



USP QUÍMICA
RIBEIRÃO PRETO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO – USP

APOSTILA DE QUÍMICA GERAL EXPERIMENTAL
1º semestre de 2016

Docentes responsáveis: Profa. Dra. Daniela Gonçalves de Abreu
Profa. Dra. Glaucia Maria da Silva

Técnicos: Daniela Mica Espimpolo
Janaína de Godoy Gonçalves

Monitor PEEG: Cintya Mendes Moraes

Ribeirão Preto – SP

Sumário

Instruções gerais	1
Experimento 1 – <i>Introdução ao Laboratório químico e técnicas de pesagem e transferência de sólidos e líquidos</i>	10
Experimento 2 – <i>Propriedades das substâncias: densidade</i>	19
Experimento 3 – <i>Propriedades das substâncias: solubilidade</i>	25
Experimento 4 - <i>Separação de misturas: Recristalização e extração com solventes</i>	32
Experimento 5 – <i>Propriedades das substâncias: Ponto de ebulição e ponto de fusão</i>	44
Experimento 6 – <i>Separação de misturas: Destilação e extração de óleos essenciais</i>	52
Experimento 7 – <i>Separação de misturas: Cromatografia</i>	59

INSTRUÇÕES GERAIS

De acordo com vários cientistas, a Química corresponde ao ramo da ciência que estuda a composição das substâncias, suas propriedades e transformações, utilizando convenções, classificações, princípios e generalizações para auxiliar no entendimento e interpretação de modelos.

Levando em conta essa definição, optou-se por dedicar a parte inicial da disciplina *Química Geral Experimental* ao estudo das propriedades das substâncias e dos métodos de separação.

1. Preparação para realizar os experimentos

Sempre leia com antecedência o roteiro da prática que será realizada, procurando compreender os objetivos e os procedimentos experimentais, prestando muita atenção às advertências em relação à segurança. Nos roteiros dos experimentos existe uma seção, denominada “Pré-exercícios de laboratório” (PEL), que o guiará para se preparar para a aula. Esses exercícios geralmente envolvem a resposta de questões e a preparação de tabelas, quadros e fluxogramas e seu cumprimento é OBRIGATÓRIO.

2. Recomendações para as aulas de laboratório

Para frequentar as aulas práticas, todo aluno deve usar um avental ou jaleco e portar uma espátula, um caderno de laboratório e o roteiro do experimento a ser executado no dia. Sem o avental, o aluno não poderá entrar no laboratório para realizar a prática e a falta de um ou mais itens será penalizada com nota zero de comportamento. A pontualidade também é muito importante.

O Caderno de laboratório deve ter o registro completo das atividades efetuadas no laboratório, numa linguagem direta e resumida. Os “Pré-exercícios de laboratório” devem ser feitos antes da realização do experimento e a maioria das anotações deve ser realizada durante a própria aula para evitar que se percam informações. Recomenda-se:

- o início do registro com o número do experimento e a data. Em seguida, o título e um breve resumo do que será feito durante a aula, contendo os objetivos e o procedimento que pode ser descrito através de um fluxograma, principalmente quando envolver várias etapas. Construa também tabelas para anotações dos dados experimentais, quando necessário.
- o desenvolvimento do hábito de fazer anotações dos dados e das observações individualmente e à tinta, evitando ocultar as anotações incorretas que podem ser úteis.
- o registro da análise dos dados (cálculos, construção de gráficos...) e das conclusões que respondem aos questionamentos iniciais.

As aulas práticas serão desenvolvidas em duplas. Não se recomenda o trabalho em equipe de três ou mais integrantes. Se um dos integrantes da dupla faltar, o outro integrante deverá realizar o trabalho individualmente. Siga o roteiro do experimento e não se esqueça dos procedimentos e normas de segurança discutidos na primeira aula da disciplina, tomando todas as precauções para evitar acidentes. Faça apenas as experiências indicadas e tente aproveitar o máximo para aprender técnicas e desenvolver habilidades. No final da aula, descarte os resíduos em recipientes adequados e lave toda a vidraria com detergente e uma escova apropriada. Enxágue várias vezes com água da torneira e duas ou três vezes com água destilada. Não é necessário enxugar nenhum material mas, após a limpeza, os mesmos deverão ser colocados nas bandejas que ficam na bancada principal.

3. Orientações para elaboração dos relatórios

De acordo com as Diretrizes Curriculares Nacionais para os cursos de Química (disponível em <http://portal.mec.gov.br/sesu/arquivos/pdf/130301Quimica.pdf>), os estudantes de química precisam, ao longo do seu curso de graduação, aprender a “interpretar e utilizar as diferentes formas de representação (tabelas, gráficos, símbolos, expressões, etc.)” e “comunicar corretamente os projetos e resultados de pesquisa na linguagem científica, oral e escrita (textos, relatórios, pareceres, "posters", internet, etc.) em idioma pátrio.” O desenvolvimento dessas competências e habilidades fazem parte dos objetivos das disciplinas práticas de Química como a Química Geral Experimental.

No intuito de contribuir para desenvolver no estudante o hábito de relatar por escrito, de forma circunstanciada, os experimentos desenvolvidos em laboratório, será então cobrado um relatório sobre cada prática realizada na disciplina Química Geral Experimental. O referido relatório deverá conter as seguintes partes:

a) **CAPA:** folha de apresentação com o nome da universidade, unidade, departamento, curso, disciplina, semestre e ano, título do experimento em destaque, nome dos integrantes da equipe que estão fazendo o relatório, nome dos professores responsáveis pela disciplina, data de entrega.

b) **RESUMO:** Texto de, no máximo, dez linhas que apresente de maneira clara, direta e concisa, o que você fez no experimento, principalmente os resultados alcançados.

c) **INTRODUÇÃO:** Texto que demanda a realização de um levantamento bibliográfico em livros e artigos científicos para que seja apresentada uma síntese da teoria necessária ao entendimento da prática e à discussão dos resultados. Tente identificar palavras chaves de assuntos abordados no experimento e não esqueça de citar as referências consultadas. Sugere-se que a citação das referências, em qualquer parte do trabalho, seja feita pelo número correspondente na lista de referências bibliográficas, conforme o modelo a seguir:

...o precipitado deve ser conversível em uma substância pura de composição química definida [1].

No final do relatório, no item referências bibliográficas, o item [1] será:

[1] BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. **Vogel:** Análise Inorgânica quantitativa. 4ª ed. São Paulo: Editora Guanabara, 1981. p. 335-371.

d) **OBJETIVOS:** Descrição dos objetivos que deveriam ser alcançados ao realizar o experimento, em relação à aprendizagem.

e) **MATERIAIS E MÉTODOS:** Descrição completa da metodologia utilizada, que permite a compreensão e interpretação dos resultados, bem como a reprodução do experimento. Sugere-se sua divisão em duas partes: a) Materiais e reagentes e b) Procedimento experimental. O primeiro item, Materiais e reagentes, deve conter uma lista de todo o material utilizado, tanto vidraria como reagentes e equipamentos. Coloque a procedência do reagente, o grau de pureza, a validade, a fórmula e o nome correto. A marca e especificação de cada equipamento devem ser citadas também. O segundo item deve descrever objetivamente o procedimento adotado no laboratório (incluindo modificações que tenham sido feitas no decorrer do experimento em relação ao procedimento originalmente proposto). Além disso, devem ser fornecidos detalhes como as quantidades utilizadas, temperaturas medidas, vidrarias, esquemas de montagens, tempo gasto e outras informações importantes para a compreensão do que foi realizado como as técnicas empregadas, os equipamentos utilizados e os procedimentos seguidos. Na redação das frases, utilize o tempo verbal de maneira apropriada e impessoal (determinou-se, transferiu-se, coletou-se). Não inclua nesse item as observações experimentais e os dados, pois, as mesmas fazem parte dos Resultados e Discussão.

f) **RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Esta parte descreve os principais resultados obtidos em aula, na sequência em que o procedimento foi realizado. Neste item estão incluídos os dados coletados (que podem ser apresentados na forma de tabela quando forem numerosos), o tratamento destes dados e sua análise, até se chegar aos resultados. É necessário apresentar detalhadamente todos os cálculos efetuados e os resultados obtidos podem ser apresentados na forma de tabelas ou gráficos. Mostre as equações das reações realizadas no laboratório, quando houver. Sempre que possível, compare os resultados obtidos com o que era esperado tendo por base a teoria (descrita na Introdução) ou resultados já publicados. Se os resultados forem muito diferentes do que era esperado, procure explicar porque à luz da literatura consultada na introdução, ou em possíveis erros experimentais. Indique sempre as unidades usadas nas medidas. Além disso, discuta (explique) cada observação experimental (mudança de cor, aquecimento, turvação, etc.) e os resultados obtidos (massa final, rendimento, ponto de fusão, entre outros).

As tabelas que apresentam os dados obtidos experimentalmente ou encontrados na literatura devem possuir um título e serem numeradas como no seguinte exemplo:

Tabela 1. Variação da constante de velocidade de decomposição do cefaclor, com a temperatura.

Temperatura (°C)	$10^2 \times k_{obs}$ (s ⁻¹)
30	1,785
40	3,653
50	7,640
60	16,90

Os gráficos, por sua vez, também devem ter um título e serem numerados. No entanto, essa indicação deve ser feita na parte inferior.

As ilustrações de qualquer tipo, assim como os gráficos e as tabelas, devem ser numeradas, identificadas e inseridas o mais próximo possível do texto no qual foram citadas. Jamais apresente uma tabela ou uma figura antes de citá-las no relatório:

Exemplo: A variação da ação enzimática da pepsina com a temperatura pode ser observada na Figura 1. (Insere-se a figura logo a seguir)

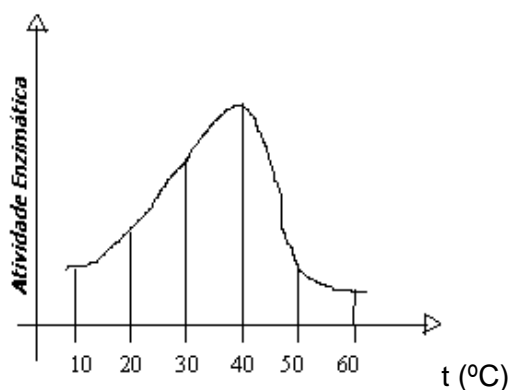


Figura 1. Variação da ação enzimática da pepsina em função da temperatura.

g) **CONCLUSÃO:** Parte do relatório em que se deve retomar cada um dos objetivos propostos e, com base nas observações que foram realizadas, comentar se os mesmos foram atingidos de forma satisfatória ou não. Coloque sua opinião sobre cada etapa realizada, como o preparo do

experimento, os procedimentos realizados e a coleta e a análise dos dados. E, por fim, faça uma síntese sobre as conclusões alcançadas com o trabalho. Não apresente nenhuma conclusão que não seja fruto de discussão do seu grupo.

h) REFERÊNCIAS: Espaço reservado à citação dos livros e artigos usados para escrever o relatório, bem como dos endereços eletrônicos. As referências devem ser numeradas na ordem de aparecimento no texto e devem ser escritas de acordo com as normas da ABNT, conforme os exemplos a seguir.

