco de reagente antes de usá-lo para certificar-se que é o frasco certo
18. Todo frasco contendo reagente deve ser etiquetado.
19. Não contamine os reagentes: nunca retorne reagentes não utilizados ao frasco original ou use espátulas e pipetas sujas ou molhadas para manipulá-los.
20. Experimentos em andamentos devem apresentar anotações precisas indicando o procedimento adotado: em caso de acidentes essas anotações podem ser importantes.
21. Não deixe vidros, metais ou qualquer outro material quente em lugares em que possam ser tocados inadvertidamente.
22. Não utilize material de vidro quebrado, rachado ou com defeito, principalmente para aquecimento ou em sistemas que requerem vácuo.
23. Nunca aqueça os tubos de ensaio com a boca virada na sua ou na direção de outra pessoa.
24. Aprenda a localização e a utilização do extintor de incêndio existente no laboratório.
25. Lave qualquer local onde venha a cair ou derrame reagentes. Nunca jogue papéis, fósforo ou qualquer sólido na pia.
26. Evite trabalhar sozinho no laboratório. Caso necessite, peça uma pessoa para visitá-lo no laboratório ou manter um contato periódico com você.
27. Findo o trabalho experimental, verifique se as torneiras de água e de gás estão devidamente fechadas e se os aparelhos elétricos estão desligados.
28. Sempre, ao término do trabalho, lave, com bastante água e sabão, as mãos, os braços e o rosto.
29. Em caso de acidente, por mais insignificante que pareça, comunique imediatamente o fato ao responsável pelo laboratório.
30. Saiba agir com rapidez em caso de pequenos acidentes. Alguns poucos exemplos são:
  - *Queimaduras por agentes corrosivos como ácido ou álcalis:* lavar a área atingida repetidas vezes com bastante água de torneira e depois com solução de bicarbonato de sódio (para neutralizar os ácidos) ou ácido acético (para neutralizar bases). Esta última etapa deve ser suprimida se a queimadura for muito severa, pois o calor da reação

- resultante poderá piorar a situação. Neste caso, use apenas água e chamar o seu tutor ou o responsável pelo laboratório imediatamente.
- Todas as vezes que ocorrer um acidente com algum aparelho elétrico (centrífuga, por exemplo), puxar imediatamente o pino da tomada;
  - Ao cortar um tubo de vidro ou tentar inseri-lo numa rolha de borracha, enrolar ambos (o tubo e a rolha de borracha) num pedaço de pano a fim de evitar cortes;
  - Cuidado com mercúrio entornado (de termômetros quebrados, por exemplo). O mercúrio, além de corrosivo, é muito tóxico. Deve-se coletá-lo ou cobri-lo com enxofre ou zinco em pó;
  - Procurar conhecer a toxidez dos vários reagentes usados e tratá-los com a devida seriedade;
31. Lembrar que em caso de incêndio, na ausência de um extintor, um avental pode servir como um cobertor para abafar as chamas.
  32. Mantenha em lugar facilmente visível os telefones e endereços de emergência.
  33. Nenhum equipamento ou produto químico poderá ser retirado do laboratório sem uma autorização válida.
  34. Finalmente, lembre que uma atenção adequada destinada ao trabalho evita a grande maioria dos acidentes em um laboratório. É muito importante ter a certeza de que se sabe perfeitamente bem o que se está fazendo.

## Fatores de riscos e danos em Laboratórios

### 1. Risco

Durante a execução de trabalhos experimentais em laboratórios, podemos ser expostos a diferentes *fatores de risco* que devem ser sempre identificados antes do início do trabalho. Esses fatores são divididos em grandes grupos, dependendo da natureza da sua origem.

Inicialmente, de primeira importância nos trabalhos em laboratórios de química, temos, obviamente, os fatores químicos. Esses fatores estão relacionados com trabalhos envolvendo substâncias químicas, principalmente aerodispersóides (substâncias dispersas no ar), gases e vapores. Os fatores de risco químicos podem ser ainda subdivididos em risco inerente e risco efetivo.

O risco inerente é aquele característico da substância e está relacionado com as propriedades químicas e físicas da mesma. Devido a isso, os riscos inerentes não podem ser minimizados.





Exemplo de um risco inerente: Ao se trabalhar com um ácido concentrado existe sempre o risco inerente de queimadura pela característica corrosiva dessa substância.

O risco efetivo é a probabilidade de contato com a substância e está diretamente relacionado com as condições de trabalho com o agente de risco. Assim, o risco efetivo pode ser minimizado, tendo-se o conhecimento das características da substância que será manipulada e trabalhando-se com os equipamentos de segurança adequados. Procure trabalhar de forma que o risco efetivo seja sempre zero.

Outros fatores que merecem igual atenção são os fatores físicos, tais como ruídos, temperaturas elevadas, radiações ionizantes e não-ionizantes e vibrações.



Exemplo de atividades associadas a riscos causados por fatores físicos: Trabalhos que envolvem utilização de muflas (altas temperaturas), centrífugas e banhos ultrasônicos (ruídos e vibrações), capelas (ruídos), fornos de microondas (radiação não-ionizante), equipamentos de raios-X (radiações ionizantes).

Eventualmente, no laboratório de químico, podemos estar expostos também a fatores biológicos quando desenvolvemos trabalhos envolvendo agentes patogênicos e infectantes (vírus, bactérias, fungos, *etc.*). Adicionalmente, os fatores ergonômicos, os quais estão relacionados com stress físico e/ou mental no trabalho podem ocorrer nos laboratórios.



Exemplo de atividades associadas a riscos causados por fatores ergonômicos: Trabalhos que requerem que o operador fique na mesma posição por um longo tempo ou que ele repita a mesma operação várias vezes em processos sucessivos.

## 2. Dano

O *dano* é a conseqüência da concretização do risco.



Exemplo de dano: Ao manipular um ácido concentrado sem luvas, o operador derramou essa substância em suas mãos, queimando-se. A queimadura é o dano sofrido pelo operador.

Os danos também são classificados em:

- a) Danos à integridade física (morte ou incapacitação para o trabalho).



Exemplos de acidentes que causam danos à integridade física de um indivíduo: acidentes que resultam de quedas, incêndios, explosões, etc..

- b) Danos à saúde do indivíduo exposto. Esses danos podem apresentar:

- (i) efeitos agudos - exposição a altas concentrações de uma substância química tóxica por curtos períodos de tempo.
- (ii) efeitos crônicos – exposição a baixas concentrações por longos períodos de tempo. O efeito muitas vezes é sutil e há dificuldade de se estabelecer a causa e de se realizar uma associação com algum produto químico.



Tontura e desmaio são dois exemplos comuns de efeitos agudos. Situações em que, diariamente, um laboratorista sente uma leve dor de cabeça ou dor de estômago ao final da tarde, são sintomas de efeitos crônicos de danos à saúde de um indivíduo.

- c) *Danos à saúde e integridade das gerações futuras* (descendentes dos indivíduos expostos).

Podem ser:

- (i) efeitos mutagênicos – ocorrem alterações do DNA, células somáticas ou reprodutivas.
- (ii) efeitos teratogênicos – ocorre má formação do feto no seu período de gestação.
- (iii) efeitos sobre o poder reprodutivo – redução da fertilidade de homens e mulheres.

Apresentaremos nas seções 3.10 e 3.11, informações mais detalhadas sobre as substâncias que podem causar efeitos mutagênicos e teratogênicos.

### **3. Riscos inerentes às substâncias químicas**

Conforme mencionamos anteriormente, as substâncias químicas podem ser agrupadas de acordo com suas características de periculosidade. É muito importante o detalhamento dos riscos inerentes de substâncias químicas, que serão apresentados a seguir. Leia com atenção a esta seção e sempre que você for trabalhar com uma substância desconhecida, busque as informações referentes a ela e faça as anotações adequadas de modo a classificá-la segundo os grupos que se seguem.

### 3.1. Asfixiantes

As substâncias asfixiantes são aquelas que dificultam a respiração, causando sufocamento. Elas podem ser classificadas em:

asfixiantes simples – sua presença diminui a concentração de oxigênio do ar. Devido a isso são perigosos em concentrações muito elevadas. Exemplos: nitrogênio ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), hélio (He) e outros gases nobres como argônio (Ar), xenônio (Xe);

asfixiantes químicos – esses produtos asfixiantes impedem a chegada de  $O_2$  aos tecidos e sua atuação pode ocorrer de diferentes maneiras. Por exemplo, o monóxido de carbono (CO) fixa-se na hemoglobina no lugar do  $O_2$ ; o ácido cianídrico (HCN) – utilizado em câmaras de gás – fixa-se na enzima citocromooxidase; e, o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) além de bloquear a citocromooxidase, afeta o centro regulador do sistema respiratório.

### 3.2. Explosivos

Explosivos são substâncias que podem detonar-se sob efeito de calor, choque ou fricção mecânica. As temperaturas de detonação são muito variáveis, por exemplo: a nitroglicerina explode a  $117\text{ }^\circ\text{C}$ ; o isocianato de mercúrio a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  e o trinitrotolueno (TNT) a  $470\text{ }^\circ\text{C}$ .

Algumas substâncias formam misturas explosivas com outras, devendo-se tomar muito cuidado ao se misturar substâncias desconhecidas. Explosivos são formados, por exemplo, ao se misturar cloratos ( $ClO_3^-$ ) com sais de amônio ( $NH_4NO_3$ ,  $NH_4Cl$ ) ou, um outro exemplo, a mistura de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com nitrometano ( $CH_3NO_2$ ). Outras substâncias formam misturas explosivas apenas acima de determinadas concentrações. Como exemplo, o ácido perclórico ( $HClO_4$ ) explode em contato com matéria orgânica, em concentrações superiores a 50% em volume.

### 3.3. Inflamáveis

Substâncias inflamáveis são aquelas que, sob certas condições, entram em combustão produzindo fogo. A inflamabilidade das substâncias químicas depende de uma série de parâmetros:


- (i) *ponto de autoignição*: é a temperatura acima da qual uma substância desprende vapor suficiente para produzir fogo espontaneamente quando em contato com o ar. Alguns autores denominam essa temperatura de ponto de ignição;
- (ii) *ponto de ignição ou ponto de fulgor*: é a temperatura acima da qual uma substância desprende vapor suficiente para produzir fogo quando em contato

com o ar e uma fonte de ignição (fogo, materiais aquecidos a altas temperaturas, faísca elétrica, *etc.*);

- (iii) *pressão de vapor*: é a pressão na qual um líquido e seu vapor coexistem em equilíbrio, a uma determinada temperatura e pressão externa aplicada. A pressão de vapor de líquidos puros pode ser obtida de tabelas de propriedades Físico-Químicas de substâncias;
- (iv) *ponto de ebulição*: é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é igual à pressão externa exercida sobre este. Usualmente a pressão externa corresponde à pressão atmosférica exercida sobre um líquido mantido em um sistema aberto. O ponto de ebulição normal é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é igual a 1 atm ou 760 mmHg.

De acordo com esses parâmetros, as substâncias inflamáveis podem ser então classificadas em:

- a) extremamente inflamáveis: são substâncias que apresentam um ponto de fulgor menor que 0 °C. Como exemplo, podemos citar os gases combustíveis hidrogênio (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), *etc.*, ou líquidos que apresentam ponto de ignição menor que 23 °C e ponto de ebulição menor que 38 °C, como o acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), éter etílico (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O), dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), *etc.*.
- b) facilmente inflamáveis: são substâncias que apresentam ponto de autoignição menor que a temperatura ambiente, como Mg, Al, Zn e Zr em pó e seus derivados orgânicos, fósforo branco (P), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S). Também pertencem a essa classe as substâncias sólidas que, em contato com a umidade do ar ou água, desprendem gases facilmente inflamáveis em quantidade perigosas, tais como os hidretos metálicos. Nessa classe ainda estão incluídas substâncias com ponto de fulgor entre 23 °C e 38 °C e com ponto de ebulição menor que 100 °C.

 **Anote:** A maioria dos solventes orgânicos se enquadra na classe de substâncias facilmente inflamáveis.

- c) inflamáveis: são substâncias que apresentam um ponto de fulgor maior que 38 °C e menor que 94 °C. Como exemplo, podemos citar o ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH).

### 3.4. Comburentes ou oxidantes

Comburentes ou oxidantes são substâncias que, em contato com outras substâncias, produzem uma reação altamente exotérmica isto é, liberam uma grande quantidade de calor. Como exemplos temos as soluções sulfocrômicas e sulfonítricas, que são muito utilizadas para

limpeza de materiais de laboratório, os nitritos de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) e potássio ( $\text{KNO}_2$ ), os percloratos ( $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ), o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e os peróxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ).

#### ⚡ Você sabia?

A solução sulfocrômica (mistura de ácido sulfúrico e dicromato de potássio) foi, por um tempo, utilizada para a limpeza de materiais de laboratório. Esse uso não é mais feito, pois essas soluções contêm cromo VI, que é uma espécie carcinogênica. Como alternativas, pode-se utilizar a solução sulfonítrica (ácido sulfúrico e ácido nítrico) ou o etanolato de potássio (5% de KOH em etanol). Entretanto, a solução sulfonítrica não pode ser armazenada por muito tempo e deve ser manipulada na capela.

### 3.5. Tóxicas

Substâncias tóxicas são aquelas que causam dano ou morte, através de uma interação química ou físico-química com o tecido vivo de um indivíduo, e são classificadas em termos de um parâmetro biológico, o índice  $\text{DL}_{50}$ , de acordo com o Quadro 1.1.

**Quadro 1.1:** Classificação das substâncias tóxicas de acordo com o índice dose letal  $\text{DL}_{50}$  e a via de introdução no organismo.

	$\text{DL}_{50}$ oral ratos, mg/kg	$\text{DL}_{50}$ cutânea ratos/coelhos, mg/kg	$\text{DL}_{50}$ inalação ratos, $\text{mg}/\text{m}^3$
Muito tóxico	Menor que 25	Menor que 50	Menor que 0,5
Tóxicos	25 – 200	50 – 400	0,5 – 2,0
Nocivos	200 – 2000	400 – 2000	2 – 20

Dados referentes ao efeito agudo.

### ⚡ Você sabia?

DL<sub>50</sub> (Dose Letal) é um índice que indica a quantidade, em dose única de uma substância química, que causa a morte de 50% dos indivíduos de uma dada população de organismos expostos, em condições experimentais definidas. O índice DL<sub>50</sub> é utilizado para indicar o grau de toxicidade das substâncias.

As principais vias de acesso de uma substância tóxica ao organismo humano são:

- (i) inalação: absorção através do trato respiratório;
- (ii) absorção cutânea: absorção através da pele;
- (iii) ingestão: absorção através do trato digestivo;
- (iv) injeção: evento que pode acontecer através de uma picada acidental com agulha ou com um objeto pontiagudo.

Os efeitos da toxicidade das substâncias podem ser:

- a) efeito agudo – é caracterizado pela absorção rápida da substância e se refere a uma dose única ou a exposição menor que 24 horas. Efeito crônico ou cumulativo – é caracterizado por uma exposição prolongada ou repetida, com uma duração medida em dias, meses ou anos. Os sintomas podem não ser aparentes imediatamente.



Exemplos de efeitos agudos de toxicidade de substâncias são os envenenamentos pelo monóxido de carbono ou cianeto.

Os envenenamentos lentos causados pelo chumbo ou mercúrio a partir da ingestão de águas contaminadas e a exposição de agricultores às pesticidas produzem efeitos crônicos e cumulativos de toxicidade ao organismo humano.

### ⚡ Você sabia?

Alguns estudiosos consideram que uma das prováveis causas da queda do Império Romano foi o envenenamento crônico por chumbo, através da ingestão de alimentos, especialmente de vinhos contaminados.

Dentistas podem sofrer intoxicação crônica por mercúrio, que é utilizado para produzir o amálgama empregado nas restaurações dos dentes.

Deve-se ressaltar que outros fatores devem, também, ser considerados para a avaliação da toxicidade de uma substância. Entre eles estão: o órgão afetado pela substância química, se o efeito é direto ou indireto, a ocorrência ou não de sinergismo, antagonismo ou efeitos cruzados com outras substâncias. Sinergismo ocorre quando duas ou mais substâncias perigosas atuam simultaneamente no organismo, resultando em um efeito maior ao que seria esperado pela ação de cada uma das substâncias isoladamente. Antagonismo é o oposto do sinergismo, ou seja, o efeito causado pela exposição simultânea a duas substâncias é menor que a soma simples dos seus efeitos independentes.

### **Atividade 1.1**

*Já estudamos, até agora, cinco classes de riscos inerentes apresentados por substâncias químicas. Além das substâncias que foram citadas ao longo do texto, faça uma busca na Internet, ou em um material bibliográfico adequado, e dê mais 3 (três) exemplos de substâncias que se enquadram nas seguintes classes de risco:*

*Asfixiantes:*

---

*Explosivos:*

---

*Inflamáveis:*

---

*Oxidantes:*

---

*Tóxicos:*


---

### 3.6. Corrosivos

Corrosivos são substâncias químicas que podem causar uma destruição visível ou alteração irreversível em tecidos vivos ou em materiais inorgânicos, pela ação química no local de contato. Como exemplos dessas substâncias temos os metais alcalinos (Na, K), bases (KOH, NaOH) e ácidos concentrados ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) e algumas substâncias oxidantes como o ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ).

### 3.7. Irritantes

Substâncias irritantes são compostos não corrosivos que, por contato com a pele ou com as mucosas, podem provocar uma reação inflamatória (vermelhidão) no local afetado. Dentre as substâncias irritantes podemos citar ácidos e bases diluídos, hidrocarbonetos saturados e aromáticos, compostos orgânicos halogenados como o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), *etc.*.

 **Anote:** Deve-se observar que quanto mais solúvel em água, mais irritante é a substância para o trato respiratório. Os solventes orgânicos são irritantes por dissolução da camada lipídica que protege a pele.

#### Você sabia?

Ao cortarmos uma cebola o gás anidrido sulfúrico,  $\text{SO}_3$ , é desprendido? Em contato com a água dos olhos o  $\text{SO}_3$  forma uma substância irritante, o ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e por isso ocorrem as lágrimas. Se colocarmos um palito de fósforo na boca, o  $\text{SO}_3$  é então adsorvido pela mistura presente na cabeça de um palito de fósforo e não chega aos nossos olhos.



### 3.8. Substâncias danosas ao meio ambiente

As substâncias danosas ao meio ambiente são substâncias que, apesar da baixa toxicidade ao ser humano, podem causar efeitos prejudiciais, muitas vezes irreparavelmente nocivos, ao meio ambiente. Os efeitos danosos de uma substância ao meio ambiente devem ser especialmente considerados quando do descarte de resíduos de laboratório. Como exemplo para essa classe de compostos, temos os íons fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), que podem causar o processo de eutrofização em lagos. Eutrofização é o termo que designa um crescimento desordenado de algas em um ambiente aquático pela elevada concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo. Esse processo causa um desequilíbrio no meio ambiente.

### 3.9. Carcinogênicas

Carcinogênicas são substâncias puras ou misturas que contêm um agente capaz de iniciar ou acelerar o desenvolvimento de um tumor maligno. As substâncias carcinogênicas ou cancerígenas são divididas em três classes.

Classe I – É formada por substâncias cujo efeito carcinogênico para o homem foi demonstrado por meio de estudos epidemiológicos de causa e efeito. Como exemplo, podemos citar o arsênio em pó, sais de arsênio, asbestos (amianto), benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), benzidina ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}$ ), cromo em pó, óxido de cromo IV, etc..

Classe II – Inclui as substâncias provavelmente carcinogênicas para o homem. Estudos de toxicidade em longo prazo já foram efetuados em animais. Entre as substâncias pertencentes a essa classe, encontramos o cádmio em pó, os sais de cádmio, níquel em pó, tetracloreto de carbono, clorofórmio, o-toluidina ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ), óxido de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), etc..

Classe III – Aqui são agrupadas as substâncias suspeitas de causar câncer no organismo humano, mas que ainda não há dados suficientes para provar suas atividades carcinogênicas. Também os estudos com animais não forneceram, até o momento, evidências sólidas ou provas suficientes para classificá-las na classe II. Um exemplo de substância da classe III é o brometo de etídeo ( $\text{C}_{21}\text{H}_2\text{OBrN}_3$ ). Esse composto é utilizado como corante fluorescente para análise de ácidos nucleicos por eletroforese.

Uma lista completa das substâncias e materiais carcinogênicos (classe I) da Agência Internacional para pesquisas sobre câncer, (em inglês *International Agency for Research on Cancer* - IARC) pode ser obtida no endereço eletrônico:

<http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/carcinogens.html> (visitado em 23 de junho de 2008). Outras listas relacionando as substâncias carcinogênicas das classes II e III podem ser obtidas no endereço eletrônico: <http://www.vcu.edu/oehs/chemical/Carcinogen.html> (visitado em 23 de junho de 2008).

### 3.10. Mutagênicas

Os compostos mutagênicos podem alterar o material genético de células somáticas ou reprodutivas. Essa alteração pode desencadear um caso hereditário, se nesse efeito forem envolvidas células germinativas. Assim, as alterações (mutações) são incorporadas ao material genético das gerações futuras. As substâncias mutagênicas são divididas em três grandes classes (I, II e III), cujas características são análogas às estabelecidas para as classes definidas para as substâncias carcinogênicas. Como exemplos podemos citar a anilina ( $C_6H_7N$ ) e o diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) como substâncias comprovadamente mutagênicas.

#### ✍ Você sabia?

O número de substâncias mutagênicas da classe I é muito maior do que o de carcinogênicas. Atualmente, considera-se que alguns tipos de câncer são resultados da evolução de processos mutagênicos.

### 3.11. Teratogênicas

Do grego *terato* (=coisa monstruosa) mais *gênese* (=geração), portanto, teratogênico=gerador de monstruosidade. As substâncias teratogênicas são aquelas que podem produzir alterações (malformações) no feto durante seu desenvolvimento intra-uterino, sem, entretanto, causar sua morte ou danos à mãe. Os efeitos teratogênicos não são hereditários. As substâncias teratogênicas estão divididas em duas classes:

Classe I – substâncias para as quais o efeito teratogênico foi demonstrado por estudos de causa-e-efeito;

Classe II – substâncias provavelmente teratogênicas ao ser humano. Alguns exemplos são: os sais de alumínio, difenilamina ( $C_{12}H_{11}N$ ), etileno glicol ( $C_2H_6O_2$ ), formaldeído ( $CH_2O$ ), etc..

Uma lista completa das classes I e II de compostos teratogênicos pode ser encontrada no endereço: <http://msds.chem.ox.ac.uk/teratogens.html> (visitado em 23 de junho de 2008).

### ⚡ Você sabia?

O uso do formaldeído em cosméticos como conservante é permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a ANVISA. Entretanto, a concentração máxima permitida é de 0,2%. Casos de intoxicação vêm ocorrendo em função, principalmente, do uso abusivo em salões de beleza, onde o formaldeído é usado para o alisamento de cabelos.

### ✍ Atividade 1.2

*Agora que você já conhece mais seis classes de riscos associados a uma substância química. Faça, novamente, uma pesquisa bibliográfica e liste três substâncias de cada uma das seguintes classes:*

**Corrosivas:**

---

**Irritantes:**

---

**Danosas ao meio ambiente:**

---

**Carcinogênicas:**

---

**Mutagênicas:**

---

**Teratogênicas:**

---

# Equipamentos de Proteção em Laboratório

O uso dos Equipamentos de Proteção Individual (EPI) e dos Equipamentos de Proteção Coletiva (EPC) visa minimizar a possibilidade de contato das substâncias químicas com a pele, olhos e sistema respiratório e a contenção em casos de derramamento. Utilizando esses equipamentos de proteção adequadamente, minimiza-se o risco efetivo de acidentes, ao se manipular as diversas substâncias químicas em um laboratório. Uma descrição desses equipamentos é apresentada a seguir.

## 4. Equipamentos de Proteção Individual (EPI)

### 4.1. Avental ou roupas de proteção

O avental recomendado para manuseio de substâncias químicas deve ser de algodão grosso, pois esse material queima mais devagar e reage com ácidos e bases, evitando assim que essas substâncias atinjam a pele. Para proteção adequada do corpo, o avental deve ter mangas compridas e comprimento até os joelhos. Recomenda-se também que o avental tenha fechamento frontal com velcro, para facilitar a sua remoção em caso de derramamento de produtos químicos. Evite adquirir aventais com detalhes soltos, como bolsos e tiras na cintura, pois, além de não terem utilidade, podem causar acidentes. O avental deve ser usado sempre fechado e deve ser despido ao se sair do laboratório.

### 4.2. Luvas

As luvas protegem as mãos durante manipulações de substâncias corrosivas. Não se esqueçam que as mãos devem ser sempre lavadas antes e, principalmente, depois da utilização de luvas. A eficiência das luvas é medida através de três parâmetros:

- (i) *degradação* – mudança em alguma das características físicas da luva;
- (ii) *permeação* – velocidade com que um produto químico atravessa o material da luva;
- (iii) *tempo de residência* – tempo decorrido entre o contato inicial com o lado externo da luva e a ocorrência do produto no seu interior.

É importante lembrar que nenhum material utilizado na confecção de luvas protege contra todos os produtos químicos. Para diferentes aplicações existem diferentes tipos de luvas. No Quadro 1.2 abaixo, são apresentados diferentes tipos de luvas e os seus usos recomendados.

**Quadro 1.2:** Tipos de luvas e suas aplicações

<b>Tipo</b>	<b>Uso</b>
Borracha butílica (luva grossa)	Boas para cetonas e ésteres, ruins para os demais solventes.
Látex	Boas para ácidos e bases diluídas, péssimas para solventes orgânicos.
Neopreno (luva grossa)	Boas para ácidos e bases, peróxidos, hidrocarbonetos, álcoois, fenóis. Ruins para solventes halogenados e aromáticos
PVC (luva grossa)	Boas para ácidos e bases, ruins para a maioria dos solventes orgânicos.
PVA (luva grossa)	Boas para solventes aromáticos e halogenados, ruins para soluções aquosas.
Nitrila	Boas para uma grande variedade de solventes orgânicos, e também para ácidos e bases.
Viton (luva grossa)	Excepcional resistência a solventes aromáticos e halogenados.

Alguns cuidados devem ser tomados para uma boa conservação das luvas. Entre eles, estão:

- a) as luvas devem ser inspecionadas antes e depois do uso, observando atentamente os sinais de deterioração, pequenos orifícios, descoloração e ressecamento;
- b) luvas descartáveis não devem ser reutilizadas;
- c) as luvas não descartáveis devem ser lavadas, secadas e guardadas longe do local onde são manipulados produtos químicos.

#### **4.3. Proteção Facial/Ocular**

Esse tipo de proteção deve estar disponível no laboratório, sendo que o seu uso é obrigatório em qualquer atividade onde houver a probabilidade de respingos de produtos químicos. Estes protetores podem ser de dois tipos: óculos de segurança ou protetor facial.

Esses equipamentos devem apresentar algumas características especiais:

- a) não devem distorcer imagens ou limitar o campo visual de observação;
- b) devem ser resistentes aos produtos químicos que serão manuseados;
- c) devem ser confortáveis e de fácil limpeza e conservação;
- d) devem ser fáceis de serem retirados, no caso de acidentes.

Os protetores faciais e oculares não precisam ser utilizados constantemente nos laboratórios, sendo requeridos apenas na execução de algumas operações específicas. Algumas dessas operações especiais estão descritas no Quadro 1.3, apresentado a seguir.

**Quadro 1.3:** Operações de laboratório nas quais o uso da proteção facial/ocular é requerido.

<b>Operação</b>	<b>Proteção requerida</b>
Entrada em locais onde haja uma razoável probabilidade de respingos de líquidos no rosto	Óculos de segurança e protetor facial
Manuseio de produtos químicos corrosivos	Óculos de segurança com vedação nas laterais
Manuseio de produtos químicos perigosos	Óculos de segurança com vedação nas laterais
Transferência de produtos químicos corrosivos ou perigosos	Óculos de segurança com vedação laterais e protetor facial

O uso de lentes de contato no laboratório apresenta aspectos positivos e negativos. Entre os aspectos positivos estão:

- uma melhor visão periférica;
- são mais confortáveis e atrapalham menos que os óculos de grau;
- podem funcionar como uma barreira para alguns gases e partículas que se direcionam aos olhos;
- são mais adequados do que óculos em atmosferas úmidas, pois não embaçam facilmente;
- são mais adequados para se trabalhar com instrumentos ópticos que não tem ocular ajustável;
- são mais apropriados para a utilização com os óculos de segurança;
- não apresentam problemas de reflexo, comum a vários tipos de lentes de óculos.

Por outro lado, os aspectos negativos são:

- partículas podem ficar retidas sob as lentes de contato causando grande irritação ao olho
- as lentes podem ser danificadas (descolorir ou tornarem-se turvas) em contato com alguns tipos de vapores químicos
- as lentes gelatinosas podem secar em ambientes com pouca umidade
- alguns vapores e gases podem ser absorvidos pelas lentes e causar irritação nos olhos.

#### **4.4. Proteção Respiratória**

Os equipamentos de proteção respiratória podem ter as seguintes características:

- respiradores com filtros mecânicos: apresentam uma barreira física e são eficientes contra a inalação de partículas;

- respiradores simples com filtros químicos: possuem filtros adsorvedores capazes de reter gases e vapores de substâncias químicas;
- respiradores motorizados com filtros químicos: possuem um motor capaz de bombear maior volume de ar, que passa através do filtro para retenção dos contaminantes. Esse tipo de respirador é utilizado quando a concentração de oxigênio no ar for reduzida;
- Respiradores por adução: utilizam um tanque de ar comprimido. São utilizados quando a concentração e a toxicidade do contaminante são muito elevadas.

Esses equipamentos devem ser utilizados apenas quando as medidas de proteção coletiva (capelas com exaustão adequada) não existirem ou forem insuficientes. O uso de respiradores deve ser esporádico e para operações não rotineiras. Os respiradores ou máscaras devem ser utilizados nos seguintes casos:

- a) em acidentes, nas operações de limpeza e salvamento;
- b) em operações de limpeza de almoxarifados de produtos químicos;
- c) em procedimentos onde não seja possível a utilização de sistemas exaustores.

Antes de optar pelo uso de respiradores, deve-se tentar adotar os procedimentos de proteção coletiva, diminuir a exposição e, se possível, substituir as substâncias tóxicas por outras que apresentem menores toxicidades.

## 5. Equipamentos de Proteção Coletiva

Em qualquer ambiente onde há riscos de acidentes, pequenos ou não, uma das primeiras preocupações que o usuário deve ter é procurar a localização exata e conhecer os detalhes do funcionamento dos equipamentos de proteção coletiva lá disponíveis.

Dentre equipamentos de proteção coletiva que um laboratório de química deve possuir, os mais importantes são:

- (i) *capelas de exaustão*. Devem ser utilizadas na manipulação de produtos químicos que liberem gases ou vapores. As reações químicas onde ocorre liberação de gases ou vapores devem ser necessariamente realizadas nas capelas de exaustão;
- (ii) *chuveiros*. Devem ser utilizados em casos de derramamento de grandes quantidades de produtos químicos sobre o operador. No caso do avental estar encharcado com produto ou produtos químicos, este deve ser retirado antes do operador efetivamente utilizar o chuveiro;
- (iii) *lava-olhos*. Devem ser utilizados em casos de contato de produtos químicos com os olhos do operador;

- (iv) *extintores de Incêndio*. Devem ser utilizados ao ser detectado algum foco de incêndio. Muito importante, observe, entretanto, que há diferentes tipos de extintores de incêndio para diferentes origens de foco de fogo. Outros detalhes sobre esses equipamentos serão fornecidos na seção 6.

 **Atividade prática**

*Localize e se inteire do funcionamento dos equipamentos de proteção coletiva instalados no laboratório de Química do seu pólo. Para a realização dessa tarefa, solicite auxílio de seu tutor, se necessário.*

 **Atividade 1.3**

*Agora que você já conhece os principais equipamentos de proteção individual e coletiva, descreva quais equipamentos você utilizaria nas seguintes situações:*

1. *No preparo de uma solução de ácido clorídrico:*

---

---

---

2. *Na limpeza de um almoxarifado contendo produtos químicos diversos:*

---

---

---

## **6. Incêndios**

### **6.1. Prevenção de Incêndios**

Naturalmente, a melhor forma de se tratar um incêndio é pela sua prevenção. Para isso é importante que vocês tenham noções sobre como se forma o fogo. Inicialmente, devemos saber que para que ocorra combustão são necessários três elementos básicos: o combustível, o comburente e calor, em proporções adequadas, conforme é mostrado no Quadro 1.4 abaixo:



**Quadro 1.4:** Condições de concentração de oxigênio em uma mistura de gases para a ocorrência de uma combustão

<i>De 0 a 8% de O<sub>2</sub></i>	<i>Combustão não ocorre</i>
<i>De 8 a 13% de O<sub>2</sub></i>	<i>Combustão lenta</i>
<i>De 13 a 21% de O<sub>2</sub></i>	<i>Combustão rápida</i>

### ⚡ Você sabia?

Para a maioria dos incêndios, o comburente é o oxigênio, cuja fonte é o ar atmosférico? O percentual em volume de oxigênio no ar é em média 21%. Desta forma, em casos de incêndio em um ambiente aberto e com combustível disponível, a combustão será rápida.

