

SUGESTÕES PARA OS RELATÓRIOS

1. Como enviar o relatório (IMPORTANTE)

Cada equipe (de A a L) deverá enviar dois relatórios. Os próprios alunos podem definir estes dois grupos, mantendo quantidades iguais de alunos em cada um (ou um a mais). Estes grupos devem ser denominados A1, A2, B1, B2, C1, C2, etc, até L1 e L2. O prazo é 4 de junho às 23:59.

O relatório deve abordar as três experiências (CA1, CA2 e CA3) e ser enviado como arquivo pdf no Moodle (aba "Laboratório"). O nome do arquivo deve ser simplesmente o nome do grupo (A1.pdf, A2.pdf, etc). Se resolverem enviar nova versão, acrescentem "v2", "v3", etc. Por exemplo, "D2-v2.pdf". A capa do trabalho deve ter o nome do grupo e o nome e número USP dos participantes.

A cada envio de arquivo pdf, deve ser enviado também um pequeno arquivo em formato texto com os números USP dos alunos, com a seguinte estrutura:

```
G1
12345678
11436678
9564577
10567890
etc
```

Em último caso, se não souberem o número USP de um colega, coloquem o nome.

O nome deste arquivo deve ser o nome do grupo (e eventual versão). Por exemplo, "F1.txt".

2. Formato e conteúdo dos relatórios

O formato e o conteúdo são livres, mas é sempre interessante ter em mente a necessidade de contextualização, concisão e espírito crítico.

Não é necessário explicar muita coisa sobre os experimentos, mas é interessante definir um objetivo e, ao final, dizer se ele foi atingido ou não, e discutir um pouco. Por exemplo, na experiência do gesso, se os alunos assumirem nosso objetivo de obter a entalpia de reação por um método extremamente simples, poderíamos ter conclusões do tipo:

"Obtivemos um valor que se distancia muito do valor médio obtido pelos demais grupos (em condições experimentais diferentes), ultrapassando-o em cerca de 60%. Não temos certeza se cometemos algum erro experimental simples ou se o método em si não é adequado para condições experimentais tão diferenciadas, uma vez que utilizamos quase o dobro da massa que a média dos demais grupos. Procuramos comparar nosso valor com dados da literatura científica, mas não conseguimos encontrar rapidamente estes valores na internet."

É importante conseguir apresentar clara e concisamente os resultados experimentais. Médias e desvios-padrão (informando-se o número de medidas, e como foram feitas) podem ser mais interessantes do que longas tabelas. Gráficos, mais ainda.

Nas Seções de 3 a 5, apresentamos sugestões referentes a cada experimento. A estrutura do texto para cada experiência pode ser a tradicional para textos acadêmicos sobre trabalhos experimentais, com Introdução, Materiais e Métodos, Resultados Experimentais, Discussão e Conclusões. Não repitam a discussão nas conclusões, que devem ser bem concisas. Se quiserem, agrupem resultados com discussão em um mesmo item, ou discussão com conclusões. Textos longos podem ser interessantes. Mas devem ser bem estruturados e devem ter algo a dizer. Simplesmente reproduzir textos da internet, sem comentários ou estruturação própria, não vale a pena. Fontes devem ser citadas, sempre.

3. Experiência CA-1 – Potencial de corrosão

Sugerimos fazer avaliação estatística simples dos resultados, comparando a diferença de resultados em duas diferentes condições com os desvios-padrão de cada condição, em especial para os testes com os pregos.

Gráficos são muito úteis para mostrar estes efeitos. Mostramos exemplos nas Figuras 1 a 3.