Livros: Sobrenome do primeiro autor em letras maiúsculas, vírgula, seguido pelas iniciais do(s) nome(s) desse autor. Idem para segundo e terceiro autores, sendo o nome dos autores separados por ponto e vírgula. Título do livro em itálico, negrito ou sublinhado seguido por ponto. Edição também seguida por ponto. Cidade da edição seguida por dois pontos. Editora, vírgula, em seguida ano da edição. Página(s) consultada(s).

Obs: Se houver mais de 03 autores acrescenta-se a expressão et al. após o primeiro autor.

[1] CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. *Fundamentos de Química Experimental*. São Paulo: EDUSP, 2004. 250 p.

Capítulo de livros: Sobrenome do primeiro autor do capítulo em letras maiúsculas, vírgula, seguido pelas iniciais do(s) nome(s) desse autor. Idem para segundo e terceiro autores, sendo o nome dos autores separados por ponto e vírgula. Título do capítulo. Palavra “In:” seguida pelo sobrenome do primeiro autor do livro em letras maiúsculas,, vírgula, iniciais do(s) nome(s) desse autor. Idem para segundo e terceiro autores, sendo o nome dos autores separados por ponto e vírgula. Título do livro em itálico, negrito ou sublinhado seguido por ponto. Edição também seguida por ponto. Cidade da edição seguida por dois pontos. Editora, vírgula, em seguida ano da edição. Página(s) consultada(s).

[2] JUSTI, R. Modelos e modelagem no ensino de química: um olhar sobre aspectos essenciais pouco discutidos. In: SANTOS, W.L.P.; MALDANER, O.A. *Ensino de química em foco*. Ijuí: Unijuí, 2010. p.94-125.

Artigos: Sobrenome do primeiro autor em letras maiúsculas, vírgula, seguido pelas iniciais do(s) nome(s) desse autor. Idem para segundo e terceiro autores, sendo o nome dos autores separados por ponto e vírgula. Título do artigo. Título do periódico científico (abreviado ou não) em itálico, negrito ou sublinhado seguido por vírgula. Local de publicação, numeração correspondente ao volume, fascículo ou número, páginas inicial e final, ano da publicação.

[3] GIBIN, G.B; FERREIRA, L.H. Avaliação dos Estudantes sobre o Uso de Imagens como Recurso Auxiliar no Ensino de Conceitos Químicos. *Química Nova na Escola*. São Paulo, v.35, n.1, p.19-26, 2013.

Artigos disponíveis na Internet: Idem ao anterior, seguido por “Disponível em: <endereço na Internet>” e por “Acesso em: dia mês abreviado ano”.

[4] GIBIN, G.B; FERREIRA, L.H. Avaliação dos Estudantes sobre o Uso de Imagens como Recurso Auxiliar no Ensino de Conceitos Químicos. *Química Nova na Escola*. São Paulo, v.35, n.1, p.19-26, 2013. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc35_1/04-RSA-87-10.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2013.

Documentos de acesso exclusivo por computador (on line): Sobrenome do primeiro autor em letras maiúsculas, vírgula, seguido pelas iniciais do(s) nome(s) desse autor. Denominação do documento. Endereço eletrônico entre os sinais < > precedido da expressão – Disponível em: – e a data de acesso precedida da expressão – Acesso em:.

[5] BOTELHO, D. Historiadores x jornalistas. Lista moderada pelo professor Galba Di Mambro. Mensagem recebida da lista eletrônica de História do Brasil; administrada pela Coordenação do Sistema de Informação da Universidade Federal de Juiz de Fora. Disponível em: <<http://www.elionet.ufjf.br/hbr-1>>. Acesso em: 19 jan. 2000.

Trabalhos apresentados em congressos e eventos: Sobrenome do primeiro autor em letras maiúsculas, vírgula, seguido pelas iniciais do(s) nome(s) desse autor. Idem para segundo e terceiro autores, sendo o nome dos autores separados por ponto e vírgula. Título do trabalho. Palavra “In:” seguida pelo nome do evento em letras maiúsculas, edição do evento, ano de realização, local de realização. Título da publicação em negrito (Atas, Anais, Livro de Resumos..) seguindo por três pontos. Local da publicação seguida por dois pontos, ano de publicação, páginas inicial e final do trabalho.

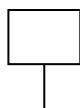
[6] CARNEIRO, M.H.S. As imagens no livro didático. In: ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENSINO DE CIÊNCIAS,1, 1997, Águas de Lindóia. **Atas...** Águas de Lindóia, 1997. v. 1. p. 366-376.

ELABORAÇÃO DE FLUXOGRAMAS

O termo Fluxograma designa uma representação gráfica de um determinado processo ou fluxo de trabalho, efetuado geralmente com recurso a figuras geométricas normalizadas e as setas unindo essas figuras geométricas. Através desta representação gráfica é possível compreender de forma rápida e fácil a transição de informações ou documentos entre os elementos que participam no processo em causa. (http://www.oficinadanet.com.br/artigo/desenvolvimento/como_fazer_um_fluxograma).

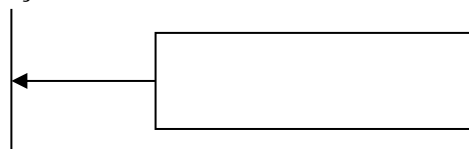
Em qualquer prática experimental é fundamental saber detalhadamente os procedimentos que deverão ser efetuados. No intuito de facilitar a interpretação do roteiro de nossas aulas práticas, vamos utilizar uma ferramenta, chamada fluxograma, que nada mais é do que um diagrama. Em sua montagem sugerimos que sejam usadas algumas representações propostas no projeto Chemical Bond Approach.

1) No começo do diagrama, insira os nomes, fórmulas e quantidades dos materiais iniciais (reagentes) em um retângulo. A partir da base do retângulo trace uma linha vertical até a próxima etapa;

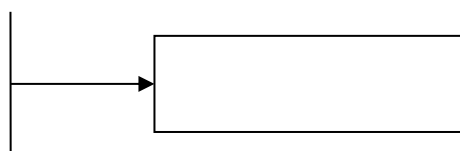


2) Indique a adição/retirada de um reagente dos materiais iniciais por meio de uma flecha perpendicular à linha vertical que une as duas etapas do processo;

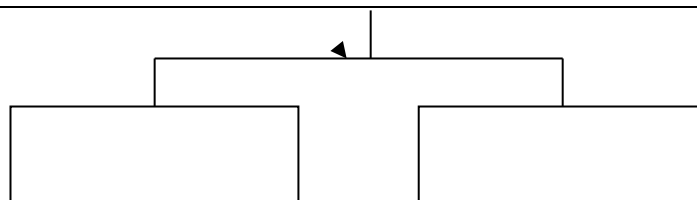
Adição



Retirada



3) Para indicar uma operação que resulte em dois caminhos, trace uma linha horizontal no fim da linha vertical e escreva o nome da operação entre parênteses, logo abaixo da linha horizontal.



REPRESENTAÇÃO GRÁFICA

Nas aulas práticas você verificará que os gráficos são freqüentemente utilizados para representar dados experimentais. No lugar de olhar para uma tabela como um conjunto de medidas realizadas, o cientista olha para o gráfico traçado a partir desses dados e percebe o comportamento geral das grandezas envolvidas naquela medição. Apesar de conter as mesmas informações da tabela, os gráficos propiciam o rápido reconhecimento de máximos, mínimos e de pontos de inflexão. Além de facilitarem operações matemáticas como interpolação, cálculo de valores médios e integração, que são difíceis de realizar por métodos numéricos.

Um gráfico é útil para mostrar a conexão entre duas ou mais grandezas físicas, sendo uma representação visual do modo como umas variam em relação às outras, ou seja, se existe uma linearidade, se existe apenas uma faixa de valores de x para os quais y aumenta linearmente e depois sofre um desvio desse comportamento, se existe uma função exponencial nessa relação e assim por diante. Esta informação visual fornecida pode então ser relacionada com o fenômeno físico ou químico envolvido.

Em geral, um gráfico é construído em um sistema de coordenadas cartesianas, que consiste de duas retas perpendiculares: o eixo x (**eixo das abscissas**), onde deve ser representada a variável independente, e o eixo y (**eixo das ordenadas**), onde deve ser representada a variável dependente.

A construção de um gráfico envolve as seguintes etapas:

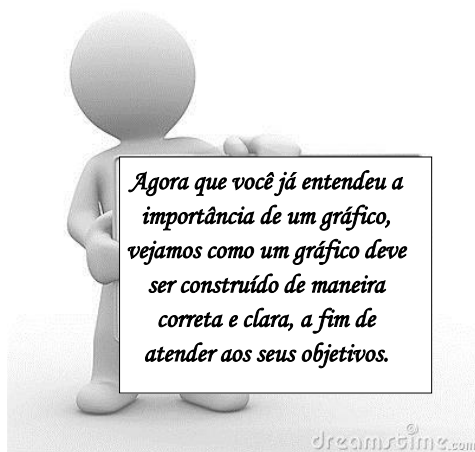
1) Definição dos eixos

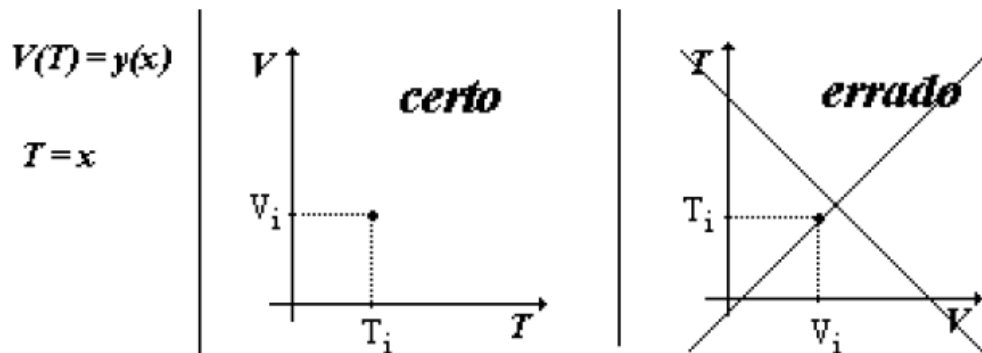
No eixo das abscissas (eixo horizontal ou eixo dos x) deve ser registrada a variável independente associada à grandeza que, ao variar, assume valores que não dependem dos valores da outra grandeza.