Também, dentre os fatores que afetam a combustão, é importante saber que:

- (i) materiais que contêm uma maior quantidade de carbono, enxofre e hidrogênio são mais combustíveis;
- (ii) materiais sólidos mais finamente divididos são melhores combustíveis;
- (iii) a pressão de vapor, temperatura e a superfície exposta ao comburente são os fatores importantes na combustão de combustíveis líquidos.

Para se extinguir um foco de incêndio deve-se remover um dos elementos que formam o fogo. Inicialmente, deve-se remover outras fontes de combustível que ainda não pegaram fogo, evitando, assim, que o fogo se espalhe. Depois, agindo diretamente no foco de incêndio, pode-se resfriar o local utilizando água ou removendo o oxigênio por abafamento. Isso pode ser feito, por exemplo, com um cobertor antifogo. Um simples vidro de relógio será útil no caso de se ter um foco de incêndio em um ambiente restrito, como um béquer com álcool ou outro material combustível.

Em muitos casos o uso de extintores de incêndio se faz necessário.


## 6.2. Uso de extintores de incêndio

Quando o uso de extintores de incêndio for necessário, o ideal é que estes se encontrem em lugar de fácil acesso, em número adequado e manutenção em dia. É importante que haja pessoas treinadas para o seu manuseio. O Quadro 1.5 apresenta as diferentes classes de incêndio e os extintores que devem ser utilizados em cada caso.

**Quadro 1.5:** Classes de incêndio e agentes extintores utilizados em cada classe.

Classes de Incêndio		Agentes		Extintores	
		Água	Espuma	Pó químico	Gás carbônico CO <sub>2</sub>
A	Madeira, papel, tecidos, <i>etc.</i>	Sim	Sim	sim*	sim*
B	Gasolina, álcool, ceras, tintas, <i>etc.</i>	não	Sim	sim	sim
C	Equipamentos e Instalações elétricas energizadas	não	não	sim	sim

\* com restrição, pois há risco de reignição (se possível utilizar outro agente).

 **Anote:** Os extintores mais comumente encontrados em laboratórios químicos são os extintores de pó químico e de gás carbônico.

Em casos de incêndio devemos proceder da seguinte maneira:

a) Incêndio de pequeno porte

- desligar quadro de energia e fechar os recipientes (cilindros) que contenham gases;
- instruir que o máximo de pessoas deixe o local imediatamente, porém sem atropelos;
- usar o extintor, se souber exatamente como o fazer. Caso contrário chamar a brigada contra incêndio.

b) Incêndio de grande porte

- desligar o quadro de energia e fechar os recipientes (cilindros) que contenham gases;
- evacuar o local o mais rapidamente possível. Se houver fumaça deslocar-se o mais próximo do solo para minimizar o sufocamento;
- chamar imediatamente a brigada contra incêndio.

## 7. Reações químicas perigosas – Substâncias incompatíveis

Além de utilizarmos adequadamente os equipamentos de proteção individual e coletiva, devemos estar atentos às misturas que realizamos durante os experimentos. Essa recomendação é válida, não só para as reações realizadas de forma controlada em laboratório, mas também – muito importante – para aquelas que podem ocorrer espontânea e acidentalmente no descarte de produtos de experimentos em locais contendo outras substâncias químicas. Existem muitas substâncias que são incompatíveis e, quando misturadas entre si, podem causar explosões, fogo, *etc.*. Por isso, **antes** de se misturar quaisquer substâncias deve-se procurar informações completas sobre suas compatibilidades e reatividades. Informações adequadas sobre incompatibilidade de substâncias químicas podem ser obtidas no endereço eletrônico <http://msds.chem.ox.ac.uk/#Incompatibles> (visitado em 23 de junho de 2008).

Alguns exemplos dessas propriedades químicas de substâncias são dados a seguir:

- A adição de ácido sulfúrico concentrado a açúcares, celulose, ácido perclórico, permanganato de potássio, cloratos e tiocianatos pode produzir fogo;
- Ácidos fortes ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , *etc.*) concentrados com bases fortes ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , *etc.*) concentradas geram uma grande quantidade de calor capaz de romper o recipiente onde a mistura é realizada;
- A passagem do gás acetileno em tubulações de Cu e Ag metálicos pode causar explosão;
- A mistura de amônia na fase gasosa ( $\text{NH}_3(\text{g})$ ) ou em solução ( $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ ) com bromo ou cloro gasoso forma um produto explosivo;
- A mistura de uma solução concentrada de permanganato de potássio com ácido acético concentrado entra em combustão;
- A mistura de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) com sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) forma o composto tricloro de nitrogênio que é explosivo;
- A mistura de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) concentrado com álcoois (metanol, etanol, *etc.*) forma peróxidos cíclicos explosivos.

Uma lista mais completa de substâncias incompatíveis pode ser encontrada na Tabela A-I do Apêndice deste livro.

## **8. Sinalização de Segurança**

Uma importante fonte de informação sobre os produtos químicos que manipulamos no laboratório está nos rótulos dos produtos comercializados. Devido ao pequeno espaço disponível, nos rótulos são utilizados alguns símbolos especiais, que devem ser conhecidos. Estes símbolos correspondem às frases de risco e de segurança, aos pictogramas e ao diagrama de Hommel e serão apresentados a seguir.

### **8.1. Frases de Risco**

As frases de risco são identificadas pela letra “R” e dizem respeito ao risco que o operador está exposto ao manipular aquela substância. São ao todo 65 frases que estão relacionadas à classificação das substâncias que vimos anteriormente, na seção 3. Alguns exemplos são:

R10 – Inflamável.

R25 – Tóxico por ingestão.

R38 – Irritante para a pele.

R60 – Pode comprometer a fertilidade.

Existem ainda as frases combinadas (54 frases), utilizadas quando as substâncias apresentam mais de uma característica de risco. Exemplos:

R14/15 – Reage violentamente com a água, liberando gases extremamente inflamáveis.

R36/38 – Irrita os olhos e a pele.

A relação completa das frases de risco pode ser vista nas Tabelas A-II e A-III do Apêndice desse livro.

### **8.2. Frases de Segurança**

As frases de segurança são identificadas no rótulo pela letra “S”. Essas frases nos remetem às recomendações de segurança necessárias, que devemos exercer quando necessitarmos de manipular aquelas substâncias químicas. Existem 62 frases de segurança. Alguns exemplos são:

S11 – Evitar o contato com o ar.

S24 – Evitar o contato com a pele.

S37 – Usar luvas adequadas.

S51 – Manipular somente em locais bem ventilados.

As frases de segurança podem, também, ocorrer de forma combinada (14 frases). Por exemplo, podemos ter:

S3/9 – Conservar o recipiente em lugar fresco e bem ventilado.

S24/25 – Evitar o contato com os olhos e com a pele.

A relação completa das frases de segurança pode ser apreciada nas Tabelas A-IV e A-V do Apêndice desse livro.

### 8.3. Pictogramas

Pictogramas são símbolos gráficos que identificam determinadas características das substâncias químicas. Alguns exemplos são apresentados na Figura 1.1. Esses pictogramas são utilizados internacionalmente e por isso, o texto está em inglês.



**Figura 1.1:** Exemplos de pictogramas utilizados em rótulos de embalagens de produtos químicos.

#### 8.4. Diagrama de Hommel

Um diagrama mais completo é utilizado para descrever os graus de toxicidade, inflamabilidade, reatividade e características especiais de produtos químicos, e é denominado diagrama de Hommel. Esse diagrama tem o formato de um losango e é formado pela junção de 4 losangos de cores diferentes, que correspondem a características diferentes das substâncias químicas, a saber:

- losango vermelho – inflamabilidade;
- losango azul – toxicidade;
- losango amarelo – reatividade;
- losango branco é reservado para informações adicionais.

Um Diagrama de Hommel é apresentado na Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Diagrama de Hommel utilizado para identificar as características de periculosidade de uma substância química.

Cada campo do diagrama de Hommel é preenchido com um número variando de 0 a 4, de acordo com a seguinte classificação:

##### Losango Azul (toxicidade)

- 4 = pode ser fatal em exposição curta.
- 3 = corrosivo ou tóxico. Evite contato com a pele ou inalação.
- 2 = pode ser nocivo se inalado ou absorvido pela pele.
- 1 = pode ser irritante.
- 0 = nenhum risco específico.

Losango Vermelho (inflamabilidade)

4 = extremamente inflamável.

3 = líquido inflamável, ponto de fulgor menor que 38 oC.

2 = líquido inflamável, ponto de fulgor entre 38 oC e 98 oC.

1 = combustível, se aquecido.

0 = não inflamável.

Losango Amarelo (reatividade)

4 = material explosivo à temperatura ambiente.

3 = sensível a choques, calor ou água.

2 = instável ou reage violentamente com água.

1 = pode reagir se aquecido ou misturado com água, mas não violentamente.

0 = estável.

Losango Branco (informações especiais)

Air = reage com ar.

Oxy = oxidante.

P = polimerizável.

PO = peroxidável.

Uma lista de substâncias químicas, classificadas segundo o código utilizado nos diagramas de Hommel, pode ser encontrada no endereço eletrônico <http://www.qca.ibilce.nesp.br/prevencao/diamante.html> (visitado em 23 de junho de 2008).

### **Atividade 1.4**

Agora você já conhece um pouco sobre a classificação de substâncias químicas. Organize as informações necessárias para a construção de um diagrama de Hommel e apresente a classificação das substâncias dadas abaixo. (Por simplicidade, utilize **Ve** para informações sobre a inflamabilidade, **Az** para a toxicidade, **Am** para a reatividade e **Br** para as informações especiais).

*Etanol*

---

---

*Benzeno*

---

---

*Cicloexano*

---

---

*Ácido Sulfúrico*

---

---

*Cloreto de cálcio*

---

---

## **9. Armazenamento seguro de substâncias químicas**

Para um armazenamento seguro e adequado de substâncias químicas, é fundamental que se conheça todas as informações disponíveis sobre os produtos que serão armazenados. Os frascos devem ser fechados e permanecer rotulados adequadamente. Nas prateleiras dos armários ou estantes eles devem ser separados de acordo com suas características inerentes e suas incompatibilidades. Por exemplo, os produtos oxidantes devem ser separados dos produtos inflamáveis, os ácidos separados das bases, *etc.*. Se o espaço para armazenamento for pequeno, as substâncias incompatíveis entre si podem ser separadas fisicamente por um grupo de substâncias inertes. Dentro da mesma classe, pode-se utilizar a ordem alfabética para organizar os reagentes, mas **nunca** se deve utilizar esse critério para ordenar os reagentes de uma forma geral.



## 10. Separação e disposição final de resíduos

Toda atividade experimental em laboratórios de química gera certa quantidade de resíduos. Esses resíduos podem ser produtos secundários de uma reação química, sobras de reagentes e amostras, *etc.*. Muitos desses resíduos mantêm as características inerentes dos produtos obtidos pelas reações químicas que estivemos ocupados em estudar, ou, mais preocupantes, podem apresentar características bem diferentes daquelas apresentadas por esses produtos. Os resíduos de uma reação química podem ser mais tóxicos ou mais inflamáveis que os reagentes e solventes utilizados como materiais de partida.

Para uma disposição final adequada dos resíduos gerados no laboratório, vamos discutir aqui alguns cuidados que devem ser tomados. Procuraremos, também, definir o que pode ser descartado diretamente na pia ou no lixo comum.

Antes de tudo, deve-se minimizar ao máximo a geração de resíduos. Para isso, deve-se utilizar somente as quantidades necessárias dos reagentes durante a execução das atividades práticas, mantendo o bom hábito de, inicialmente, fazer uma boa estimativa da quantidade de material que será gasto. Outro cuidado importante é manter todos os recipientes que contêm substâncias químicas identificados, durante todo o trabalho prático. Esse procedimento evitará o descarte de reagentes ou solventes por não se saber do que se trata.

Alguns resíduos podem ser descartados diretamente na pia ou no lixo comum. Estes resíduos são:

- compostos solúveis em água (pelo menos 0,1 g ou 0,1 mL/3 mL de água) e com baixa toxicidade. Para os compostos orgânicos é preciso que também sejam facilmente biodegradáveis. A quantidade máxima recomendável para descartar um desses compostos é de 100 g ou 100 mL por dia e por ponto de descarga;
- cloreto de sódio não deve ser descartado na pia indiscriminadamente, pois, em contato com algum organismo pode causar danos;
- compostos com ponto de ebulição menor que 50°C não devem ser descartados na pia, mesmo que extremamente solúveis em água e pouco tóxicos;
- misturas contendo compostos pouco solúveis em água, em concentrações abaixo de 2% em massa, podem ser descartadas na pia.

Os resíduos que não forem descartados na pia devem ser separados para posterior tratamento, em recipientes devidamente identificados. As classes para essa separação são:

### 1) *compostos inorgânicos*

- soluções aquosas de metais tóxicos tais como cádmio, chumbo, cromo, níquel, *etc.*;
- ácidos;
- bases;
- sulfatos;
- cianetos;

- mercúrio metálico (pode ser separado para posterior recuperação);
- sais de prata (podem ser separados para posterior recuperação).

#### II) *compostos orgânicos*

- solventes não halogenados, como o xilol, benzol, acetonitrila;
- solventes halogenados como o clorofórmio, tetracloreto de carbono;
- pesticidas como os derivados organoclorados, organofosforados;

Os resíduos separados serão coletados periodicamente para que recebam o tratamento adequado. As substâncias orgânicas podem ser incineradas em incineradores apropriados contendo filtros. As substâncias inorgânicas serão inativadas por reações químicas ou por disposição em aterro para resíduos perigosos.

## **Consolidando o conhecimento**

Além das atividades solicitadas ao longo do texto, e que você muito certamente já realizou, é requerido agora que você complete os campos em branco existentes na ficha de segurança do etanol. Essa substância será utilizada em muitas atividades práticas desta disciplina, e é oportuno que você conheça as suas características químicas neste momento.

# FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

## 1- Identificação do produto e da empresa

Nome do produto: ÁLCOOL ETÍLICO ABSOLUTO

## 2- Composição e informações sobre os ingredientes

- Substância:

- Fórmula: \_\_\_\_\_

- M.M.: \_\_\_\_\_

- Sinônimo: Etanol

- Registro no Chemical Abstract Service (nº CAS): \_\_\_\_\_

## 3- Classificação de risco

Facilmente Inflamável.

## 4- Medidas de primeiros-socorros

- Inalação: \_\_\_\_\_

- Contato com a pele: Lavar imediatamente com água corrente.

- Contato com os olhos: \_\_\_\_\_

- Ingestão: Imediatamente beber muita água.

## 5- Medidas de combate a incêndio

- Meios de extinção apropriados: \_\_\_\_\_

- Perigos específicos: Combustível. Em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis.

## 6- Medidas de controle para derramamento ou vazamento

- Precauções pessoais: \_\_\_\_\_

- Precaução ao meio ambiente: Evitar o derramamento em redes de águas residuais.

- Métodos para limpeza: Absorver com agente higroscópico ou areia. Recolher os resíduos para limpeza posterior.

## 7- Manuseio e armazenamento

- Manuseio: local arejado ou exaustão local

- Armazenamento: \_\_\_\_\_

## 8- Controle de exposição e proteção individual

- Equipamento de proteção individual apropriado:

- Proteção respiratória: \_\_\_\_\_

- Proteção das mãos: \_\_\_\_\_

- Proteção dos olhos: \_\_\_\_\_
- Medidas de higiene: Depois do término do trabalho, lavar as mãos e o rosto. Retirar as roupas contaminadas.

### 9- Propriedades físico-químicas

- Estado físico: líquido
- Cor: \_\_\_\_\_
- Odor: alcohólico
- Temperaturas específicas ou faixas de temperaturas nas quais ocorrem mudanças de estado físico:
  - Temperatura de fusão: \_\_\_\_\_
  - Temperatura de ebulição: \_\_\_\_\_
  - Ponto de fulgor: 12°C
- Limites de explosão: 3,5 – 15 v %
- Densidade / 20°C: \_\_\_\_\_
- Solubilidade:  
Solúvel em água a qualquer proporção. Miscível com a maioria dos solventes orgânicos

### 10- Estabilidade e reatividade

- Condições a evitar: Calor excessivo, materiais combustíveis.
- Materiais ou substâncias incompatíveis: \_\_\_\_\_
- Produtos de decomposição perigosa: sem indicação

### 11- Informações toxicológicas

- Toxicidade aguda
  - LD<sub>50</sub> (oral, rato): 6200 mg/kg
  - LD<sub>50</sub> ( inalação, rato): > 8000 mg/L / 4 h.
  - LD<sub>50</sub>: (cutânea, coelho): 20000 mg/kg
- Sensibilização: pele (coelho): sem irritação  
olhos (coelho): irritação
- Outras Informações Toxicológicas:
  - Após a inalação: \_\_\_\_\_
  - Depois de contato com a pele: pode produzir irritação.
  - Depois do contato com os olhos: irritação da conjuntiva
  - Após a ingestão: \_\_\_\_\_

### 12- Informações ecológicas

- Degradação Biológica:
  - Biodegração: 94%
  - Facilmente biodegradável.
- Comportamento: não é bioacumulável

- Ecotoxicidade: Efeito biológico: efeito prejudicial nos organismos aquáticos.

Toxicidades nos peixes: *L. idus* LC50: 8140 mg / L / 48 h.

### **13- Considerações sobre tratamento e disposição**

- Métodos de tratamento e disposição

- Produto: Seguir as normas locais do controle do meio ambiente.

- Embalagem: Devem ser eliminadas de acordo com as normas locais do controle do meio ambiente.

### **14- Informações sobre transporte**

- Regulamentações nacionais e internacionais

- Terrestres:

ONU 1170 ÁLCOOL ETILICO ABSOLUTO, 3, II

- Marítimo:

ONU 1170 ÁLCOOL ETILICO ABSOLUTO, 3, II

# UNIDADE II

## TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS

Nesta unidade vamos abordar os aspectos mais importantes para se expressar corretamente os resultados quantitativos de medidas de alguma propriedade física ou química realizadas experimentalmente. Serão explorados os conceitos básicos de um tratamento estatístico adequado para um conjunto de dados numéricos, como médias, desvio padrão e regressão linear.

---

# Segunda Aula

## Tratamento de Dados Experimentais

---

### Meta

Conhecer as ferramentas estatísticas mais simples que são utilizadas para o tratamento de dados obtidos experimentalmente.

### Objetivos

Ao final desta unidade, você deverá ser capaz de:

- ✓ discutir as formas corretas para se expressar os resultados quantitativos de medidas realizadas em um laboratório de química;
- ✓ conhecer o significado físico e a importância dos algarismos significativos para se expressar os resultados de medidas experimentais, o uso de médias aritméticas simples e cálculo de erros relativos e desvio padrão para um conjunto de dados experimentais;
- ✓ ter noções sobre regressão linear entre um conjunto de valores de duas variáveis.

### Análise Estatística de Dados Experimentais

#### Introdução

A estatística fornece ferramentas que possibilitam obtermos conclusões, a partir de um conjunto de dados experimentais, com uma grande probabilidade de estarem corretas e de rejeitar conclusões que sejam improváveis. O tratamento estatístico de dados experimentais é fundamental para se expressar corretamente um resultado final, após uma série de medidas experimentais.

Nesta unidade discutiremos a importância dos algarismos significativos na expressão de medidas, as fontes de incerteza ou erro em medidas experimentais e os principais tratamentos estatísticos que podem ser utilizados para melhorar a qualidade dos nossos resultados obtidos a partir de dados experimentais.

É fundamental que você leia atentamente o texto apresentado e em caso de dúvidas, procure seu tutor. No final da unidade, você deve realizar a atividade proposta para verificar se assimilou bem os conceitos aqui apresentados. O tratamento estatístico será muito útil no curso

de licenciatura em Química, será utilizado em outras unidades deste livro e, também, em outras disciplinas deste curso.

## Algarismos Significativos

A avaliação empírica de processos naturais é enormemente enriquecida se, além da sua apreciação qualitativa, são incluídos um número de informações adicionais de caráter puramente quantitativo. Por exemplo, podemos falar que uma amostra de um líquido está aquecida. Porém, muito mais instrutivo será se dissermos que esse líquido é a água e que sua temperatura é de 34 °C. Com essa nova informação quantitativa podemos decidir, por exemplo, se há risco de sofrermos queimaduras ao tocar o líquido ou, eventualmente, se estamos próximos de tê-lo num processo de ebulição (a temperatura de ebulição da água é de 100 °C, para uma pressão externa de 1 atm).

O problema que temos que resolver agora, aceitando a proposta acima, é como podemos obter e, muito importante também, como devemos expressar corretamente os resultados quantitativos obtidos de medidas experimentais.

Durante a execução de atividades experimentais em laboratórios, muitas vezes nos deparamos com uma grande quantidade de dados, os quais sem um tratamento estatístico adequado, não nos ajudarão a tirar as conclusões desejadas. Além disso, o resultado final de um procedimento experimental deve ser expresso apenas com o número de algarismos significativos. O que são algarismos significativos?

*Algarismos significativos* correspondem ao número mínimo de algarismos necessários para se expressar o valor de uma medida (em notação científica) sem perda da sua exatidão.

Na notação científica fazemos uso de potências de 10 para expressarmos quantidades numéricas muito grandes ou muito pequenas. Por exemplo, devemos escrever  $6,02 \times 10^6$  m em lugar de 6 020 000 m, ou usar  $1,3288 \times 10^{-2}$  g para representar 0,013288 g.

Para expressarmos os resultados de um procedimento experimental com o número correto de algarismos significativos é importante conhecermos algumas regras que são utilizadas para operações de adição, subtração, multiplicação e divisão. São elas:

- **Adição e Subtração**

- Se os números a serem somados ou subtraídos têm o mesmo número de algarismos significativos, a resposta deve ter o mesmo número de algarismos significativos que os números envolvidos na operação. Exemplos:



$$\begin{array}{r}
 14,56 \\
 + \underline{12,34} \\
 \hline
 26,90
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 25,456 \\
 - \underline{13,235} \\
 \hline
 12,221
 \end{array}$$

– Se os números a serem somados não possuírem o mesmo número de algarismos significativos, a resposta estará limitada pelo número que tem o menor número de algarismos significativos. Veja o exemplo. O resultado da soma,

$$\begin{array}{r}
 18,9984 \\
 + 25,83 \\
 - \underline{12,356} \\
 \hline
 32,4724
 \end{array}$$

será corretamente expresso como 32,47 apenas, pois os dígitos 24 nas casas dos centésimos e milésimos não são mais significativos. A parcela 25,83 na soma do exemplo acima dita que devemos reter apenas duas casas decimais para o resultado final da soma indicada ter quatro algarismos significativos.

– Nas operações de adições ou subtrações de números expressos em notação científica, todos os números devem primeiro ser convertidos a uma mesma potência. Note que a soma,

$$\begin{array}{r}
 1,632 \times 10^5 \\
 + 4,107 \times 10^3 \\
 + \underline{0,984 \times 10^6}
 \end{array}$$

é primeiro convertida para ter todas as parcelas escritas em uma potência de 10 comum, e então a soma é realizada de forma usual:

$$\begin{array}{r}
 1,632 \times 10^5 \\
 + 0,04107 \times 10^5 \\
 + \underline{9,84 \times 10^5} \\
 \hline
 11,5 \times 10^5
 \end{array}$$

- **Multiplicação e Divisão**

– O resultado das operações de multiplicação e divisão são expressos com o mesmo número de algarismos do fator que possui o menor número de algarismos significativos. Verifique como essa regra é aplicada nos seguintes exemplos:

$$\begin{array}{r}
 3,26 \times 10^{-5} \\
 \times \underline{1,78} \\
 \hline
 5,80 \times 10^{-5}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 4,3179 \times 10^{12} \\
 \times \underline{3,6 \times 10^{-19}} \\
 \hline
 1,6 \times 10^{-6}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 34,60 \\
 \div \underline{2,46287} \\
 \hline
 14,05
 \end{array}$$

## **Incertezas de medidas experimentais**

Um outro problema que devemos reconhecer, e resolver adequadamente, é que medidas experimentais são inexoravelmente sujeitas às variações nos seus valores medidos. Se repetirmos uma mesma medida várias vezes, em condições controladas, e usarmos a mesma técnica experimental, muito provavelmente não obteremos todos esses resultados iguais, isto é, não teremos os mesmos valores numéricos para todas as medidas feitas. Dizemos desta forma, que todas as medidas experimentais apresentam uma incerteza associada. Devemos compreender, igualmente, que o resultado de um conjunto de medidas de um mesmo sistema experimental é também afetado pelos erros inerentes aos instrumentos e aparelhagem utilizados nas medições. Por exemplo, se medirmos 10,0 mL de água ou de um outro líquido dez vezes e medirmos as massas correspondentes a cada repetição, não obteremos dez massas de mesmo valor.

As incertezas (totais) associadas a um conjunto de medidas podem ser representadas como incerteza absoluta, relativa e relativa percentual.

- a *incerteza absoluta* representa a margem de incerteza associada a uma medida e é expressa na mesma unidade da medida realizada;
- a *incerteza relativa* compara o tamanho da incerteza absoluta com o tamanho de suas medidas associadas. Para obtê-la divide-se a incerteza absoluta pelo valor da medida associada a essa incerteza. Por construção, esta quantidade é adimensional.
- a *incerteza relativa percentual* informa a incerteza relativa multiplicada por um fator de 100 e é, portanto, expressa em porcentagem.

A forma  $(A \pm a)$ , ou simplesmente  $A \pm a$ , é utilizada como a maneira corrente para a representação do resultado de uma medida experimental  $A$  com uma incerteza associada  $a$ . Vários instrumentos de medida utilizados no laboratório (balança, balões volumétricos, pipetas, buretas, etc.), quando em boas condições de uso apresentam uma incerteza absoluta conhecida. Alguns exemplos são dados a seguir:

- Balança analítica: pesa até  $200,0000 \pm 0,0001$  g
- Balões volumétricos:  $25,00 \pm 0,06$  mL;  $100,00 \pm 0,15$  mL;  $250,00 \pm 0,30$  mL
- Pipetas volumétricas:  $5,00 \pm 0,01$  mL;  $10,00 \pm 0,04$  mL;  $50,00 \pm 0,08$  mL
- Buretas:  $10,00 \pm 0,02$  mL;  $25,00 \pm 0,03$  mL;  $50,00 \pm 0,05$  mL

## **Operações aritméticas envolvendo resultados de medidas experimentais**

Considere que  $(A \pm a)$  e  $(B \pm b)$ , sejam, respectivamente, os resultados de dois conjuntos de medidas independentes realizados para a determinação de uma mesma quantidade física.

As quatro operações aritméticas básicas envolvendo essas quantidades podem ser conduzidas utilizando as seguintes regras:

- *Adição:*  $(A \pm a) + (B \pm b) = (A + B) \pm \sqrt{a^2 + b^2}$
- *Subtração:*  $(A \pm a) - (B \pm b) = (A - B) \pm \sqrt{a^2 + b^2}$
- *Multiplicação:*  $(A \pm a) \times (B \pm b) = (A \times B) \pm (A \times B) \sqrt{\frac{a^2}{A^2} + \frac{b^2}{B^2}}$
- *Divisão:*  $\frac{(A \pm a)}{(B \pm b)} = \frac{A}{B} \pm \frac{A}{B} \sqrt{\frac{a^2}{A^2} + \frac{b^2}{B^2}}$

De uma forma genérica, note que os cálculos da propagação dos erros se fazem de forma não linear. Nos casos das operações de adição e subtração temos que o erro final é calculado como uma média quadrática simples dos erros individuais indicados. Já, para multiplicação e divisão há o cálculo de uma média quadrática ponderada dos erros individuais  $a$  e  $b$ , com os pesos dados pelos valores absolutos  $A$  e  $B$  das respectivas medidas envolvidas.

Como exemplo da aplicação dessas regras, considere o preparo de 100,00 mL de uma solução de NaCl aproximadamente  $0,45 \text{ mol L}^{-1}$ . Após calcularmos a massa necessária para o preparo da solução, procedeu-se da seguinte forma: pesou-se  $2,6342 \pm 0,0001 \text{ g}$  de NaCl, cuja massa molar é  $58,4425 \pm 0,0009 \text{ g/mol}$ , dissolveu-se essa massa em uma quantidade suficiente de água destilada e transferiu-se quantitativamente a solução formada para um balão volumétrico de  $100,00 \pm 0,15 \text{ mL}$ . Completou-se o volume do balão com água.

Para se calcular a concentração exata (mais provável) da solução e a incerteza associada a essa concentração, deve-se avaliar a propagação de incertezas. Usando [NaCl] para a concentração da solução do cloreto de sódio, temos:

$$[\text{NaCl}] = \frac{2,6342 \pm 0,0001}{(58,4425 \pm 0,0009) \times (0,10000 \pm 0,00015)} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NaCl}] = 0,4507 \pm \frac{2,6342}{58,4425 \times 0,1} \sqrt{\frac{0,0001^2}{2,6342^2} + \frac{0,0009^2}{58,4425^2} + \frac{0,00015^2}{0,10000^2}} \text{ mol L}^{-1}$$

ou,

$$[\text{NaCl}] = 0,4507 \pm 0,0007 \text{ mol L}^{-1}$$

## Estatística Aplicada à Química

Em vários procedimentos empregados em laboratórios, as medidas são repedidas 3, 4, 5 ou mais vezes. Por que isso é necessário? O objetivo de tal trabalho é obtermos resultados o mais próximo possível dos valores verdadeiros. Entretanto, além da incerteza associada aos instrumentos de medida, vários outros fatores podem influir numa atividade experimental, causando erros nas medidas e conduzindo assim a diferentes resultados para um mesmo sistema em estudo.

A confiabilidade de um procedimento experimental está diretamente relacionada à minimização dos diversos erros que podem ocorrer. Os erros que afetam os resultados experimentais podem ser classificados em erros sistemáticos e erros aleatórios:

Os erros sistemáticos ou erros determinados são erros que podem ser evitados ou cuja grandeza pode ser determinada. Os mais importantes são:

- *Erros operacionais e pessoais*: são devidos a fatores de responsabilidade do operador e não decorrem dos métodos ou dos procedimentos utilizados. Por exemplo, a escolha de um processo de amostragem incorreta, perda mecânica de materiais, absorção de umidade por reagentes higroscópicos antes ou durante a pesagem, erros de leitura, *etc.*
- *Erros instrumentais e de reagente*: são devidos a defeitos de fabricação de instrumentos, calibração imprópria de equipamentos ou qualquer instrumento de medida, ataque de reagentes sobre vidraria, reagentes contendo impurezas, *etc.*
- *Erros de método*: são devidos a reações de controle realizadas de forma incompleta, reações paralelas, diferença entre ponto de equivalência e ponto final na análise titrimétrica, *etc.*

Os erros sistemáticos podem ser minimizados ou eliminados, tomando-se os seguintes cuidados:

- ✓ Calibração prévia de todos os instrumentos e equipamentos de medidas que serão utilizados nos experimentos. Balanças, termômetros, balões volumétricos, buretas, pipetas, *etc.* devem ser calibrados e ou aferidos. Mesmo quando os erros sistemáticos não podem ser eliminados, é possível corrigir seu efeito, se necessário, através de empregos de fatores de correção e ajuste adequados.
- ✓ Determinação do branco de uma amostra. Este procedimento consiste na execução experimental, nas mesmas condições usadas para as medidas feitas com a amostra de interesse, porém na ausência do constituinte, ou dos constituintes, de interesse. Essa tarefa tem o objetivo de verificar os efeitos causados por impurezas eventualmente introduzidas nas amostras por reagentes e aparelhos de laboratório.

Por outro lado, os erros aleatórios ou erros indeterminados são erros introduzidos pelas pequenas variações que ocorrem em medidas sucessivas feitas pelo operador. Esses erros

ocorrem mesmo que o operador execute os experimentos com cuidado e em condições tão idênticas quanto possível. Esses erros são devidos a causas que o operador não pode controlar. Para minimizar e estimar a magnitude dos erros aleatórios, os experimentos são repetidos várias vezes, o que é referido usualmente como experimentos em replicata. Normalmente, observa-se que quanto maior o número de replicatas realizadas, menor é o erro aleatório associado ao processo de medida.

Toda medida experimental está sujeita a erros de vários tipos. Devido a isso, muitas vezes é difícil se concluir algo sobre o(s) resultado(s) de um procedimento experimental. A estatística nos fornece ferramentas adequadas e poderosas que nos possibilitam extrair as conclusões desejadas. Estatisticamente bem tratados, os resultados experimentais podem ser selecionados, mantendo-se somente aqueles dotados de uma grande probabilidade de estarem corretos e, reciprocamente, temos meios sólidos para rejeitar as conclusões que sejam improváveis de serem estabelecidas pelas evidências observadas experimentalmente.