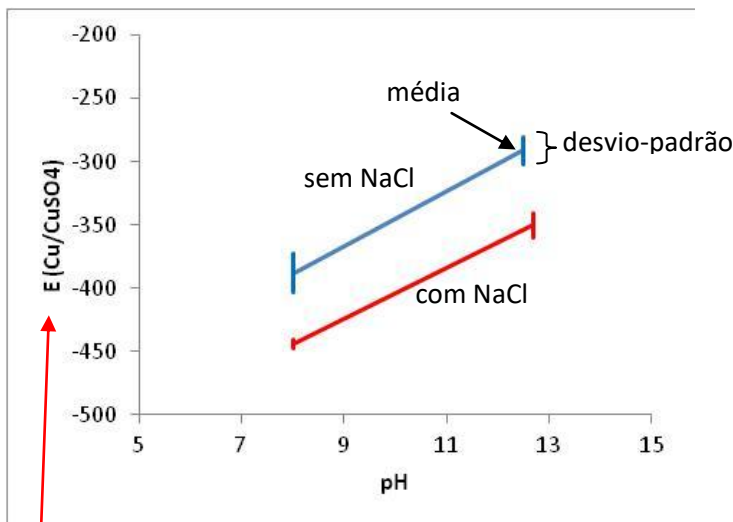


Figura 1 – Efeito de pH e presença de NaCl sobre o potencial de corrosão de aço-carbono (experiência dos pregos). Foram feitas cinco medidas em cada solução, com lavagem do eletrodo de referência e limpeza do prego entre as mesmas.

É importante explicitar bem as variáveis e suas unidades. Neste exemplo, especificamos o eletrodo, mas esquecemos de explicitar a unidade (mV).

É importante descrever bem as condições experimentais, como acima (no texto, ou nas legendas). Sem isso, fica difícil discutir os resultados.

Este gráfico deixa claro, por exemplo, que tanto o pH como a presença de NaCl tem influência efetiva sobre o potencial de corrosão, pois as mudanças são muito maiores que os desvios-padrão. Este resultado bate com sua expectativa? Você tinha alguma expectativa?

Para os blocos de concreto, é importante avaliar seus resultados em comparação ao proposto na norma ASTM C876-2009:

potencial	probabilidade
$\geq -0,20V_{CSC}$	probabilidade > 90% de não estar ocorrendo corrosão
entre $-0,20$ e $-0,35 V_{CSC}$	nada se pode afirmar
$\leq -0,35 V_{CSC}$	probabilidade > 90% de estar ocorrendo corrosão

CSC: eletrodo cobre/sulfato de cobre

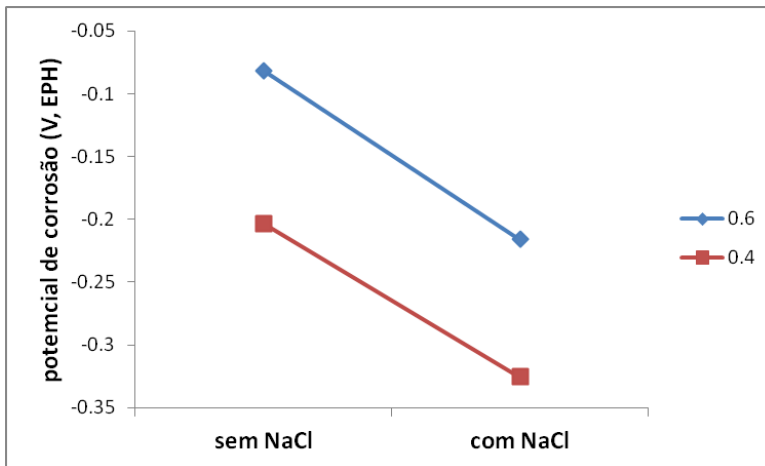


Figura 2 – Efeito da porosidade do concreto (relações água/cimento 0,6 e 0,4), e da presença ou não de NaCl sobre o potencial de corrosão. Os valores são médias de três medidas obtidas em posições diferentes de uma face (A, B e C). (dados de 2018)

Em 2019, os potenciais obtidos nestas quatro condições não deverão estar tão bem diferenciados como em 2018, pois os blocos de concreto sofreram carbonatação. Comparem seus valores com os da Figura 2 (atenção: na Figura 2, os potenciais estão na escala do eletrodo-padrão de hidrogênio).

Na Figura 2, não apresentamos desvios-padrão, e sim apenas as médias. Com isso, fica mais difícil ter convicção se as tendências mostradas são representativas. Mas, em vez dos desvios-padrão, podemos colocar os próprios valores obtidos. Damos um exemplo na Figura 3, que traz os dados de origem da Figura 2.