No eixo das ordenadas (eixo vertical ou eixo dos y) deve ser registrada a variável dependente associada à grandeza que, para variar, depende de como varia a outra grandeza.

Em outras palavras, registra-se a causa, variável x , no eixo horizontal e o efeito, variável y , ou função $y(x)$, no eixo vertical.

Exemplo: Se estamos observando como o volume responde à variação da temperatura, o volume é a variável dependente pois varia com a mudança de temperatura. Não seria razoável afirmar o contrário, afinal como que se poderia dizer que a temperatura variou em função da mudança do volume!





2) Registro dos eixos

Na parte inferior do eixo das abscissas, à direita, e preferencialmente fora da região quadriculada do papel milimetrado, deve ser registrada a variável independente, com sua unidade entre parênteses.

Na parte superior do eixo das ordenadas, à esquerda, e preferencialmente fora da região quadriculada do papel milimetrado, deve ser registrada a variável dependente, com sua unidade entre parênteses.

Observação: Se a unidade da grandeza incluir uma eventual potência de 10, com expoente positivo ou negativo, esta potência também deverá ser representada entre parênteses, junto com a unidade. Exemplo: $V (10^{-9} \text{ m}^3)$

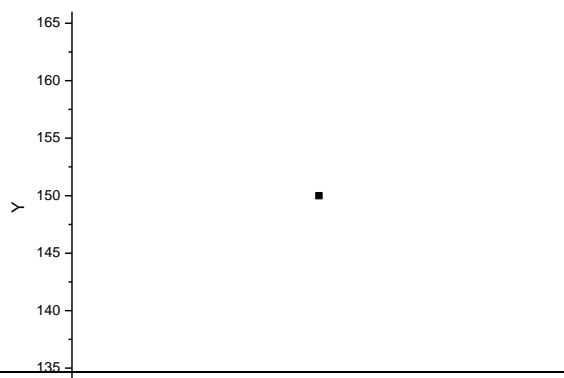
3) Determinação da posição do papel

Uma folha de papel milimetrado geralmente tem 28 cm no eixo vertical, e 18 cm no eixo horizontal, então, podemos usá-la nesta posição (“retrato”) ou em outra posição, invertendo os eixos (“paisagem”). Deve ser escolhida uma destas duas possibilidades: “retrato” ou “paisagem”, de modo a otimizar a construção do gráfico visando ocupar o melhor possível a folha.

Entretanto, “ocupar o melhor possível a folha” não significa que se deve usar a escala que preenche todo o papel. Na prática, deve-se escolher uma escala que facilite a leitura dos pontos experimentais, ou qualquer outro ponto representado no gráfico. Escolha uma escala com intervalos razoáveis, que facilitam a colocação dos dados e sua leitura.

4) Determinação das escalas

Na escolha da escala que vai ser usada em cada eixo deve-se localizar na tabela os valores máximos e mínimos das duas variáveis e em seguida traçar a escala de maneira a abranger todo o intervalo de valores da grandeza a ser representada, ou seja, de forma que todos os pontos caibam no gráfico.



5) Indicação de valores nos eixos

Tanto no eixo vertical, quanto no horizontal, devem ser indicados valores referenciais adequados à escala, em intervalos equidistantes, marcados com pequenos traços feitos perpendicularmente ao eixo em questão. Esses valores devem ser, preferencialmente, múltiplos de 2, 5, 10, 20, 50, 100, etc. **Nunca** use

múltiplos ou submúltiplos de números primos ou fracionários, tais como 3, 7, 9, 11, 13, 15, 17, ou 2,5; 3,3; 7,5; 8,25; 12,5; 16,21; etc. **Jamais** coloque os valores que correspondem aos dados (a não ser que esses, por acaso, coincidam com os intervalos escolhidos para um dos eixos). Além disso, a escala deve ser legível, isto é, *qualquer* ponto poderá ser lido no gráfico.

Por exemplo, uma escala que coincida o máximo possível com as linhas dos milímetros em uma folha de papel milimetrado, correspondendo cada cm da escala a 100g (assim, cada milímetro vale 10g), seria uma escala bastante razoável.

6) Marcação dos pontos experimentais

É fundamental que os pontos experimentais sejam bem marcados no gráfico, ou seja, para cada dado coletado, existirá um ponto com coordenadas x e y a ser marcado no gráfico. Por exemplo, para um líquido que, na temperatura de 15°C , ocupa um volume de 150 mL, o ponto correspondente no gráfico terá as seguintes coordenadas: (15, 150). Esses pontos devem ser identificados por um sinal que não deixe dúvidas sobre sua localização. Veja os exemplos a seguir:



Depois de marcado o ponto experimental não faça nenhuma marcação adicional, tal como fazer tracejados desde o ponto até os eixos. *Identifique apenas os pontos experimentais!*

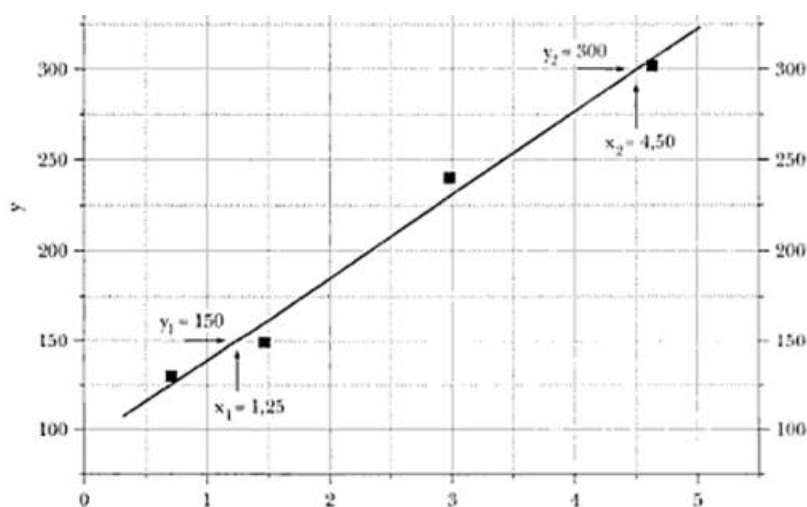
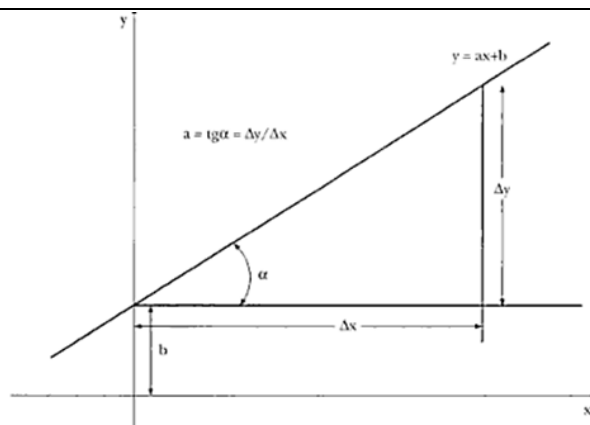
7) Traçado da curva

Após todos os pontos terem sido marcados, deve-se avaliar de que forma estes se relacionam para que possam ser unidos. O traçado da curva deve ser suave e contínuo, ajustando-se o melhor possível aos pontos experimentais. Nunca una os pontos experimentais por linhas retas, pois isto significa que a relação entre as grandezas é descontínua, o que dificilmente será verdadeiro.

No entanto, mesmo sabendo que a relação entre as grandezas é linear, como traçar uma reta se nem todos os pontos experimentais estão alinhados? Nesse caso podemos usar o conceito de **reta média**, ou da melhor reta, isto é, a reta que passa pela maioria dos pontos ou que melhor define a tendência dos pontos, mesmo que ela não os contenha todos. A reta média é facilmente traçada por computadores, mas quando traçada a mão exige certo cuidado e, portanto, dedique especial atenção nos casos em que seja necessário.

Equação da reta

A equação que define uma reta é $y = ax + b$, onde o parâmetro a é denominado *coeficiente angular* e b , *coeficiente linear da reta*. O parâmetro a relaciona as grandezas x e y e é, na verdade, a razão entre a variação das coordenadas de dois pontos quaisquer pertencentes à reta, ou seja, $a = \Delta y / \Delta x$. Tomando dois pontos quaisquer (P_1 e P_2), pertencentes à reta e diferentes dos pontos experimentais (dados tabelados), com coordenadas (x_1, y_1) e (x_2, y_2) respectivamente, a inclinação da reta será $a = (y_2 - y_1) / (x_2 - x_1)$. É importante atentar para o fato de que não se deve escolher os dados experimentais para esse cálculo, *exceto* no caso de só haver exatamente dois pontos experimentais. Também é recomendável tomar dois pontos bastante espaçados para minimizar os erros e pontos que tenham o valor de pelo menos uma das coordenadas igual ao valor de uma das divisões da escala. O coeficiente linear, por sua vez, indica o valor de y para o qual $x = 0$, ou seja, o valor de y correspondente ao ponto onde a reta intercepta o eixo das ordenadas.