Se um experimento é repetido várias vezes, e se os erros são aleatórios, os resultados tendem a se agrupar simetricamente em torno de um valor médio  $\bar{x}$ . Desta forma, não só podemos calcular essa *média*, mas, também, a dispersão  $s$  com que os valores experimentais individuais são distribuídos em torno da média encontrada. Essa dispersão é denominada de *desvio padrão* da série de dados. O resultado desse conjunto de medidas é escrito como  $\bar{x} \pm s$ .

A *média*  $\bar{x}$  é calculada como soma simples dos valores medidos dividida pelo número total  $n$  de medidas feitas,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

enquanto que o desvio padrão  $s$ , requer um cálculo envolvendo a raiz quadrada da soma dos quadrados da diferença entre um valor de medida individual  $x_i$  e a média da série:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} .$$

Naturalmente, quanto menor for o desvio padrão, mais próximo da média estarão agrupados os dados experimentais.

A média e desvio padrão de um conjunto de medidas realizadas sob as mesmas condições experimentais nos dá informações sobre a precisão do procedimento utilizado. Mas o que devemos entender por precisão de um conjunto de medidas realizadas? Para responder a essa questão, é oportuno neste momento, introduzirmos o conceito de exatidão.

► *Exatidão*: É a concordância entre o resultado da determinação experimental e o valor verdadeiro, ou o valor mais provável, para uma medida associada a uma propriedade desejada. A exatidão exprime um grau de correção absoluto de uma medida.

► **Precisão:** É a concordância entre os valores individuais de uma série de medidas da mesma grandeza. A precisão exprime a reprodutibilidade de uma série de medida

A precisão de uma medida não implica obrigatoriamente na sua exatidão. Isto porque, um conjunto de medidas pode ser preciso, mas inexato, ou seja, os valores encontrados podem ser concordantes entre si, mas discordantes em relação ao valor verdadeiro.

A precisão de uma medida pode ser expressa numericamente de várias maneiras; a mais utilizada, é o desvio padrão. Com relação à exatidão, se o método utilizado for adequado, quanto maior o número de medidas realizado, maior a chance do valor médio  $\bar{x}$  obtido ser igual ao valor verdadeiro. Entretanto, na maioria das vezes é inviável se realizar um número muito grande de medidas no laboratório, pois isso demanda recursos de tempo de execução e gastos (reagentes, equipamentos, pessoal, etc.) excessivos. Uma forma conveniente para se trabalhar com poucas replicatas, e ainda assim se ter os resultados experimentais expressos de forma correta, é através de uma análise estatística baseada no *intervalo de confiança*.

O intervalo de confiança é uma expressão condicionante, que indica o grau de aproximação provável entre média verdadeira  $\mu$  e a média  $\bar{x}$  do conjunto de medidas realizadas. O intervalo de confiança da média  $\mu$  é dado por:

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Acima, **s** é o desvio padrão, **n** o número de medidas e **t** é um parâmetro, chamado parâmetro de Student, que depende do número de observações realizadas. O Quadro 2.1 mostra os valores do parâmetro **t** de Student para 95 e 99% de grau de confiança de uma média obtida a partir de um conjunto **n** de observações feitas.

**Quadro 2.1:** Valores de **t** de Student para 95% e 99% de confiança para um conjunto de **n** observações.

<i>n - 1</i>	<b>t (95 %)</b>	<b>t (99 %)</b>	<i>n - 1</i>	<b>T (95 %)</b>	<b>t (99 %)</b>
1	12,71	63,66	6	2,45	3,71
2	4,30	9,93	7	2,37	3,50
3	3,18	5,84	8	2,31	3,36
4	2,78	4,60	9	2,26	3,25
5	2,57	4,03	∞	1,96	2,58

O intervalo de confiança de 95% é definido de tal forma que se repetirmos a mesma medida 100 vezes e calcularmos o intervalo de confiança para esse conjunto de valores, 95 dos 100 resultados estarão contidos dentro desse intervalo. Por essas características estatísticas muito úteis, o intervalo de confiança é muito utilizado para expressar resultados oriundos de procedimentos experimentais.

## Correlação e Regressão Linear

Constantemente em procedimentos experimentais envolvendo uma análise química, por exemplo, precisamos determinar a concentração de um determinado analito em uma amostra. A maioria dos métodos de análise química não é capaz, entretanto, de medir (ou contar) diretamente o número de átomos ou moléculas presentes em uma amostra. Porém, alguma característica física ou química do analito pode ser indiretamente relacionada a esse número. Assim, para se determinar a concentração de um analito em uma dada amostra, pode-se construir um gráfico mostrando a variação de uma de suas propriedades características (registrada pelo instrumento de medida) pela variação da sua concentração conhecida nas soluções previamente preparadas. Ao traçado mostrado nesse gráfico dá-se o nome de curva de calibração. Desta forma, uma curva de calibração mostra uma correlação entre diferentes concentrações do analito e a resposta obtida pelo método de medida escolhido. Não há nenhuma razão para que uma curva de calibração seja uma linha reta. Apenas é exigido que haja uma relação unívoca entre a concentração do analito em uma solução e a sua resposta registrada por um instrumento de medida. Entretanto, no que se segue, por simplicidade, consideraremos apenas o caso de uma curva de calibração que seja uma linha reta.

Ao construirmos uma curva de calibração, precisamos encontrar uma reta que se ajuste ao longo de um maior número de pontos determinados experimentalmente. A equação dessa reta,  $y = ax + b$ , estabelece uma correlação analítica entre a concentração do analito,  $x$ , e a resposta,  $y$ , do método de medida.

Dois procedimentos estatísticos devem ser aplicados à curva de calibração para se verificar se, primeiro, a correlação entre  $y$  e  $x$  é de fato linear ou não (coeficiente de correlação) e, então, encontrar a melhor reta que passa pelos pontos (regressão linear) experimentais.

### Coefficiente de correlação

Para verificar se existe uma relação linear entre duas variáveis  $x$  e  $y$ , usa-se o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), que é definido como:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n y_j}{\left\{ \left[ n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[ n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]^{1/2} \right\}}$$

Na equação acima,  $n$  é o número de pontos ( $x_i, y_i$ ) experimentais. O valor de  $r$  deve estar próximo a -1 ou +1 para que uma correlação linear entre as variáveis  $x$  e  $y$  seja estabelecida.

Valores de  $r$  próximos a  $+1$  indicam uma correlação positiva e, reciprocamente, valores próximos a  $-1$ , uma correlação negativa é encontrada. Valores de  $r$  que tendem a zero indicam que a correlação entre  $x$  e  $y$  não é linear.

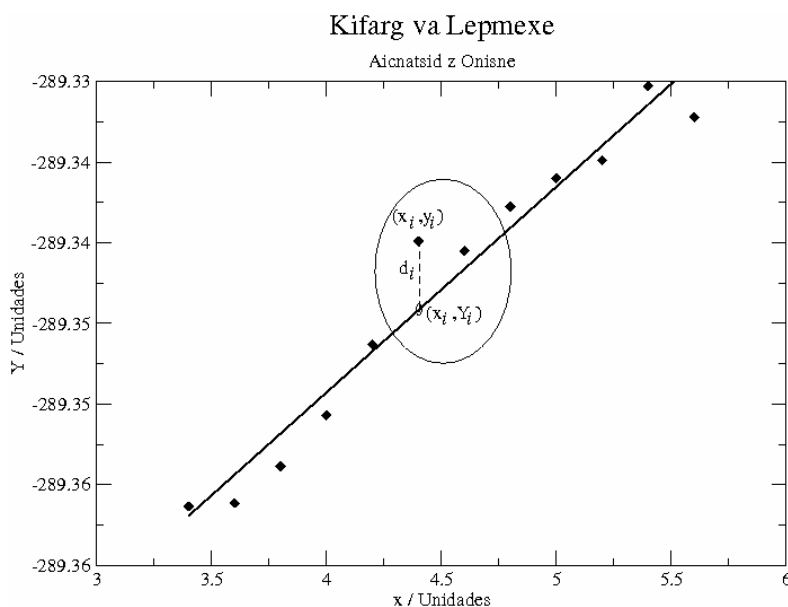
## Regressão Linear

Se a análise do valor do coeficiente de correlação  $r$  sugerir que a probabilidade de correlação linear entre duas variáveis  $x$  e  $y$  é alta, a etapa seguinte é determinar a melhor reta que se ajusta ao conjunto de  $n$  pontos experimentais. Isso pode ser feito por uma análise visual simples do gráfico gerado pelo conjunto de pontos de calibração  $\{x_i, y_i\}$ . Alternativamente, o método de preferência é a determinação da melhor reta que ajusta esses pontos, por meio do método dos mínimos quadrados, também denominado de regressão linear.

Operacionalmente, a regressão linear de um conjunto de  $n$  pontos  $(x_i, y_i)$  consiste em determinar os coeficientes angular  $a$  e linear  $b$ , de uma reta descrita pela equação geral:

$$Y = a x + b \quad [2.1]$$

Considere o exemplo da determinação da quantidade de um analito em uma solução de concentração desconhecida. A reta da equação 2.1 deve representar a curva de calibração que descreve as respostas obtidas pelo método de análise (eixo  $y$ ) em função dos valores das concentrações do analito (eixo  $x$ ). Nesse gráfico teremos representados  $n$  pontos individuais, por hipótese, mostrando um alto grau de alinhamento.



**Figura 2.1:** Exemplo de uma regressão linear para um gráfico contendo uma distribuição de pontos experimentais.

Para prosseguir, calculamos o quadrado da diferença (uma distância entre dois pontos)  $d_i^2 = [Y_i - y_i]^2$ , ver Figura 2.1. Fisicamente,  $d_i^2$  representa o quadrado do erro entre o valor da



resposta  $Y_i$  prevista pela equação 2.1 e o valor  $y_i$  determinado experimentalmente, ambas obtidos para o mesmo valor da variável  $x_i$ . Somando as diferenças  $d_i^2$  para todos os valores de  $x_i$ , ( $i=1, n$ ) e extraindo a raiz quadrada da soma formada, chegamos ao desvio padrão  $s$  desse conjunto de pontos. O desvio padrão, assim definido, é uma função dos coeficientes  $a$  e  $b$  da reta 2.1:  $s=s(a,b)$ , ou

$$s(a,b) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - y_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (a x_i + b - y_i)^2}$$

O objetivo é ter o mínimo valor de  $s(a,b)$ , por variações sucessivas dos parâmetros  $a$  e  $b$ . Usando as ferramentas do cálculo diferencial (ver o livro Cálculo Diferencial e Integral), esse problema se reduz em determinar as derivadas primeiras de  $s(a,b)$  com relação aos parâmetros  $a$  e  $b$ , e igualar essas derivadas a zero:

$$\frac{\partial s(a,b)}{\partial a} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i (a x_i + b - y_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (a x_i + b - y_i)^2}} = 0$$

$$\frac{\partial s(a,b)}{\partial b} = \frac{\sum_{i=1}^n (a x_i + b - y_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (a x_i + b - y_i)^2}} = 0$$
[2.2]

Resolvendo as duas equações algébricas definidas pelas condições expressas pelas equações 2.2, os valores dos coeficientes angulares  $a$  e linear  $b$ , podem ser determinados pelas equações:

$$a = \frac{\left[ n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n y_j \right]}{\left[ n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right]}$$

e,

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

onde,  $\bar{x}$  é a média de todos os valores de  $\{x_i\}$  e  $\bar{y}$  é a média de todos os valores de  $\{y_i\}$ .

Finalmente, utilizando a equação da reta da equação 2.1, pode-se determinar qualquer valor previsto para a resposta  $y$  para cada valor dado da variável  $x$ , escolhida no seu domínio de validade.

## Consolidando o conhecimento

Uma propriedade físico-química importante de substâncias puras é a chamada refratividade molar  $R_M$ . A refratividade molar é calculada a partir do índice de refração  $n$  de uma amostra, pela equação de Lorentz-Lorenz,

$$R_M = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left( \frac{M}{\rho} \right),$$

e tem a unidade de volume por mol. Na equação acima,  $M$  e  $\rho$  são, respectivamente, a massa molecular e a densidade da substância em estudo.

De um conjunto de experimentos realizados para a determinação das refratividades molares da série homóloga de álcoois, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1-propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) e 1-butanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), foram obtidos os seguintes valores:

**Tabela 2.1:** Refratividades molares (em  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) para os álcoois metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, determinadas através do índice de refração  $n_D$ , na linha D do sódio e a  $25^\circ\text{C}$ .

Experimento	$R_M / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$			
	Metanol	Etanol	1-Propanol	1-Butanol
1	8,22	12,90	17,45	22,06
2	8,19	12,89	17,41	22,02
3	8,17	12,98	17,45	22,04
4	8,22	12,94	17,43	22,31
5	8,18	12,90	17,39	22,97
6	8,18	12,92	17,38	22,01
7	8,20	12,93	17,43	22,04
8	8,23	12,95	17,43	22,01
9	8,22	12,92	17,44	22,07
10	8,18	12,90	17,45	22,06
11	8,28	12,92	17,43	22,07
12	8,23	12,88	17,45	22,05
13	8,16	12,90	17,44	22,00
14	8,28	12,93	17,45	23,00

A partir dos dados da Tabela 2.1,

1. Calcule o valor médio (ou o valor mais provável) para a refratividade molar de cada álcool estudado.
2. Determine o desvio padrão da média para cada caso.
3. Qual refratividade molar foi determinada com a melhor precisão? E a mais exata?
4. Construa um gráfico da refração molar  $R_M$  em função da massa molecular dos álcoois apresentados na tabela 2.1 e preveja o índice de refração  $n_D$  do 1-octanol.

## UNIDADE III

### **AFERIÇÃO DE MATERIAIS VOLUMÉTRICOS DE VIDRO**

Nesta unidade vamos realizar experimentos simples para aferir alguns materiais de vidro muito utilizados em trabalhos experimentais em um laboratório de Química.

---


# Introdução

## No Laboratório

---

### Considerações Gerais

Iniciaremos, a partir desta aula, as atividades experimentais desta disciplina. Esta parte é moldada para atender três grandes aspectos do trabalho experimental realizado em um laboratório de Química: (1) a familiaridade com algumas técnicas simples de laboratório para a realização de experimentos, (2) a sistematização de diferentes resultados obtidos experimentalmente para se obter informações práticas sobre um determinado sistema e (3) discussão dos resultados obtidos, relacionando-os com alguns modelos ou teorias microscópicas da matéria. De fato, nesta disciplina estaremos preocupados, não só com as técnicas corretas dos trabalhos experimentais, mas também com os aspectos qualitativos e quantitativos dos resultados dali observados. No decorrer das aulas, teremos a oportunidade de fazer medidas simples como volumes, massas, temperaturas e tempo, assim como outras mais elaboradas como o índice de refração de uma solução. A partir do tratamento dos resultados dessas medidas obteremos diferentes informações sobre o sistema em estudo, tais como, a exatidão e a precisão de vidrarias volumétricas, a concentração de soluções, as propriedades físico-químicas de substâncias puras e misturas. Finalmente, as variações ocorridas nos sistemas estudados serão relacionadas às teorias microscópicas existentes.

Desejamos que você aproveite ao máximo as aulas práticas aqui propostas. Este aproveitamento — tanto no aspecto de otimização do tempo de execução dos trabalhos práticos, quanto de compreensão e discussão dos experimentos realizados, — pode ser melhorado ainda mais se você vier bem preparado para cada aula indicada. Para isto, recomendamos, enfaticamente, que os textos referentes às aulas sejam lidos com a devida antecedência e que, também, sejam analisadas e respondidas todas as atividades lá propostas (formuladas em quadros específicos e indicadas pelo título  **Atividade x.y**). Não se esqueça que você pode sempre contar com o seu tutor para lhe auxiliar nessas tarefas.

### Relatórios das atividades práticas

No livro *Química Geral Experimental* você tem algumas instruções e recomendações para a redação de um relatório técnico modelo. Se necessário, releia aquele material. Resumidamente, espera-se ter de um relatório técnico:

- ✓ Título;
- ✓ Autor ou autores;

- ✓ Data da redação;
- ✓ Uma introdução consistente, explorando os aspectos teóricos, práticos e eventualmente históricos relativos ao trabalho a ser relatado. Muito importante, as motivações para a realização do trabalho desenvolvido devem ser claramente estabelecidas;
- ✓ Descrição da metodologia, reagentes, solventes e equipamentos reempregados;
- ✓ Apresentação dos resultados observados experimentalmente;
- ✓ Discussão e interpretação dos resultados observados. Sendo o caso, comparação com resultados análogos conhecidos na literatura;
- ✓ Uma conclusão geral
- ✓ Bibliografia pertinente.

Além disto, existem algumas normas para a confecção de tabelas e gráficos, entre elas, destacamos:

- ▶ as tabelas devem conter uma legenda sucinta, colocada sempre acima das mesmas. Elas não devem ser fechadas nas suas extremidades laterais e não dever ter separações entre linhas e colunas. Para facilitar, veja o exemplo da tabela 2.1 apresentada anteriormente. Obrigatoriamente, as unidades das quantidades e parâmetros representados devem ser explicitamente indicadas, exceto, obviamente, se elas forem adimensionais.
- ▶ os gráficos podem ser abertos ou fechados e devem sempre ter legendas adequadas, colocadas na sua parte inferior. Os parâmetros representados nos eixos das coordenadas (abscissa e ordenada) devem ser identificados e ter (quando for o caso) as unidades claramente indicadas. As escalas devem ser escolhidas considerando-se a precisão das medidas representadas, as dimensões do papel e a facilidade para leitura dos valores expressos pelo gráfico.

Tanto os gráficos quanto as tabelas devem ser numerados adequadamente. Este procedimento simples facilita extraordinariamente as menções que normalmente são feitas, em um texto principal, a esses recursos gráficos.

Para facilitar, ao final de cada aula detalhamos o que deve ser abordado em cada um dos itens que compõe o relatório técnico.

---

# Terceira Aula

## Aferição de Materiais Volumétricos

---

### Meta

Apresentar procedimentos utilizados para a aferição de materiais volumétricos e discutir a importância de se trabalhar com materiais aferidos. Apresentar como são realizados os tratamentos de dados experimentais a fim de se obter maior confiabilidade nos resultados.

### Objetivos

Ao final desta unidade, você deverá ser capaz de:

- ✓ identificar as informações constantes nas vidrarias utilizadas no laboratório;
- ✓ identificar no laboratório as vidrarias que são utilizadas para medidas exatas;
- ✓ aferir materiais volumétricos;
- ✓ tratar os dados experimentais obtidos nas atividades práticas;
- ✓ expressar adequadamente os resultados obtidos nas atividades práticas;
- ✓ interpretar os resultados experimentais e compará-los com os registrados na literatura;
- ✓ elaborar relatórios técnicos.

### Introdução

Em laboratórios de Química, as operações mais freqüentemente executadas envolvem determinação de massas (pesagens) e/ou medidas de volume. Nos aparelhos volumétricos a unidade fundamental de volume é o litro (L), que é o volume ocupado por 1 kg de água em sua densidade máxima (a 3,98°C) e sob pressão atmosférica normal (1 atm). Nos trabalhos envolvendo medidas de volume, a unidade mais freqüentemente usada é o mililitro (mL) que é a milésima parte do litro. Freqüentemente 1 mL de água é tomado como sendo exatamente igual a 1 cm<sup>3</sup> de água e que, em ambos os casos, tem-se a massa de 1 g (a 3,98°C). Embora isso não seja rigorosamente correto, para a grande maioria dos trabalhos o mL pode ser confundido com o cm<sup>3</sup>, já que de acordo com o *Bureau International des Poids et Mesures* - Paris - França, tem-se que 1 mL equivale a 1,000028 cm<sup>3</sup> ou, mais simplesmente, 1 mL = 1,000028 cm<sup>3</sup>.

A exatidão com que essas medidas de massa e volume são realizadas afeta diretamente os resultados obtidos nos experimentos de química.

### **Atividade 3.1**

Quais os materiais de laboratório que você conhece que são utilizados para medidas de massa? E de medida de volume?

---

---

---

### **Balanças Analíticas**

As balanças analíticas são utilizadas para medidas de massa. Existem diferentes modelos de balanças, que muitas vezes tem finalidades diferentes. Podemos ter balanças para pesar quantidades grandes (kg) ou quantidades muito pequenas (mg). As especificações mais importantes de uma balança são: precisão, exatidão, capacidade e sensibilidade.

O termo balança analítica é utilizado para descrever uma balança capaz de pesar objetos com grande precisão e exatidão. A capacidade é o peso máximo que uma balança pode medir e a sensibilidade, é geralmente tida como a menor massa que gera uma resposta mensurável, normalmente de 0,1 a 0,01 mg.

### **Relembrando**

- ✓ *Exatidão* é a concordância entre o volume ou massa real que são medidos e o volume ou massa nominal, ou seja, aquele apresentado pelo equipamento de medida.
- ✓ *Precisão* é a concordância em medidas repetidas realizadas em um mesmo equipamento.

A maioria das balanças analíticas (calibradas) tem uma qualidade adequada: o seu erro inerente é muito menor que os erros obtidos de outras fontes comuns nos experimentos de laboratório. Duas outras fontes de erros não inerentes a uma balança devem ser consideradas, entretanto: i) o objeto a ser pesado não deve ser tocado diretamente com as mãos para se evitar que a gordura dos dedos, ou outras impurezas indesejáveis, deixe impressões digitais e, assim, alterem o peso do objeto indevidamente e ii) os objetos a serem pesados devem estar a uma temperatura ambiente porque a transferência de calor entre o objeto e o meio ambiente

provoca correntes de ar dentro da câmara da balança, podendo, desta forma, resultar em medidas erradas.

### **Vidrarias Volumétricas**

As vidrarias volumétricas são recipientes de vidro que são projetados para medir volume de líquidos com grande exatidão. A bureta, a pipeta e o balão são as vidrarias volumétricas mais utilizadas nos laboratórios de química. Estes recipientes são calibrados pelo fabricante a temperatura de 20 °C e podem ser:

- a) TC (“to contain”) – são vidrarias projetadas para conter, na temperatura de calibração, o volume especificado por uma marca feita no recipiente. Essas vidrarias não podem ser utilizadas para trabalhos envolvendo uma transferência de volume, devido à película de líquido que fica aderida às suas paredes. O balão volumétrico é um exemplo de vidraria TC.
- ii) TD (“to deliver”) – são vidrarias projetadas para escoar o volume especificado na temperatura de calibração. Esses recipientes são utilizados para transferência de um volume desejado de líquidos, que são corrigidos para o volume incluso da película de líquido que fica aderida nas suas paredes e/ou qualquer líquido remanescente no seu interior. Como exemplos vidrarias TD podemos citar as pipetas e as buretas.

#### **Atividade 3.2**

Agora que você já sabe a diferença entre as vidrarias TC e TD, cite pelo menos uma vidraria TC e uma vidraria TD.

---

---

---

Toda vidraria volumétrica possui uma variação aceitável e conhecida no volume medido. Essa variação é a incerteza que se tem nas medidas de volume realizadas com esses materiais e é determinada durante a calibração do recipiente.

A vidraria volumétrica não deve ser exposta a temperaturas muito acima ou muito abaixo da sua temperatura de calibração, pois o vidro se expande e contrai, com o aumento e diminuição da temperatura, respectivamente. Quando a vidraria passa por um processo de expansão ou contração, mesmo retornando à temperatura ambiente, o volume dessa vidraria é



modificado, perdendo, assim, sua calibração inicial. Disto podem resultar consideráveis erros nas medidas volumétricas realizadas. Por isso, vidrarias volumétricas não podem ser secas em estufa e nem guardadas em geladeiras.

### ► **Balões Volumétricos**

Os balões volumétricos são calibrados para conter um volume específico a 20 °C e são *disponíveis* com capacidades que variam de 1 a 2000 mL. Esses balões são utilizados para se preparar soluções com concentração exatamente conhecida e não devem ser utilizados para armazenar soluções. No Quadro 3.1 são apresentadas as incertezas obtidas em balões de diferentes volumes.

**Quadro 3.1:** Incertezas aceitáveis para balões volumétricos de diferentes volumes.

Volume (mL)	Incerteza (mL)	Volume (mL)	Incerteza (mL)
1,00	± 0,02	100,00	± 0,08
2,00	± 0,02	200,00	± 0,10
5,00	± 0,02	250,00	± 0,12
10,00	± 0,02	500,00	± 0,20
25,00	± 0,03	1000,00	± 0,30
50,00	± 0,05	2000,00	± 0,50

### ► **Pipetas**

As pipetas são utilizadas para transferir com exatidão volumes conhecidos de um líquido. As pipetas são comercializadas em vários tipos, sendo cada uma delas é projetada para um tipo de aplicação. As pipetas marcadas com dois traços na extremidade superior são calibradas para escoar o volume especificado quando a última gota é soprada. Se a pipeta não apresenta essa marca, a calibração foi feita considerando o pequeno volume de líquido que fica retido na ponta da pipeta, após o líquido ter sido escoado livremente. As pipetas volumétricas são utilizadas para transferir um volume fixo entre 0,50 e 100,00 mL. As pipetas graduadas são utilizadas para transferir volumes variados, normalmente entre 0,50 e 25,00 mL. Existem também as micropipetas, que não são fabricadas em vidro e podem medir volumes menores, com uma exatidão adequada. As micropipetas medem volumes fixos ou variados de 1 a 1000 µL.

No Quadro 3.2 você pode verificar as incertezas associadas às medidas de volume realizadas com pipetas volumétricas de diferentes volumes.

**Quadro 3.2:** Incertezas aceitáveis para pipetas volumétricas de diferentes volumes.

Volume (mL)	Incerteza (mL)	Volume (mL)	Incerteza (mL)
0,050	$\pm 0,006$	15,00	$\pm 0,03$
1,000	$\pm 0,006$	20,00	$\pm 0,03$
2,000	$\pm 0,006$	25,00	$\pm 0,03$
5,00	$\pm 0,01$	50,00	$\pm 0,05$
10,00	$\pm 0,02$	100,00	$\pm 0,08$

### ► **Buretas**

As buretas são tubos graduados para escoar volumes variáveis de líquidos e são encontradas com capacidades variando de 5,000 a 100,00 mL. As buretas devem ser construídas sob especificações que consideram principalmente o diâmetro, o comprimento do tubo e o tempo de escoamento.

Antes do uso, deve-se lavar uma bureta com água e detergente e, depois, deve-se lavar e escoar um pequeno volume da solução a ser medida. Esse último procedimento é coloquialmente referido como “fazer ambiente” e, seguido, pode-se evitar a diluição da solução pelas gotículas de água da lavagem que ficam retidas na parede interna de uma bureta. Deve-se sempre verificar se a torneira de uma bureta que será utilizada está bem ajustada e, também, certificar que região abaixo da torneira está completamente cheia com o líquido a ser medido. Finalmente, elimine todas as bolhas que, ocasionalmente, são formadas e aderem-se às paredes internas da bureta.

No Quadro 3.3 você pode verificar as incertezas associadas às medidas de volume realizadas com buretas de diferentes volumes.

**Quadro 3.3:** Incertezas aceitáveis para buretas de diferentes volumes.

Volume (mL)	Incerteza (mL)
5,00	$\pm 0,01$
10,00	$\pm 0,02$
25,00	$\pm 0,03$
50,00	$\pm 0,05$
100,00	$\pm 0,10$

### ► **Utilização de vidrarias volumétricas**

Para que você obtenha uma boa exatidão em suas medidas, você precisa de materiais com uma calibração adequada. Além disso, o cuidado na manipulação dos equipamentos é tão ou mais importante que a qualidade e sensibilidade dos materiais utilizados. Uma vidraria de ótima qualidade torna-se inútil se utilizada inadequadamente. Por isso, é muito importante você conhecer as limitações e cuidados com os aparelhos volumétricos.

Um aparelho volumétrico, de boa procedência, deve conter as seguintes informações gravadas de modo claro e preciso [1]:

- capacidade do aparelho;
- temperatura na qual foi calibrado;
- nome ou marca registrada do fabricante;
- número permanente de identificação;
- tempo de escoamento livre para o volume especificado no frasco, se o aparelho volumétrico envolve escoamento através de um orifício, como é o caso de pipetas e buretas;
- tipo de vidro utilizado em sua fabricação, isto é, se vidro macio ou borossilicato;

A temperatura padrão de referência, internacionalmente aceita, para a calibração de fábrica dos aparelhos volumétricos de vidro é 20°C.

Embora a grande maioria dos fabricantes siga as recomendações internacionais listadas anteriormente, ou parte delas, isto não quer dizer, necessariamente, que as informações e as especificações estejam corretas; por exemplo, a capacidade do frasco volumétrico e a incerteza na medida, especificados pelo fabricante, podem conter erros. Além disso, como referido acima, o aquecimento, resfriamento ou outro tipo de utilização inadequada pode alterar o volume real da vidraria volumétrica. Quando isto ocorre, a incerteza fornecida pelo fabricante não pode mais ser considerada. Desta forma, muitas vezes é necessário realizar a aferição ou recalibração dos aparelhos volumétricos e calcular a incerteza real das medidas.

### ► **Aferição de aparelhos volumétricos de vidro**

Nos procedimentos de aferição adequada de equipamentos e aparelhos volumétricos, é importante repetir, é preciso que se tomem alguns cuidados para minimizar possíveis erros experimentais. Como veremos a seguir, a aferição dos aparelhos volumétricos envolve determinação de massas e, portanto, utilização de balanças analíticas. Em nossos trabalhos utilizaremos balanças eletrônicas com sensibilidade de  $\pm 0,1$  mg, com capacidade para até 200 g.

Independentemente do tipo de balança analítica utilizada, ela deve ser instalada em bancada firme, de preferência construída sobre amortecedores, de tal modo a minimizar as

vibrações. As balanças devem ser protegidas de variações bruscas de temperatura, estar localizada longe de janelas e portas (para se evitar correntes de ar indesejáveis) e não devem ser instaladas em laboratórios sujeitos à presença de gases corrosivos.

A seguir são descritos alguns cuidados especiais no uso de balanças que você deve seguir rigorosamente.

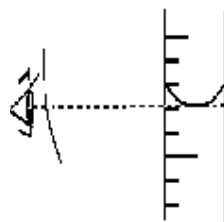
i) a balança e objeto a ser pesado devem estar, aproximadamente, à mesma temperatura;

ii) antes de se efetuar uma pesagem, deve-se verificar se a balança está nivelada e zerada;

iii) o objeto a ser colocado no prato da balança deve estar limpo e seco por fora. Em casos especiais pode ou deve-se utilizar uma folha de papel de filtro para apoiar o objeto a ser pesado; nesse caso, deve-se ter o cuidado de pesar a folha de papel filtro separadamente ou zerar (tarar) a balança com o mesmo;

iv) a balança analítica deve ser calibrada de tempos em tempos com pesos padrão de boa procedência.

No caso de objetos volumétricos, outro cuidado importante é a leitura correta do menisco do líquido. Menisco é a interface superior formada entre o ar e o líquido, cujo volume está sendo medido, em relação a uma linha de referência ou escala do aparelho volumétrico utilizado, ver Figura 3.1. A utilização da maioria dos aparelhos volumétricos de vidro envolve leitura do menisco. O menisco deve ser colocado de tal modo que o plano definido pela borda superior da linha de graduação tangencie horizontalmente o ponto mais baixo do menisco, a linha de visão estando no mesmo plano.



**Figura 3.1:** Linha de referência (ou escala) e menisco de trabalho.

## Parte Experimental

Vamos iniciar os nossos trabalhos práticos. Inicialmente você irá realizar a aferição de alguns materiais de uso rotineiro nos laboratórios de química. Com os dados obtidos e, auxiliado pelo texto sobre Tratamento de Dados Experimentos, você irá calcular as incertezas reais de cada das vidrarias calibradas.

## Organizando o trabalho

Nesta aula, iremos realizar a aferição de balões volumétricos de 100,00 mL, de pipetas volumétricas de 5,00 mL e de buretas de 25,00 mL.

Grupos homogêneos, com o mesmo número de pessoas (2-3 pessoas), devem ser formados, para um melhor aproveitamento dos trabalhos. Cada grupo realizará o procedimento de aferição para uma vidraria TC e uma TD. Para a aferição do balão volumétrico é necessário que ele esteja totalmente seco. A produção de replicatas, tarefa necessária para o cálculo da incerteza, um lote de seis balões volumétricos deve ser utilizado: cada grupo irá realizar a aferição de um balão volumétrico e os resultados obtidos pelos seis grupos serão, posteriormente, tratados em conjunto. Além do balão volumétrico, cada grupo fará a aferição de uma pipeta volumétrica de 5,00 mL e de uma bureta de 25,00 mL.

Leia atentamente o roteiro e em caso de dúvida, pergunte ao seu tutor. Execute os procedimentos descritos com calma e atenção. Lembre-se que a qualidade dos resultados obtidos depende de como os experimentos são realizados.