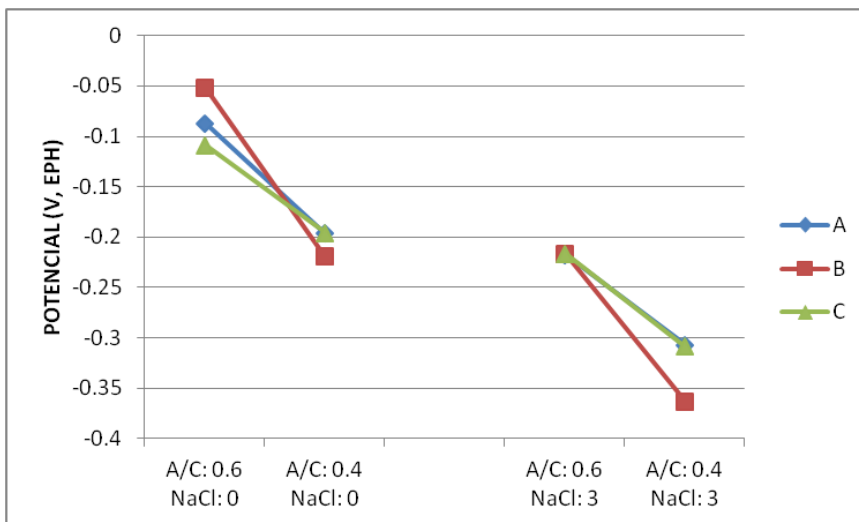


Figura 3 – Efeito da porosidade do concreto (relação água/cimento), e da presença ou não de NaCl sobre o potencial de corrosão, em três posições diferentes de uma face (A, B e C).

Qual face? Qual haste?
Que posições? É bom dizer no texto.

Para avaliar uma dada condição, usualmente as demais devem ser mantidas fixas. Mas é possível, às vezes, avaliar o efeito combinado de duas variáveis.

Quais podem ser as diferentes variáveis? Por exemplo, para os blocos de concreto:

- tipo de bloco de concreto (o mais poroso e o menos poroso)
- face do bloco (a que estava na água, a face que estava para cima, a face lateral...)
- posição ao longo da face (ponta perto das hastes expostas, centro, ponta oposta...)
- face coberta com sal ou face limpa

- haste de ferro medida (havia quatro)
- haste não-lixada ou lixada (para melhorar o contacto elétrico com o jacaré)
- solução com sal ou sem sal

Para os pregos:

- efeito do pH
- efeito da presença de NaCl
- o prego foi lixado antes da medida, ou, pelo contrário, deixou-se intacta a camada de corrosão?

Sobre a medida em si:

- efeito do tempo de estabilização do valor medido

DISCUTINDO AS RAZÕES PARA UM DADO COMPORTAMENTO

Nem sempre a gente tem conhecimento, tempo ou condições de discutir as razões de um dado efeito. Às vezes, dá. No caso da corrosão de ferro em um ambiente que cria (ou não) uma camada passivadora, poderíamos fazer as seguintes considerações:

Relembrando nosso modelo de corrosão, na apostila (explicitado em curvas de polarização), consideremos que a curva de polarização catódica (reação de redução de H^+ ou de O_2 , por exemplo) não se altere muito com o meio, e que o principal efeito seja sobre a curva de oxidação do ferro. Se houver passivação pelo aumento do pH, esta curva deve ficar mais inclinada (mais vertical) ou menos inclinada? Assim, qual seria o efeito esperado do aumento do pH sobre o potencial de corrosão? Por outro lado, sabemos que os íons Cl^- prejudicam esta passivação. Qual seria então seu efeito esperado sobre o potencial?

A estabilização da medida de potencial

Vocês devem ter observado que o potencial medido, tanto no caso dos blocos como no caso dos pregos, costuma variar em uma dada direção e depois tende a se estabilizar. Vários grupos anotaram esta variação. Vejam uma discussão sobre esta questão no final da próxima seção (página 6).