Observação: Outro ponto importante é a **origem do gráfico**. Isto por dois motivos: o primeiro é a dúvida frequente dos estudantes sobre a possibilidade da origem ser outro ponto que não o $(0,0)$, ou seja, se os eixos podem começar de valores não-nulos e se cada eixo pode começar de valores diferentes. Ambos os casos são possíveis, isto é, os eixos não precisam começar do valor zero, baseado na conveniência para a escala, como num caso em que se tivesse o primeiro ponto sendo no valor 150, por exemplo, que fica muito distante do ponto 0 e isso prejudicaria na visualização do gráfico. Já com relação aos eixos começarem em valores diferentes, é igualmente por conta da conveniência, como num caso em que o primeiro valor de um eixo é 2 e do outro 1000, por exemplo. Se ambas as escalas comessem em um valor próximo ao 2 e tivessem o mesmo espaçamento entre os pontos, imagine o tamanho da folha para chegar ao valor 1000, certo?! O segundo motivo é a relação entre as grandezas que, em algumas vezes, implica em a origem ser um ponto do gráfico sem que isto esteja explícito pela determinação experimental. Para entender melhor isto, pense num carro que partirá de um ponto e com o decorrer do tempo percorrerá uma distância. Se avaliarmos como a distância percorrida varia em função do tempo, facilmente se pode perceber que, não decorrido tempo (ou decorrido 0 segundos de tempo), nenhuma distância terá sido percorrida, ou seja, para o tempo igual a 0 corresponde única e exclusivamente uma distância percorrida 0 e, portanto, o ponto $(0,0)$ obrigatoriamente faz parte da reta do gráfico, sem que se tenha "medido" isto, mas está lá e influencia na construção do gráfico. Será que este mesmo raciocínio se aplica à relação entre massa e volume de um líquido (sem que seja "medido" 0mL de líquido, você infere que isso corresponderia a uma massa 0 obrigatoriamente e o ponto $(0,0)$ estaria no gráfico?).

Experimento 1: *Introdução ao Laboratório químico e Técnicas de transferência de sólidos e líquidos*

O Laboratório Químico é um lugar de experimentação onde vocês terão a oportunidade de aprender Química sob um ponto de vista diferente do que poderiam atingir por intermédio de livros, demonstrações ou filmes; é a possibilidade de alcançar maior compreensão da Química e a oportunidade de ver e trabalhar com as próprias mãos. Para tal, são necessárias qualidades tais como dedicação, interesse, curiosidade, pontualidade, disciplina, entre outros.

A significação dos resultados obtidos dependerá muito do cuidado com que se desenvolverão as operações de laboratório. Boa técnica é mais do que uma questão de habilidade manual; requer uma atenção total aos propósitos essenciais da experiência.

No entanto, técnicas de Química não são objetivos, mas sim os instrumentos que nos permitem atingir a meta final, de extrair informações úteis a partir de observações pessoais. Aprender o manuseio de compostos e a manipulação de aparelhos é obviamente uma parte essencial à formação inicial de futuros professores de Química.

Nunca se esqueça que não se deve começar uma prática sem antes compreendê-la totalmente, isto significa **estudar o experimento antes de entrar no laboratório**.

1.1 Manuseio de líquidos e sólidos

Antes de retirar líquidos ou sólidos de um frasco, deve-se tomar alguns cuidados:

a) Ler o rótulo do frasco pelo menos duas vezes para se assegurar de que se tem em mãos, realmente, o líquido ou sólido desejado;

b) Se o líquido ou sólido que estiver manuseando for *corrosivo*, certifique-se que o frasco não esteja externamente umedecido; caso esteja, limpe-o com papel-toalha úmido e seque-o;

c) Para verter um líquido de um frasco, faça-o sempre no lado oposto ao rótulo; isto evita que o líquido escorra externamente sobre o rótulo, danificando-o e podendo, futuramente, impedir a identificação do líquido;

d) Ao retirar uma tampa plástica rosqueável de um frasco, nunca a coloque sobre a bancada com o lado aberto tocando a bancada. Deste modo, evita-se que o líquido, eventualmente, escorra da tampa para a bancada e, também, que a tampa se contamine por contato com a bancada;

e) Sob nenhuma hipótese, coloque objetos sujos no interior de um frasco, pois isto contaminaria a substância nele contida. Somente retorne uma substância ao seu frasco original se tiver certeza absoluta que ela não foi contaminada durante o seu manuseio;

f) Sempre que algum líquido ou sólido entrar em contato com as suas mãos, lave-as *imediatamente* com muita água e sabão.

g) Se a substância que se está manuseando é *volátil*, isto é, se ela evapora facilmente à temperatura ambiente (como é o caso de algumas substâncias nesta experiência), nunca cheire uma substância diretamente na boca do frasco, pois ela pode ser *muito tóxica*. Para evitar intoxicações graves, cheire as substâncias através do deslocamento de seus vapores, conforme ilustrado a seguir.



1.2 Técnicas de Volumetria

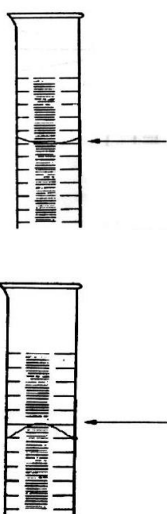
A prática de análise volumétrica requer a medida de volumes de líquidos com elevada precisão. Para efetuar tais medidas são empregados vários tipos de aparelhos, que podem ser classificados em duas categorias: **a)** Aparelhos calibrados para dar escoamento a determinados volumes; **b)** Aparelhos calibrados para conter um volume líquido. Na classe **a** estão contidas as pipetas e as buretas e, na classe **b**, estão incluídos os balões volumétricos.

A medida de volumes líquidos com qualquer dos referidos aparelhos está sujeita a uma série de erros devido às seguintes causas:

- a) Ação da tensão superficial sobre as superfícies líquidas.
- b) Dilatações e contrações provocadas pelas variações de temperatura.
- c) Calibração imperfeita dos aparelhos volumétricos.
- d) Erros de paralaxe.

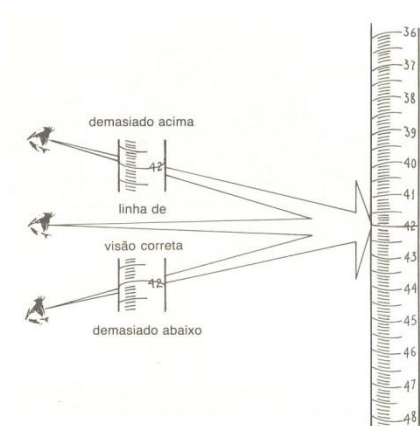
Medir volumes de líquidos em um recipiente significa comparar a sua superfície com a escala descrita no recipiente utilizado. Essa superfície é denominada menisco.

Os líquidos têm a propriedade de reduzir ao máximo a sua superfície. Esta propriedade denomina-se tensão superficial e está relacionada com a força na qual as moléculas de um líquido se atraem mutuamente. Se no interior de um líquido as forças de atração estão saturadas, na superfície está compensada só uma parte delas. Por isso as moléculas da superfície sofrem uma atração recíproca especialmente forte, é como se o líquido estivesse coberto por uma película autotensora. Essa força que contrai a superfície do líquido é o que chamamos de tensão superficial e varia para cada líquido, dependendo do caráter da interação intermolecular.



Para a água, a força de coesão entre as moléculas é parcialmente superada pelas de adesão entre ela e o vidro, e o menisco é côncavo, sendo que sua parte inferior (vértice) deverá coincidir com a linha de aferição.

No mercúrio, ao contrário, as forças de coesão são maiores que as de adesão entre o mercúrio e o vidro, e o menisco é convexo, sendo considerado para leitura sua parte superior.



Outra técnica importante é a posição do olho do observador. Este deverá estar sempre no mesmo nível da marca de aferição do recipiente. Se o observador estiver olhando por cima do menisco, observará um valor superior ao verdadeiro. Se estiver olhando por baixo do menisco, observará um valor inferior. Estes erros são conhecidos como **erros de paralaxe**.

De um modo geral, para medidas aproximadas de volumes de líquidos, usam-se provetas; para medidas precisas, usam-se pipetas, buretas e balões volumétricos, que constituem o chamado material volumétrico. Aparelhos volumétricos são calibrados pelo fabricante a uma temperatura padrão de calibração de 20° C.

Em trabalhos de laboratório, as medidas de volume aproximadas são efetuadas, na quase totalidade dos casos, com provetas graduadas, as medidas grosseiras, com béqueres com escala e as medidas volumétricas, chamadas precisas, com aparelhos volumétricos.

Aparelhos Volumétricos

a) Balões volumétricos: Os balões volumétricos são balões de fundo chato e gargalo comprido, calibrados para conter determinados volumes de líquidos.

Os balões volumétricos são providos de rolhas esmerilhadas de vidro ou de polietileno. O traço de referência marcando o volume pelo qual o balão volumétrico foi calibrado é gravado sobre a meia-altura do gargalo (bulbo). A distância entre o traço de referência e a boca do gargalo deve ser relativamente grande para permitir a fácil agitação do líquido depois de ser completado o volume até a marca (a solução deve ser bem homogeneizada). O traço de referência é gravado sob a forma de uma linha circular, tal que, por ocasião da observação, o plano tangente à superfície inferior do menisco tem que coincidir com o plano do círculo de referência. Os balões volumétricos são construídos para conter volumes diversos; os mais usados são os de 50, 100, 200, 500 e 1000.

Os balões volumétricos são especialmente usados na preparação de soluções de concentração conhecida. Para se preparar uma solução em um balão volumétrico, transfere-se ao mesmo, o soluto ou a solução a ser diluída. Adiciona-se, a seguir, solvente até cerca de 3/4 da capacidade total do balão. Misturam-se os componentes e deixa-se em repouso até atingir a temperatura ambiente, tendo-se o cuidado de não segurar o balão pelo bulbo. Adiciona-se solvente até “acertar o menisco”, isto é, até o nível do líquido coincidir com a marca no gargalo. As últimas porções do solvente devem ser adicionadas com um conta-gotas, lentamente, e não devem ficar gotas presas no gargalo. O ajustamento do menisco ao traço de referência deverá ser feito com a maior precisão possível. Fecha-se bem o balão e vira-se o mesmo de cabeça para baixo, várias vezes, agitando-o, para homogeneizar o seu conteúdo.

b) Pipetas: Existem duas espécies de pipetas:

- *Pipetas volumétricas*, construídas para dar escoamento a um determinado volume.
- *Pipetas graduadas* ou cilíndricas que servem para escoar volumes variáveis de líquidos.

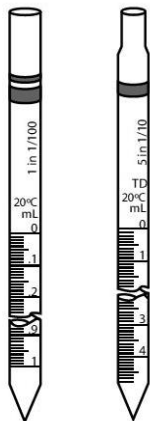
As *pipetas volumétricas* são constituídas por um tubo de vidro com um bulbo na parte central. O traço de referência é gravado na parte do tubo acima do bulbo. A extremidade inferior é afilada e o orifício deve ser ajustado de modo que o escoamento não se processe rápido demais, o que faria com que pequenas diferenças de tempo de escoamento ocasionassem erros apreciáveis. As pipetas volumétricas são construídas com as capacidades de 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 e 200 mL, sendo de uso mais freqüente as de 25 e 50 mL.