### 1. Material necessário por turma

- ✓ Balança analítica, capacidade de 200 g e sensibilidade igual a 0,1 mg;
- ✓ 6 balões volumétricos, com tampa, de 100,00 mL;
- ✓ 6 pipetas volumétricas de 5,00 mL;
- ✓ 6 buretas de 25,00 mL;
- ✓ 12 frascos plásticos de 50 mL com tampa;
- ✓ 1 termômetro com sensibilidade de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ;
- ✓ Água destilada.

## 2 Parte Prática

### 2.1 Aferição de um balão volumétrico

- a) Verifique se o balão volumétrico a ser aferido está completamente seco.
- b) Meça a temperatura da água a ser usada. Observe que o balão e água devem estar à temperatura ambiente. Durante a operação de aferição a temperatura ambiente não deve variar mais que  $1^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ .
- c) Pese o balão vazio com sua tampa e anote a massa obtida.
- d) Encha o balão, limpo e seco, com água destilada. Tenha o cuidado de introduzir água até uns poucos milímetros abaixo da marca de graduação. Incline e gire o balão para que a

parede interna do pescoço do balão seja molhada e, com a ajuda de uma pipeta, complete o volume até a marca. Faça a leitura correta do menisco e, sobretudo, preocupe-se para evitar os erros de paralaxe. Com a ajuda de um papel de filtro, lenço de papel, ou outro material absorvente, mas que não deixem resíduos, retire as gotículas de água que permanecerem acima da marca de calibração.

- e) Pese o balão cheio com sua rolha e anote a massa obtida.

## **2.2 Aferição de uma bureta**

- a) Monte uma bureta limpa de 25,00 mL em um suporte adequado. Certifique que ela esteja em uma posição vertical.
- b) Encha a bureta com água destilada, cuja temperatura foi previamente medida, até aproximadamente 1 cm acima da marca indicadora do zero. Deixe escoar o excesso de água até o menisco atingir o zero; verifique se a parte situada abaixo da torneira está preenchida com água e sem bolhas. Retire as gotículas de água que se formarem acima da marca de zero.
- c) Retire a gota de água da ponta da bureta, se for o caso, encostando-se a ela uma placa de vidro, por exemplo.
- d) Pese um frasco de plástico de 50 mL vazio e seco, mas com a sua tampa. Anote a massa medida.
- e) Deixe escoar 10,00 mL de água para dentro do frasco plástico previamente pesado. Feche o frasco rapidamente para evitar evaporação da água.
- f) Pese o frasco com os 10,00 mL de água e anote a massa obtida.
- g) Repita as operações acima, para as marcas de 20,00 mL e 25,00 mL de água escoada.
- h) Faça o procedimento em triplicata, ou seja, repita os itens .2.2.b a 2.2.f por mais duas vezes.

## **2.3 Aferição de uma pipeta**

- a) Pese um frasco plástico vazio e seco e com tampa. Anote a massa do conjunto.
- b) Aspire água destilada para dentro de uma pipeta, limpa e seca, até acima da marca superior. A seguir deixe a água escoar até a marca indicadora da pipeta. Trabalhe com o conjunto água e pipeta à temperatura ambiente.
- c) Mantenha a pipeta numa posição vertical e deixe escoar a água para dentro do frasco plástico, previamente pesado. Feche o frasco rapidamente para evitar a evaporação da água.
- d) Pese o frasco plástico com o líquido escoado e anote a massa medida.
- e) Repita os procedimentos para obter os resultados. Faça o procedimento em triplicata.

### 3. Cálculos dos volumes

#### 3.1 Volumes não corrigidos

Inicialmente, vamos calcular os volumes dos balões volumétricos, buretas e pipetas na temperatura do laboratório. Para isso, utilizaremos as massas obtidas nos itens **2.1**, **2.2** e **2.3** e a densidade da água à temperatura da experiência. As densidades da água para várias temperaturas de interesse estão listadas na tabela A-VI do Apêndice apresentado no final deste livro.

Da expressão de definição de densidade, temos,

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [3.1]$$

em que  $\rho$  é a densidade,  $m$  a massa e  $V$  é o volume do sistema a ser medida. Se a massa e o volume são expressos em g e mL, respectivamente, a densidade tem a unidade de g/mL. Da equação 3.1 podemos escrever,

$$V = \frac{m_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}}} \quad [3.2]$$

em que  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água à temperatura da experiência e  $m_{\text{água}}$  a sua massa aparente, calculada com ajuda da equação 3.3,

$$m_{\text{água}} = m_{\text{frasco} + \text{água}} - m_{\text{frasco}} \quad [3.3]$$

Na equação 3.2, está implícito que o volume  $V$  de um recipiente é igual ao volume equivalente de água  $V_{\text{água}}$  contido nesse recipiente.

#### 3.2 Correção do volume devido ao empuxo do ar e ao coeficiente de expansão térmica cúbica dos vidros

A massa aparente da água calculada no item anterior é a massa não corrigida para o empuxo do ar. Para realizar essa correção, utilizamos a densidade do ar na temperatura e pressão do laboratório, onde foram efetuadas as medidas de massa. A densidade do ar, a diversas temperaturas, pode ser obtida a partir da tabela A-VII do Apêndice no final deste Livro. Além desta correção, devemos, ainda, fazer uma correção para levarmos em conta a dilatação do vidro. O coeficiente de expansão térmica cúbica dos vidros, normalmente utilizados na fabricação dos aparelhos volumétricos, varia de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  a  $30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

O Quadro 3.4 fornece o coeficiente de expansão térmica cúbica,  $\alpha(T)$ , de três classes de vidro.

Quadro 3.4: Coeficientes de expansão térmica cúbica  $\alpha(T)$

Material	$\alpha / T \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Sílica Fundida (quartzo)	$1,6 \times 10^{-6}$
Vidro borossilicato	$10 \times 10^{-6}$
Vidro soda	$25 \times 10^{-6}$

A equação 3.4 abaixo é utilizada para o cálculo do volume à temperatura de referência de  $20^\circ\text{C}$ ,  $V_{20}$ , a partir da massa aparente de água contida ou escoada de uma bureta ou pipeta:

$$V_{20} = (m_{(f+água)} - m_{(fv)}) \cdot \left( \frac{1}{(\rho_{água} - \rho_{ar})} \right) \cdot [1 - \alpha(T - 20)]. \quad [3.4]$$

Nesta equação, temos,  $m_{(f+água)}$  é o peso do frasco mais água,  $m_{(fv)}$  o peso do frasco vazio e a diferença  $m_{(f+água)} - m_{(fv)}$ , é a massa aparente da água. Também temos,  $\rho_{água}$  para a densidade da água e  $\rho_{ar}$  a densidade do ar, ambos à temperatura T e à pressão atmosférica controlados para o experimento. A quantidade  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica cúbica do vidro.

## Consolidando o conhecimento

Você deve agora preparar um relatório das atividades e experimentos que você realizou nesta aula. Para auxiliá-lo nessa tarefa, apresentamos, a seguir, algumas instruções gerais para a elaboração do texto a ser apresentado.

### Elaboração do Relatório Técnico

#### Resultados a apresentar

- Os volumes encontrados para os aparelhos volumétricos aferidos, à temperatura da experiência. Registre essa temperatura.
- Os volumes corrigidos para os aparelhos volumétricos aferidos, à temperatura de  $20^\circ\text{C}$ .

#### Tratamento estatístico dos dados experimentais

Para expressarmos adequadamente os resultados e determinarmos as incertezas associadas às medidas feitas devemos realizar o tratamento estatístico dos dados experimentais.



Calcule o volume médio e a incerteza (desvio padrão) para cada conjunto de medidas realizadas. Trabalhe com os dados obtidos por todos os grupos que realizaram os experimentos. Desta forma, você terá um número de replicatas (igual ao número de grupos que realizaram o trabalho) para o cálculo do volume médio e do respectivo desvio padrão para o balão volumétrico. Você terá, também, 3 (três) replicatas para o cálculo do volume médio e desvio padrão da pipeta e da bureta. Calcule também o intervalo de confiança ao nível de 95% pelo teste t de Student. Todas as informações necessárias para esse cálculo, bem como as equações necessárias podem ser extraídas do texto relativo à segunda aula.

### **Sugestão para a elaboração e apresentação do relatório técnico**

## **RELATÓRIO - AULA 3**

### **Aferição de Aparelhos Volumétricos de Vidro**

AUTOR:

COMPONENTES DO GRUPO:

Turma/Grupo/Polo:

DATA : \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

#### **1. INTRODUÇÃO**

Prepare uma pequena introdução discutindo os fatos de uma aferição de aparelhos volumétricos e sua importância.

#### **2. METODOLOGIA**

- a. Descreva, resumidamente, as principais operações realizadas para a execução do trabalho experimental;
- b. Anote as características dos aparelhos volumétricos aferidos, tais como marca tipo de vidro, volume, *etc.*;
- c. Anote as características dos demais aparelhos e equipamentos utilizados (balança analítica, termômetro, barômetro, *etc.*).

#### **3. DADOS GERAIS**

Registre os valores medidos, com as suas respectivas unidades, para:

- a. temperatura da água,
- b. densidade da água,

- c. temperatura do ar,
- d. pressão atmosférica,
- e. densidade do ar no ambiente do laboratório.

Prepare tabelas contendo as massas de água obtidas em cada uma das etapas da aferição dos aparelhos volumétricos utilizados. Veja o exemplo da tabela 3.1:

**Tabela 3.1:** Dados obtidos na aferição de balão volumétrico de 50,00 mL.  
Temperatura ambiente .....° C e pressão de ..... mmHg.

Experimento	Massas / g			Volume / mL	
	balão	balão + água	água	Temperatura ambiente	20°C
1					
2					
3					
4					
5					
6					

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Calcule os volumes à temperatura dos experimentos e 20°C.

Apresente os volumes calculados em tabelas e os volumes médios com os respectivos desvios padrão. Apresente também o intervalo de confiança para o volume de cada um dos aparelhos volumétricos aferidos.

#### 5. DISCUSSÃO

Discuta os resultados obtidos por seu grupo, comparando-os os valores médios e seus desvios com aqueles aceitáveis para a classe de aparelhos volumétricos aferidos. Você pode utilizar as informações dos Quadros 3.1, 3.2 e 3.3 para essa comparação. Caso os resultados obtidos não atendam aos limites aceitáveis, discuta os principais erros que podem ter ocorrido.

#### 6. CONCLUSÃO

#### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## **Bibliografia**

1 – HARRIS, D. C., **Análise Química Quantitativa**, LTC Editora, 5ª edição, 2001, 862 p.

# **UNIDADE IV**

## **ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SOLUÇÕES ETANOL-ÁGUA**

Nesta unidade serão apresentados os procedimentos utilizados para o preparo, determinação de densidade, viscosidade e índice de refração de substâncias puras e suas misturas líquidas binárias. Também, será tratada uma maneira de se medir o calor envolvido no preparo dessas misturas.

---

# Quarta Aula

## Preparação de Misturas Binárias Líquidas: Soluções Etanol-Água

---

### Metas

Preparar as soluções que serão utilizadas nas próximas aulas e aprender a expressar as suas concentrações.

Verificar a relação entre a variação do volume e a composição das soluções etanol-água.

### Objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

- ✓ preparar volumes pré-definidos de soluções a partir de duas substâncias líquidas puras;
- ✓ expressar as concentrações das soluções em fração molar, porcentagem em volume e porcentagem em massa;
- ✓ representar os resultados experimentais, por meio de tabelas e gráficos;
- ✓ tratar e interpretar os resultados experimentais e compará-los com os valores registrados na literatura.

### Introdução

Como você já estudou anteriormente, podemos definir uma solução como uma mistura de espécies químicas homogeneamente dispersas, em uma escala microscópica. Essa característica é útil na diferenciação entre uma solução e uma dispersão, que também é uma mistura aparentemente uniforme, porém apenas em escala macroscópica. Enquanto uma solução é um sistema constituído por uma única fase, a dispersão é um sistema constituído por mais de uma fase.

Em geral, para uma dada solução, designamos como solvente o componente presente em maior quantidade e como soluto o de menor concentração. Esta distinção, entretanto, é inteiramente arbitrária. Por exemplo, o álcool e a água formam uma única fase quando misturados em qualquer proporção, isto é, são miscíveis entre si. Quando nos referimos a uma solução de álcool em água, estamos considerando que o álcool está em menor quantidade (soluto) e o solvente é a água. Porém, quando o álcool está em maior quantidade podemos considerá-lo como solvente e a água como soluto.

Uma solução pode ser gasosa, líquida ou sólida. Se constituída de dois componentes, dizemos que a solução é binária; se de três componentes, é ternária, e assim por diante.

Quando nos referimos às soluções, é mais comum pensarmos em soluções líquidas, portanto é usual não especificar o estado físico nesses casos, assim como omitir o solvente quando este é a água.

Nesta e nas próximas aulas, iremos estudar algumas propriedades físico-químicas do sistema etanol-água, as quais são muito utilizadas no nosso cotidiano. Trabalharemos com alguns métodos físico-químicos para a determinação dessas propriedades e, do conjunto de resultados, obteremos informações sobre o comportamento geral das soluções etanol-água.

A organização dos trabalhos práticos para esta e para as próximas aulas, requer que grupos de alunos sejam formados e que realizem os seguintes experimentos:

- Aula 4: Preparação de soluções etanol-água. Cada grupo deve preparar o número de soluções determinado pelo tutor, com proporções diferentes para esses dois componentes. As variações dos volumes de soluções serão investigadas nestes experimentos. As concentrações dessas soluções devem ser calculadas para serem expressas em termos de (a) porcentagem em volume de etanol, (b) porcentagem em massa de etanol, (c) fração molar do etanol. As soluções preparadas nesta aula serão recolhidas em um frasco próprio e devidamente identificadas, pois serão utilizadas em três outros experimentos;
- Aula 5: Determinação experimental dos calores de mistura de soluções etanol-água.
- Aula 6: Medidas de densidade de soluções etanol-água;
- Aula 7: Medidas de viscosidade de soluções etanol-água;
- Aula 8: Medidas do índice de refração de soluções etanol-água.



### Leitura Complementar

Por que estudar o sistema etanol-água?

Escolhemos a água e o etanol como nosso sistema de estudo devido à importância desses dois líquidos na nossa vida cotidiana e às peculiaridades de algumas de suas propriedades físicas. As soluções etanol-água mostram, adicionalmente, um admirável comportamento anômalo em relação a muitas de suas propriedades físico-químicas.

#### **A água**

A água é a substância mais abundante da biosfera, onde a encontramos nos três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. Ela é o componente majoritário dos

seres vivos. Sem ela, a vida não existiria na Terra. A água dissolve uma grande variedade de compostos químicos e é muito importante como solvente no sangue, nas células e no transporte de nutrientes. Todas as reações que acontecem no nosso organismo são em meio aquoso. A água é considerada um solvente universal devido à sua habilidade de dissolver tanto solutos iônicos, como solutos moleculares polares e alguns outros apolares.

A água, “um líquido não tão simples quanto parece”[1] exibe um número significativo de propriedades físicas inesperadas, seja na forma pura, ou como solvente, particularmente na região de baixa concentração de soluto.

Estas “anomalias” e suas implicações em diferentes situações, incluindo sistemas biológicos[2], fazem da água e soluções aquosas um fascinante e importante tema de estudo.

Entre as propriedades inesperadas da água pura e algumas de suas implicações, podemos citar[2,3]:

- a) sua densidade máxima a 3,98 °C, quando ainda no estado líquido. Essa propriedade leva o gelo a flutuar na água e, conseqüentemente lagos e rios se congelam de cima para baixo, formando uma camada flutuante de gelo, permitindo, por exemplo, a sobrevivência de peixes e espécies aquáticas, durante o inverno, nas regiões mais frias do planeta;
- b) seu calor específico é muito mais elevado do que se esperaria, sendo um dos mais elevados entre todos os líquidos e sólidos;
- c) sua constante dielétrica é uma das mais alta entre os líquidos, permitindo-lhe manter separados e estabilizados íons em solução aquosa;
- d) sua habilidade impar de servir como solvente, tanto para solutos iônicos, como para solutos moleculares polares e alguns outros apolares.
- e) seu calor de fusão é relativamente alto, se comparado com o de outros hidretos;
- f) seu alto calor de vaporização, que permite que a água desempenhe um importante papel no controle do clima terrestre e da temperatura do corpo humano;
- g) sua tensão superficial, uma das mais altas entre os líquidos, é importante nos processos da fisiologia das células, controlando certos fenômenos de superfície e a formação e comportamento de gotas;
- h) sua viscosidade, menor que a da maioria de outros líquidos, em temperaturas comparáveis, permite-lhe um fácil escoamento para manter em equilíbrio pressões hidrostáticas;
- i) suas temperaturas de fusão e ebulição são anormalmente elevadas, se comparadas às de outros hidretos moleculares.

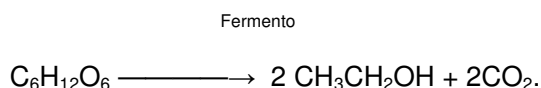
## O etanol: produto químico, combustível e droga

O etanol, isto é, o álcool etílico (ou simplesmente álcool, como o designamos no cotidiano, por ser o mais comum dos álcoois) é um líquido incolor, com odor característico, volátil, facilmente inflamável e miscível com a água (veja as propriedades físico-químicas do etanol na “Ficha de Informações de Segurança” que você completou na primeira aula).

O etanol é muito utilizado no mundo que nos rodeia, ver a atividade 4.2. Ele é usado como solvente, por exemplo, na fabricação de tintas, vernizes e perfumes; como combustível; como desinfetante e como reagente para a síntese de diversos compostos orgânicos.

Além disso, o etanol, um dos componentes das bebidas alcoólicas, é considerado uma droga socialmente aceita, visto que a produção, venda e consumo dessas bebidas são legalizados em nossa sociedade. Porém, como você deve ter conhecimento, vários problemas advêm da ingestão de álcool. Caso queira obter mais informações sobre esse tema, sugerimos a leitura do material disponível na página <http://www.imesc.sp.gov.br/infodrogas/alcool.htm> (visitado em 23 de junho de 2008).

A produção de etanol através da fermentação de açúcares já era conhecida desde a Antiguidade:



Tanto a produção como o uso social e festivo do vinho e da cerveja, inclusive em celebrações religiosas, estão descritos em documentos de vários povos antigos. O uso medicinal de produtos alcoólicos também já era bem difundido.

Sabemos que o álcool obtido por destilação contém no mínimo 4% de água (etanol hidratado). Se for necessário obter um álcool mais puro (etanol anidro ou etanol absoluto) é necessário utilizar desidratantes. O etanol absoluto é higroscópico e, por isso, ele deve ser mantido bem fechado e em local seco; o etanol absorve facilmente a água da atmosfera, o que aumenta o seu grau de hidratação.

### Referências bibliográficas

[1] GIAMBIAGI, M., *Arquitetura da água – Um líquido não tão simples quanto parece*, Ciência Hoje 14 (1992) 13-14.

[2] MACÊDO, J. A. B. Águas & águas, CRQ-MG, Belo Horizonte (2004).

[3] ATKINS, P. W., JONES, L., Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente ( tradução de I. Caracelli et al. ), Bookman, Porto Alegre (2001)

#### **Atividade 4.1**

a) Por que a água é conhecida como um solvente universal?

---

---

---

b) Por que a água é tão importante para a manutenção da vida na Terra? Escreva, a seguir, as três primeiras razões que lhe vierem à cabeça:

---

---

---

#### **Atividade 4.2**

Etanol: Procure na mídia escrita ou virtual as aplicações do etanol (álcool etílico) e os problemas causados por esta substância.

Liste o resultado da suas pesquisas abaixo.

---

---

---



## Parte Experimental

Antes de iniciarmos os trabalhos práticos, responda as seguintes questões:

### Atividade 4.3

Como podemos preparar 100 mL de uma solução contendo 40,0% em volume de etanol? Será que basta medirmos 40,00 mL de etanol anidro e misturarmos esta quantidade com 60,00 mL de água?

---

---

Podemos fazer estas medidas utilizando uma proveta?

---

---

### 1. Organizando o trabalho

Iremos preparar 12 misturas de etanol e água, cobrindo toda a faixa de concentração, isto é, de 0 a 100%. Na tabela 4.1, estão indicados os volumes de etanol que serão utilizados para cada uma dessas misturas.

Seis grupos devem ser formados e cada grupo deverá preparar duas soluções indicadas na tabela 4.1. Após o preparo dessas, cada grupo deverá repassar aos demais os seus resultados de modo que todos possam completar a tabela 4.1.

Releia o material correspondente à terceira aula da unidade anterior, e reveja os cuidados que se deve ter ao realizar uma pesagem e aos procedimentos corretos no uso de balões volumétricos e buretas. Também, certifique-se dos cuidados que você deve ter ao manipular o etanol, relendo a ficha de informações de segurança do álcool etílico absoluto, preparada no final da primeira aula.



Não armazene, nem manipule o etanol próximo de uma fonte de ignição, nem o aqueça na chama.

## 2. Material necessário por turma

- ✓ Balança analítica, capacidade de 200,0000 g.
- ✓ 6 buretas de 50,00 mL.
- ✓ 12 balões volumétricos de 100,00 mL com tampa.
- ✓ 16 béqueres pequenos (aproximadamente de 100 mL).
- ✓ 2 termômetros com sensibilidade de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ Água destilada.
- ✓ Etanol absoluto.
- ✓ Etiquetas autocolantes.
- ✓ 12 frascos de 100 mL, com tampa e etiquetados, para armazenar as soluções. Usar os símbolos E-1 a E-12 nas etiquetas, e indicar a turma, para identificação posterior das soluções.



Procure manter o etanol absoluto bem fechado e em local seco, pois ele pode absorver a água da atmosfera e, assim, modificar o seu grau de pureza.

## 3. Preparo das misturas



Não se esqueça de anotar as especificações fornecidas no rótulo do frasco do etanol, tais como, o grau de pureza e o fabricante. Anote, também, as características dos aparelhos utilizados.

Siga o roteiro, anotando devidamente cada medida feita. Cada grupo deve preparar duas soluções.

1. Meça a temperatura da água e do etanol. Para isto, recolha uma pequena quantidade destas substâncias em dois béqueres pequenos, coloque lá os termômetros, e aguarde alguns instantes para que o equilíbrio térmico seja estabelecido.
2. Pese um balão volumétrico de 100,00 mL com sua tampa.
3. Encha uma bureta com etanol e outra com a água destilada.
4. Deixe escoar, para dentro do balão volumétrico, o volume do etanol especificado na tabela 4.1, para a mistura selecionada para o preparo.
5. Pese o balão com a tampa e com o etanol.

6. Complete o volume do balão com água destilada, escoando-a da outra bureta. Anote corretamente o volume de água adicionada.
7. Tampe o balão volumétrico e agite a solução para homogeneizá-la. Deixe a solução em repouso por alguns minutos e, em seguida, observe se o menisco está abaixo da marca de graduação. Se estiver abaixo, complete o volume com água da bureta. Anote corretamente o volume total de água adicionada.
8. Pese o balão com a tampa e com a mistura etanol-água.
9. Transfira a mistura preparada para um frasco devidamente etiquetado. O número constante na etiqueta deve corresponder ao número da solução preparada de acordo com as indicações apresentadas na tabela 4.1.
10. Repita todos esses procedimentos para o preparo da segunda mistura.

Terminado o trabalho, guarde os frascos com as soluções etanol-água em um local determinado pelo seu tutor. Essas soluções serão utilizadas nas próximas aulas.

Anote as densidades da água e do etanol nas temperaturas medidas. As densidades da água e do ar podem ser obtidas, respectivamente, nas tabelas A-VI e A-VIII do Apêndice deste livro. Preencha a tabela 4.1 com os seus resultados e com os dos demais grupos.

**Tabela 4.1:** Volumes e massas de etanol e de água utilizados na preparação das misturas etanol-água. Temperatura dos experimentos: .....°C.

Grupo	Mistura	Volumes/mL		Massas/g				
		Etanol	Água	Balão vazio	Balão + etanol	Balão + etanol + água	Etanol	Água
G-1	E-1	7,50						
	E-2	15,00						
G-2	E-3	22,50						
	E-4	30,00						
G-3	E-5	45,50						
	E-6	55,00						
G-4	E-7	70,00						
	E-8	80,00						
G-5	E-9	87,50						
	E-10	92,50						
G-6	E-11	95,00						
	E-12	97,50						

## 4. Tratamento de dados experimentais

### 4.1 Cálculo das composições das misturas

Calcule as composições das misturas em porcentagem em massa de etanol (m % de etanol), porcentagem em volume de etanol (V % de etanol) e fração molar do etanol ( $X_{\text{etanol}}$ ). Utilize as fórmulas:

$$m \% \text{ de etanol} = (m_{\text{etanol}}/m_{\text{total}}) \times 100 \quad [4.1 \text{ A}]$$

$$V \% \text{ de etanol} = (V_{\text{etanol}}/V_{\text{total}}) \times 100 \quad [4.1 \text{ B}]$$

$$\text{fração molar do etanol: } X_{\text{etanol}} = n_{\text{etanol}}/n_{\text{total}}. \quad [4.1 \text{ C}]$$

Acima,  $m_{\text{total}}$ ,  $V_{\text{total}}$  e  $n_{\text{total}}$  correspondem à massa total ( $m_{\text{etanol}}+m_{\text{água}}$ ), volume total ( $V_{\text{etanol}}+V_{\text{água}}$ ) e número de mol total ( $n_{\text{etanol}}+n_{\text{água}}$ ), respectivamente, dos componentes usados no preparo da mistura.

### 4.2 Cálculo (direto) das variações de volume $\Delta V_{\text{dir}}$

Calcule as variações de volume ocorridas nas diversas misturas, através da diferença entre os 100 mL da solução final formada e a soma dos volumes medidos nas buretas para o etanol e a água adicionados. Para isto use a fórmula:

$$\Delta V_{\text{dir}} = V_{\text{solução}} - (V_{\text{etanol}}+V_{\text{água}}) \quad [4.2]$$

### 4.3 Cálculo (indireto) das variações de volume $\Delta V_{\text{indir}}$

Vamos repetir o cálculo da variação de volume nas soluções formadas, utilizando um método indireto. Os volumes de água e de etanol adicionados podem ser calculados a partir das massas,  $m$ , medidas e das densidades,  $\rho$ , dessas substâncias, na temperatura do experimento. Para isto, use:

$$V_{\text{etanol}} = m_{\text{etanol}}/\rho_{\text{etanol}} \quad \text{e} \quad V_{\text{água}} = m_{\text{água}}/\rho_{\text{água}}. \quad [4.3]$$

As densidades da água e do etanol, na temperatura do experimento, podem ser lidas nas Tabelas I e III encontradas no apêndice IV ao final deste livro.

Finalmente, calcule as variações de volume  $\Delta V_{\text{indir}}$  nas misturas utilizando estes volumes inseridos em uma equação para  $\Delta V_{\text{indir}}$ , análoga à equação à 4.2.

#### **Atividade 4.4**

- a. Com os resultados que você acaba de obter para  $\Delta V_{\text{dir}}$  e  $\Delta V_{\text{indir}}$ , reveja as respostas que você apresentou na atividade 4.3, proposta antes que os trabalhos experimentais fossem iniciados. Interprete os resultados encontrados e discuta-os com os seus colegas.
- b. Compare as variações de volume de solução, calculados pelos métodos direto,  $\Delta V_{\text{dir}}$ , e indireto,  $\Delta V_{\text{indir}}$ , para uma mesma solução. Estas variações de volume são iguais? Caso a resposta seja negativa, qual é a razão da diferença encontrada? Qual dos dois valores é esperado ser o mais preciso?

## **Consolidando o conhecimento**

Você deve agora preparar um relatório das atividades e experimentos que você realizou nesta aula. Para auxiliá-lo nessa tarefa, apresentamos, a seguir, algumas instruções gerais para a elaboração do texto a ser apresentado.

## **Elaboração do Relatório Técnico**

### **RELATÓRIO - AULA 4**

#### **Preparação de Misturas Binárias Líquidas: soluções etanol-água**

AUTOR:

COMPONENTES DO GRUPO:

Turma/Grupo/Polo:

DATA : \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

#### **1. INTRODUÇÃO**

Elabore uma pequena introdução sobre aspectos relativos a uma mistura binária, o sistema água-álcool e a maneira geral de como uma solução de dois líquidos, com uma concentração pré-definida, pode ser preparada em um laboratório.

#### **2. METODOLOGIA**

2.1 Especifique as principais características dos aparelhos, vidrarias e do etanol utilizados.

2.2 Ilustre, se for o caso ou de interesse, com desenhos ou esboços as aparelhagens e vidraria utilizada.

2.3 Descreva resumidamente as principais operações realizadas na preparação das misturas.

### 3. DADOS GERAIS

Registre os valores, com as suas respectivas unidades, para os dados:

3.1 temperaturas da água e do etanol;

3.2 densidades da água e do etanol absoluto (valores tabelados), nas respectivas temperaturas.

### 4. CÁLCULOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1 Cálculos

Indique como foram obtidas as quantidades calculadas que foram incluídas nas tabelas 4.1 e 4.2.

#### 4.2 Resultados experimentais

4.2.1. A Tabela 4.1 deve ser devidamente preenchida e incluída no corpo do relatório.

4.2.2. Preencha a Tabela 4.2 abaixo. Escreva uma legenda adequada, que deve ser colocada na sua parte superior. Informe a temperatura medida durante os trabalhos experimentais.

**Tabela 4.2:**

Grupo	Mistura	Etanol			- $\Delta V$ /mL	
		m %	v %	$X_{\text{etanol}}$	dir. <sup>(a)</sup>	Indir. <sup>(b)</sup>
G-1	E-1					
	E-2					
G-2	E-3					
	E-4					
G-3	E-5					
	E-6					
G-4	E-7					
	E-8					
G-5	E-9					
	E-10					
G-6	E-11					
	E-12					

<sup>(a)</sup>  $\Delta V$  calculado diretamente dos volumes medidos.

<sup>(b)</sup>  $\Delta V$  calculado utilizando os volumes determinados por meio das massas obtidas para a água e etanol.

4.2.3. Construa um gráfico para a variação de volume  $\Delta V_{\text{indir}}$  das soluções etanol-água em função da fração molar  $X_{\text{etanol}}$  do etanol. Com a curva desenhada, extrapole a linha até os pontos (0,0) e (1,0). Esses pontos especiais correspondem, respectivamente, a água e etanol puros, casos esses em que, obviamente, não há qualquer efeito de contração de volume, isto é,  $\Delta V = 0$ .

## 5. DISCUSSÃO

Comente a forma geral da curva obtida no gráfico de  $\Delta V_{\text{indir}}$  em função de  $X_{\text{etanol}}$ . Tente fornecer uma interpretação para o resultado obtido. Inclua, nesta seção, as respostas dadas às atividades 4.3 e 4.4.

## 6. CONCLUSÃO

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## Bibliografia

- Atkins, P. e Paula, J, *Físico-Química*, vol.1, 7ª. Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.

---

# Quinta Aula

## Medidas de Calor de Mistura: Soluções Etanol-Água

---

### Metas

Determinar as variações de entalpias envolvidas na preparação de soluções líquidas etanol e água.

Verificar a relação funcional entre as variações de entalpia e a composição das soluções etanol água.

### Objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

- ✓ determinar o calor de mistura de alguns sistemas líquidos simples.
- ✓ representar os resultados experimentais, por meio de tabelas e gráficos.
- ✓ tratar e interpretar os resultados experimentais e compará-los com os resultados análogos registrados na literatura.
- ✓ elaborar relatórios técnicos.

### Introdução

Nesta última aula estaremos interessados em investigar alguns aspectos energéticos relativos aos processos de mistura entre dois líquidos. A Termodinâmica é a ciência que se ocupa desta matéria e será estudada em detalhes em uma outra disciplina.

No momento, é suficiente sabermos que à pressão constante, o calor trocado em uma transformação corresponde à variação de uma quantidade termodinâmica denominada entalpia. Usualmente a entalpia é representada como  $H$  e a sua variação  $\Delta H$ .

Vamos falar um pouco sobre esta troca de energia, o calor de mistura.

#### Atividade 5.1

Uma regra de segurança a ser sempre seguida exige que, ao diluirmos um ácido, como o ácido sulfúrico, devemos adicioná-lo lentamente à água. Nunca devemos fazer o contrário. Se estivermos segurando o recipiente no qual estamos fazendo a



mistura, podemos sentir que o sistema fica mais quente à medida que adicionamos o ácido. Dizemos que há uma troca de calor entre o sistema e as vizinhanças, durante a ocorrência do processo de diluição de um ácido. A manifestação dessa troca de calor, no presente exemplo, é percebida pelo aumento da temperatura do recipiente.

Refleta:

- a) Ao preparar as soluções etanol-água na quarta aula, você observou se a temperatura do balão volumétrico utilizado ficou mais quente ou mais fria?
- b) Considere a mistura feita (etanol em água ou água em etanol). Você havia previsto que algum efeito de calor seria observado?