4. Experiência CA-2 – Potencial redox

Parte A – Medidas de duas soluções

A experiência de medida de potencial redox envolve uma questão razoavelmente complicada, pois os potenciais reais nem sempre correspondem a modelos termodinâmicos simples como aqueles envolvidos na equação de Nernst¹. Ainda assim, é de se esperar que a tendência

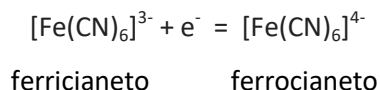
¹ Vejam os seguintes artigos:

A. Ramesh Kumar, P. Riyazuddin. Seasonal variation of redox species and redox potentials in shallow groundwater: A comparison of measured and calculated redox potentials. *Journal of Hydrology* 444–445 (2012) 187–198.
 Timothy J. Grundl and Donald L. Macalady. Electrode measurement of redox potential in anaerobic ferric/ferrous chloride systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 5 (1989) 97 117 97

expressa pela equação de Nernst seja obedecida. Esta tendência pode ser simplificada expressa como:

“Se aumentarmos a concentração do produto de uma oxidação, o reagente se comportará como mais nobre.” Igualmente, **“se aumentarmos a concentração do reagente de uma oxidação (quando isso for possível), ele se comportará como menos nobre.”**

Em nosso caso, temos duas soluções com cianetos de ferro: uma com ferricianeto de potássio, $K_3[Fe(CN)_6]$, no qual o Fe tem valência 3+, outra com ferrocianeto de potássio, $K_4[Fe(CN)_6]$, no qual o Fe tem valência 2+. Se os dois estivessem juntos, seria estabelecido o equilíbrio:



(sempre escrevemos os equilíbrios no sentido da redução, OK?)

Se tivermos apenas um deles na solução, ao introduzirmos um doador/receptor de elétrons (por exemplo, a haste de platina do eletrodo redox), deverá se formar uma pequena quantidade do outro íon.

Assim, qual das soluções deverá ter potencial maior? A experiência bateu com a expectativa? (Se bateu, já valeu o dia!)

$$E_1 - E^0 = - (RT/zF) \ln Q_1$$

$$E_2 - E^0 = - (RT/zF) \ln Q_2$$

$$E_1 - E_2 = - (RT/zF) \ln(Q_1/Q_2) = -0,059 \log(Q_1/Q_2) = -0,472V$$

solução	ferricianeto mol/L	ferrocianeto mol/L	Q	log Q	E - E ⁰ mV	E mV
1	0.000020	0.17	8500	3.929419	-232	?
2	0.20	0.000017	0.000085	-4.07058	240	?

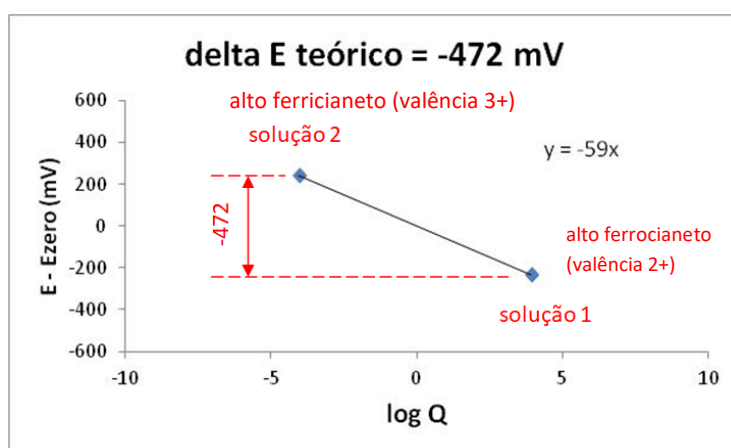


Figura 4 – Efeito da relação entre as atividades de ferrocianeto e ferricianeto sobre a diferença do potencial de equilíbrio em duas soluções.

Em 2018, pedíamos para os alunos fazerem mais contas, comparando o potencial obtido experimentalmente com o potencial esperado pela equação de Nernst. Se os potenciais estivessem na mesma escala e a teoria batesse com a prática, deveríamos obter uma reta de inclinação 1, passando pela origem. Vejam na Figura 5:

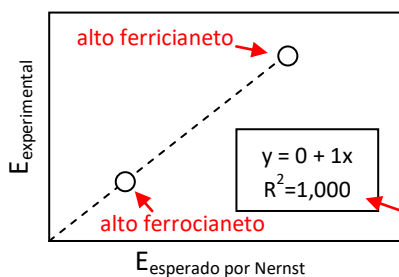


Figura 5 – Potencial redox em solução ferricianeto/ferrocianeto

Claro que qualquer reta definida por apenas dois pontos tem $R^2=1,000000$.

Se usarmos dados experimentais, certamente a reta não terá inclinação exatamente igual a 1 nem passará exatamente pela origem. (Mas se for crescente, como já comentamos, valeu o dia!) Vocês podem verificar e discutir.