As *pipetas graduadas* consistem de um tubo de vidro estreito, geralmente graduado em 0,1mL. São usadas para medir pequenos volumes líquidos. Encontram pouca aplicação sempre que se quer medir volumes líquidos com elevada precisão. Têm a vantagem de se poder medir volumes variáveis.

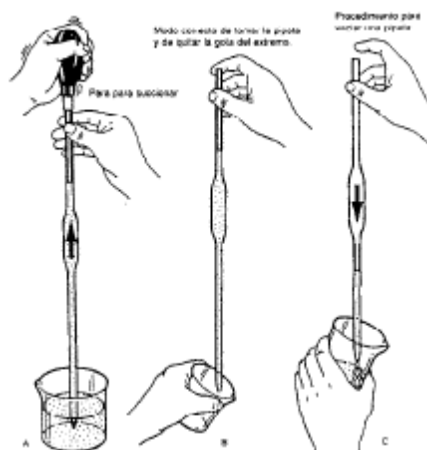
Quanto ao modo de operação, há dois tipos de pipetas em uso atualmente:

i) *Pipetas de esgotamento total*: contêm duas faixas na parte superior, indicando que as mesmas são calibradas para liberar sua capacidade total, assoprando-se até a última gota.

ii) *Pipetas de esgotamento parcial*: contêm na parte superior uma faixa estreita que as diferencia das pipetas de escoamento total. Não precisa ser assoprada



Para se encher uma pipeta, coloca-se a ponta da mesma no líquido e faz-se a sucção com a pêra de sucção (não use a boca para pipetar em laboratórios). Deve-se ter o cuidado em manter a ponta da mesma sempre abaixo do nível da solução do líquido. Caso contrário, ao se fazer a sucção, o líquido alcança a pêra de sucção ou a boca. A sucção deve ser feita até o líquido ultrapassar o traço de referência. Feito isto, tapa-se a pipeta com o dedo indicador (ligeiramente úmido), caso não se esteja usando a pêra de sucção, e deixa-se escoar o líquido lentamente até o traço de referência (zero). O ajustamento deve ser feito de maneira a evitar erros de paralaxe.



Para escoar os líquidos, deve-se colocar a pipeta na posição vertical, com a ponta encostada na parede do recipiente que vai receber o líquido; caso esteja usando a boca na pipetagem (técnica desaconselhável), levanta-se o dedo indicador até que o líquido escoe totalmente. Esperam-se 15 ou 20 segundos e retira-se a gota aderida a ponta da pipeta, encostando-a à parede do recipiente.

c) Buretas

As buretas servem para dar escoamento a volumes variáveis de líquidos. São constituídas de tubos de vidro uniformemente calibrados, graduados em 1mL e 0,1 mL. São providas de dispositivos, torneiras de vidro ou polietileno entre o tubo graduado e sua ponta afilada, que permitem o fácil controle de escoamento

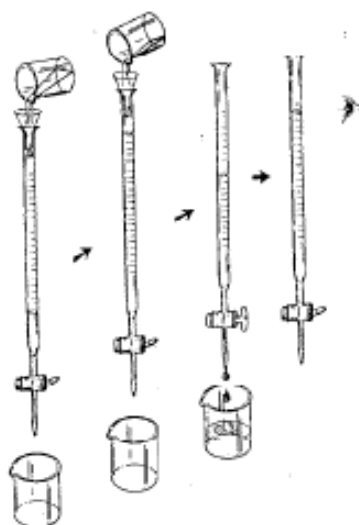
As buretas podem ser dispostas em suportes universais contendo mufas. As buretas de uso mais constantes são as de 50 mL, graduadas em décimos de mL; também são muito usadas as de 25 mL. Nos trabalhos de escala semimicro, são freqüentemente usadas as buretas de 5 e 10 mL, graduadas em 0,01 ou 0,02 mL.

Para o uso com soluções que possam sofrer o efeito da luz, são recomendadas buretas de vidro castanho.

As torneiras das buretas, quando forem de vidro, devem ser levemente lubrificadas para que possam ser manipuladas com mais facilidade. Serve para este fim uma mistura de partes iguais de vaselina e cera de abelhas; misturas especiais são encontradas no comércio.

Recomendações para uso da bureta

- A bureta limpa e vazia deve ser fixada em um suporte na posição vertical.
- Antes de se usar um reagente líquido, deve-se agitar o frasco que o contém, pois não é raro haver na parte superior do mesmo, gotas de água condensada.
- A bureta deve ser lavada, pelo menos uma vez, com uma porção de 5 mL do reagente em questão, o qual deverá ser adicionado por meio de um funil, em buretas que não possuam gargalo especial; cada porção é deixada escoar completamente antes da adição da seguinte.
- Enche-se então a bureta até um pouco acima do zero da escala e remove-se o funil.
- Abre-se a torneira para encher a ponta ou expulsar todo o ar e, deixa-se escoar o líquido, até que a parte inferior do menisco coincida exatamente com a divisão zero. Quando se calibra a bureta (acerto do zero) deve-se tomar o cuidado de eliminar todas as bolhas de ar que possam existir.
- Coloca-se o frasco que vai receber o líquido sob a bureta e deixa-se o líquido escoar, gota a gota, geralmente a uma velocidade não superior a 10 mL por minuto. Controla-se a torneira da bureta com a mão esquerda. Após o escoamento da quantidade necessária de líquido, espera-se de 10 a 20 segundos e lê-se o volume retirado.



1.3 Técnicas de Pesagem

A determinação de massa ou “pesagem” é uma das operações de laboratório mais importantes que é realizada com a utilização de balanças.

Há uma grande variedade de balanças de laboratório, desde as mais grosseiras até as de mais alta sensibilidade.

Balanças de mola: São balanças de um prato fixado em uma mola: A extensão da mola indica o peso.

Balanças de dois pratos: dois pratos são fixados nas pontas de uma alavanca. Em um deles a amostra é colocada, no outro contrapesos de massas definidas equilibram o braço da balança. Se as duas partes do braço da balança tiverem comprimentos iguais, a massa dos contrapesos será igual à massa da amostra.

Balanças Elétricas/Eletrônicas: São balanças de um único prato assentado sobre um cristal piezoelétrico (cristais que apresentam uma diferença de potencial elétrico entre faces perpendiculares à direção de uma força aplicada). O peso se lê diretamente numa escala digital. Essas balanças podem ser chamadas de semi-analíticas (precisão de cerca de 0,1g) ou analíticas com maior precisão.

Cuidados Gerais com Balanças de Laboratórios

O manejo de qualquer balança requer cuidados especiais por ser um instrumento de grande sensibilidade e alto custo. A confiabilidade de um instrumento de medida depende sempre do seu uso e trato corretos. Cuidados particulares devem ser tomados ao lidar com balanças de laboratórios particularmente com as balanças analíticas.

- 1) A balança deve ser colocada em lugar apropriado onde não há correntes de ar, incidência de luz solar, vibrações ou intenso movimento de pessoas.
- 2) A balança deve ser equilibrada. Muitas balanças possuem um nível de água para facilitar essa operação.
- 3) Nunca coloque a mão numa balança analítica (o fluxo de ar e a temperatura da mão, diferente da temperatura do interior da balança interferem na precisão da medida): usar sempre pinças para introduzir a amostra nessas balanças.
- 4) A amostra deve ser sempre colocada sobre um vidro de relógio, um béquer, papel manteiga ou em um pesa-filtro.
- 5) Não pegar o suporte da amostra com as mãos, principalmente quando pesagens comparativas são realizadas (impressões digitais ou impureza pesam...).
- 6) Nunca fazer transferências de substâncias dentro de uma balança analítica ou com o suporte da amostra sobre o prato da balança: alguma coisa pode cair fora do suporte sujando ou danificando o equipamento.
- 7) Não colocar na balança nenhuma substância que não esteja à temperatura ambiente.
- 8) Conservar a balança sempre limpa, retirando qualquer respingo, partículas ou poeira de seus pratos com a escova que se encontra na balança ou do lado dela.
- 9) Líquidos e sólidos, em pó ou granulados, devem ser mantidos em algum recipiente seco, previamente pesado e à temperatura ambiente.
- 10) Se, durante a pesagem, o material for passível de interagir com a atmosfera (evaporação, oxidação, absorção de umidade), o frasco deve ser fechado.
- 11) Toda transferência de amostra deve ser feita somente quando os pratos estiverem travados.

- 12) Usar pinças e espátulas, nunca usar os dedos para manusear objetos e substâncias que estão sendo pesadas;
- 13) Ao terminar seu trabalho, remover todos os pesos e objetos da balança, verificar a sua limpeza, mantendo-a coberta ou fechada. Zerar a balança, se for o caso. Desligar as balanças elétricas.

2. Pré-exercícios de laboratório (PEL)

- Por qual motivo existem dois tipos de pipetas? Como elas se diferenciam?
- Para preparar uma solução estoque a partir de um padrão, é mais aconselhável usar uma pipeta volumétrica ou graduada?
- Para preparar uma solução que posteriormente terá sua concentração determinada por titulação, qual pipeta é a mais adequada?
- O que pesa mais: 1 kg de chumbo ou 1 kg de algodão? E se colocarmos estas amostras dentro de um balde com água, elas ocuparão o mesmo volume? Por quê?
- Faça, em seu caderno, um fluxograma com todo o procedimento experimental que será realizado no laboratório. Elabore também um fluxograma dos dados que serão coletados, deixando prontas em seu caderno de laboratório as tabelas que serão usadas.

As respostas das questões e os fluxogramas deverão ser apresentados no dia do experimento. Além disso, prepare-se para ser arguido sobre o experimento no dia da aula.

3. Objetivos

Possibilitar que os alunos conheçam técnicas básicas de laboratório como o manuseio de balança, balões volumétricos e pipetas, além de introduzir os fundamentos sobre propagação de erros e escolha de materiais no laboratório químico.