Discuta estas questões com seus colegas.

O processo de mistura de duas substâncias pode ocorrer com transferência ou não de energia em forma de calor, isto é, a variação de entalpia da mistura pode ser nula, positiva (processo endotérmico) ou negativa (processo exotérmico) dependendo das substâncias que estão sendo misturadas.

A calorimetria é a técnica que permite a medida de calores de transformações físicas ou químicas. O aparelho adequado para se medir trocas de calor é o calorímetro. Um calorímetro é um dispositivo que não permite uma troca de calor entre o sistema (uma parte do universo onde a transformação de interesse ocorre) e as suas vizinhanças ou o ambiente externo. Em um calorímetro, podemos monitorar a evolução da troca de calor devido a um processo físico ou químico, através das leituras de temperaturas. Uma garrafa térmica acoplada com um termômetro é um exemplo simples de um calorímetro.



**Figura 5.1:** Garrafa térmica utilizada como calorímetro

Nesta aula, iremos verificar se o processo de mistura do etanol e a água é exotérmico ou endotérmico e determinar o valor do seu calor de mistura. Para isso, iremos fazer as misturas em um calorímetro, O calor liberado ou absorvido durante o processo será absorvido ou cedido pelo próprio sistema. Portanto,

$$Q_{\text{processo de mistura}} + Q_{\text{sistema}} = 0 \quad [5.1]$$

Como à pressão constante, o calor trocado em uma transformação corresponde à variação de entalpia, temos:

$$\Delta H = Q_{\text{processo de mistura}} \quad [5.2]$$

e, portanto,

$$\Delta H = -Q_{\text{sistema}} \quad [5.3]$$

A determinação do calor  $Q_{\text{sistema}}$  é conseguida através de medidas, no calorímetro, da variação das temperaturas inicial ( $T_i$ ) e final ( $T_f$ ) para o processo de mistura etanol-água, do calor específico  $c_p$  das soluções estudadas, e das massas  $m$  das substâncias utilizadas, via:

$$Q_{\text{sistema}} = m c_p (T_f - T_i) \quad [5.4]$$

Uma boa aproximação para esta equação, no caso de uma mistura etanol-água, é considerar válido que o calor absorvido ou cedido pela solução é dado pela soma simples das contribuições independentes de calor fornecidas pelas variações de temperatura para as massas  $m_{\text{etanol}}$  e  $m_{\text{água}}$  do etanol e água, respectivamente:

$$Q_{\text{sistema}} = m_{\text{etanol}} \times c_{p_{\text{etanol}}} \times (T_{f_{\text{etanol}}} - T_{i_{\text{etanol}}}) + m_{\text{água}} \times c_{p_{\text{água}}} \times (T_{f_{\text{água}}} - T_{i_{\text{água}}}) \quad [5.5]$$

Finalmente, uma correção à equação 5.4 é necessária: as paredes internas do calorímetro são formadas de matéria e, também, absorvem ou cedem calor, de modo a manter o equilíbrio térmico. Esse calor extra pode ser calculado através de uma relação análoga a 5.5,

$$Q_{\text{calorímetro}} = C_{\text{cal}} (T_{f_{\text{cal}}} - T_{i_{\text{cal}}}) \quad [5.6]$$

Onde  $C_{\text{cal}}$  é a capacidade térmica do calorímetro. Todos os calorímetros, antes de serem utilizados, necessitam ter as suas capacidades térmicas determinadas.

Juntas, as equações 5.4 e 5.6 fornecem a expressão correta que nos permite a determinação de um calor de transformações realizadas em um calorímetro, cuja capacidade calorífica aferida  $C_{cal}$  é conhecida. Para o processo de misturas dos dois componentes, **água** e **etanol**, temos:

$$Q_{sistema} = m_{etanol} \times c_{p_{etanol}} \times (T_f - T_{i_{etanol}}) + m_{água} \times c_{p_{água}} \times (T_f - T_{i_{água}}) + C_{cal}(T_f - T_{i_{cal}}) \quad [5.7]$$

em que  $m_{etanol}$  e  $m_{água}$  são as massas do etanol e da água, respectivamente,  $c_{p_{etanol}}$  e  $c_{p_{água}}$  são os calores específicos desses dois líquidos, respectivamente,  $C_{cal}$  é a capacidade térmica do calorímetro, determinada previamente e  $T_{i_{etanol}}$ ,  $T_{i_{água}}$  e  $T_{i_{cal}}$  são as temperaturas medidas antes da mistura para o etanol, a água e calorímetro e  $T_f$  é a temperatura da mistura.

## Parte Experimental

### 1. Organizando o trabalho

Seis grupos de trabalho devem ser formados. Cada grupo irá medir o calor de mistura de duas soluções. Para isso, os volumes de etanol e água indicados na tabela 5.1 devem ser utilizados. Depois de realizadas as medidas, cada grupo deve descartar as suas soluções em um recipiente indicado pelo tutor. Em seguida, os cálculos serão feitos para a determinação da fração molar de cada solução, do calor absorvido pelo sistema e do valor de  $\Delta H$  do processo de mistura. Cada grupo deve repassar aos demais alunos os resultados correspondentes às diferentes misturas, de modo que todos possam completar as tabelas 5.1 e 5.2.

### 2. Material necessário por turma

- ✓ 6 garrafas térmicas, marcadas como calorímetros.
- ✓ 6 garrafas térmicas auxiliares.
- ✓ Termômetros com precisão  $\pm 0,1$  °C;
- ✓ 2 buretas de 25,00 mL.
- ✓ 10 buretas de 50,00 mL.
- ✓ 8 béqueres de 50 mL.
- ✓ 12 béqueres de 100 mL.
- ✓ 6 cronômetros.
- ✓ Água destilada
- ✓ Etanol absoluto

☺ Procure manter o etanol absoluto bem fechado e em local seco, pois ele pode absorver a água da atmosfera, o que irá aumentar a quantidade de água no mesmo.

### 3. Procedimento

Novamente, cada grupo irá preparar duas soluções com diferentes proporções de etanol e água, usando os volumes indicados na tabela 5.1. Para ilustrar o procedimento, usaremos como exemplo a mistura E5. Conforme a tabela 5.1, esta solução deve ser preparada usando 60 mL de etanol e 140 mL de água.

☺ Se você tiver que medir um volume maior que 50 mL em uma bureta de 50,00 mL, você terá que enche-la mais de uma vez. Neste caso, cuidado para não ultrapassar a marca indicadora de 50 mL ao escoar o líquido.

**Tabela 5.1:** Volumes de etanol e água utilizados na mistura etanol-água, temperaturas de equilíbrio e capacidade térmica C do calorímetro.

Grupo	Mistura	Volume / mL		Temperatura/°C			C/(J.grau <sup>-1</sup> )
		Etanol	Água	Etanol	Água	Mistura	
G-1	E1	10,00	190,00				
	E2	20,00	180,00				
G-2	E3	30,00	170,00				
	E4	40,00	160,00				
G-3	E5	50,00	150,00				
	E6	60,00	140,00				
G-4	E7	75,00	125,00				
	E8	95,00	105,00				
G-5	E9	115,00	85,00				
	E10	145,00	55,00				
G-6	E11	170,00	30,00				
	E12	180,00	20,00				

Siga as etapas indicadas abaixo:

1. Encha uma bureta de 50,00 mL com água destilada.
2. Encha uma segunda bureta com o etanol.
3. Deixe escoar o líquido de maior volume (no exemplo, 140,00 mL de água) para dentro do calorímetro, garrafa térmica B. O calorímetro é o frasco que tem indicada a sua capacidade térmica.

4. Deixe escoar o líquido de menor volume (no exemplo, 60,00 mL de etanol) para a garrafa térmica auxiliar A. Se o volume for igual ou menor que 40,00 mL, use um béquer de 50 mL no lugar da garrafa térmica auxiliar.
5. Meça a temperatura do líquido da garrafa térmica A (ou do béquer), em intervalos de 20 s, até que o equilíbrio térmico seja atingido (aproximadamente após 3-5 leituras iguais). Anote todas as leituras de temperaturas  $T_A$  do líquido A.
6. Retire o termômetro da garrafa térmica A, enxugue-o com lenço de papel e depois o mergulhe no líquido que está no calorímetro, garrafa térmica B.
7. Faça leituras da temperatura  $T_B$  do líquido presente no frasco B, como no item 5.
8. Quando o equilíbrio térmico for atingido, levante a tampa do calorímetro e transfira rapidamente todo o líquido da garrafa térmica auxiliar (ou do béquer) para o calorímetro. Recoloque rapidamente a tampa do calorímetro, agite a mistura lenta e constantemente, fazendo leituras da temperatura, como no item 5, para obter a temperatura de mistura  $T_M$ .
9. Após esvaziar o calorímetro com a mistura, descartando o líquido para um frasco indicado pelo tutor, seque o aparelho com lenço de papel. Tenha o cuidado de não produzir atritos desnecessários entre o papel e as paredes do calorímetro e não deixar pedaços de papel no calorímetro. Use o mesmo procedimento para secar a garrafa térmica.
10. Repita todas as etapas acima para as outras misturas indicadas para o seu grupo.

## 4. Tratamento de dados experimentais

### 4.1 Cálculo do calor envolvido na mistura etanol-água

Utilize a equação (5.7), considerando que o calor específico de  $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ grau}^{-1}$  para a água e  $2,47 \text{ J g}^{-1} \text{ grau}^{-1}$  para o etanol.

Observe que unidades comuns devem ser utilizadas para as parcelas presentes na equação 5.7. Assim, cuide para que as unidades dos calores específicos da água e do etanol sejam as mesmas,  $\text{J g}^{-1} \text{ grau}^{-1}$ , e que a capacidade térmica do calorímetro esteja também expressa em joule  $\text{grau}^{-1}$ . Caso algum desses parâmetros esteja em unidades de calorias  $\text{grau}^{-1}$ , converta-a para joule  $\text{grau}^{-1}$ ; use o fator de conversão,

$$1,00 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

O Joule (J) é a unidade escolhida para energia no sistema internacional (SI) de medidas.



## Leitura Complementar

No cálculo empregando a equação 5-7 é feita uma aproximação simplificadora ao se considerar que os calores específicos das misturas podem ser expressos como uma média ponderada dos calores específicos dos líquidos puros que a formam. Para as misturas etanol-água preparadas como indicado na tabela 5.1, esta aproximação é mais que razoável, e, portanto, válida. De fato, considerando um comportamento linear entre o calor específico e a composição da mistura obtém-se uma reta dada pela equação:

$$C_{p_{mist}} = (-0,493 X_{etanol} + 1,036) \text{ cal g}^{-1} \text{ grau}^{-1}, \text{ para } 23 \text{ }^\circ\text{C}.$$

com um coeficiente de correlação igual a  $r = 0,99$ . Estes valores analíticos estão bem próximos daqueles obtidos experimentalmente, ver Tabela 5.2. Em particular, uma ótima concordância é obtida particularmente para  $X_{etanol} = 0,30$ .

**Quadro 5.1::** Calor específico para misturas etanol – água [1]

$X_{etanol}$	Calor específico/(cal g <sup>-1</sup> grau <sup>-1</sup> )		
	3 °C	23 °C	41 °C
0,042	1,05	1,02	1,02
0,115	1,02	1,03	1,03
0,370	0,805	0,86	0,875
0,610	0,67	0,727	0,748
1,000	0,54	0,577	0,621

[1] Perry, R. H. e Green, D. W. Perry's *CHEMICAL Engineers' handbook*, Seventh Edition, Chemical Engineering Series, Mc Graw Hill International Editions, Australia (1997)

### 4.2 Cálculo da variação de entalpia de mistura, $\Delta H_{mis}$

Após determinar o calor absorvido pelo sistema, empregue a equação 5.3 para calcular a variação da entalpia devido à mistura de etanol e água.

Para determinar a variação da entalpia, por mol de mistura, calcule o número de mols da água,  $n_{\text{água}}$ , e o número de mols de etanol,  $n_{\text{etanol}}$  e o número de mols total,  $n_T$  ( $= n_{\text{água}} + n_{\text{etanol}}$ ). Em seguida, divida  $\Delta H_{mis}$  por  $n_T$ .

## Consolidando o conhecimento

Você deve agora preparar um relatório das atividades e experimentos que você realizou nesta aula. Para auxiliá-lo nessa tarefa, apresentamos, a seguir, algumas instruções gerais para a elaboração do texto a ser apresentado.

## Elaboração do Relatório Técnico

### Sugestão para a elaboração e apresentação do relatório técnico

#### RELATÓRIO - AULA 5 Calor de misturas etanol-água

AUTOR:

COMPONENTES DO GRUPO:

Turma/Grupo/Polo:

DATA : \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

### 1. INTRODUÇÃO

Faça uma pequena introdução abordando os conceitos de calores de mistura e variações de entalpia de mistura. Também aqui devem ser sinteticamente explorados alguns aspectos elementares relativos a interações intermoleculares. Esses conceitos podem ser revistos por uma leitura do livro de Fundamentos de Química.

### 2. METODOLOGIA

a. Descreva, resumidamente, as principais operações realizadas para as medidas dos calores de mistura das soluções etanol-água.

### 3. DADOS GERAIS

Registre os valores, com as suas respectivas unidades, para os dados:

- capacidade térmica do calorímetro,
- calor específico da água,
- calor específico do etanol.

### 4 CÁLCULOS

#### 4.1 Cálculos

4.1.1 Indique as variações de entalpias de mistura que foram obtidas. Apresente apenas os cálculos efetuados para as misturas preparadas pelo seu grupo.

4.1.2 Calcule as frações molares de etanol nas misturas preparadas.

4.1.3 Calcule o calor absorvido pelo sistema  $Q_{\text{sistema}}$ , de acordo com a equação 5.7, e a variação da entalpia de cada mistura, utilizando a equação 5.3.

## 4.2 Resultados experimentais

4.2.1 Inclua neste relatório a tabela 5.1, devidamente preenchida.

4.2.2 Preencha a Tabela 5.2 abaixo. Escreva uma legenda adequada, que deve ser colocada na sua parte superior.

**Tabela 5.2:**

Grupo	Mistura	$Q_{\text{sistema}} / \text{J}$	$-\Delta H_{\text{mis}} / \text{J mol}^{-1}$
G-1	E-1		
	E-2		
G-2	E-3		
	E-4		
G-3	E-5		
	E-6		
G-4	E-7		
	E-8		
G-5	E-9		
	E-10		
G-6	E-11		
	E-12		

4.2.3 Faça o gráfico da entalpia de mistura  $\Delta H_{\text{mist}}$  em função das frações molares do etanol  $X_{\text{etanol}}$ .

## 5. DISCUSSÃO

Analise o gráfico construído para  $\Delta H_{\text{mist}}$  em função de  $X_{\text{etanol}}$ . Discuta a forma desse gráfico e os possíveis tipos de interações intermoleculares que devem ocorrer nos componentes puros e nas soluções de etanol-água.

## 6. CONCLUSÃO

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



## **Bibliografia**

Quadros, A. L., Luna, H. G. S., Carvalho, M. E. M. D., *Fundamentos de Química*, Editora UFMG, Belo Horizonte, 2008.

---

# Sexta Aula

## Densidade de Líquidos: Soluções Etanol-Água

---

### Metas

- ✓ Determinar as densidades do etanol e das misturas etanol – água.
- ✓ Verificar a relação funcional entre a densidade e a concentração de etanol nas misturas etanol-água.

### Objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

- ✓ Definir densidade e massa específica;
- ✓ Determinar a densidade de uma amostra líquida;
- ✓ Representar os resultados experimentais, por meio de tabelas e gráficos;
- ✓ Tratar e interpretar os resultados experimentais e compará-los com os registrados na literatura;
- ✓ Elaborar relatórios técnicos simples.

### Introdução

Por definição, a densidade ( $\rho$ ) de um material é a razão entre sua massa ( $m$ ) e o seu volume ( $V$ ):

$$\rho = m / V \quad [6.1]$$

A densidade é uma propriedade específica de uma substância, isto é, cada substância pura tem uma densidade própria e, portanto, pode ser utilizada como uma propriedade físico-química que caracteriza e diferencia uma substância pura das outras. Também, a densidade pode ser utilizada para distinguir um material puro de um impuro, pois a densidade de materiais impuros depende da sua composição.

 **Anote:**

Para sistemas homogêneos, é comum o uso do termo massa específica como sinônimo de densidade, pois, nestes casos a relação massa/volume representa a massa de material contida na unidade de volume do sistema.

Para sistemas heterogêneos, a massa de material contida na unidade de volume varia conforme a região que consideramos esta unidade de volume. Nestes casos, não usamos o termo massa específica e a relação acima irá resultar na densidade média do objeto.

Como a sua determinação é simples, a densidade é uma medida muito utilizada para o controle da qualidade de um material. Por exemplo, o álcool etílico hidratado combustível (combustível automotivo obtido no Brasil pelo processo de fermentação do caldo da cana-de-açúcar, deve apresentar teor alcoólico na faixa de 92,6 a 94,7 INPM, conforme fixado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP)). Um dos ensaios rotineiramente feitos para verificar a qualidade desse combustível é a determinação da sua densidade absoluta (massa específica), cujo valor, a 20 °C, deve estar entre 805 a 811 kg/m<sup>3</sup>, para ser comercializado.

 **Você sabia?**

O teor alcoólico pode ser expresso em unidades de:

- ✓ °Gay Lussac (°GL= % em volume): quantidade em mililitros de álcool contida em 100 mililitros de mistura hidroalcoólica. O °GL fornece diretamente a porcentagem de volume de álcool presente em uma mistura, relativo ao volume total da solução. Portanto, o teor alcoólico de 30 °GL equivale a 30% em volume de álcool na mistura. Observe que o volume total de uma solução depende da temperatura e, portanto, o valor medido da concentração °GL varia com a temperatura.
- ✓ °INPM: porcentagem em peso (% em peso) de álcool ou grau alcoólico INPM é a quantidade em gramas de álcool contida em 100 gramas de mistura hidroalcoólica.

Considerando a definição dada anteriormente pela equação 6.1, podemos determinar a densidade de um líquido através da medida da massa deste que ocupa um volume conhecido.

### Atividade 6.1

a) Como você faria para medir a densidade de uma solução aquosa diluída, utilizando uma proveta de 25 mL e uma balança semi-analítica?

---

---

---

b) Estime a incerteza relativa percentual de cada uma das suas medidas (massa e volume) e da densidade pelo método proposto no item (a), sabendo que a incerteza absoluta da proveta é igual a 0,5 mL e a da balança semi-analítica, 0,01 g. Considere, para esta estimativa, que a densidade da solução aquosa diluída é aproximadamente 1 g/mL.

---

---

---

---

c) Se for necessário que você determine um valor da densidade desta solução com uma maior precisão, que alterações você proporia?

---

---

---

---

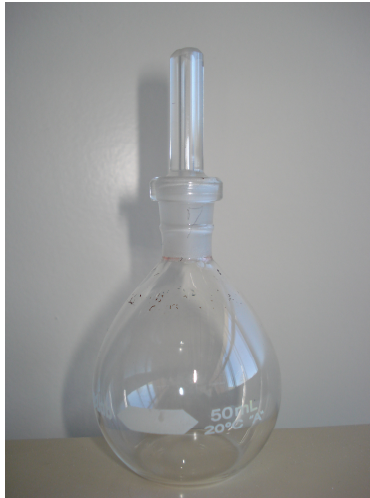
Na atividade 6.1, você deve ter concluído que a principal fonte de erro é a medida do volume e, portanto, é necessário aumentar a precisão da medida deste parâmetro, de modo a diminuir a incerteza no valor da densidade.

Um método que oferece uma grande precisão para medidas de densidades de líquidos (e algumas vezes também para densidades de sólidos) é o método do picnômetro. Isto porque, nesse método, o cálculo do volume é feito pela medida da massa de um líquido cuja densidade é conhecida na temperatura da experiência. Geralmente, usamos a água destilada para isso.

Os picnômetros, Figura 6.1, são frascos de gargalo capilar, nos quais um volume definido de líquido é pesado.

 **Anote:**

O uso correto de picnômetros requer que algumas precauções sejam tomadas para se evitar a possibilidade de erros como, por exemplo, os causados por bolhas de ar formadas dentro do líquido.

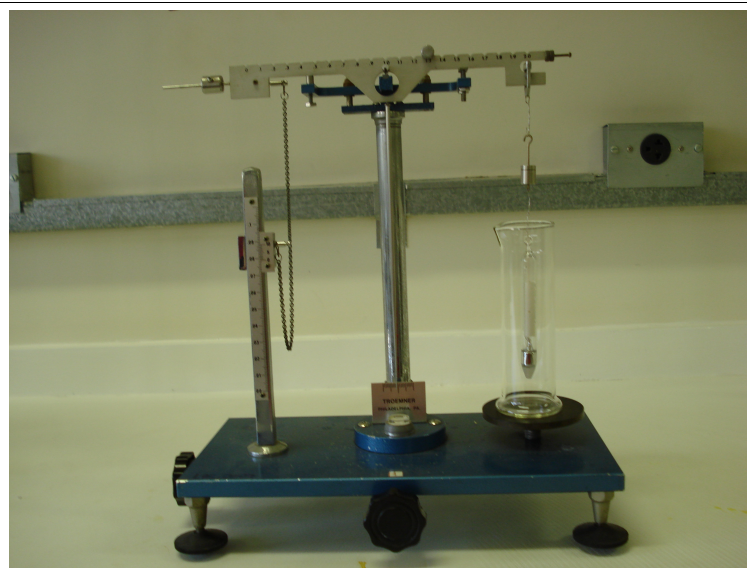


**Figura 6.1:** Picnômetro

Além do método do picnômetro, existem, naturalmente, outros métodos para se determinar a densidade de um líquido: como exemplo temos os métodos da balança de densidade e do densímetro de vidro, ver Figuras 6.2a e 6.2b, que são baseados no Princípio de Arquimedes.

 **Relembrando**

O Princípio de Arquimedes estabelece que todo corpo submerso em um fluido experimenta um empuxo vertical, de baixo para cima, igual ao peso de fluido deslocado.



**Figura 6.2a:** Balança de densidade



**Figura 6.2b:** Densímetro de vidro

Com a balança de densidades a densidade de um líquido é determinada pela medida do empuxo que um corpo, que pode ser um pequeno termômetro ou um cilindro de vidro, suspenso por um fio, recebe quando mergulhado em um líquido de prova. Com o método do densímetro de vidro, a medida é feita através da relação entre a massa do instrumento e a parte de seu volume que está imersa, quando ele flutua livremente naquele líquido.

Nesta aula iremos utilizar o método do picnômetro para determinar as densidades do álcool etílico absoluto, da água líquida e das doze misturas etanol-água preparadas na quarta aula.

## Parte Experimental

### 1. Organizando o trabalho

Seis grupos de trabalho devem ser formados. Cada grupo irá trabalhar com o etanol absoluto e com duas das soluções que foram preparadas na quarta aula. Depois de realizar as medidas, cada grupo deverá recolher as soluções de volta aos respectivos frascos de origem e guardá-las para serem utilizadas nos experimentos da próxima aula. Portanto, evite erros que possam resultar em gastos excessivos do volume de solução estoque de etanol-água. Os resultados obtidos pelos grupos individuais devem ser repassados aos demais grupos de modo que todos possam completar as tabelas 6.1 e 6.2 desta aula.

## 2. Material necessário por turma

- ✓ Balança analítica com precisão de 0,0001 g e capacidade de 200 g.
- ✓ 6 picnômetros de 25 mL.
- ✓ 6 termômetros com sensibilidade  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ 14 béqueres pequenos.
- ✓ Lenço de papel ou papel toalha.
- ✓ Água destilada.
- ✓ Etanol absoluto.
- ✓ Misturas etanol-água com concentrações variadas, preparadas na quarta aula.



Procure manter o etanol absoluto bem fechado e em local seco, pois ele pode absorver a água da atmosfera, o que irá aumentar a quantidade de água no mesmo.

## 3. Procedimento

O procedimento a ser seguido é, em linhas gerais, o mesmo utilizado nos trabalhos que foram realizados na terceira aula, para a aferição de um balão volumétrico. Numa primeira etapa do trabalho, começamos com a determinação do volume correto do picnômetro. Siga os passos 1 até 9 descritos abaixo, anotando sempre os valores obtidos para as massas na Tabela 6.1.

1. Pese o picnômetro (com a tampa e tubo capilar) seco, limpo e vazio.
2. Meça a temperatura da água a ser usada.
3. Encha completamente o picnômetro com água destilada, Tampe-o com o tubo capilar e enxugue com lenço de papel ou papel toalha as paredes externas do picnômetro.
4. Pese o picnômetro cheio com a água. Descarte a água na pia.
5. Faça o ambiente no picnômetro e encha-o com o líquido cuja densidade deseja-se medir.
6. Pese o picnômetro cheio com o líquido de trabalho.
7. Meça a temperatura do líquido de trabalho.
8. Recolha o líquido de trabalho ao seu frasco de origem, se você estiver trabalhando com uma das soluções etanol-água, ou recolha-o para um recipiente indicado pelo seu tutor, no caso de se tratar de álcool absoluto. Esteja atento para não retornar o álcool absoluto para o seu frasco (embalagem) de origem.
9. Repita os passos descritos nos itens 5 até 8 com os demais líquidos de interesse.

**Tabela 6.1:** Massas do sistema etanol-água e volume do picnômetro (pic.) determinados a \_\_\_\_ °C.

Grupo	Mistura	Massa / g					Volume do pic./ mL
		Pic. vazio	Pic. + água	Pic.+ etanol	Pic. + mistura	Água Etanol Mistura	
G-1	E-1						
	E-2						
G-2	E-3						
	E-4						
G-3	E-5						
	E-6						
G-4	E-7						
	E-8						
G-5	E-9						
	E-10						
G-6	E-11						
	E-12						

Terminada esta etapa, guarde os frascos com as soluções no local determinado pelo seu tutor. Estas soluções serão utilizadas nos experimentos das próximas aulas.

#### 4. Tratamento de dados experimentais

##### 4.1 Cálculo das densidades

##### 4.1.1 Cálculo do volume do picnômetro

O volume do picnômetro é igual ao volume de água que ele comporta. O volume ocupado por uma massa de água  $m_{\text{água}}$  e densidade  $\rho_{\text{água}}$  pode ser calculado utilizando a equação 6.1 reescrita como:

$$V_{\text{água}} = m_{\text{água}} / \rho_{\text{água}} \quad [6.2]$$

A massa da água contida no picnômetro é calculada como a diferença entre as massas do conjunto picnômetro mais água e a massa do picnômetro vazio:

$$m_{\text{água}} = m_{\text{picnômetro+água}} - m_{\text{picnômetro}} \quad [6.3]$$

A densidade da água, na temperatura de interesse, pode ser obtida pela leitura direta do seu valor na tabela de densidades da água apresentada no final deste livro. Note que, se a massa da água é dada em gramas e a densidade em g/cm<sup>3</sup>, então o seu volume é obtido em unidades de cm<sup>3</sup>.



#### 4.1.2 Cálculo das densidades das soluções etanol-água ou do etanol absoluto

Com o volume do picnômetro determinado, a densidade de qualquer líquido pode ser imediatamente obtida, conhecendo-se a sua massa e fazendo uso da equação 6.1. A massa do líquido em estudo pode ser obtida de modo análogo ao empregado no parágrafo anterior para o cálculo da massa da água, utilizando-se a equação 6.3. Calcule as densidades do etanol absoluto e das duas soluções etanol-água de responsabilidade do seu grupo. Observe que, se o volume é dado em  $\text{cm}^3$  e a massa em gramas, então a densidade terá unidades de  $\text{g/cm}^3$ .

## Consolidando o Conhecimento

### Elaboração do Relatório Técnico

#### RELATÓRIO - AULA 6

### Determinação das densidades de soluções etanol-água

AUTOR:

COMPONENTES DO GRUPO:

Turma/Grupo/Polo:

DATA : \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

#### 1. INTRODUÇÃO

Faça uma pequena introdução abordando aspectos teóricos da técnica do uso de picnômetros para a determinação de densidades de líquidos. Inclua as considerações contidas na atividade 6.1 e responda-as nesta introdução.

#### 2. METODOLOGIA

- a. Anote as principais características da aparelhagem utilizada. Ilustre, se for o caso ou interesse, com desenhos ou esboços as montagens, aparelhagens e vidrarias utilizadas.
- b. Descreva, resumidamente, as principais operações realizadas, e cuidados necessários, nas medidas das densidades de líquidos.

#### 3. DADOS GERAIS

Registre os valores, com as suas respectivas unidades, para os dados:

- a. temperaturas da água, do etanol e das soluções etanol-água trabalhadas;
- b. densidades da água e do etanol absoluto (valores tabelados).

## 4. CÁLCULOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. Cálculos

Indique como os cálculos das quantidades incluídas na tabela 6.2 foram realizados. Apresente apenas os cálculos efetuados para as misturas preparadas pelo seu grupo.

### 4.2. Resultados experimentais

**4.2.1.** Inclua neste relatório a tabela 6.1, devidamente preenchida, e complete a tabela 6.2. Escreva uma legenda adequada, a ser colocada na sua parte superior, para informar o conteúdo da Tabela 6.2. (não esqueça de informar a temperatura medida durante os trabalhos experimentais).

**4.2.2.** Calcule e apresente o valor médio da densidade do etanol e o desvio padrão obtido considerando as 12 (doze) medidas realizadas. Se necessário recorra a uma nova leitura do material exposto na segunda aula, para que os cálculos da média e desvio padrão possam ser feitos.

**Tabela 6.2:**

Grupo	Amostra	$x_{\text{etanol}}^{(a)}$	Densidade / g cm <sup>-3</sup>	
			Etanol absoluto	Mistura
G-1	Etanol			
	E-1			
	E-2			
G-2	Etanol			
	E-3			
	E-4			
G-3	Etanol			
	E-5			
	E-6			
G-4	Etanol			
	E-7			
	E-8			
G-5	Etanol			
	E-9			
	E-10			
G-6	Etanol			
	E-11			
	E-12			

<sup>(a)</sup> As frações molares do etanol,  $X_{\text{etanol}}$ , foram calculadas na aula 4.

Copie-as da tabela 4.2 do seu relatório daquela aula.

**4.2.3.** Construa um gráfico para as densidades das misturas etanol-água em função das concentrações do etanol, expressas em termos de sua fração molar de etanol. Inclua os pontos referentes às densidades do etanol (valor médio) e da água (valor tabelado) puros. Essas duas quantidades devem corresponder aos valores extremos para as frações molares  $X_{\text{etanol}} = 1.0$  e  $X_{\text{etanol}} = 0.0$ , respectivamente.

## **5. DISCUSSÃO**

Discuta os resultados obtidos, analisando a variação da densidade em função da concentração molar de etanol, como representada pelo gráfico desenhado. Compare o valor obtido para a densidade do etanol absoluto com o valor registrado na literatura. Calcule e discuta o erro relativo observado para o resultado encontrado.

## **6. CONCLUSÃO**

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## **Bibliografia**

- RESOLUÇÃO ANP Nº 36, DE 6.12.2005. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2005/dezembro/ranp%2036%20-%202005.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2005/dezembro/ranp%2036%20-%202005.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu) (acessado em 23 de junho de 2008).

---

# Sétima Aula

## Viscosidade de Líquidos: Soluções Etanol-Água

---

### Metas

- ✓ Determinar as viscosidades do etanol absoluto e das soluções etanol-água.
- ✓ Verificar a relação funcional entre a viscosidade e a concentração de etanol nas soluções etanol-água.

### Objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

- ✓ Definir viscosidade.
- ✓ Determinar a viscosidade de uma amostra líquida.
- ✓ Representar os resultados experimentais, por meio de tabelas e gráficos.
- ✓ Tratar e interpretar os resultados experimentais e compará-los com os resultados análogos registrados na literatura.
- ✓ Elaborar relatórios técnicos.

### Introdução

Intuitivamente, sabemos o que significa um fluido ser mais ou menos viscoso. O mel é um líquido mais viscoso que a água. Sabemos disso porque a nossa experiência cotidiana mostra que, ao transferirmos mel de um recipiente para outro, ele gasta mais tempo para escoar do que a água. Com este preâmbulo, tente responder a pergunta proposta na atividade abaixo:

#### Atividade 7.1

a) Qual líquido é mais viscoso: o etanol ou a água?

---

b) Quais evidências experimentais fizeram você definir qual desses líquidos é o mais viscoso?

---

---

Provavelmente você deve ter tido dificuldades para responder ao primeiro item da atividade acima. Definir qual é o líquido mais viscoso, o álcool ou a água, não é tão evidente como no caso do mel e da água. Talvez seja necessário fazermos algumas medidas experimentais ou consultarmos alguma tabela para podermos responder, com segurança, essa questão. Mas o que é viscosidade? Como podemos medi-la? Vamos analisar uma outra observação do dia-a-dia.