Por que a prática não bate exatamente com a teoria?

Por um lado, talvez tenhamos imprecisões experimentais:

- Será que o professor calibrou direito o eletrodo redox? (na verdade, não se calibra o eletrodo, mas apenas se verifica sua exatidão, troca-se sua solução, etc)
- Será que o tempo de estabilização do potencial foi suficiente?
- Será que as soluções foram bem preparadas e conservadas?

Por outro lado, nossa teoria pode ter simplificações não-válidas:

- Será que a atividade pode ser considerada igual à concentração?
- Será que 10^{-6} é um bom valor para o íon que supostamente não está lá?
- Será que os íons K^+ não precisariam ser levados em consideração?

Parte B – Medidas de solos (pH e potencial redox)

Estamos estudando um solo saprolítico e um solo laterítico, homogeneizados, secos, ofertados pelo Laboratório de Solos da Engenharia Civil. Claramente, um potencial redox real e um pH real só se observam em uma solução. Assim, é necessário solubilizar íons do solo para se fazer as medidas. Imaginamos que uma boa maneira de fazer isso seria colocar o solo em um recipiente cilíndrico com um tubo central perfurado pelo qual se coloca uma quantidade controlada de água, e no qual se insere os eletrodos redox e pH (Figura 6).

Um uso importante destes dados seria a estimativa do que ocorreria com uma dada contaminação que atingisse este solo. Mesmo após a contaminação, quem continua determinando o potencial redox e o pH continua sendo essencialmente o solo, por ser majoritário. Assim, o efeito sobre a contaminação depende do pH e potencial redox do solo, de acordo com o diagrama de Pourbaix para esta contaminação. Por exemplo, digamos que os resultados médios tenham sido:

	E (V _{EPH})	pH
Solo 1	0,8	4
Solo 2	0,4	8

No caso de uma contaminação com cobre, a posição destes solos no diagrama de Pourbaix é mostrado na Figura 7. O que ocorreria com o cobre nestes dois solos? E o que ocorreria com outras contaminações? (Diagramas de Pourbaix são fáceis de encontrar na internet.)