4. Parte experimental

4.1 Materiais e reagentes

Cloreto de sódio (NaCl)	Balanças Analítica e semi-analítica
Espátula	Vidro de relógio
Béquer de 50mL	Provetas de 25, 50 e 100 mL
Erlenmeyer de 125 mL	Pipetas volumétrica de 10 e 20 mL
Pipeta graduada de 5 mL	Bureta de 25 mL
Termômetro	Balões volumétricos de 25, 50 e 100 mL

4.2 Procedimentos

4.2.1 Uso de balanças

Efetue as operações de pesagem descritas a seguir:

- Pesagem de um composto sólido.
 - Pese, numa balança analítica, 1 béquer de 50 mL. Anote o resultado com todas as casas decimais significativas. Repita esse procedimento 5 vezes com o mesmo béquer. Calcule a média e o desvio.
 - Anote o resultado que é a tara do béquer.
 - Pese cerca de 2,0 g de NaCl usando um vidro de relógio (balança semi-analítica). Transfira esse NaCl para o béquer 'tarado'.

- a4. Pese o béquer contendo o NaCl. Anote o resultado com todas as casas decimais significativas. Repita esse procedimento 5 vezes com a mesma amostra de NaCl. Calcule a média e o desvio.

4.2.2 Medidas de volume

a) Comparação entre proveta e béquer

Preencha a proveta de 25mL com água destilada e acerte o traço de aferição. Transfira esse volume cuidadosamente para um béquer de 50mL. Compare o volume final. Anote suas observações na tabela de resultados.

b) Comparação entre proveta e erlenmeyer

Preencha uma proveta de 50mL com água destilada e acerte o traço de aferição. Transfira para um erlenmeyer de 125mL limpo e seco. Compare o volume final. Anote suas observações na tabela de resultados.

c) Comparação entre béquer e erlenmeyer

Adicione 200mL de água destilada num béquer de 250mL. Transfira para um erlenmeyer de 250mL limpo e seco. Compare o volume final. Anote suas observações na tabela de resultados.

d) Comparação entre proveta e balão volumétrico

Preencha uma proveta de 100mL com água destilada e acerte o traço de aferição. Transfira para um balão volumétrico de 100mL limpo e seco. Compare o volume final. Anote suas observações na tabela de resultados.

e) Comparação entre bureta e balão volumétrico

Fixe uma bureta de 50mL no suporte. Feche a torneira de controle de escoamento. Coloque um béquer de 100mL embaixo da bureta. Encha a bureta com água destilada e observe se há vazamentos e se há bolhas entre a torneira e a extremidade inferior da bureta. Caso tenha bolhas, abra a torneira rapidamente até removê-las. Em seguida, encha a bureta com água destilada e acerte o menisco com o traço de aferição (zero), que fica na parte superior. Segure a torneira com a mão esquerda e usando os dedos polegar e médio dessa mão, inicie o escoamento. Transfira 50mL de água da bureta, para um balão volumétrico de 50mL limpo e seco. Compare o volume final. Anote suas observações na tabela de resultados.

f) Comparação entre pipeta graduada e volumétrica

Meça 5mL de água destilada em uma pipeta volumétrica de 5mL e transfira para uma proveta de 10mL limpa e seca. Meça 5mL de água destilada em uma pipeta graduada de 5mL e transfira para uma outra proveta de 10mL limpa e seca. Compare os volumes. Anote suas observações na tabela de resultados.

g) Técnica de pipetagem

Pipete, com pipeta graduada, e transfira para os tubos de ensaio, os seguintes volumes:

Tubo de ensaio	1	2	3	4	5
Volume de água (mL)	1,0	5,0	2,7	3,8	4,5

Tabela . Resultados das comparações das medida de volume.

Procedimento	Observações
a	
b	
c	
d	
e	
f	

Ainda sobre o assunto ...

A) Leia abaixo uma notícia que trata de um assunto pertinente ao experimento que você realizará e responda ao que segue

“Fiscalização apreende balanças por erro na pesagem”

“Quatro balanças apreendidas. Esse foi o saldo inicial da fiscalização desta terça-feira, em feiras livres de Goiânia. Na primeira feira, a Dom Bosco, localizada no Setor Oeste, os fiscais da Superintendência do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) encontraram erros que lesam o consumidor e que ocorrem, em alguns casos, por falta de manutenção no instrumento...”

Publicado no Portal do INMETRO de Goiás, na página do Governo Federal, em 07/03/2006

[<http://www.inmetro.gov.br/?pagina=16&id=104>]

O texto cita um motivo comum para erros de medida em instrumentos, que é a falta de manutenção (descalibragem). Procure explicar o que é o ato de calibrar um equipamento e pesquise quais são outras causas comuns que geram erros em equipamentos. Diga que implicações práticas e que consequências esses problemas trariam, na sua opinião, em atividades importantes do cotidiano, como por exemplo a fabricação de um remédio.

B) Arquimedes e a coroa do Rei

Havia, em Siracusa, um rei que decidiu um dia oferecer aos deuses uma coroa de ouro, cuja confecção foi ordenada a um artesão da cidade, que recebeu uma boa quantidade de ouro puro para tal finalidade. À data combinada, o artesão a entregou ao rei. Este, desconfiado de que a coroa não tinha ouro puro, apesar da aparência impecável, e sim prata misturada, chamou Arquimedes, um cidadão de destacada inteligência, que ficou incumbido da missão de descobrir se a coroa era fraudulenta ou não, sob a condição de ser punido caso não o fizesse. Preocupado com isso, decidiu um dia tomar banho e, ao entrar na banheira, começou a gritar e pular: Eureka, Eureka!, certo de que havia solucionado o problema.

Esta é uma conhecida história que circula na Internet, em revistas, livros e que é passada adiante há anos. Explique, do ponto de vista químico, como Arquimedes pôde solucionar o problema da falsificação da coroa, evidenciando como e que propriedade da matéria foi usada nesse caso.

5. Referências Bibliográficas

GIESBRECHT, E. Et al. **Experiências em Química: Técnicas e Conceitos Básicos**. São Paulo: Editora Moderna, 1979.

SILVA, R. R.; BOCCHI, N.; ROCHA FILHO, R. C. **Introdução à Química experimental**. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: EDUSP, 2004.

Experimento 2 – Propriedades das substâncias: densidade

1. Introdução

As substâncias químicas possuem propriedades cuja determinação minuciosa leva às suas identificações, entre outras informações. Na análise de uma amostra de uma substância desconhecida, a comparação das informações obtidas com os dados da literatura pode conduzir à sua identificação.

As propriedades da maioria das substâncias são encontradas em Handbooks e em páginas da Internet como no Livro de Química do National Institute of Standards and Technology (NIST) na Web (<http://webbook.nist.gov/chemistry/index.html.pt>). Quando um novo composto é isolado ou sintetizado, suas propriedades, quase sempre, acompanham o registro na literatura.

Os Handbooks são compilações que congregam uma infinidade de informações. Por exemplo o CRC Handbook of Chemistry and Physics reuni dados sobre várias áreas da ciência tais como: Matemática, Física, Química e Astronomia, dentre outras. Ele é dividido por seções, sendo que no início de cada seção há explicações de como se utilizar o seu conteúdo.

CRC Handbook
OF
Chemistry and Physics

A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data

Section 1: Basic Constants, Units, and Conversion Factors

Fundamental Physical Constants
Standard Atomic Weights (2001)
Atomic Masses and Abundances
Electron Configuration of Neutral Atoms in the Ground State
International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)
Conversion of Temperatures from the 1948 and 1968 Scales to ITS-90
International System of Units (SI)
Units for Magnetic Properties
Conversion Factors
Conversion of Temperatures
Conversion Factors for Energy Units
Conversion Factors for Pressure Units
Conversion Factors for Thermal Conductivity Units
Conversion Factors for Electrical Resistivity Units
Conversion Factors for Chemical Kinetics
Conversion Factors for Ionizing Radiation
Values of the Gas Constant in Different Unit Systems
Periodic Table of the Elements

Section 2: Symbols, Terminology, and Nomenclature

Symbols and Terminology for Physical and Chemical Quantities
Nomenclature of Chemical Compounds
Nomenclature for Inorganic Ions and Ligands
Organic Substituent Groups and Ring Systems
Scientific Abbreviations and Symbols
Greek, Russian, and Hebrew Alphabets
Definitions of Scientific Terms
Thermodynamic Functions and Relations

Section 3: Physical Constants of Organic Compounds
Physical Constants of Organic Compounds
Diamagnetic Susceptibility of Selected Organic Compounds