### **Atividade 7.2**

Coloque água em uma pia com o ralo tampado. Retire a tampa do ralo e observe a velocidade da água escoando. Em especial, observe a velocidade de escoamento da coluna de água mais próxima ao ralo e para regiões mais afastadas deste centro. Registre aqui as suas observações.

---

---

---

---

Realizando o experimento proposto na atividade acima, você deve ter observado que o filete de água sobre o centro do ralo escoar-se mais rapidamente do que as colunas cilíndricas imaginárias de massa de água que se afastam do centro do ralo. Para descrevermos esse processo, podemos imaginar que isto ocorra através de uma série de camadas cilíndricas concêntricas do líquido deslizando-se umas sobre as outras, um processo que chamamos de escoamento Newtoniano. A camada mais distante do centro cilíndrico tem uma velocidade menor que as mais internas, porque a superfície do cano exerce uma força contrária ao movimento do fluido que está escoando. Essa camada mais externa retarda o movimento da camada seguinte, devido à diferença de velocidades entre elas, isto é, devido aos seus movimentos relativos. Este processo se estende gradativamente de fora para dentro, até a camada mais interna; o efeito retardador resultante é o que denominamos viscosidade de um fluido. Agora, vamos tentar:

### Atividade 7.3

Defina, com as suas palavras, o que é viscosidade?

---

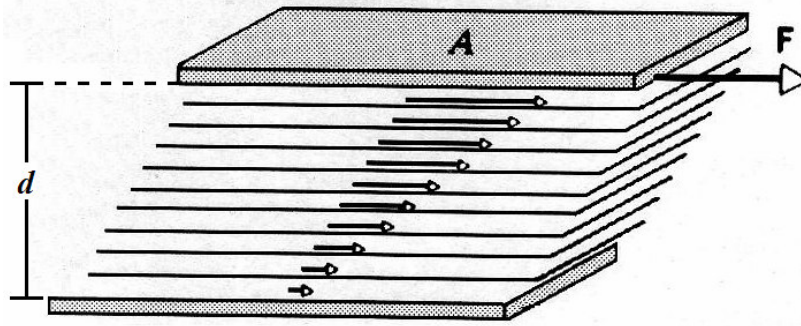
---

---

Estabelecido provisoriamente o que se deve ser entendido por viscosidade, vamos avançar um pouco mais nesta área procurando responder a próxima pergunta: Como podemos quantificar e medir um parâmetro característico para a propriedade que abstraímos como viscosidade?

Imaginemos a situação representada na Figura 7.1: duas superfícies planas são dispostas paralelamente entre si e separadas por uma distância  $d$ . Entre esses planos, um líquido newtoniano é adicionado. Nesta montagem, o plano superior é móvel e o inferior é fixo. Se aplicarmos uma força longitudinal  $\mathbf{F}$  ao plano superior, ele se deslocará no sentido e direção da força aplicada. Devido à esse movimento, a camada do líquido que molha a superfície interna do plano móvel exercerá sobre ele uma força contrária à força aplicada  $\mathbf{F}$  e, assim, oferecerá uma resistência ao deslocamento do plano. Juntos, estes efeitos implicam que a velocidade de deslocamento do plano móvel depende da força  $\mathbf{F}$  aplicada, da área do plano em contato com o líquido, da distância  $d$  entre os dois planos da montagem e da resistência que o líquido oferece ao deslocamento. A esta resistência damos o nome de viscosidade do líquido (Lei de Newton da viscosidade) e, para descrevê-la, reservamos o símbolo  $\eta$  (letra grega eta).

De uma maneira mais formal, o coeficiente de viscosidade, ou simplesmente viscosidade, é definido como a força tangencial necessária para deslocar um plano de área unitária de uma coleção de planos superpostos, com velocidade unitária em relação a outro plano paralelo situado a uma distância unitária, sendo o espaço entre eles ocupado pelo líquido em estudo. A unidade de viscosidade no sistema internacional (SI) é Pa.s, Pascal-segundo ( $\text{Pa.s} = \text{N.s.m}^{-2} = \text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). A unidade mais utilizada para a viscosidade é, porém, o cP, o centiPoise, ( $\text{cP} = 10^{-2} \text{ P} = 10^{-2} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).



**Figura 7.1:** Deslocamento laminar de um fluido produzido por uma força externa aplicada.

Observe na Figura 7.2 que as velocidades do fluido irão decrescer da camada superior para a inferior, devido às forças presentes entre camadas adjacentes.

Muitos dos líquidos para os quais desejamos medir a viscosidade, por exemplo, a água, solventes e óleos minerais, *etc.* são fluidos Newtonianos. Para esses líquidos, o escoamento ocorre pelo processo descrito anteriormente e a viscosidade é independente da velocidade de escoamento. Porém, muitos outros líquidos mostram um comportamento não-Newtoniano, como as tintas, os fluidos poliméricos e as emulsões. O escoamento desses sistemas é mais complexo, pois, durante o escoamento, aparecem deformações físicas como vórtices e turbilhões no seu interior que alteram o processo uniforme de um escoamento Newtoniano.

Há diferentes métodos para determinarmos a viscosidade de um líquido. A escolha do método, da forma e das dimensões do viscosímetro depende das características da amostra. Para os líquidos Newtonianos, a maioria dos procedimentos consiste na determinação da sua velocidade de escoamento através de um tubo capilar ou da queda de um corpo esférico através do fluido em análise.



**Figura 7.2:** Viscosímetros utilizados na determinação da viscosidade de fluidos Newtonianos: viscosímetro de Ostwald (esquerda) e de Gilmont (direita).

Nesta aula iremos utilizar o viscosímetro de Ostwald para a determinação das viscosidades do etanol absoluto e de soluções etanol-água preparadas na quarta aula. O uso desse viscosímetro demanda que seja medido o tempo gasto por um volume fixo de um líquido para escoar, sob a influência da força da gravidade, através de um tubo capilar de raio e comprimento conhecidos. A viscosidade do líquido, por este método, é calculada pela equação de Poiseuille:

$$\eta = \left( \frac{\pi r^4 g h}{8V\ell} \right) \rho t. \quad [7.1]$$

Nesta equação,  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $r$  e  $\ell$  correspondem, respectivamente, ao raio e comprimento do tubo capilar,  $h$  é a diferença de altura entre as superfícies do líquido nos dois ramos do viscosímetro, ver Figura 7.3,  $V$  é o volume do reservatório superior,  $\rho$  é a densidade do líquido e, finalmente,  $t$  é o tempo gasto para o líquido escoar através do tubo capilar entre os dois reservatórios.

A determinação da viscosidade absoluta utilizando a equação 7.1 é muito difícil, pois teríamos de determinar previamente cada um dos parâmetros  $r$ ,  $h$ ,  $V$  e  $\ell$  característicos de um viscosímetro utilizado. Para medidas de rotina este procedimento não é uma tarefa eficiente nem prática. Porém, podemos determinar a viscosidade relativa  $\eta_1/\eta_2$  de um líquido investigado ( $\eta_1$ ) em relação à de um outro líquido de referência ( $\eta_2$ ). Neste caso, utilizando um mesmo viscosímetro e a uma mesma temperatura, o uso da equação 7.1 pode ser simplificado, como veremos abaixo. Nesta aula iremos adotar esse procedimento e utilizar a água como o líquido



de referência. As viscosidades da água, a diferentes temperaturas, são facilmente encontradas na literatura. Esta referência é muito útil para determinações de viscosidades na faixa de 1,0 a 20,0 cP.

O uso da equação 7.1 requer que sejam medidos os tempos de escoamentos de volumes iguais do líquido em estudo e da água, em um mesmo viscosímetro e em uma mesma temperatura. Como os valores dos parâmetros que aparecem entre parênteses na equação 7.1 serão os mesmos para ambos os experimentos, a viscosidade relativa, isto é, a razão entre as viscosidades absolutas, é dada pela expressão:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left( \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \right). \quad [7.2]$$

Na equação 7.2, os índices 1 e 2 se referem, respectivamente, ao líquido em estudo e à água e  $t_1$  e  $t_2$  são os tempos de escoamento dos líquidos, em unidades comuns — segundos, por exemplo. As densidades destes dois líquidos são representadas por  $\rho_1$  e  $\rho_2$ .

Assim, conhecendo-se a viscosidade absoluta da água, digamos  $\eta_2$ , calcula-se a viscosidade  $\eta_1$  do líquido em estudo, rearranjando a equação 7.2 como:

$$\eta_1 = \left( \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \right) \eta_2. \quad [7.3]$$

## Parte Experimental

### 1. Organizando o trabalho

Seis grupos de trabalho devem ser formados. Cada grupo irá trabalhar com o etanol absoluto e com duas das soluções que foram preparadas na quarta aula. Depois de realizar as medidas, cada grupo deve recolher as soluções de volta aos respectivos frascos de origem e guardá-las para serem utilizadas na próxima aula. Portanto, evite erros que possam resultar em gastos excessivos do volume de solução estoque de etanol-água. Os resultados obtidos por cada grupo devem ser repassados aos demais de modo que todos possam completar as tabelas 7.1 e 7.2.

### 2. Material necessário por turma

- ✓ Viscosímetro de Ostwald nº 100.
- ✓ Cronômetro.
- ✓ Termômetro com sensibilidade de  $\pm 0,1$  °C.
- ✓ Tubo de borracha.

- ✓ Seringa.
- ✓ Provetas de 10 ou 25 mL.
- ✓ Suporte metálico.
- ✓ Água destilada.
- ✓ Etanol absoluto.
- ✓ Misturas etanol-água com concentrações variadas, preparadas na quarta aula.

☹ Procure manter o etanol absoluto bem fechado e em local seco, pois ele pode absorver a água da atmosfera, o que irá aumentar a quantidade de água no mesmo.

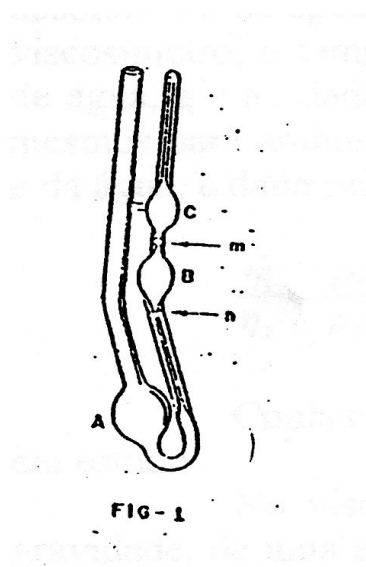
### 3. Procedimento

O procedimento a ser seguido é simples mas, como qualquer outra tarefa experimental que deve ser bem executada: faça as medidas com cuidado e esteja sempre atento para observar fatos e características importantes que possam ajudá-lo a interpretar precisamente os resultados experimentais. Anote cuidadosamente os resultados das medidas que você realizará.

1. Meça a temperatura da água destilada.
2. Fixe o viscosímetro de Ostwald a um suporte, utilizando uma garra metálica. A sua posição deve ser tal que o tubo capilar fique na vertical.
3. Adicione no viscosímetro, limpo e seco, através do seu tubo de maior diâmetro, uma quantidade de água destilada, até que tenha a sua superfície no terço inferior do reservatório maior **A**, ver Figura 7.3. Use uma proveta para realizar este trabalho. Anote o volume de água adicionada.
4. Adapte na extremidade do braço de menor diâmetro do viscosímetro um pequeno tubo de borracha conectado a uma seringa. Aspire lentamente o líquido até que a sua superfície, passando pelas duas marcas **n** e **m** de calibração indicadas na Figura 7.3, atinja aproximadamente a metade do bulbo superior **C**.
5. Desconecte a seringa do tubo de modo a permitir o escoamento livre de líquido.
6. Marque o tempo gasto para que o menisco superior do líquido passe sucessivamente pelas duas marcas (**m** e **n**) de calibração. Faça três (3) determinações independentes para este tempo de escoamento.
7. Se a medida do tempo de escoamento que você acaba de realizar foi feito para a água, descarte-a na pia. Caso contrário recolha o líquido de trabalho ao seu frasco de origem, se você estiver trabalhando com uma das soluções.

8. etanol-água, ou recolha-o para um não retornar o álcool absoluto para o seu frasco (embalagem) de origem.
9. Repita, no mesmo viscosímetro, os procedimentos de 4 até 7, com os líquidos indicados para o seu grupo, usando volume igual ao medido para a água. Não esqueça de fazer o ambiente na vidraria ao trocar de amostra.

Terminados os trabalhos experimentais, preencha as tabelas 7.1 e 7.2 com os tempos de escoamento anotados. Utilize as unidades de segundos para esses tempos. As médias para os tempos devem ser calculadas como as médias aritméticas simples.



**Figura 7.3:** Esquema básico do viscosímetro de Ostwald.

**Tabela 7.1:** Tempos de escoamento dos líquidos puros

Grupo	Líquidos	Tempo de escoamento / s			
		1°	2°	3°	Média
G-1	Água				
	Etanol				
G-2	Água				
	Etanol				
G-3	Água				
	Etanol				
G-4	Água				
	Etanol				
G-5	Água				
	Etanol				
G-6	Água				
	Etanol				

**Tabela 7.2:** Tempos de escoamento das misturas etanol-água

Grupo	Mistura N°	$X_{\text{etanol}}$	$\rho^{(a)}$	Tempos de escoamento / s			
				1°	2°	3°	Média
G-1	E-1						
	E-2						
G-2	E-3						
	E-4						
G-3	E-5						
	E-6						
G-4	E-7						
	E-8						
F-5	E-9						
	E-10						
G-6	E-11						
	E-12						

(a) densidades das misturas etanol-água medidas na sexta aula.

Guarde os frascos com as soluções etanol-água no local determinado pelo seu tutor. Estas soluções serão utilizadas na próxima aula.

## . Tratamento de dados experimentais

### 4.2 Cálculo das Viscosidades

Tudo que temos que fazer é utilizar a equação 7.3 para que as viscosidades  $\eta_1$  do etanol absoluto e das soluções etanol-água possam ser conhecidas.

As densidades das misturas etanol-água que você necessitará, para os tratamentos dos dados experimentais, são aquelas que foram determinadas na sexta aula, veja a tabela 5.2 do seu relatório. As densidades e viscosidades da água e do etanol puros, à temperatura do experimento, podem ser obtidas das tabelas de densidades e viscosidades de líquidos puros apresentadas no final deste livro.

Observe que o emprego da equação 7.3 apenas requer que as densidades  $\rho_1$  e  $\rho_2$  estejam expressas em uma mesma unidade; o mesmo ocorre com os tempos  $t_1$  e  $t_2$ . Para essas quantidades, há um cancelamento trivial de unidades empregadas, causado pelos quocientes

$(\rho_1/\rho_2)$  e  $(t_1/t_2)$ . Assim sendo, os termos agrupados entre parênteses naquela equação tornam-se adimensionais e, conseqüentemente, a unidade de viscosidade obtida para  $\eta_1$  será a mesma daquela utilizada para a viscosidade  $\eta_2$ .

## Consolidando o Conhecimento

### Elaboração do Relatório Técnico

#### RELATÓRIO - AULA 7

#### Determinação das viscosidades de soluções etanol-água

AUTOR:

COMPONENTES DO GRUPO:

Turma/Grupo/Polo:

DATA : \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

#### 1. INTRODUÇÃO

Faça uma pequena introdução abordando aspectos teóricos da propriedade viscosidade de líquidos. Faça uma breve explanação do uso de um viscosímetro de Ostwald para a determinação de viscosidades de líquidos.

#### 2. METODOLOGIA

- a. Anote as principais características da aparelhagem utilizada. Ilustre com desenhos ou esboços, se for o caso ou interesse, as montagens, aparelhagens e vidrarias utilizadas.
- b. Descreva, resumidamente, as principais operações realizadas, e cuidados necessários, nas medidas das viscosidades de líquidos.

#### 3. DADOS GERAIS

Registre os valores, com as suas respectivas unidades, para os dados:

- a. temperaturas da água, do etanol e das soluções etanol-água trabalhadas;
- b. densidades da água e do etanol absoluto (valores tabelados);
- c. viscosidade da água (valor tabelado).

## 4. CÁLCULOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. Cálculos

Indique como os cálculos das quantidades incluídas na tabela 7.3 foram realizados.

### 4.2. Resultados experimentais

4.2.1. Inclua neste relatório a tabela 7.1, devidamente preenchida.

4.2.2. Complete a tabela 7.3. Escreva uma legenda adequada, a ser colocada na sua parte superior, para informar o conteúdo dessa tabela. Informe a temperatura medida durante os trabalhos experimentais.

**Tabela 7.3:**

Grupo	Amostra	$X_{\text{etanol}}$	Viscosidade / cP	
			Etanol absoluto	Mistura
1	Álcool			
	E-1			
	E-2			
2	Álcool			
	E-3			
	E-4			
3	Álcool			
	E-5			
	E-6			
4	Álcool			
	E-7			
	E-8			
5	Álcool			
	E-9			
	E-10			
6	Álcool			
	E-11			
	E-12			

4.2.3. Construa um gráfico para as viscosidades das misturas etanol-água em função das concentrações do etanol, expressas em termos de sua fração molar  $X_{\text{etanol}}$ . Inclua os pontos referentes às viscosidades do etanol (valor médio) e da água (valor tabelado) puros. Essas duas quantidades devem corresponder às frações molares  $X_{\text{etanol}} = 1.0$  e  $X_{\text{etanol}} = 0.0$ , respectivamente.

## **5. DISCUSSÃO**

Discuta os resultados obtidos, analisando a variação da viscosidade em função da concentração de etanol, como representada pelo seu gráfico. Compare o valor obtido para a viscosidade do etanol absoluto com o valor registrado na literatura. Calcule e discuta o erro relativo observado para o resultado encontrado.

## **6. CONCLUSÃO**

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

### **Bibliografia**

- Halliday, D., Resnick, R., Krane, K. *Física 2*, 4ª. edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996.

---

# Oitava Aula

## Medidas de Índice de Refração de Líquidos: Misturas Binárias Etanol-Água

---

### Metas

- ✓ Medir os índices de refração e determinar as refrações molares do etanol e de misturas etanol-água.
- ✓ Verificar a relação funcional entre essas propriedades, índice de refração e refração molar, e a concentração de etanol nas misturas etanol-água.

### Objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

- ✓ Definir refração e índice de refração de uma amostra.
- ✓ Medir o índice de refração e determinar a refração molar de uma amostra líquida.
- ✓ Representar os resultados experimentais, por meio de tabelas e gráficos.
- ✓ Utilizar o método dos mínimos quadrados para determinar a melhor reta que descreve uma relação linear entre duas variáveis a partir de dados experimentais.
- ✓ Tratar e interpretar os resultados experimentais e compará-los com os resultados análogos registrados na literatura.
- ✓ Elaborar relatórios técnicos.

### Introdução

Nesta aula estaremos tratando de uma propriedade física relativa à interação entre a matéria e a luz. Você, muito certamente, conhece algumas propriedades simples que descrevem a interação da luz com a matéria. Se não, vejamos.

#### Atividade 8.1

- Porque a água pura é transparente?
- Porque você pode ver a sua imagem refletida, olhando por uma superfície de água calma?
- O arco-íris, um fenômeno natural que nos encanta, deu origem a várias lendas em diferentes sociedades. Como a Física explica a formação de um arco-íris?

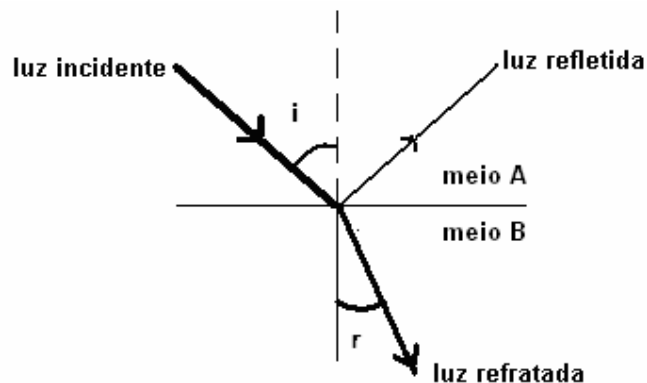


d) Coloque água em um recipiente de vidro transparente. Em seguida, mergulhe parcialmente na água um bastão ou uma régua. Observe transversalmente esse objeto para diferentes posições perpendicular e oblíquo (para diferentes ângulos de inclinação) com relação ao plano da superfície da água. Registre as suas observações e explique-as

Note que nestes quatro exemplos estamos utilizando uma mesma substância química, a água, mas propriedades físicas diferentes são observadas.

e) Utilizando as suas palavras, defina (ou descreva) o que deve ser entendido por refração da luz.

Sabemos que um feixe de luz propagando em um dado meio transparente A, ao encontrar a superfície de um outro meio transparente B, pode ser parcialmente refletido (continuando a sua propagação, portanto, no meio A) ou atravessar para o novo meio B e lá continuar a sua propagação. A Figura 8.1 ilustra esses dois casos. Em ambos os casos, a trajetória do feixe de luz incidente é desviada pela superfície que define a interface entre os meios A e B. No primeiro caso, temos um processo de reflexão da luz, no qual o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência do feixe de luz original; no segundo caso, um processo de refração, há uma variação entre o ângulo de incidência e o de refração. Observe que todos esses ângulos são medidos a partir de uma normal à interface definida entre os dois meios. O fenômeno da refração da luz é o efeito chave que você certamente utilizou para responder ao terceiro e quarto itens da atividade 8.1.



**Figura 8.1:** Representação do processo de reflexão e refração de um feixe de luz por uma superfície que separa os dois meios A e B. Nesta representação, o meio B é mais refringente que o meio A.

A relação entre os ângulos de incidência e de refração foi descoberta experimentalmente por Willebrord Snell (1591–1626) e é conhecida como lei de Snell,

$$n_{BA} = \frac{\text{sen}(i)}{\text{sen}(r)}. \quad [8.1]$$

Na expressão da lei de Snell,  $n_{BA}$  é o índice de refração do meio B em relação ao meio A,  $i$  é o ângulo de incidência e  $r$  o ângulo de refração do feixe de luz. Em geral, o ângulo de refração  $r$  aumenta com o ângulo de incidência  $i$ , e atinge um valor máximo, ângulo crítico  $r_c$ , para um raio de luz incidente rasante, isto é, dirigido ao longo de uma linha horizontal,  $i = 90^\circ$ , na interface entre os dois meios. Considerando as características das ondas que formam o feixe de luz incidente, podemos relacionar também o índice de refração do meio B em relação ao A como a razão entre as velocidades da luz  $v_A$  e  $v_B$  nos dois meios:

$$n_{BA} = \frac{v_A}{v_B}. \quad [8.2]$$

Sabemos que o índice de refração  $n_{BA}$  depende da natureza dos dois meios, assim como da temperatura, da pressão e do comprimento de onda da luz utilizado. Por isso, é necessário estabelecer o meio de referência e usar luz monocromática, com um comprimento de onda pré-definido, quando nos referimos ao índice de refração de uma substância. Essas informações são necessárias para se evitar dúvidas, quando comparamos índices de refração de substâncias obtidos para diferentes condições experimentais. Por convenção, usamos o vácuo como um meio de referência onde ocorre a propagação do feixe de luz incidente (meio A, na figura 8.1 e a linha D da luz do sódio (luz amarela cujo comprimento de onda é de 589 nm) é usada como um comprimento de onda de referência padrão. Considerando essa convenção e sabendo que a velocidade da luz é máxima no vácuo, concluímos que o índice de refração de qualquer substância sempre é maior que 1, ver equação 8.2.

 **Relembrando**

O fato do índice de refração depender do comprimento de onda da luz, explica as diferentes cores do arco-íris, pois a luz solar é composta de raios de diferentes comprimentos de onda que são refratados em diferentes direções.

Na prática, as medidas de índice de refração de uma amostra são feitas, geralmente, utilizando o ar — e não o vácuo — como referência. O índice de refração, a 1 atm e 20°C e para a linha D do sódio, do ar em relação ao vácuo é, igual a 1,0003. Para obtermos o índice de refração da amostra em relação ao vácuo, multiplica-se o valor medido em relação ao ar pelo índice de refração do ar dado acima. Usamos esta correção apenas em trabalhos que

demandam grande exatidão, isto é, para medidas ordinárias, não é necessário fazer esta correção para um índice de refração medido com relação ao ar.

O índice de refração é uma propriedade característica de uma substância pura e, portanto, ele pode ser empregado para verificar o grau de pureza de uma amostra. Além disso, o índice de refração é também uma propriedade útil na caracterização de soluções, visto que, experimentalmente, observa-se a existência de uma dependência simples entre o índice de refração de uma solução e sua concentração.

Uma outra grandeza de interesse e muito utilizada nos estudos de refratometria é a refração específica,  $r$ , ou refratividade de uma substância. A refração específica é definida por uma relação que depende do quadrado do índice de refração  $n$  e da densidade  $\rho$  de uma substância ou de uma mistura,

$$r = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right), \quad [8.3]$$

conhecida como equação de Lorentz-Lorenz. A refração específica  $r$  é praticamente independente da temperatura e da pressão; depende apenas da natureza da substância (ou misturas) e do comprimento de onda da luz utilizada. Uma outra quantidade interessante, a refração (ou refratividade) molar  $R_M$ , é obtida através do produto da refração específica pela massa molecular  $M$  de uma substância pura:

$$R_M = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left( \frac{M}{\rho} \right). \quad [8.4]$$

As unidades da refração molar são geralmente expressas em termos de  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  e essas quantidades têm, portanto, dimensões de volume molar. No caso de misturas, ainda podemos utilizar uma expressão análoga à equação 8.4 para definir a sua *refratividade molar aparente*  $R_{M(A)}$ ; neste caso  $M$  é substituído por uma massa molar efetiva  $M^*$ , calculada como uma média ponderal das massas moleculares dos componentes da mistura. Por exemplo, para uma mistura binária, contendo  $n_1$  mols do componente de massa molecular  $M_1$  e  $n_2$  mols do componente de massa molecular  $M_2$ , podemos escrever,

$$M^* = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} \quad \text{ou} \quad M^* = X_1 M_1 + X_2 M_2, \quad [8.5]$$

em termos das suas frações molares  $X_1$  e  $X_2$ , respectivamente.

Uma propriedade importante da refração molar de uma substância pura é que ela pode ser obtida aproximadamente com uma soma das refrações molares de grupos de átomos (ou grupos de elétrons) que possam ser concebidos para a construção de sua estrutura, a partir da sua fórmula molecular. A refração molar é, portanto, uma propriedade aditiva e constitutiva. Por exemplo, a refratividade molar do aminoácido asparagina, cuja fórmula molecular é  $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , pode ser estimada através da soma das refratividades molares dos grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ), carbonil ( $\text{CO}$ ), metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), metino ( $=\text{CH}-$ ) e carboxil ( $-\text{COOH}$ ).

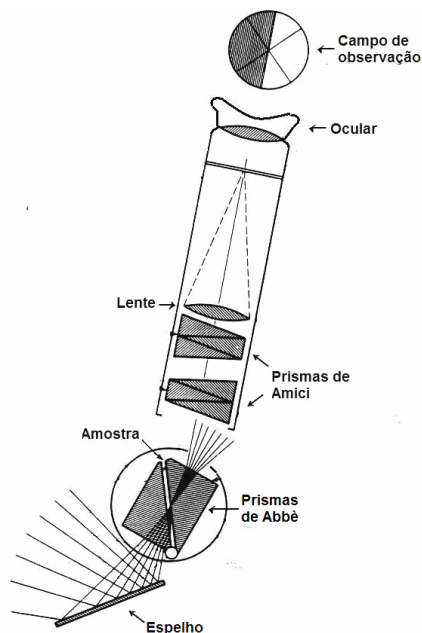
As medidas do índice de refração são feitas utilizando um instrumento denominado refratômetro. Existem vários modelos de refratômetros, cada um indicado para o tipo de experimento que se quer conduzir. Um dos modelos mais utilizados de refratômetro para leituras de índices de refração de líquidos é o refratômetro tipo Abbè, ver figura 8.2. Nas nossas aulas práticas vamos fazer uso de um desses instrumentos.



**Figura 8.2:** Refratômetro de Abbè.

Nesses aparelhos o índice de refração, a ser medido para a linha D do sódio, é lido diretamente usando luz branca e são necessárias apenas algumas gotas do líquido a ser estudado. Para a obtenção do índice de refração de uma amostra, ver Fig. 8.3, a luz branca atravessa, com o ângulo crítico de incidência, o meio cujo índice de refração se deseja determinar até atingir um prisma de vidro de índice de refração elevado e conhecido. A luz emergente é então guiada por um conjunto de prismas especiais, denominados prismas de Amici, que separa da luz branca a desejada linha correspondente à linha D do sódio. Este feixe de luz, assim selecionada, é dirigido através de uma luneta até uma ocular onde um observador controla as suas medidas. O ângulo de incidência máximo de  $90^\circ$  é obtido quando, no campo visto pela ocular, uma separação entre duas partes (clara e escura) coincide com a interseção de duas linhas do retículo de observação. Atingida esta condição, o índice de refração, entre 1,3000 e 1,7000 é lido diretamente em uma escala numérica graduada do aparelho.

Para se tornar mais nítida, e sem cores, a linha de separação entre as partes clara e escura no campo de observação da ocular, os prismas de Amici são girados simultaneamente e em direções opostas, de modo a produzir uma dispersão de luz igual e oposta à produzida pelo líquido em estudo. A figura 8.3 ilustra, esquematicamente, esses detalhes do funcionamento do refratômetro de Abbè.



**Figura 8.3:** Representação esquemática do percurso percorrido por um feixe de luz através de um refratômetro de Abbè.

Nesta aula, iremos utilizar o refratômetro de Abbè para medirmos o índice de refração da água, do etanol absoluto e das soluções etanol-água preparadas na quarta aula. A partir dos índices de refração obtidos, iremos determinar a refração molar dessas amostras e estudar como essas duas propriedades variam com a concentração das soluções etanol-água.

## Parte Experimental

### 1. Organizando o trabalho

Seis grupos de trabalho devem ser formados. Cada grupo irá medir o índice de refração da água destilada, do etanol absoluto e das soluções etanol-água que foram preparadas na quarta aula. Depois de realizar as medidas, cada grupo deverá descartar as suas soluções em um recipiente indicado pelo tutor. Essas soluções não serão mais necessárias nas próximas aulas desta disciplina. Os resultados obtidos pelos grupos individuais devem ser repassados aos demais grupos de modo que todos possam completar as tabelas 8.1 e 8.2 incluídas nesta aula.

### 2. Material e equipamento necessários por turma

- ✓ Refratômetro tipo Abbè.
- ✓ Conta-gotas ou pipetas de 1 mL.

- ✓ algodão ou lenço de papel.
- ✓ Etanol comercial para limpar os prismas do refratômetro.
- ✓ Termômetro com sensibilidade de  $\pm 0,1$  °C.
- ✓ Água destilada.
- ✓ Etanol absoluto.
- ✓ Misturas etanol-água com concentrações variadas, preparadas na quarta aula.

☹ Procure manter o etanol absoluto bem fechado e em local seco, pois ele pode absorver a água da atmosfera, o que irá aumentar a quantidade de água no mesmo.

### 3. Procedimento

Coloque o aparelho direcionado para uma fonte de luz de modo a iluminar o sistema de prismas. Alguns aparelhos possuem iluminação própria, neste caso utilize-a. Você deve fazer três leituras do índice de refração, para cada uma das suas amostras a ser investigada. As medidas podem ser feitas, seguindo as seguintes etapas:

1. Abra o porta-amostra do refratômetro e coloque (em torno de) três gotas do líquido em estudo na superfície horizontal. Tenha o cuidado para não encostar o conta-gotas na superfície do prisma. Feche o porta-amostra rapidamente para evitar a evaporação do líquido.
2. Procure a posição do sistema do prisma em que a linha de separação luz-sombra fique bem nítida e exatamente no cruzamento das linhas que formam um retículo na ocular.
3. Leia o valor do índice de refração na escala numérica graduada do refratômetro.
4. Abra o porta-amostra e limpe-o com um pequeno pedaço de algodão, ou com um pedaço de lenço de papel macio, embebido em etanol comercial.
5. Meça a temperatura da amostra.
6. Repita os procedimentos de 1 a 5 para as amostras de líquido que devem ter os seus índices de refração medidos.

#### **Anote:**

Observe, olhando pela ocular, que há duas escalas numéricas no refratômetro de Abbè. Uma das escalas que abrange valores entre 1,3000 a 1,7000, corresponde a valores de índices de refração. É nesta escala que você lerá o índice de refração dos líquidos do seu estudo. A outra escala é calibrada de acordo com a porcentagem em

massada sacarose em água, é a chamada escala Brix, e não será utilizada neste momento.

Terminados os trabalhos experimentais, preencha as tabelas 8.1 e 8.2 com os índices de refração anotados. Complete, nestas tabelas, os valores das temperaturas medidas experimentalmente. Dê uma legenda adequada para a Tabela 8.2.

**Tabela 8.1:** Índice de refração e refração molar da água destilada e do etanol absoluto, medidos a .....°C e para comprimento de onda igual a 589 nm. Densidade da água ..... e do etanol ....., a ..... °C.