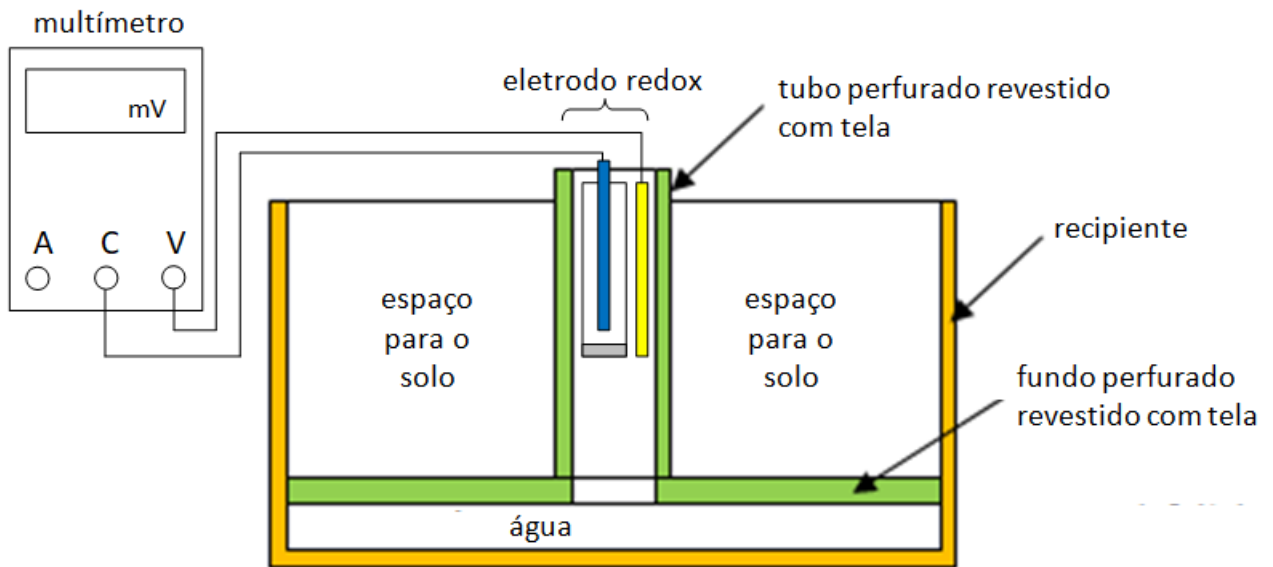


Figura 6 – Recipiente para solubilizar íons do solo

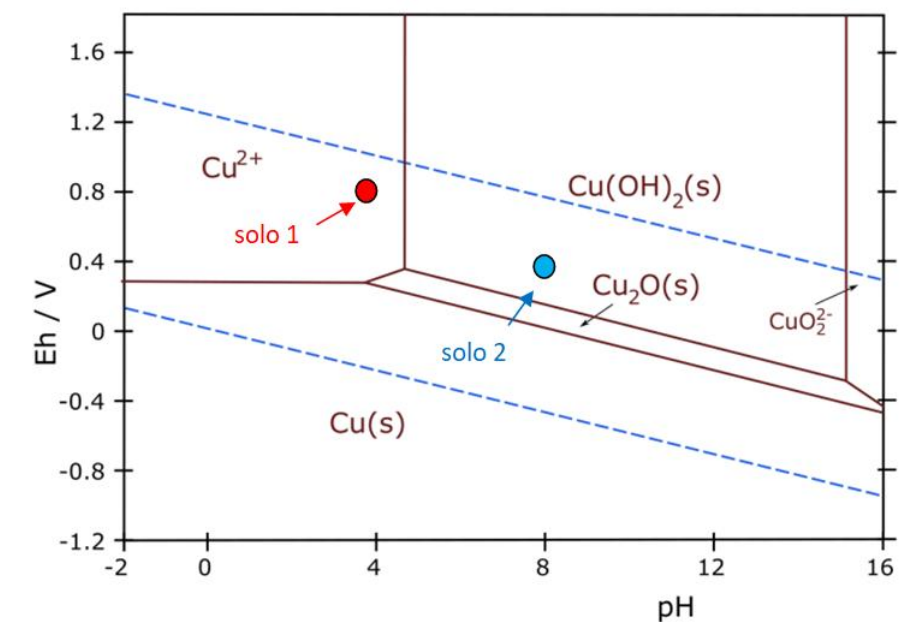


Figura 7 – Diagrama de Pourbaix de cobre

A estabilização da medida de potencial

Tanto na experiência CA-1 como na CA-2, vocês devem ter observado que o potencial medido costuma variar em uma dada direção e depois tende a se estabilizar. Isto fica mais claro quando anotamos os valores. A Figura 8 mostra um exemplo. Colocamos a questão: será que este comportamento é parecido com o do resfriamento, na experiência CA-3? Deve ser, pois a modificação do potencial resulta de um fluxo de íons pela placa porosa do eletrodo, em resposta a uma diferença de potencial entre a solução do eletrodo e a solução na qual ele está mergulhado. O próprio fluxo faz diminuir a diferença de potencial (tal como o fluxo térmico faz diminuir a diferença de temperatura). Assim, uma lei exponencial seria razoável. Na Figura 9 mostramos um ajuste exponencial dos dados da Figura 8, após duas operações: a) em lugar do potencial, usamos a diferença de potencial em relação ao valor após estabilização (no caso 50,6 mV); b) usamos o módulo desta diferença, pois o excel não ajusta exponencias de valores negativos.