No.	Name	Synonym	Mol. Form.	CAS RN	Mol. Wt.	Physical Form	mp/°C	bp/°C	den/g cm ³	n _D	Solubility
1	Abata	Temeproz	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ F ₃ S ₂	3383-96-3	486.490		30		1.32		
2	Abietic acid		C ₁₉ H ₃₁ O ₂	514-70-3	302.451	sol. p (sl-w)	173.5	250			vs. aca. bz. with EtOH
3	Abietic acid		C ₁₉ H ₃₁ O ₂	21293-29-9	304.318	cry (ch-peth)	160	sub 120			vs. aca. with chl
4	Acaceln	5,7-Dihydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4H-1-benzopyran-4-one	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	480-44-4	294.293	ye nd (25% a)	263				vs EtOH
5	Acetaboliol (a)		C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	57517-30-4	336.426	cry	121				
6	Acetopone		C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	77-46-3	332.374	po ya nd (eth) (l) (sl a)	293				sl H ₂ O
7	Acenaphthene	1,2-Dihydroacenaphthylene	C ₁₂ H ₁₀	89-32-0	154.207		95.4	210	1.202 ²⁰	1.6049 ²⁰	H ₂ O; sl EtOH, chl; vs. bz. s HOAc
8	Acenaphthylene	Acenaphtholene	C ₁₂ H ₈	208-35-9	152.102		97.8	280	0.8097 ²⁰		H ₂ O; vs EtOH, with. bz; sl chl
9	1,2-Acenaphthyleneolone		C ₁₂ H ₈ O ₂	82-86-0	182.176	ye nd (HOAc)	261		1.4933 ²⁰		H ₂ O; sl EtOH, bz. HOAc; s lig
10	Acenocoumarol	Nicoumalone	C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₂	152-72-7	353.326	cry (aca aq)	158				H ₂ O
11	Acaphole	Phosphorimidic acid, acetyl-, O,S-dimethyl ester	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	30680-19-1	185.186		88		1.35 ²¹		
12	Acetpinacolne		C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	61-00-7	326.455	cryst oil		230 ²²			
13	Acetulfama		C ₇ H ₁₀ N ₂ S	33686-90-6	165.159	nd (bz)	129.2				s bz, chl
14	Acetolacide	Ethanol	C ₂ H ₄ O	75-07-0	44.052	vol liq or gas	-125.37	20.1	0.7934 ²³	1.3316 ²³	misc H ₂ O, EtOH, with. bz; sl chl
15	Acetolacide p-benylhydrazona		C ₁₀ H ₁₀ N ₂	1035-07-4	154.178		80.5		1.50 ²¹ , 1.35 ²¹		vs EtOH
16	Acetolacide	Acetaldehyde oxime	C ₂ H ₅ N ₂ O	107-29-9	59.097	nd	45	115	0.9656 ²³	1.4264 ²³	s H ₂ O, chl; misc EtOH, with
17	Acetamida	Ethanamida	C ₂ H ₅ NO	60-35-6	59.097	trp mol (sl-aq)	80.16	222.0	0.9999 ²³	1.4278	vs H ₂ O, EtOH
18	Acetanilide	N-Phenylacetamide	C ₈ H ₉ NO	103-84-4	135.169		-114.3	304	1.2193 ²³		sl H ₂ O; vs EtOH, aca; s with. s bz; sol
19	Acetazolamida	N-[5-(4-minoazolonyl)-1,3,4-thiazolol-2-yl]acetamide	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₃	50-66-6	222.246		260.5				sl H ₂ O
20	Acetilan		C ₇ H ₁₀ O ₂ PS ₂	916-54-0	272.322	liq		157 ²⁴	1.78 ²¹		
21	Acetic acid	Ethanoic acid	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	60.052		16.64	117.6	1.0448 ²⁵	1.3720 ²⁵	misc H ₂ O, EtOH, with. aca; bz; s chl; O ₂
22	Acetic acid, 2-phenylhydrazide		C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O	114-89-0	190.177	had pr (W)	133.0				vs H ₂ O, EtOH; sl with. chl; bz; s bz
23	Acetic anhydride		C ₄ H ₆ O ₃	106-24-7	102.090	liq	-74.1	139.5	1.082 ²⁶	1.3907 ²⁶	vs H ₂ O; s EtOH, bz; misc with sl ete
24	Acetacetonilide		C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₂	102-01-2	177.200	pr or nd (bz or liq)	86				sl H ₂ O; s EtOH, with. bz; chl; aca; lig
25	Acetoacetic acid		C ₄ H ₆ O ₃	541-50-4	102.090	cry (eth)	36.5	dec 100			vs H ₂ O, with EtOH
26	2-Acetoacetoacetyl malacrylate	2-(Malacroyloxy)ethyl acetoacrylate	C ₁₆ H ₂₁ O ₇	21282-97-3	214.215	liq		100 ²⁷	1.122	1.4893 ²⁷	
27	Acetoblor		C ₁₀ H ₁₂ O ₂ W ₂	34256-82-1	280.758	ye liq		194 ²⁸		1.5272 ²⁸	sl H ₂ O

PHYSICAL CONSTANTS OF ORGANIC COMPOUNDS (G)

Como todos os dados são colocados na forma de tabelas e as informações são muitas, houve a necessidade de se criar códigos e símbolos para compactar um máximo de informações num espaço mínimo. Dessa forma, todas as tabelas são precedidas de textos explicativos e de tabelas dos símbolos e das abreviações organizadas em ordem alfabética. A procura de informações no *Handbook* também pode ser realizada usando o índice que se encontra no final do livro que remete às seções e páginas.

A densidade

A densidade de uma substância é a razão da sua massa pelo seu volume, ou a massa de uma unidade de volume. A massa e o volume dependem da quantidade da substância, porém a densidade é constante em uma temperatura e uma pressão definidas. As propriedades que não dependem da extensão dos sistemas são chamadas **propriedades intensivas** e são sempre expressas pela razão de propriedades que dependem da extensão dos sistemas como é aqui o caso da massa e do volume. As densidades de uma gota de água, da água num balde ou numa piscina olímpica são exatamente as mesmas, isto é 996,512 g/L a 27°C sob pressão de uma atmosfera. Alguns exemplos de propriedades intensivas são: massa por mol, km/hora, preço por quilo. As unidades de densidade são: g/mL ou g/cm³, kg/L, kg/m³, etc. A temperatura, a pressão e a composição devem ser mencionadas uma vez que a densidade varia com a temperatura, com a pressão e com a composição.

2. Pré-Exercícios de laboratório (PEL)

- Explique porque, em dias muito frios, é possível encontrar uma camada de gelo na superfície dos lagos.
- Procure as densidades do alumínio e do cobre na literatura especializada, compare-as e tente explicar a que se deve a diferença de densidade entre estes dois metais.

- c) Com qual finalidade um *Handbook* pode ser usado na disciplina de Química Geral Experimental?
- d) Antes de iniciar o seu experimento, prepare, em seu caderno, um fluxograma com todos os procedimentos experimentais que serão realizados com o objetivo de racionalizar as atividades identificando a sequência lógica dos trabalhos. Elabore também um fluxograma da interconexão dos dados que serão coletados. Deixe espaço em seu caderno para as tabelas onde anotar os resultados das medidas. As respostas às questões e os fluxogramas deverão ser apresentados no dia do experimento.

3. Objetivos do experimento

Determinar a densidade de sólidos e líquidos.

4. Parte Experimental

4.1 Materiais e reagentes

Balança analítica	1 proveta de 20 mL
Balança semi-analítica	1 pipeta volumétrica de 20mL
1 béquer de 250 mL	1 pisseta
1 béquer de 50 mL	1 picnômetro
1 termômetro	Cloreto de sódio
1 vidro de relógio	Álcool comercial
2 erlenmeyers de 125 mL	Leite
Amostras sólidas	

4.2 Procedimentos

4.2.1 Determinação da densidade utilizando uma proveta

Cada grupo vai receber uma amostra sólida que deverá ser pesada conforme os procedimentos do item **a1**. Anote sua massa e desvio.

Com o auxílio de uma pisseta, coloque 10 ml de água deionizada na proveta de 20mL. Ajuste o menisco e anote o volume.

Pese a amostra segundo **a1**.

Transfira a amostra para a proveta, inclindo-a em aproximadamente 30° para evitar respingos. Se houver bolhas nas paredes da proveta ou na superfície da amostra, bata levemente na base da proveta para desprender essas bolhas. Anote o novo volume.

Determine o volume da amostra que é a diferença entre o volume final e o volume inicial.

Com os resultados obtidos acima, calcule a densidade da amostra. Compare a densidade calculada com os valores da literatura, sabendo qual é a natureza da amostra.

Repita a operação para as demais amostras, anotando os valores encontrados para cada uma delas na tabela em seu caderno (você pode usar como modelo a tabela a seguir).

Amostra	Massa/g	Volume inicial/mL	Volume final/mL	Volume amostra/mL	Densidade/ g.mL ⁻¹

4.2.2 Determinação da densidade utilizando um picnômetro

O picnômetro é um "Frasco aferido destinado à medição de massa específica de sólidos ou líquidos" (dicionário Aurélio):



http://www.dist.com.br/show_produtos.php?code=264&cat_num=51

4.2.2.1 Calibração do picnômetro

O picnômetro deve ser previamente calibrado, conforme as instruções a seguir:

- 1) Em um béquer de 250 mL limpo, coloque aproximadamente 150 mL de água desionizada. Aguarde algum tempo até atingir o equilíbrio térmico à temperatura ambiente e, com o auxílio de um termômetro, meça a temperatura da água.
 - 2) Pese cuidadosamente o picnômetro (vazio e seco) **com a sua tampa**. Anote sua massa. Lembre-se de utilizar uma folha de papel ou uma pinça para manusear o picnômetro.
 - 3) Encha o picnômetro com parte da água desionizada do béquer. Tampe-o de maneira que o excesso de água escorra pelo capilar. Verifique se bolhas de ar não ficaram aprisionadas no seu interior. Se isso ocorreu, remova-as e encha o picnômetro novamente. Coloque o picnômetro dentro do béquer contendo o restante da água destilada, evitando que o nível de água do béquer atinja a sua tampa. Aguarde algum tempo até atingir o equilíbrio térmico com o ambiente e meça e anote a temperatura da água.
 - 4) Use uma folha de papel para segurar o picnômetro e, com um papel poroso, enxugue cuidadosamente o líquido da parte externa do picnômetro. Pese o picnômetro contendo a água. Anote a massa.
 - 5) Repita as operações 1 até 4 duas vezes retirando o picnômetro da balança a cada pesagem.
- Atenção! Procure realizar estas operações da forma mais delicada e rápida possível, para não sujar ou engordurar as paredes externas do picnômetro e para evitar que o líquido mude de temperatura ou evapore.

A diferença entre a massa do picnômetro cheio e a massa do picnômetro vazio é a massa da água. Utilize os dados obtidos e a tabela 1 para determinar o volume do picnômetro. Interpole para frações de grau Celsius, se necessário.

Tabela 1. Densidade da água (Baccan *et al*, 2007)

T/°C	d/(g cm ⁻³)	T/°C	d/(g cm ⁻³)
10	0,999700	20	0,998203
11	0,999605	21	0,997992
12	0,999498	22	0,997770
13	0,999377	23	0,997538
14	0,999244	24	0,997296
15	0,999099	25	0,997044
16	0,998943	26	0,996783
17	0,998774	27	0,996512
18	0,998595	28	0,996232
19	0,998405	29	0,995944

4.2.2.2 Determinação da densidade do álcool comercial

Segure sempre o picnômetro com uma folha de papel!

- 1) Lave três vezes o picnômetro com um pequeno volume do líquido cuja densidade será determinada (álcool comercial) para remover os resíduos de água do seu interior. Descarte estas alíquotas num local apropriado.
- 2) Adicione o álcool (sugestão: ao encher o frasco com álcool, tome cuidado para não ocorrer a formação de bolhas, pois isto acarretaria erros nos resultados) e coloque a tampa de maneira que o excesso de líquido escorra pelo capilar. Com um papel poroso, enxugue o líquido presente na parte externa do picnômetro.
- 3) Pese o picnômetro (contendo o líquido) e anote sua massa. Repita a pesagem mais duas vezes, retirando o picnômetro da balança a cada pesagem. Utilize um pedaço de papel para manusear o picnômetro. Meça a temperatura do líquido.
- 4) Anote os dados, utilizando o modelo de tabela a seguir. A massa do álcool é a diferença entre as massas do picnômetro cheio e vazio. A densidade do álcool é a razão da massa do álcool dividida pelo volume do picnômetro previamente determinado.