Grupo	n <sub>1</sub>		n <sub>2</sub>		n <sub>3</sub>		n <sub>médio</sub>		R <sub>M</sub> / cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	
	Etanol	Água	Etanol	Água	Etanol	Água	Etanol	Água	Etanol	Água
G-1										
G-2										
G-3										
G-4										
G-5										
G-6										

**Tabela 8.2:**

Grupo	Amostra	X <sub>etanol</sub>	ρ <sup>(a)</sup>	Índices de Refração				R <sub>M</sub> */ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
				n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>médio</sub>	
Média da turma	Água				—	—		
G-1	E1							
	E2							
G-2	E3							
	E4							
G-3	E5							
	E6							
G-4	E7							
	E8							
G-5	E9							
	E10							
G-6	E11							
	E12							
Média da turma	Etanol			—	—	—		

(a) densidades das misturas etanol-água medidas na sexta aula.

#### 4. Tratamento de dados experimentais

### 4.3 Cálculo das Refrações Molares

#### 4.3.1 Refração molar do etanol e da água

Para os cálculos das refrações molares  $R_M$  das substâncias puras, etanol ou água, utilize a equação 8.4. Use os índices de refração  $n$  medidos, as densidades  $\rho$  destes compostos dadas nas tabelas I e III encontradas no apêndice IV ao final deste livro e as massas molares da água e do etanol que valem 18,01 g/mol e 46,07 g/mol, respectivamente.

#### 4.3.2 Refração molar aparente das soluções etanol-água

A equação 8.4 é adequada para uma substância pura. Porém, como estamos estudando misturas líquidas binárias, é interessante calcular suas refrações molares aparentes,  $R_{M^*}$ , utilizando a equação 8.4 modificada. Para isto, é suficiente substituir, na equação 8.4, a massa molar  $M$  pela massa efetiva  $M^*$ , como definido pela equação 8.5. Uma vez mais,  $n$  é o índice de refração da mistura e  $\rho$  é agora a densidade da mistura,  $\rho_{\text{mist}}$ . As densidades  $\rho_{\text{mist}}$  foram determinadas na sexta aula desta série de experimentos, veja Tabela 6.2.

## Consolidando o Conhecimento

### Elaboração do Relatório Técnico

#### RELATÓRIO - AULA 8

### Medida dos índices de refração de soluções líquidas etanol-água

AUTOR:

COMPONENTES DO GRUPO:

Turma/Grupo/Polo:

DATA : \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

#### 1. INTRODUÇÃO

Faça uma pequena introdução abordando os conceitos de índice de refração  $n$ , e refração molar  $R_M$  de substâncias puras e refração molar aparente  $R_{M(A)}$  de misturas. Faça uma breve explanação do uso de um refratômetro de Abbè.

#### 2. METODOLOGIA



- a. Descreva resumidamente as principais operações realizadas para as medidas do índice de refração  $n$ .
- b. Anote as principais características do refratômetro Abbè.

### 3. DADOS GERAIS

Registre os valores, com as suas respectivas unidades, para os dados:

- a. temperaturas da água, do etanol e das soluções etanol-água trabalhadas;
- b. densidades da água e do etanol absoluto (valores tabelados).

### 4. CÁLCULOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1. Cálculos

Indique como os cálculos das quantidades incluídas na tabela 8.1 e 8.2 foram realizados. Apresente apenas os cálculos efetuados para as misturas preparadas pelo seu grupo.

#### 4.2. Resultados experimentais

- 4.2.1. Inclua neste relatório as tabelas 8.1 e 8.2, devidamente preenchidas. Escreva uma legenda adequada, a ser colocada na sua parte superior, para informar o conteúdo da Tabela 8.2. Informe a temperatura medida durante os trabalhos experimentais.
- 4.2.2. Construa um gráfico para o índice de refração  $n$  das misturas etanol-água em função das concentrações do etanol, expressas em termos de sua fração molar  $x_{\text{etanol}}$ . Inclua os pontos referentes aos índices de refração do etanol e da água puros (valores médios). Essas duas quantidades devem corresponder aos valores extremos das frações molares  $X_{\text{etanol}} = 1,00$  e  $X_{\text{etanol}} = 0,00$ , respectivamente.
- 4.2.3. Faça o gráfico da refratividade molar aparente  $R_M$  das soluções etanol-água, em função das frações molares do etanol  $x_{\text{etanol}}$ . Trace a melhor reta que ajusta o conjunto de pontos experimentais. Veja a discussão da unidade II, seção Estatística Aplicada à Química, para realizar esta tarefa.

### 5. DISCUSSÃO

Discuta os resultados obtidos, analisando a variação do índice de refração das soluções etanol-água em função da concentração de etanol, como representada pelo gráfico desenhado.

Consulte a literatura e obtenha os valores tabelados para o índice de refração da água e do etanol. Compare esses valores com os resultados médios obtidos experimentalmente pelos seis grupos da sua turma. Calcule os erros relativos e o desvio padrão de suas medidas.

## 6. CONCLUSÃO

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### **Bibliografia**

- Halliday, D., Resnick, R., Krane, K. *Física 2*, 4ª. edição, LTC – Livros Técnico e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996.
- [glu.fcfrp.usp.br/bpc/roteiro2.doc](http://glu.fcfrp.usp.br/bpc/roteiro2.doc) (visitado em 23 de junho de 2008).

# UNIDADE V

## **Algumas Considerações Teóricas sobre Soluções Líquidas Etanol-Água**

Nesta unidade procuraremos analisar os modelos para as estruturas de líquidos que as soluções etanol-água podem eventualmente formar. A partir desses modelos, racionalizações poderão ser feitas para o entendimento dos resultados experimentais observados para as cinco propriedades físico-químicas do sistema etanol-água, que foram tratadas nas aulas da unidade IV.

---

# Nona Aula

## Entendendo o Comportamento das Misturas Líquidas Etanol-Água

---

### Meta

Apresentar modelos na escala das dimensões moleculares para a compreensão de algumas propriedades macroscópicas das soluções líquidas.

### Objetivos

Ao final desta unidade, você deverá ser capaz de:

- c) Definir e caracterizar uma solução ideal.
- d) Compreender alguns dos modelos correntes para a estrutura microscópica dos líquidos.
- e) Analisar gráficos exibindo dependências funcionais entre propriedades físico-químicas e a variação da composição das soluções.

### Introdução

A ciência trabalha com modelos para facilitar a interpretação dos fatos e assim prever outros processos e promover a descoberta de novos conhecimentos. Essa necessidade de previsão ocorre sempre em situações específicas que encontramos diante do desconhecido ou incerto e que desejamos ter um apoio seguro para prosseguirmos ou retroagirmos, situações comuns também do nosso cotidiano. Por exemplo, sabemos que a cozinha é um lugar que oferece vários riscos para uma criança pequena, pois ela pode por a mão em uma panela que está no fogo ou provocar outro tipo de acidente. Ela ainda não aprendeu prever os acontecimentos, enquanto um adulto, devido a sua experiência, prevê facilmente os acidentes que podem ocorrer nesse caso.

De modo análogo, o cientista utiliza o conhecimento acumulado para fazer previsões, ou para construir um modelo, que explique as suas observações. Em Química, usamos constantemente modelos para descrever o que se passa em uma escala microscópica, de modo a explicar as nossas observações macroscópicas. Por escala microscópica, nos referimos à sistemas que possuem as dimensões típicas de uma ou de um conjunto de algumas moléculas, uma dimensão da ordem de 1-100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Nesta unidade, vamos procurar interpretar as observações que fizemos nas aulas práticas que formam o corpo da unidade V.

Os resultados observados para as propriedades físico-químicas estudadas para as misturas água-álcool nem sempre foram as que esperávamos baseados em uma expectativa fundamentada por conhecimentos prévios. Porque fomos surpreendidos? Será que podemos estender as observações que fizemos para outros casos e para outras misturas?

## **Construindo um modelo para as soluções: soluções ideais e soluções reais**

As misturas homogêneas mais simples de se descrever são as misturas gasosas, por isso começaremos por elas.

### **Atividade 9.1**

1. Você estudou no ensino médio um modelo para os gases, denominado gás ideal ou gás perfeito. Descreva este modelo.
2. Como você explicaria, utilizando o modelo que você descreveu no item anterior, o fato de uma mistura de gases formar sempre um sistema homogêneo, isto é, uma solução gasosa?
3. Agora, pense num modelo para uma substância líquida.
4. Considerando a sua experiência, você acha que sempre que misturamos dois líquidos, esses irão formar uma mistura homogênea, isto é, uma solução? Tente explicar a sua resposta descrevendo o que pode ocorrer em uma escala microscópica.
5. Represente, utilizando desenhos e diagramas, o seu modelo para a formação de uma solução líquida contendo duas substâncias apolares.
6. Um exemplo de duas substâncias apolares que são mutuamente solúveis em qualquer concentração (líquidos miscíveis), à temperatura ambiente, é o par benzeno-tolueno. Quais são as interações intermoleculares que devem ocorrer em uma amostra de a) benzeno; b) tolueno e c) mistura de benzeno e tolueno?
7. Repita o exercício proposto no item 5, para a formação de uma solução líquida de duas substâncias polares.

No modelo de um gás ideal, consideramos que não há interações entre as partículas (átomos e/ou moléculas). Porém, você já deve ter observado que ao descrevermos um líquido, seja ele composto de uma ou mais substâncias, temos que considerar as interações intermoleculares lá presentes. Por isso, reveja o que você já estudou sobre essas interações intermoleculares, caso os conceitos não estejam ainda bem compreendidos.

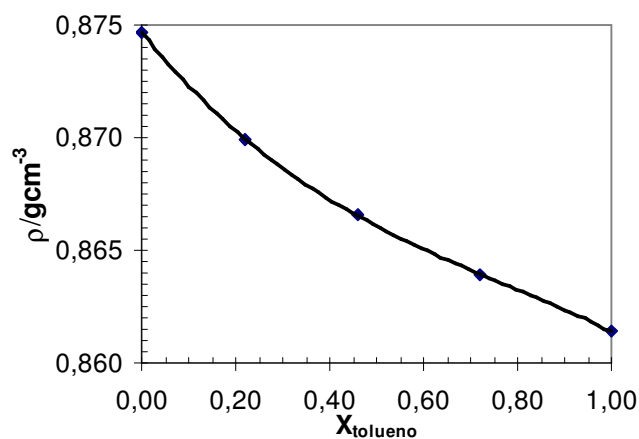
## A mistura benzeno-tolueno: uma solução quase ideal

 Anote:

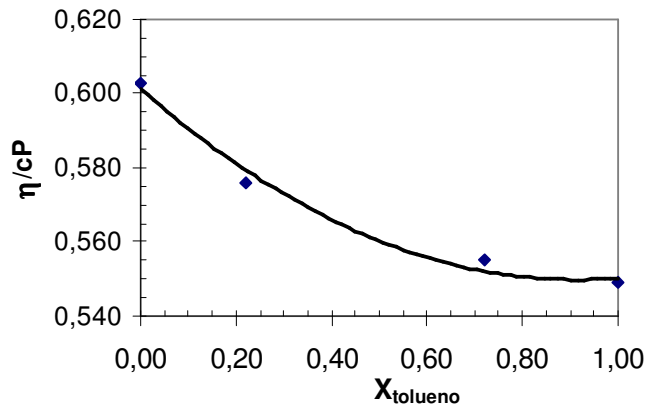
O benzeno produz vários efeitos biológicos agudos, por exemplo, irritação das vias respiratórias e tontura, e crônicos, tais como, depressão da medula óssea e o desenvolvimento de um tumor maligno. Devido a esses efeitos crônicos, evitamos manipular o benzeno e soluções contendo benzeno, nas nossas aulas práticas.

Procure saber mais sobre as propriedades de risco do benzeno e do tolueno - um produto metilado do benzeno - e os cuidados que devemos ter ao manipular estas substâncias químicas.

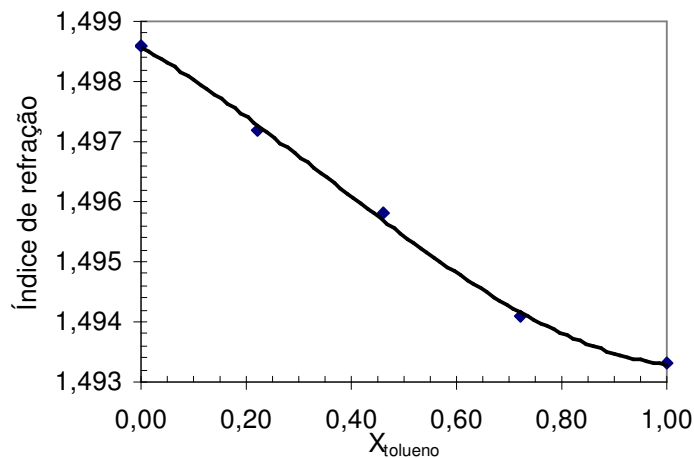
Na introdução desta unidade, questionamos se as observações que fizemos para as soluções água-etanol podem ser estendidas para outras soluções binárias. Para responder essa questão, mostramos nas figuras 9.1 a 9.3. como a densidade, a viscosidade e o índice de refração das soluções benzeno-tolueno variam com a concentração.



**Figura 9.1:** Variação da densidade ( $\rho$ ) das soluções benzeno-tolueno em função da concentração, a 300 K.



**Figura 9.2:** Variação da viscosidade ( $\eta$ ) das soluções benzeno-tolueno em função da concentração, a 300 K.



**Figura 9.3:** Variação do índice de refração das soluções benzeno-tolueno em função da concentração, a 300 K.

Comparando os gráficos apresentados nas figuras 9.1 a 9.3 com os obtidos nas aulas 6, 7 e 8, podemos concluir que as soluções de benzeno-tolueno se comportam de uma maneira bem mais simples do que as soluções etanol-água. Por isso, vamos construir primeiro um modelo para as soluções benzeno-tolueno.

Uma outra informação importante é que ao prepararmos as soluções de benzeno e tolueno, de forma análoga ao utilizado para a água-etanol, observamos que o volume final da solução é aproximadamente igual à soma dos volumes de benzeno e tolueno utilizados, isto é,  $\Delta V_{\text{mist}} = 0$ . Além disso, notamos que a temperatura não varia durante o processo de mistura, portanto a variação da entalpia é nula,  $\Delta H_{\text{mist}} = 0$ . Isto nos permite concluir que as interações que ocorrem entre as moléculas das duas substâncias na solução devem ser aproximadamente iguais, em média, às interações presentes nos líquidos puros. Por isto, as moléculas das duas

substâncias se dispersam de forma homogênea quando misturamos os dois líquidos. Essas conclusões podem ser reforçadas através da comparação das fórmulas estruturais do benzeno e do tolueno. Como mostrado na figura 9.4, elas apresentam uma boa semelhança, sendo que a diferença entre ambas se deve apenas à substituição de um hidrogênio da molécula do benzeno por um grupo metila para obtermos o tolueno. Por isto, podíamos prever os resultados analisados no parágrafo anterior (veja as suas respostas referentes aos itens 5 e 6 da atividade 9.1)

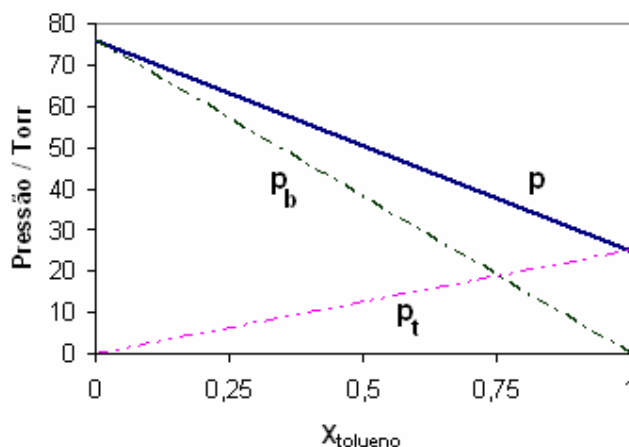


**Figura 9.4:** Fórmulas estruturais do benzeno e do tolueno

Outro resultado apresentado para a mistura benzeno-tolueno, figura 9.5, é a variação da pressão de vapor de cada componente. Esta propriedade físico-química, muito importante para os estudos de líquidos puros e suas misturas, não foi tratada nos nossos trabalhos experimentais para as soluções etanol-água. Você verá mais adiante no Curso de Química, que em uma solução líquida ideal, a pressão de vapor  $p_A$  de cada componente da mistura é dada por

$$p_A = x_A p_A^o, \quad [9.1]$$

uma relação conhecida como lei de Raoult. Na equação 9.1,  $p_A^o$  é a pressão de vapor do líquido A puro e  $x_A$  a sua fração molar na mistura. A pressão de vapor de um líquido puro é a pressão exercida pelo vapor que se encontra em equilíbrio com a fase líquida da substância de interesse, a uma dada temperatura.



**Figura 9.5:** Variação da pressão de vapor do benzeno e do tolueno em função da concentração



na mistura binária, a ~300 K.

$p_b$  = pressão de vapor do benzeno,  $p_t$  = pressão de vapor do tolueno,  
 $p = p_b + p_t$  = pressão de vapor da solução

Considerando o que foi discutido para as soluções benzeno-tolueno, podemos construir um modelo para as soluções, denominado solução ideal ou perfeita. Definimos uma solução ideal como aquela que satisfaz as três condições:

✓ obedece à lei de Raoult, isto é, segue a equação 9.1 para toda a faixa de concentração  $0.0 \leq x_A \leq 1.0$ ;

✓ possui uma entalpia de mistura nula, isto é, o processo de mistura à pressão ( $p$ ) e temperatura ( $T$ ) constantes, ocorre sem qualquer evolução de calor,

$$\Delta H_{\text{mis}} = 0. \quad [9.2]$$

✓ não apresenta qualquer mudança de volume devido ao processo de mistura, isto é,

$$\Delta V_{\text{mis}} = 0. \quad [9.3]$$

À  $p$  e  $T$  constantes, o volume é aditivo: se um volume  $V_A$  do componente A é misturado a um volume  $V_B$  do componente B, então o volume final da mistura será

$$V_{\text{mis}} = (V_A + V_B). \quad [9.4]$$

Alguns pares de líquido comportam-se razoavelmente como soluções ideais, obedecendo às relações 9.1, 9.2 e 9.3. Esse é o caso da mistura benzeno-tolueno. Outros pares, entretanto, apresentam desvios relativamente grandes do comportamento ideal; o sistema água-álcool é um desses casos.

#### Anote:

Deve-se observar que quando se fala em gás ideal, estamos falando de um sistema que não apresenta nenhum tipo de interação entre as partículas presentes no sistema. Esta condição, entretanto, não é válida para um líquido. Assim é que, para uma solução ideal formada por dois líquidos A e B, existem sempre interações entre as moléculas das espécies A e B, mas estas interações são, em média, iguais (tem a mesma magnitude) às interações A-A e B-B, que ocorrem entre as moléculas nos dois líquidos puros.

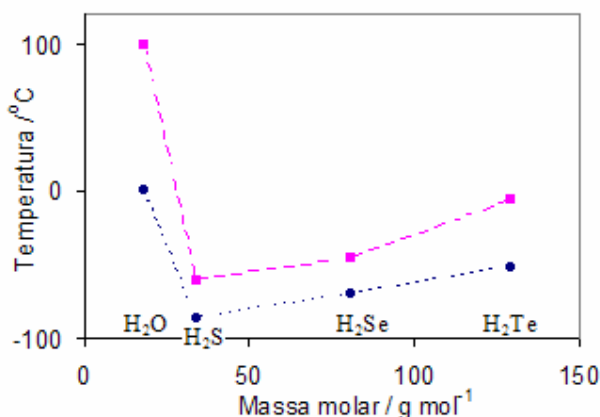
Nesse modelo, as moléculas das duas substâncias A e B se dispersam de forma homogênea, qualquer que seja a proporção dos dois líquidos na mistura.

Um tratamento mais rigoroso de misturas ideais será visto na disciplina de Físico-Química, quando, então, serão deduzidas relações mais fundamentais, igualmente aplicáveis a sistemas gasosos, líquidos ou sólidos.

### Um modelo para a estrutura da água líquida

Na unidade IV, falamos que a água apresenta várias anomalias. Sabemos que as propriedades citadas são fortemente dependentes da maior ou menor intensidade das interações intermoleculares. No caso das moléculas de água, a ligação de hidrogênio é a principal responsável.

De acordo com a Figura 9,6, observamos que as temperaturas de fusão e ebulição decrescem, como era de se esperar, do  $\text{H}_2\text{Te}$  para o  $\text{H}_2\text{S}$ , isto é, decrescem com a diminuição da massa molar do hidreto, mas são significativamente maiores para a água. Se a mesma tendência fosse válida para a água, ela deveria ter uma temperatura de ebulição em torno de  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ !

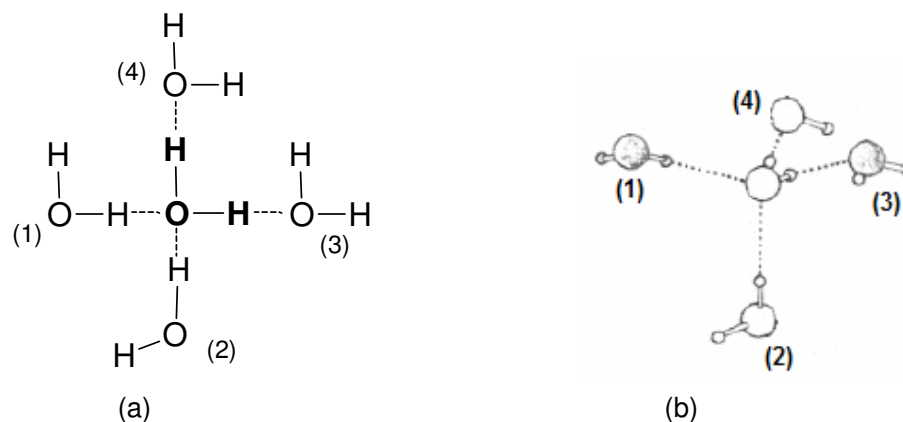


**Figura 9.6** - Temperaturas de ebulição (■) e fusão (●) para os hidretos  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{MM} = 18\text{ g mol}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{MM} = 34\text{ g mol}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $\text{MM} = 81\text{ g mol}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{Te}$  ( $\text{MM} = 129,6$ ). As guias (linhas) tracejadas servem apenas para uma orientação visual do comportamento qualitativo das propriedades mostradas.

A chave para entender as propriedades da água líquida e de soluções aquosas está no conceito de ligações de hidrogênio. A capacidade para formar ligações de hidrogênio intermoleculares é a característica molecular mais importante ligada às propriedades da água

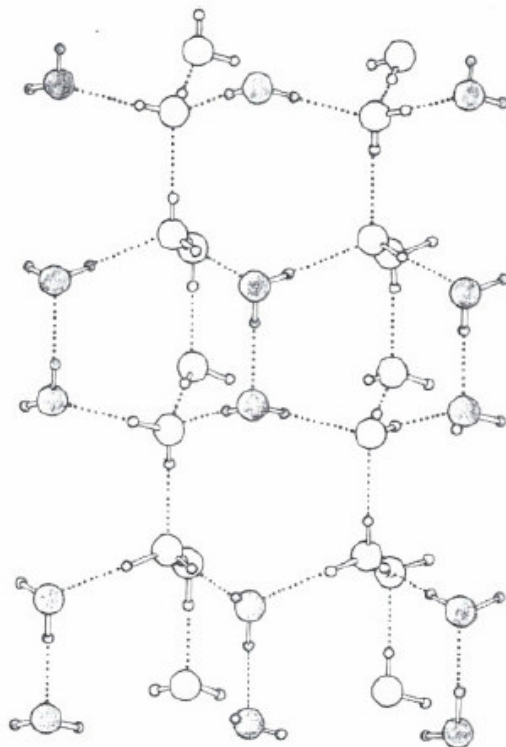
líquida e sólida. Estas ligações afetam tanto o seu comportamento termodinâmico macroscópico, como a sua estrutura microscópica.

As moléculas de água, cada uma contendo dois átomos de hidrogênio dispostos em um arranjo não linear, são particularmente favoráveis para estabelecer ligações de hidrogênio entre si, formando, assim, uma rede tridimensional de moléculas. Cada molécula de água pode atuar tanto como uma espécie doadora como receptora de hidrogênio, como ilustrado nas figuras 9.7 e 9.8 .



**Figura 9.7:** Representações de um arranjo para cinco moléculas de água estabilizado por 4 ligações de hidrogênio (representadas por linhas pontilhadas). (a) representação plana simplificada, (b) vista tridimensional de um arranjo tetraédrico.

Padrões de arranjos tridimensionais como mostrado na Figura 9.8, constituem a estrutura cristalina hexagonal mais comum do gelo: nesses sistemas, cada molécula de água tem quatro outras vizinhas, com as quais interage via ligações de hidrogênio. Duas das quatro moléculas de água vizinhas a uma molécula central, agem como doadoras de ligações de hidrogênio, enquanto que as outras duas funcionam como receptoras de ligações de hidrogênio. Uma das características importantes das ligações de hidrogênio é que elas ocorrem ao longo de direções espaciais específicas: o átomo de hidrogênio deve sempre apontar na direção de um par de elétrons do átomo parceiro (geralmente oxigênio, nitrogênio ou flúor) participante em uma ligação de hidrogênio. No gelo, as quatro ligações de hidrogênio são estabilizadas em uma disposição geométrica espacial mostrando uma simetria tetraédrica local, isto é, os átomos de oxigênio das moléculas vizinhas ocupam os vértices de um tetraedro regular, em cujo centro está o átomo de oxigênio da molécula central.



**Figura 9.8:** Representação da forma hexagonal do gelo.

No gelo, a ordenação rígida das moléculas apresenta espaços vazios, como podemos ver na figura 9.8. A ruptura dessa ordenação permite que moléculas ocupem parcialmente esses espaços e, por isso, observamos um aumento de cerca de 9% na densidade devido à fusão, o que explica porque a densidade da água cresce à medida que a temperatura aumenta de 0 até 4°C (para uma pressão externa de 760 mmHg). A partir desse ponto, a densidade diminui com o aumento da temperatura como observado para as outras substâncias, devido ao aumento da distância intermolecular que se opõe ao efeito observado na fusão do gelo.

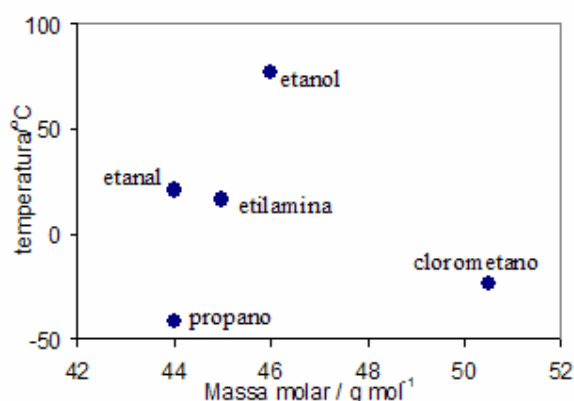
Na fusão, a rigidez do gelo é trocada pela fluidez da água líquida, e a periodicidade inerente à estrutura cristalina dá lugar a uma homogeneidade espacial. No estado líquido, as moléculas de água, mantendo parcialmente a estrutura hexagonal através de ligações de hidrogênio, estão muito mais livres para se difundirem e mudarem suas orientações. Como resultado da agitação térmica, ligações de hidrogênio são rompidas e refeitas continuamente, ocorrendo, assim, uma troca permanente das moléculas que participam de um conjunto específico de ligações de hidrogênio. Como consequência desse processo, há também a troca de átomos de hidrogênio entre as moléculas. Este processo dinâmico é verificado experimentalmente ao se misturar água comum ( $H_2O$ ) com água pesada ( $D_2O$ , óxido de deutério), e a observação da formação da água monodeuterada, HDO.

Embora nenhuma experiência isolada seja capaz de caracterizar a estrutura da água líquida em detalhe, alguns experimentos básicos fornecem indicativos de como o assunto pode ser entendido. Por exemplo, o seu calor de fusão é somente 13% do valor da energia de

sublimação do sólido. Podemos interpretar esse resultado como consequência da ruptura de um percentual significativo de ligações de hidrogênio, durante a fusão. Por outro lado, medidas experimentais mostram que a maioria das ligações de hidrogênio sobrevive à fusão, e a água mantém, no estado líquido, a estrutura tetraédrica de ligações de hidrogênio, embora com uma substancial desordem presente.

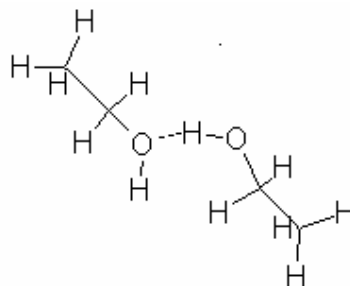
### Um modelo para a estrutura do etanol líquido

Como ocorre com a água, o etanol possui temperatura de ebulição elevada, Figura 9.9, quando comparado a outras substâncias de massas molares próximas. Este resultado também pode ser explicado pela presença de ligações de hidrogênio entre as suas moléculas constituintes.



**Figura 9.9:** Temperaturas de ebulição para os compostos propano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  $\text{MM} = 44 \text{ g mol}^{-1}$ ), etanal ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ;  $\text{MM} = 44 \text{ g mol}^{-1}$ ), etilamina ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ;  $\text{MM} = 45,0 \text{ g mol}^{-1}$ ), etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $\text{MM} = 46 \text{ g mol}^{-1}$ ), e clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ;  $\text{MM} = 50,5 \text{ g mol}^{-1}$ )

Diferentemente da água, como representado na figura 9.8, as moléculas de álcool são unidas por ligações de hidrogênio em um arranjo que formam seqüências de cadeias lineares. Este resultado é uma consequência direta da presença de um grupo etila  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  ligado ao átomo de oxigênio, que impede o desenvolvimento de uma estrutura tridimensional estendida, a exemplo do padrão visto no caso do gelo.



**Figura 9.10:** Representação da ligação de hidrogênio entre duas moléculas de etanol.

## Atividade 9.2

Represente as ligações de hidrogênio apresentadas nas figuras 9.7 e 9.10, utilizando as estruturas de Lewis.

### Um modelo para misturas etanol-água

Através do modelo que fizemos para uma solução ideal, entre outras condições, a entalpia de mistura deve ser sempre nula,  $\Delta H_{\text{mist}}=0$ . Além disso, ressaltamos que nesses casos as substâncias tendem a se misturarem, isto é, a aumentarem o grau de desordem molecular, qualquer que seja a proporção relativa entre as substâncias.

Para as soluções reais, entretanto, as interações que existem entre as moléculas do soluto e solvente são diferentes das que existem nos líquidos puros. Nestes casos, no processo de mistura pode haver liberação ou absorção de calor, correspondente a uma variação de entalpia não nula,  $\Delta H_{\text{mist}} \neq 0$ . Se a interação entre as moléculas for mais fraca na solução que nos líquidos puros, o processo será endotérmico e dizemos que o fator entálpico é desfavorável. Por outro lado, se a interação entre as moléculas for mais forte na solução, o processo será exotérmico e neste caso o fator entálpico será favorável à formação da solução.

Dessa maneira, a solubilidade mútua de dois líquidos, isto é, se eles irão formar, ou não, uma solução, a uma dada temperatura e composição, irá depender do balanço entre esses dois fatores: tendência a aumentar a desordem e o fator entálpico.

Na unidade IV, os resultados dos experimentos das aulas 4 a 8 nos revelaram que as misturas etanol-água exibem um comportamento muito diferente do ideal. Observamos que tanto  $\Delta V_{\text{mistura}}$  e  $\Delta H_{\text{mistura}}$  não são nulos e que algumas propriedades físico-químicas variam de forma anômala com as concentrações dessas soluções. Essas anomalias também são observadas para outras propriedades dessa mistura, tais como, a velocidade do som, pressão de vapor, compressibilidade isotérmica, capacidade calorífica e coeficiente de difusão.

As moléculas do etanol contém um grupo hidrofílico (grupo polar que interage facilmente com as moléculas da água, o grupo hidroxila  $-\text{OH}$ , e outro hidrofóbico, grupo apolar que interage muito fracamente com as moléculas de água, a cadeia parafínica  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Por isso, podemos esperar que o processo de dissolução em água seja complexo e envolva interações hidrofílicas (via ligações de hidrogênio) e hidrofóbicas (via interação hidrofóbica).

Na literatura científica, encontramos vários estudos, envolvendo diferentes técnicas experimentais e teóricas, sobre a estrutura das soluções aquosas de compostos moleculares.