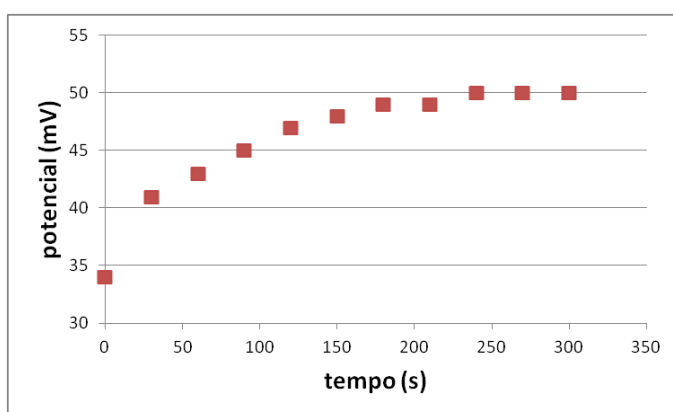


Figura 8 – Potencial em função do tempo

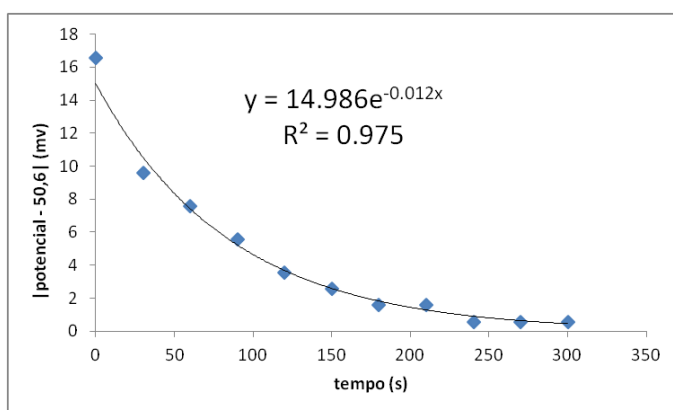


Figura 9 – Módulo da diferença de potencial (em relação ao valor estabilizado) em função do tempo. Dados da Figura 6.

5. Experiência CA-3 – Entalpia de hidratação do gesso

Parte A – Experiência com o gesso

Já disponibilizamos no *moodle* um texto sobre a obtenção da entalpia de hidratação (“modelamento_reacao_gesso.pdf”), e não vamos repeti-lo aqui. Se for seguido aquele modelo, o relatório deverá ter, para cada uma das duas experiências com gesso, ao menos:

- gráfico semelhante à Figura 1 do “modelamento...”, com ajuste exponencial do resfriamento
- cálculo de Q total, seguindo a equação 13 do “modelamento...” (detalhando os passos)

- $\Delta H_{\text{reação por massa}}$ e $\Delta T_{\text{adiabático}}$

Para fazer o gráfico inicial, relembramos o que foi discutido na aula, na sala de micros: a) crie uma coluna com a diferença entre a temperatura do gesso e a temperatura ambiente (coluna D - coluna C, por exemplo) e plote contra o tempo (coluna B); b) crie uma nova curva, apenas com a região de resfriamento, para fazer o ajuste (semelhante à curva vermelha da Figura 1 do arquivo “modelamento..”); c) faça o ajuste exponencial, mostrando a equação (com vários dígitos) e R^2 ; d) tente melhorar o ajuste, somando uma constante em torno de -1 grau até +1 grau (por tentativa e erro) (isto corresponde a corrigir descalibração dos sensores).

O valor de ΔH

Supostamente, o valor de $\Delta H_{\text{reação por massa}}$ deve ser independente do método experimental e da relação água/total, e depender apenas da marca e lote do gesso utilizado (a composição pode mudar de lote para lote). Ou seja, espera-se que os dois resultados da equipe sejam razoavelmente próximos entre si, e próximos aos das demais equipes.

Para comparação, a Figura 10 apresenta alguns valores de $\Delta H_{\text{reação por massa}}$ para diferentes valores da relação água/total, obtidos com os dados das equipes de 2018 (os dois pontos quadrados, em amarelo, foram ignorados para o ajuste apresentado). Onde se encaixam os valores da sua equipe?

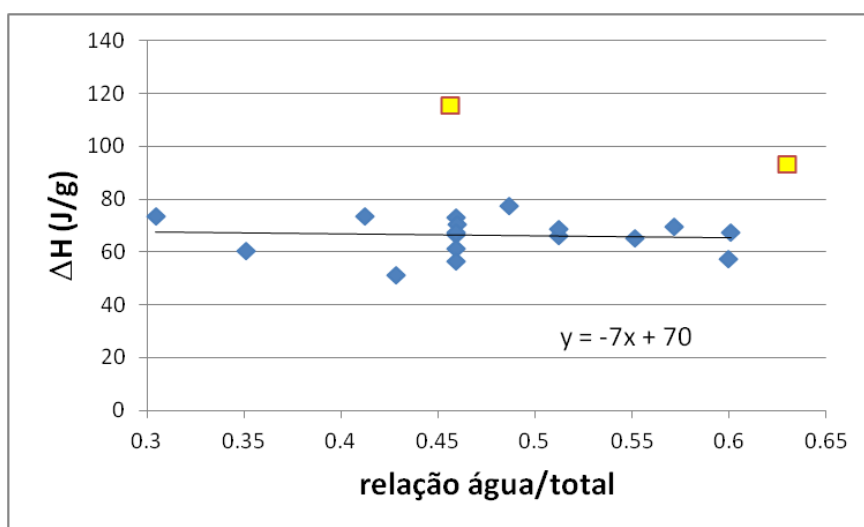


Figura 10 – $\Delta H_{\text{reação por massa}}$ para diferentes valores da relação água/total (dados de 2018)

O valor de $\Delta T_{\text{máximo}}$

O valor de $\Delta T_{\text{máximo}}$ (tanto o obtido diretamente no experimento quanto o calculado como adiabático), ao contrário do valor de ΔH , deve depender da relação água/total. Quanto maior o excesso de água, menor o aumento de temperatura que se deve esperar. É interessante discutir esta questão para os valores de vocês. Para comparação, a Figura 11 mostra valores de $\Delta T_{\text{máximo}}$ para diferentes valores da relação água/total, com base nos experimentos realizados pelas equipes em 2018. Onde se encaixam os valores da sua equipe?

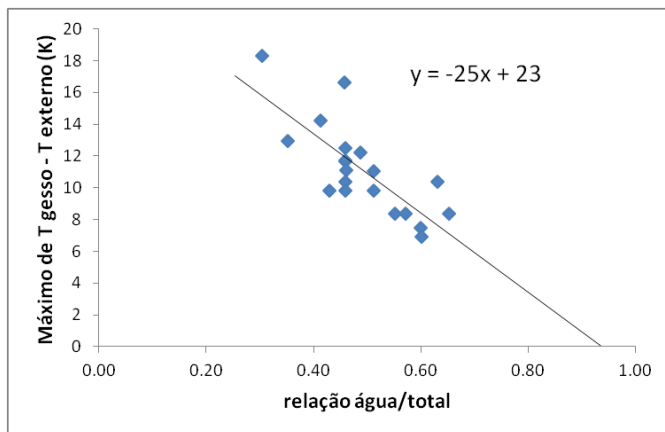


Figura 11 – $\Delta T_{\text{máximo}}$ do experimento para diferentes valores da relação água/total (dados de 2018)

Parte B – Experiência de resfriamento de água

A experiência paralela de medida do resfriamento da água tem o objetivo de trazer à luz, com mais detalhe, a ferramenta que utilizamos na análise do gesso: a taxa de resfriamento como função do equipamento e da temperatura. (No caso do gesso, só utilizamos um arranjo experimental.) Na experiência da água, trabalhamos com três variáveis: agitação da água, material do recipiente, e agitação do ar. A resistência total à condução do calor neste sistema é igual à soma das três resistências separadas (a da água, a do recipiente e a do ar), tal como em um sistema elétrico com três resistências em série. Se elas forem muito diferentes entre si, a maior delas terá o comando.

Como podemos comparar este efeito? Sugerimos utilizar o β da equação

$$T - T_{\text{ambiente}} = \alpha e^{\beta \text{ tempo}}$$

Para isso, sigam os mesmos passos iniciais do gesso (relembrando a aula prática na sala de micros):

a) criem uma coluna com a diferença entre a temperatura do gesso e a temperatura ambiente (coluna D - coluna C, por exemplo) e plote contra o tempo (coluna B); b) crie uma nova curva, apenas com a região de resfriamento, para fazer o ajuste; c) façam o ajuste exponencial, mostrando a equação (com vários dígitos) e R^2 ; d) tentem melhorar o ajuste, somando uma constante em torno de -1 grau até +1 grau (por tentativa e erro) (isto corresponde a corrigir descalibração dos sensores).

Façam isto para as quatro curvas, e verifiquem os valores de α e β para cada uma.

Discutam, por exemplo:

- quem foi mais afetado pelo tipo de refrigeração: α ou β ?
- qual fator teve maior efeito: a agitação da água, o recipiente, ou a agitação do ar?

Lembramos que as curvas correspondentes a agitação da água podem estar um pouco distorcidas devido ao aquecimento do motor que faz girar o ímã. Assim, estas curvas só chegam à temperatura ambiente depois de desligarmos o agitador, no final da aula.