 **Anote:**

### **A interação hidrofóbica**

O conceito de interação hidrofóbica foi proposto originalmente para explicar a solubilidade de solutos não polares (como hidrocarbonetos de baixa massa molar e gases nobres) e das cadeias laterais de aminoácidos de proteínas em soluções aquosas diluídas. A interação dessas espécies com a água é muito mais fraca que a interação entre as moléculas do solvente puro, portanto esperávamos que elas fossem insolúveis na água, isto é, seriam espécies hidrofóbicas. No entanto, esses solutos apresentam certo grau de solubilidade em água, o que, obviamente, não pode ser explicado em termos de ligação de hidrogênio. Nestes casos, o que deve estar ocorrendo, como proposto por diferentes autores, é uma acomodação das moléculas desses solutos (ou parte das cadeias laterais de algumas moléculas) apolares nas cavidades da estruturas poliédricas abertas da água. Esse efeito é o que denominamos “interação hidrofóbica”.

Para um número significativo de misturas binárias são observadas anomalias nas curvas que representam a variação de alguma de suas propriedades físicas em função da concentração de soluto. As anomalias observadas nas misturas muito ricas em água, isto é, na região  $0 < X_{\text{solute}} < 0,1$ , têm sido explicadas em termos das interações hidrofóbicas. A entrada destes solutos, ou parte de suas moléculas, nas cavidades das estruturas poliédricas da água, ou a formação destas estruturas aprisionando as espécies não polares, levam a um reforço crescente da estrutura da água, até uma concentração crítica de soluto (representada por máximos ou mínimos nas curvas obtidas para a propriedade escolhida). Por exemplo, utilizando-se medidas de compressibilidade adiabática, pode-se determinar uma composição especial para as soluções etanol-água próxima de  $X_{\text{etanol}} = 0,06$ . A essa composição especial foi associada a formação de um análogo do clatrato  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , envolvendo participação do grupo  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (via interação hidrofóbica) e da hidroxila,  $-\text{OH}$  (via ligação de hidrogênio).

De um modo geral, para misturas aquosas com  $X_{\text{solute}} \geq 0,1$ , os pesquisadores sugerem que as anomalias encontradas estão ligadas à formação de aglomerados (*clusters*, em inglês) formados entre soluto e solvente, com uma fórmula geral que pode ser representada como  $1 \text{ S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ou 1 molécula de soluto S por  $n$  moléculas de água. A formação desses aglomerados envolve a quebra de várias ligações de hidrogênio. Por exemplo, estudos de algumas misturas de metanol, etanol e 1-propanol, em água, utilizando medidas de constantes dielétricas na

região de microondas mostrou um comportamento diferente para essa propriedade na região compreendida entre  $0,83 < X_{\text{água}} < 1,0$ , ou, mais especificamente,  $X_{\text{etanol}} = 0,17$ . Desse resultado pôde-se concluir que 6 moléculas de água formam um *cluster* que é quebrado constantemente pela troca de 1 molécula de água por uma de etanol. Esse processo dinâmico forma cadeias de *clusters* na proporção de uma molécula de álcool para cinco moléculas de água. Estas duas espécies co-existem nesta região rica em água.

Resumindo, podemos estabelecer que, na região com  $X_{\text{etanol}} > 0,12$ , aparentemente temos que, à medida que mais moléculas de etanol são adicionadas às soluções etanol-água, as estruturas existentes na região muito rica em água ( $0 < X_{\text{etanol}} < 0,12$ ) são desfeitas, dando lugar a *cluster* menores de água. Essas substituições levam a composições limites tais que, a partir delas, os papéis são invertidos, isto é, as moléculas de água passam a reforçar as estruturas em cadeia de moléculas de etanol, quer ligando-se a estas exotermicamente, ou as envolvendo.

A estrutura da água e soluções aquosas envolvendo não-eletrólitos, particularmente álcool-água, é tema atual, estando constantemente sendo motivo de re-investigações utilizando técnicas experimentais e procedimentos teóricos e computacionais de simulação alternativos. As propostas, quase sempre qualitativas, dadas para explicar as “anomalias” encontradas nas misturas aquosas binárias, envolvendo álcoois, são, em geral, não concordantes. Enquanto alguns autores propõem o fortalecimento da estrutura da água pela adição de moléculas do soluto, formando análogos de hidratos-clatratos, do tipo  $1 \text{ álcool} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , outros sugerem que estas anomalias são devidas à quebra da estrutura poliédrica da água, provocada pela presença das moléculas do soluto.

De forma análoga a diversos problemas encontrados na área das ciências naturais, a descrição microscópica dos sistemas líquidos etanol-água não tem uma solução final e definitiva. À medida que os novos resultados teóricos, experimentais e de simulações computacionais são produzidos mais aprendemos sobre a natureza intrínseca desses sistemas e modelos cada vez mais aprimorados e realísticos podem, assim, serem formulados. Com esses modelos, um número cada vez maior de propriedades macroscópicas (físicas e químicas) apresentadas por esses sistemas pode ser imediatamente racionalizado.



## Consolidando o Conhecimento

### Atividade 9.3

a) Examine os gráficos que você apresentou nos relatórios das aulas da unidade IV. Foram construídos os gráficos para a variação de volume de solução  $\Delta V_{\text{mist}}$  (quarta aula), calor de mistura  $\Delta H_{\text{mist}}$  (quinta aula), densidade (sexta aula), viscosidade (sétima aula) e índice de refração (oitava aula) para as soluções etanol-água em função das diferentes frações molares do etanol  $X_{\text{etanol}}$  nas soluções. Registre, na tabela abaixo, a fração molar correspondente ao máximo ou mínimo apresentado (se for o caso) pelas curvas experimentais obtidas para essas propriedades. Dê um título adequado para a tabela preenchida.

**Tabela 9.1:**

Aula	Propriedade estudada	Máximo ou mínimo	$X_{\text{etanol}}$

b) Analise os resultados dados acima. Considerando os modelos propostos no item **“Um modelo para misturas etanol-água”**, tente explicar a razão dos máximos ou mínimos registrados na tabela

## Bibliografia

- MACHADO, J.C, *Curso Introdutório de Físico-Química Experimental*, UFMG, Belo Horizonte, 2005.

# Apêndices

## APÊNDICES

**Tabela A-I. Incompatibilidade de Substâncias Químicas**

Nome do Produto	Fórmula	Incompatibilidade	Tipo de Reação Incompatível
Ácido acético	$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OH}$	CrO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oxidação rápida
Acetona	$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CrO <sub>3</sub>	Oxidação rápida
Acetileno	H – C ≡ C – H	Ag <sup>o</sup> , Hg <sup>o</sup> , Cu <sup>o</sup> , Mg <sup>o</sup>	Explosivo
Metais alcalinos	Cs <sup>o</sup> , Rb <sup>o</sup> , K <sup>o</sup> , Na <sup>o</sup> , Li <sup>o</sup>	Água  Halogênio (F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> )  CCl <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , etc...  Dióxido de carbono  Enxofre, S <sub>8</sub>	Exotérmica, formação de hidróxido  Formação de haletos  Reação explosiva  Reação exotérmica Combustão  Reação exotérmica
Amônia	NH <sub>3</sub> OH	Nitrato de Prata, óxido de prata  Bromo  Alquil Sulfatos	Formação de Explosivos (AgN <sub>3</sub> )  Formação de explosivo  Reação extremamente exotérmica
Bromo	Br <sub>2</sub>	Compostos Insaturados  Aldeídos e cetonas  Éster ( óxidos dietílicos)  Amônia e hidróxido de amônia  Hidretos	Bromação Exotérmica  Bromação exotérmica  Combustão  Formação de brometo exotérmica  Bromação exotérmica e combustão
Cloreto	Cl <sub>2</sub>	Materiais orgânicos (borracha)  Óxido dietílico, Tetraidrofurano  Dimetilformamida Hidrazinas  Amônia	Cloração exotérmica  Combustão  Formação de ácidos nítrico  Formação de explosivos

		AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , SiH <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , etc.  Silicones	Cloração exotérmica  Reação exotérmica
Ácido Crômico	CrO <sub>3</sub>	Líquidos Inflamáveis (Álcool, cetonas)  DMF, piridina  Enxofre	Oxidação rápida  Reação violenta  Combustão Espontânea
Dimetilformamida (DMF)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{N} - \text{C} - \text{H} \\ / \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	Cloreto de trionila  Tetracloroeto de Carbono  Hidreto de sódio Tetraidrobórato de sódio (NaBH <sub>4</sub> )  KMnO <sub>4</sub> , Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	Reação exotérmica  Reação exotérmica  Reação exotérmica  Reação exotérmica (combustão)
Dimetilsulfóxido (DMSO)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{S}^+ - \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$	Cloreto de acila  POCl <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub> , SCl <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SOCl <sub>2</sub> , etc. Percloratos (Mg, Ag, Hg, Cr)  Hidreto de sódio	Formação de formaldeído (polimerização)  Solvatação de percloratos por DMSO  Formação dimetilsulfínico (anion) – reação exotérmica
Mercúrio	Hg <sup>0</sup>	KMnO <sub>4</sub> sólido  Amônia, Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ,  Na <sup>0</sup> , K <sup>0</sup> , Li <sup>0</sup>	Combustão  Formação de haletos  Formação de Amálgama (exotérmica)
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Enxofre (S <sub>8</sub> )  Materiais orgânicos Combustíveis (algodão, madeira)  Álcoois ( metanol, etanol, etileno glicol)  Cetonas (acetona, metilisobutilcetona)	Reação exotérmica  Oxidação rápida  Formação de ésteres nítricos – rápido oxidação  Oxidação rápida

		<p>Anidrido acético</p> <p>Aminas aromáticas (anilina, toluidina, etc)</p> <p>Hidrazinas</p> <p>Hidretos (PH<sub>3</sub>, ASH<sub>3</sub>, SH<sub>2</sub>, SeH<sub>2</sub>, etc.)</p>	<p>Formação de nitrato de acetila</p> <p>Oxidação rápida</p> <p>Oxidação rápida</p> <p>Oxidação rápida</p>
Peróxido de Hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<p>Materiais orgânicos combustíveis</p> <p>Álcoois ( metanol, etanol, glicerol, etc) Acetona</p> <p>Ácidos carboxílicos (fórmico, acético, tartárico, etc)</p> <p>Nitrometano</p> <p>Hidrazina</p> <p>Metais (Ag<sup>0</sup>, Cr<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup>, Mn<sup>0</sup>, Pb<sup>0</sup>, Pt<sup>0</sup>)</p>	<p>Oxidação mais ou menos rápida de acordo com a conc. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</p> <p>Formação de explosivos de peróxidos cíclicos</p> <p>Formação de peróxido</p> <p>Mistura explosiva</p> <p>Oxidação rápida</p> <p>Decomposição</p>
Ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	<p>Materiais combustíveis orgânicos (madeira, papel e algodão)</p> <p>Agentes desidratantes (anidrido acético, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.)</p> <p>álcool, metanol, etanol, glicol</p> <p>Sulfóxidos (DMSO, dibenzilsulfóxido)</p>	<p>Formação perclórico éster (rápida oxidação)</p> <p>Formação de anidrido perclórico (Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)</p> <p>Formação de Ésteres perclóricos (R-O-Cl<sub>2</sub>)</p> <p>Formação de percloratos</p>
Fósforo	P <sub>4</sub>	<p>Oxigênio, ar</p> <p>Compostos oxidantes (KClO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>)</p> <p>MgClO<sub>4</sub></p> <p>F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub></p> <p>Hidróxidos alcalinos</p>	<p>Combustão espontânea</p> <p>Reação explosiva</p> <p>Reação explosiva</p> <p>Combustão</p> <p>Formação de</p>

		(KOH <sub>3</sub> , NaOH, etc)  Carvão	combustíveis – espontaneamente Fosfinas  Combustão espontânea
Permanganato de potássio	KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  HCl  Ácido acético  Anidrido acético  Poliol ( glicol, glicerol)  Aldeído (formaldeído, benzaldeído)  DMSO, DMF  Fósforo, enxofre	Formação de Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  Reação exotérmica  Combustão  Reação exotérmica  Combustão  Reação exotérmica (combustão)  Reação exotérmica  Reação violenta
Aminas Primárias e Secundárias Aminas Primárias e Secundárias	R - NH <sub>2</sub> R – N – R	Hipoclorito (NaOCl,etc)	Formação de cloraminas
Hipoclorito de Sódio	NaOCl	Ácidos  Aminas Primárias e Secundárias  Sais de amônia (sulfato)	Compostos com Cloro  Formação de alquil hipoclorito instável  Formação de tricloro de nitrogênio explosivo
Ácidos minerais fortes	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	NaOH, KOH, HONH <sub>4</sub>  NaOCl  NaCN, KCN  NaN <sub>3</sub>	Neutralização exotérmica  Compostos clorados  Cianeto (tóxico)  Ácido hidrazóico
Enxofre	S <sub>8</sub>	Metais alcalinos (K <sup>o</sup> , Na <sup>o</sup> , etc)  Metais alcalinos (terras) Ca <sup>o</sup> , Mg <sup>o</sup>  Mercúrio  Ferro, cobre, zinco  Sn	Reação exotérmica  Reação exotérmica  Reação exotérmica  Reação exotérmica  Reação exotérmica

		CrO <sub>3</sub>	Combustão espontânea
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<p>Água + ácido sulfúrico fumegante</p> <p>KMnO<sub>4</sub></p> <p>KClO<sub>3</sub></p> <p>Compostos polimerizáveis (acetonitrila, ciclopentadieno)</p> <p>Compostos nitrados (nitrometano, nitrobenzeno)</p>	<p>Reação violenta</p> <p>Formação de HMnO<sub>4</sub> + Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></p> <p>Formação de ClO<sub>2</sub></p> <p>Polimerização explosiva</p> <p>Reação exotérmica</p>

**Tabela A-II. Frases de Risco**

<b>Código</b>	<b>Frases de Risco</b>
R1	Explosivo em estado seco.
R2	Risco de explosão por choque, fricção, fogo ou outras fontes de ignição.
R3	Grande risco de explosão por choque, fricção, fogo ou outras fontes de ignição.
R4	Forma compostos metálicos explosivos muito sensíveis.
R5	Perigo de explosão em caso de aquecimento.
R6	Explosivo em contato e sem contato com o ar
R7	Pode provocar incêndios.
R8	Perigo de incêndio em caso de contato com materiais combustíveis.
R9	Perigo de explosão se misturado com materiais combustíveis.
R10	Inflamável
R11	Facilmente inflamável
R12	Extremamente inflamável
R13	Gás liquefeito extremamente inflamável
R14	Reage violentamente com a água.
R15	Reage com a água libertando gases extremamente inflamáveis.
R16	Explosivo se misturado com substâncias comburentes.
R17	Inflama-se espontaneamente em contato com o ar.
R18	Pode formar misturas de ar-vapor explosivas/inflamáveis durante a utilização.
R19	Pode formar peróxidos explosivos.
R20	Nocivo por inalação.
R21	Nocivo em contato com a pele.
R22	Nocivo por ingestão.
R23	Tóxico por inalação.
R24	Tóxico em contato com a pele.
R25	Tóxico por ingestão.
R26	Muito tóxico por inalação.
R27	Muito tóxico em contato com a pele.
R27a	Muito tóxico em contato com os olhos.
R28	Muito tóxico por ingestão.
R29	Em contato com água libera gases tóxicos.



R30	Pode inflamar facilmente durante o uso.
R31	Em contato com ácidos libera gases tóxicos.
R32	Em contato com ácidos libera gases muito tóxicos.
R33	Perigo de efeitos cumulativos.
R34	Provoca queimaduras.
R35	Provoca queimaduras graves.
R36	Irritante para os olhos.
R36a	Lacrimogêneo.
R37	Irritante para as vias respiratórias.
R38	Irritante para a pele.
R39	Perigo de efeitos irreversíveis muito graves.
R40	Possibilidade de efeitos irreversíveis.
R41	Risco de lesões oculares graves.
R42	Possibilidade de sensibilização por inalação.
R43	Possibilidade de sensibilização em contato com a pele.
R44	Risco de explosão se aquecido em ambiente fechado.
R45	Pode causar câncer.
R46	Pode causar alterações genéticas hereditárias.
R47	Pode causar má formação congênita.
R48	Risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada.
R49	Pode causar cancro por inalação.
R50	Muito tóxico para os organismos aquáticos.
R51	Tóxico para os organismos aquáticos.
R52	Nocivo para os organismos aquáticos.
R53	A longo prazo pode provocar efeitos negativos no ambiente aquático.
R54	Tóxico para a flora.
R55	Tóxico para a fauna.
R56	Tóxico para os organismos do solo.
R57	Tóxico para as abelhas.
R58	A longo prazo pode causar efeitos negativos no meio ambiente.
R59	Perigoso para a camada de ozônio.
R60	Pode comprometer a fertilidade.
R61	Risco durante a gravidez com efeitos adversos para a descendência.
R62	Possíveis riscos de comprometer a fertilidade.
R63	Possíveis riscos, durante a gravidez, de efeitos indesejáveis na descendência.

R64	Pode causar danos nos bebês alimentados com o leite materno.
R65	Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido.
R66	Pode provocar secura da pele ou fissuras, por exposição repetida
R67	Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.
R68	Possibilidade de efeitos irreversíveis.

**Tabela A-III – Frases de Risco Combinadas**

Códigos	Frases combinadas
R14/15	Reage violentamente com água, liberando gases extremamente inflamáveis.
R15/29	Em contato com água, libera gases tóxicos e extremamente inflamáveis.
R20/21	Nocivo por inalação e contato com a pele.
R20/22	Nocivo por inalação e por ingestão.
R20/21/22	Nocivo por inalação, por ingestão e em contato com a pele.
R21/22	Nocivo em contato com a pele e por ingestão.
R23/24	Tóxico por inalação e contato com a pele.
R23/25	Tóxico por inalação e por ingestão.
R23/24/25	Tóxico por inalação, por ingestão e em contato com a pele.
R24/25	Tóxico em contato com a pele e por ingestão.
R26/27	Muito tóxico por inalação e contato com a pele.
R26/28	Muito tóxico por inalação e por ingestão.
R26/27/28	Muito tóxico por inalação, por ingestão e em contato com a pele.
R27/28	Muito tóxico em contato com a pele e por ingestão.
R36/37	Irrita os olhos e as vias respiratórias.
R36/38	Irrita os olhos e a pele.
R36/37/38	Irrita os olhos, a pele e as vias respiratórias.
R37/38	Irrita as vias respiratórias e a pele.
R39/23	Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação.
R39/24	Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves em contato com a pele.
R39/25	Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por ingestão.
R39/23/24	Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação e contato com a pele.
R39/23/25	Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação e ingestão.
R39/23/24/25	Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação, contato com a pele e ingestão.

R39/26	Muito tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação.
R39/27	Muito tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves em contato com a pele.
R39/28	Muito tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por ingestão.
R39/26/27	Muito tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação e contato com a pele.
R39/26/28	Muito tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação e ingestão.
R39/26/27/28	Muito tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação, contato com a pele e ingestão.
R40/20	Nocivo: possibilidade de efeitos irreversíveis por inalação.
R40/21	Nocivo: perigo de efeitos irreversíveis em contato com a pele.
R40/22	Nocivo: perigo de efeitos irreversíveis por ingestão.
R40/20/21	Nocivo: perigo de efeitos irreversíveis por inalação e contato com a pele.
R40/20/22	Nocivo: perigo de efeitos irreversíveis por inalação e ingestão.
R40/21/22	Nocivo: perigo de efeitos irreversíveis em contato com a pele e ingestão.
R40/20/21/22	Nocivo: perigo de efeitos irreversíveis por inalação, contato com a pele e ingestão.
R42/43	Possibilidade de sensibilização por inalação e contato com a pele.
R48/20	Nocivo: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação.
R48/21	Nocivo: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por contato com a pele.
R48/22	Nocivo: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por ingestão.
R48/20/21	Nocivo: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação e em contato com a pele.
R48/20/22	Nocivo: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação e por ingestão.
R48/21/22	Nocivo: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada em contato com a pele e por ingestão.
R48/20/21/22	Nocivo: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação, contato com a pele e ingestão.
R48/23	Tóxico: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por contato com a pele.

R48/24	Tóxico: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por contato com a pele.
R48/25	Tóxico: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por ingestão.
R48/23/24	Tóxico: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação e em contato com a pele.
R48/23/25	Tóxico: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação e por ingestão.
R48/23/24/25	Tóxico: perigo de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação, em contato com a pele e por ingestão.
R50/53	Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo provocar a longo prazo efeitos negativos no meio ambiente aquático.
R51/53	Tóxico para os organismos aquáticos, podendo provocar a longo prazo efeitos negativos no meio ambiente aquático.
R52/53	Nocivo para os organismos aquáticos, podendo provocar a longo prazo efeitos negativos no meio ambiente aquático.

**Tabela A-IV. Frases de Segurança**

Códigos	Frases de Segurança
S1	Conservar bem trancado.
S2	Manter fora do alcance das crianças.
S3	Conservar em lugar fresco.
S4	Manter longe de lugares habitados.
S5	Conservar em..... (líquido apropriado a especificar pelo fabricante) (1).
S6	Conservar em..... (gás inerte a especificar pelo fabricante) (2).
S7	Manter o recipiente bem fechado.
S8	Manter o recipiente ao abrigo da umidade.
S9	Manter o recipiente em lugar bem ventilado.
S10	Manter o conteúdo úmido.
S11	Evitar o contato com o ar.
S12	Não fechar o recipiente hermeticamente.
S13	Manter longe de comidas e bebidas, incluindo de a dos animais.
S14	Manter afastado de.... (materiais incompatíveis os quais serão indicados pelo fabricante).
S15	Conservar longe do calor.
S16	Conservar longe de fontes de ignição. Não fumar.
S17	Manter longe de materiais combustíveis.
S18	Abrir e manipular o recipiente com cautela.
S20	Não comer nem beber durante a utilização.
S21	Não fumar durante a utilização.
S22	Não respirar o pó.
S23	Não respirar o vapor/gás/fumo/aerossol.
S24	Evitar o contato com a pele.
S25	Evitar o contato com os olhos.
S26	Em caso de contato com os olhos lavar imediata e abundantemente com água e chamar um médico.
S27	Retirar imediatamente a roupa contaminada.
S28	Em caso de contato com a pele, lavar imediata e abundantemente com (produto adequado indicado pelo fabricante).
S29	Não jogar os resíduos nos esgotos.
S30	Nunca adicionar água no produto.
S33	Evitar o acúmulo de cargas eletrostáticas.

S34	Evitar choques e fricções.
S35	Eliminar os resíduos do produto e os seus recipientes com todas as precauções possíveis.
S36	Usar vestuário de proteção adequado.
S37	Usar luvas adequadas.
S38	Em caso de ventilação insuficiente, usar equipamento respiratório adequado.
S39	Usar proteção adequada para os olhos/rosto.
S40	Para limpar o solo e os objetos contaminados com este produto utilizar... (especificado pelo fabricante).
S41	Em caso de incêndio e/ou explosão não respirar os fumos.
S42	Durante as fumigações/pulverizações, usar equipamento respiratório adequado (denominação(ões) adequada(s) a especificar pelo fabricante.
S43	Em caso de incêndio usar... (meios de extinção a especificar pelo fabricante. Se a água aumentar os riscos acrescentar "Não utilizar água").
S44	Em caso de indisposição consultar um médico (se possível mostrar-lhe o rótulo do produto).
S45	Em caso de acidente ou indisposição consultar imediatamente um médico (se possível mostrar-lhe o rótulo do produto).
S46	Em caso de ingestão consultar imediatamente um médico e mostrar o rótulo ou a embalagem.
S47	Conservar a uma temperatura inferior a ... °C (a especificar pelo fabricante).
S48	Conservar úmido com ... (meio apropriado a especificar pelo fabricante) (1).
S49	Conservar unicamente no recipiente de origem.
S50	Não misturar com ... (a especificar pelo fabricante).
S51	Usar unicamente em locais bem ventilados.
S52	Não usar sobre grandes superfícies em lugares habitados.
S53	Evitar a exposição – obter instruções especiais antes de usar.
S54	Obter autorização das autoridades de controlo de contaminação antes de despejar nas estações de tratamento de águas residuais.
S55	Utilizar as melhores técnicas de tratamento antes de despejar na rede de esgotos ou no meio aquático.
S56	Não despejar na rede de esgotos nem no meio aquático. Utilizar para o efeito um local apropriado para o tratamento dos resíduos.
S57	Utilizar um contentor adequado para evitar a contaminação do meio ambiente.
S58	Elimina-se como resíduo perigoso.

S59	Informar-se junto do fabricante de como reciclar e recuperar o produto.
S60	Elimina-se o produto e o recipiente como resíduos perigosos.
S61	Evitar a sua libertação para o meio ambiente. Ter em atenção as instruções específicas das fichas de dados de Segurança.
S62	Em caso de ingestão não provocar o vomito: consultar imediatamente um médico e mostrar o rótulo ou a embalagem.

#### **Tabela A-V. Frases de Segurança Combinadas**

S1/2	Conservar bem trancado e manter fora do alcance das crianças.
S3/7/9	Conservar o recipiente num lugar fresco, bem ventilado e manter bem encerrado.
S3/9	Conservar o recipiente num lugar fresco e bem ventilado.
S3/9/14	Conservar num local fresco, bem ventilado e longe de ... (materiais incompatíveis a especificar pelo fabricante).
S3/9/14/49	Conservar unicamente no recipiente original num local fresco, bem ventilado e longe de ... (materiais incompatíveis a especificar pelo fabricante).
S3/9/49	Conservar unicamente no recipiente original, em lugar fresco e bem ventilado.
S3/14	Conservar em lugar fresco e longe de ... (materiais incompatíveis a especificar pelo fabricante).
S7/8	Manter o recipiente bem fechado e num local fresco.
S7/9	Manter o recipiente bem fechado e num local ventilado.
S20/21	Não comer, beber ou fumar durante a sua utilização.
S24/25	Evitar o contacto com os olhos e com a pele.
S36/37	Usar luvas e vestuário de proteção adequados.
S36/37/39	Usar luvas e vestuário de proteção adequados bem como proteção para os olhos/cara.
S36/39	Usar vestuário adequado e proteção para os olhos/cara.
S37/39	Usar luvas adequadas e proteção para os olhos/cara.
S47/49	Conservar unicamente no recipiente original e a temperatura inferior a ...°C (a especificar pelo fabricante).

- 1) poderá ser água, parafina líquida, petróleo ou outro, dependendo da substância em causa.
- (2) poderá ser azoto, argônio, ou outro, dependendo da substância em causa.
- (3) poderá ser água, solução de sulfato de cobre a 2%, propilenoglicol, polietilenglicol/etanol (1:1), água e sabão ou outro, dependendo da substância em causa.

**Tabela A-VI - Densidade absoluta da água, em g cm<sup>-3</sup>, no intervalo (20-40) °C\*.**

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	0,998206	0,998186	0,9981652	0,998144	0,998123	0,998101	0,998081	0,998059	0,998038	0,998016
21	0,997995	0,997973	0,997951	0,997929	0,997907	0,997885	0,997863	0,997841	0,997818	0,997796
22	0,997773	0,997750	0,997728	0,997705	0,997682	0,997658	0,997635	0,997612	0,997588	0,997565
23	0,997541	0,997514	0,997494	0,997470	0,997446	0,997421	0,997397	0,997373	0,997348	0,997324
24	0,997299	0,997275	0,997250	0,997225	0,997200	0,997175	0,997150	0,997124	0,997099	0,997099
25	0,997048	0,997022	0,996997	0,996971	0,996945	0,996919	0,996893	0,996866	0,996840	0,996814
26	0,996787	0,996760	0,996733	0,996707	0,996680	0,996653	0,996626	0,996599	0,996571	0,996544
27	0,996517	0,996491	0,996462	0,996434	0,996406	0,996378	0,996350	0,996322	0,996294	0,996266
28	0,996237	0,996209	0,996180	0,996152	0,996123	0,996094	0,996065	0,996036	0,996007	0,995978
29	0,995949	0,995919	0,995890	0,995860	0,995831	0,995801	0,995771	0,995741	0,995711	0,995681
30	0,995651	0,995621	0,995591	0,995560	0,995530	0,995499	0,995469	0,995437	0,995407	0,995376
31	0,995345	0,995314	0,995283	0,995251	0,995220	0,995189	0,995157	0,995126	0,995094	0,995062
32	0,995030	0,994998	0,994966	0,994934	0,994902	0,994870	0,994837	0,994805	0,994772	0,994740
33	0,994707	0,994674	0,994641	0,994609	0,994576	0,994542	0,994509	0,994476	0,994443	0,994409
34	0,994346	0,994342	0,994308	0,994275	0,994241	0,994207	0,994173	0,994139	0,994105	0,994070
35	0,994036	0,994002	0,993967	0,9939325	0,993898	0,993863	0,993828	0,993793	0,993759	0,993723
36	0,993688	0,993653	0,993618	0,993583	0,993547	0,993512	0,993476	0,993440	0,993405	0,993369
37	0,993333	0,993297	0,993261	0,993225	0,993188	0,993152	0,993116	0,993079	0,993043	0,993006
38	0,992970	0,992933	0,992896	0,992859	0,992822	0,992785	0,992748	0,992711	0,992674	0,992636
39	0,992599	0,992561	0,992524	0,992486	0,992448	0,992411	0,992373	0,992335	0,992297	0,992259
40	0,992220									

<sup>(a)</sup> As colunas horizontais indicam a escala decimal; assim, para saber a densidade a 20,5 °C lemos o valor indicado na confluência da primeira e sexta colunas, ou seja, 0,998101 g cm<sup>-3</sup>.

Ref.: Handbook of Chemistry and Physics, D.R.Lide, Editor in Chief, 73rd Edition, CRC Press, Boca Raton, 1992



**Tabela A-VII - Densidade do ar seco, em g cm<sup>-3</sup>, no intervalo de (20 a 30) °C e à pressões absolutas entre 930 a 1040 mbar [3]. (1 barr = 0,987 atm)**

$\rho_{\text{ar}}(p,T) / \text{g cm}^{-3}$						
$(10^{-3})$						
Pressões / mbar						
t / °C	930	950	970	990	1010	1030
20	1,106	1,129	1,153	1,177	1,201	1,225
21	1,102	1,126	1,149	1,173	1,197	1,220
22	1,098	1,122	1,149	1,169	1,193	1,216
23	1,094	1,118	1,141	1,165	1,189	1,212
24	1,091	1,114	1,138	1,161	1,185	1,208
25	1,087	1,111	1,134	1,157	1,181	1,204
26	1,083	1,107	1,130	1,153	1,177	1,200
27	1,080	1,103	1,126	1,150	1,173	1,196
28	1,076	1,099	1,122	1,146	1,169	1,192
29	1,073	1,096	1,119	1,142	1,165	1,188
30	1,069	1,092	1,115	1,138	1,161	1,184

**Tabela A-VIII - Densidade absoluta do etanol, em g cm<sup>-3</sup>, no intervalo de (20-39) °C\*.**

Temperatura / °C	Densidade / (g cm <sup>-3</sup> )	Temperatura / °C	Densidade / (g cm <sup>-3</sup> )
20	0,78915	30	0,78097
21	0,788060	31	0,78012
22	0,78775	32	0,77927
23	0,78691	33	0,77841
24	0,78606	34	0,77756
25	0,78522	35	0,77671
26	0,78437	36	0,77585
27	0,78352	37	0,77500
28	0,78267	38	0,77414
29	0,78182	39	0,77329

**Tabela A-IX - Viscosidade (em cP) para misturas etanol-água, a diferentes temperaturas (em °C)**

Temperatura Xetanol	10	20	30	40	22	24	25	26	27	28
0,00	1,31	1,00	0,80	0,65	0,96	0,92	0,90	0,88	0,86	0,84
0,05	2,45	1,72	1,22	0,95	1,61	1,51	1,47	1,42	1,38	1,33
0,10	3,40	2,30	1,60	1,22	2,17	2,02	1,95	1,89	1,83	1,77
0,15	4,10	2,74	1,88	1,38	2,55	2,37	2,28	2,20	2,13	2,05
0,20	4,40	2,87	2,02	1,48	2,72	2,53	2,44	2,35	2,27	2,19
0,30	4,05	2,76	2,00	1,50	2,62	2,45	2,37	2,29	2,22	2,15
0,40	3,60	2,56	1,88	1,43	2,42	2,28	2,21	2,14	2,08	2,02
0,50	3,20	2,30	1,70	1,33	2,19	2,06	2,00	1,94	1,89	1,83
0,60	2,75	2,04	1,54	1,22	1,93	1,83	1,78	1,73	1,68	1,64
0,70	2,30	1,80	1,39	1,11	1,72	1,64	1,60	1,58	1,42	1,48
0,80	1,95	1,58	1,25	1,01	1,49	1,42	1,39	1,36	1,33	1,30
0,90	1,65	1,38	1,12	0,92	1,30	1,25	1,23	1,20	1,18	1,16
1,00	1,48	1,21	0,99	0,93	1,19	1,15	1,13	1,11	1,09	1,09

Para as temperaturas entre 22 e 28 °C, utilizou-se a expressão  $\ln \eta = aT^{-1} - b$ ; os valores de a e b foram obtidos para o intervalo 10 a 40 °C.

Ref.: S. Westmeier, Chem. Techn. 28 (1976) 350-353