	Medida 1	Medida 2	Medida 3
Massa do picnômetro vazio			
Massa do picnômetro + álcool			
Massa do álcool			
Volume de álcool			
Densidade do álcool			
	Densidade média = +/- g/mL		

4.2.2.3 Determinação da densidade do leite

Segure sempre o picnômetro com uma folha de papel!

- 1) Lave três vezes o picnômetro com um pequeno volume do líquido cuja densidade será determinada (álcool comercial) para remover os resíduos de leite do seu interior. Descarte estas alíquotas num local apropriado.
- 2) Adicione o leite (sugestão: ao encher o frasco com leite, tome cuidado para não ocorrer a formação de bolhas, pois isto acarretaria erros nos resultados) e coloque a tampa de maneira que o excesso de líquido escorra pelo capilar. Com um papel poroso, enxugue o líquido presente na parte externa do picnômetro.
- 3) Pese o picnômetro (contendo o líquido) e anote sua massa. Repita a pesagem mais duas vezes, retirando o picnômetro da balança a cada pesagem. Utilize um pedaço de papel para manusear o picnômetro. Meça a temperatura do líquido.
- 4) Anote os dados, utilizando o modelo de tabela a seguir. A massa do leite é a diferença entre as massas do picnômetro cheio e vazio. A densidade do leite é a razão da massa do leite dividida pelo volume do picnômetro previamente determinada.

	Medida 1	Medida 2	Medida 3
Massa do picnômetro vazio			
Massa do picnômetro + leite			

Massa do leite			
Volume de leite			
Densidade do leite			
	Densidade média = +/- g/mL		

5. Sugestões para elaboração do relatório

- Discuta as possíveis fontes de erro neste experimento e dê uma interpretação para os desvios calculados. Não se esqueça: toda medição envolve uma larga série de erros experimentais, sistemáticos e não- sistemáticos.
- Compare as densidades obtidas com os valores encontrados no *Handbook* na literatura especializada e avalie a qualidade do seu trabalho, a pureza das substâncias, as condições ambientes (NaCl é higroscópico, por exemplo), a qualidade dos equipamentos. Sugira outras fontes de erros.
- Descreva outros métodos que poderiam ser utilizados para se determinar a densidade de sólidos e de líquidos.
- Como você poderia determinar a densidade de uma rolha de cortiça?
- Compare e discuta os dados da tabela 1 com os dados do *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

6. Referências bibliográficas

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2007. p.292.

Experimento 3 – *Propriedades das substâncias: solubilidade*

1. Introdução

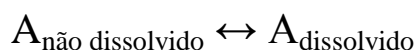
Solubilidade. Quando se adiciona certa quantidade de sólido A ou de líquido B a um líquido C e se agita a mistura heterogênea por algum tempo, a mistura transforma-se em homogênea. Diz-se que o sólido A, ou o líquido B, se *dissolveu* no líquido C produzindo uma *solução*. Adicionando novas quantidades de A ou B, o processo de dissolução pode ser repetido algumas vezes, produzindo soluções de concentração cada vez maior. Este processo não pode ser repetido indefinidamente. Chega-se sempre a um ponto em que a adição de novas quantidades não produz uma solução de maior concentração, por mais que se agite; ao invés disso, o sólido A ou o líquido B adicionado permanece não dissolvido, formando uma mistura heterogênea, isto é A ou B não dissolvidos formarão uma segunda fase na superfície ou no abaixo da solução saturada. A essa solução, que é incapaz de dissolver quantidades adicionais de sólido, damos o nome de *solução saturada*.

Solubilidade de A em C ou de B em é o nome que se dá à *concentração da solução saturada* em A ou em B. A temperatura tem influência pronunciada sobre a solubilidade e a pressão pode ter importância. No laboratório, a influência da pressão é porque geralmente trabalha-se na pressão de aproximadamente 1 atmosfera sendo que pequenas variações da pressão ambiente não alteram substancialmente a solubilidade.

A noção de solução, da qual decorre a noção de solubilidade, é mais geral que a apresentada até agora: gases também podem se dissolver em líquidos (ferva água para verificar o escape do ar dissolvido) ou em sólidos, e líquidos se dissolvem também em sólidos.

A solubilidade, que é uma quantidade intensiva, se expressa pela quantidade de material dissolvido (massa ou quantidade de matéria) pela quantidade de solvente (volume ou massa).

A dissolução de uma substância A em um solvente é descrita por:



Isto é, as reações de dissolução e separação ocorrem simultaneamente. O equilíbrio é atingido quando a quantidade de A que se dissolve é exatamente a mesma que a quantidade de A que se separa da solução no mesmo intervalo de tempo. O equilíbrio é consequentemente resultante de dois processos dinâmicos: é o **equilíbrio dinâmico**. Nos equilíbrios dinâmicos tem-se a impressão de que nada está acontecendo, mas na realidade há duas transformações, opostas uma à outra, ocorrendo simultaneamente e com a mesma velocidade, de forma que a aparência externa é de um estado estático. Os equilíbrios dinâmicos ocorrem sempre nos processos químicos (equilíbrio químico) e frequentemente em física, nas transformações de fase, por exemplo.

Quando você adiciona sólido a uma solução saturada, a aparência é de que o sólido não se dissolve. Na realidade, porém, *ocorre* a dissolução do sólido, mas ela é acompanhada de cristalização do material dissolvido, na mesma proporção e na mesma velocidade. Temos uma evidência disso ao deixar um sólido em contato com sua solução saturada: os cristais *mudam de forma e/ou de tamanho*, evidenciando a ocorrência do equilíbrio dinâmico.

O equilíbrio dinâmico pode ser alcançado rapidamente ou não e a dissolução pode ser rápida. Exemplo: Solubilização da pentoxifilina:

O processo de dissolução pode ser muito *lento*, o que resulta em demanda de muito tempo para que um estado de equilíbrio possa ser atingido; além disso, a *agitação* desempenha um papel de extrema importância no processo de dissolução. Você pode fazer em casa um experimento simples que lhe dará uma ideia melhor sobre isso: derrame, em meio copo de água, uma colher de

sopa de açúcar e *não mexa*. Deixe o copo quieto em um local onde ele não seja agitado e verifique quanto tempo leva o açúcar para se dissolver.

Tendo feito o experimento, você terá percebido como esses processos podem ser lentos na ausência de agitação. No caso do açúcar na água, uma agitação de poucos segundos geralmente é suficiente para dissolver tudo. Em outros casos, podem ser necessárias horas de agitação para que ocorra o processo.

Quando, então, dizemos que a solução saturada está em equilíbrio com o excesso de soluto, estamos presumindo que foi o tempo foi suficiente para que se estabelecesse o equilíbrio. O processo pode ser acelerado elevando-se a temperatura e retornando à temperatura original após a completude da dissolução.

Curvas de solubilidade. Como já mencionado, a solubilidade de uma substância em determinado solvente sofre usualmente pronunciada variação com a temperatura. Muitos dados sobre solubilidade de composto em função da temperatura estão disponíveis na literatura. Na tabela 1 são mostrados alguns exemplos.

Tabela 1. Solubilidade (g/100g de H₂O) de sais a várias temperaturas

Temperatura (°C)	NaCl	NaNO ₃	KCl	KNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇
0	35,7	73,0	28,5	19,0	4,6
20	36,0	88,0	34,2	31,8	12,5
40	36,6	105	40,2	64,2	25,9
60	37,3	125	45,6	111	45,3
80	38,4	148	51,0	169	69,8
100	39,8	174	56,2	246	102

Com esses dados você pode fazer gráficos, mostrando as curvas de solubilidade, usualmente colocando concentração no eixo y e temperatura no eixo x.

Observe a tabela 1 e verifique que todas solubilidades *aumentam* com o aumento da temperatura. Este é o caso mais comum, *mas existe também o contrário* (veja a tabela 2, onde foram coletados alguns desses casos). O princípio de Le Chatelier, conhecido também como princípio de moderação, preceitua que todo sistema sofrendo uma perturbação externa, responderá de modo a minorar essa perturbação. De acordo com esse princípio de Le Chatelier, se a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, o processo de dissolução é *endotérmico* (absorve calor. Exemplo: dissolução do sal de cozinha, NaCl, em água). Imagine uma solução saturada em equilíbrio com o sólido. Agora vamos fornecer calor a esse sistema; como o sistema deverá reagir? Segundo o princípio de Le Chatelier, ele deverá reagir no sentido de abrandar o aumento da temperatura desenvolvendo algum processo endotérmico. Se a dissolução for endotérmica, mais sólido deve se dissolver: a solubilidade *aumenta* com o aumento da temperatura); se a dissolução for exotérmica, algum sólido deve se separar da solução: neste caso a solubilidade *diminui* com o aumento de temperatura.

Outros fatores podem complicar as análises. Observe na tabela 2 e na figura 1 a solubilidade do sulfato de sódio. A curva é inicialmente ascendente e depois torna-se descendente, fugindo ao padrão que se observa nas curvas dos outros compostos. Isto ocorre porque o sulfato de sódio pode cristalizar-se numa forma *anidro* (sem moléculas de água) ou pode cristalizar-se numa forma *hidratado* (Na₂SO₄•10H₂O); a curva de solubilidade que se observa, então, é a superposição de duas curvas de solubilidade, para dois compostos diferentes um que existe até 32°C, e outro que

passa a existir acima dessa temperatura. Existe também um sulfato de sódio hepta-hidratado, que dá origem a outra curva, não representada na figura 1.

Tabela 2. Solubilidade (g/100gH₂O) de alguns sulfatos e hidróxidos a várias temperaturas

	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	90°	100°
Na ₂ SO ₄	4,9	9,1	19,5	40,8	48,8	45,3	43,7	42,7	42,5
Na ₂ SO ₄ •7H ₂ O	19,5	30,0	44,1						
K ₂ SO ₄	7,4	9,3	11,1	13,0	14,8	18,2	21,4	22,9	24,1
Li ₂ SO ₄	36,1	35,5	34,8	34,2	33,7	32,6	31,4	30,9	
Cs ₂ SO ₄	167	173	179	184	190	200	210	215	220
Ce ₂ (SO ₄) ₃ •9H ₂ O	21,4		9,84	7,24	5,63	3,87			
Ce ₂ (SO ₄) ₃ •8H ₂ O			9,43	7,10	5,70	4,04			
Rb ₂ SO ₄	37,5	42,6	48,1	53,6	58,5	67,5	75,1	78,6	81,8
NaOH		98	109	119	129	174			
KOH	95,7	103	112	126	134	154			178

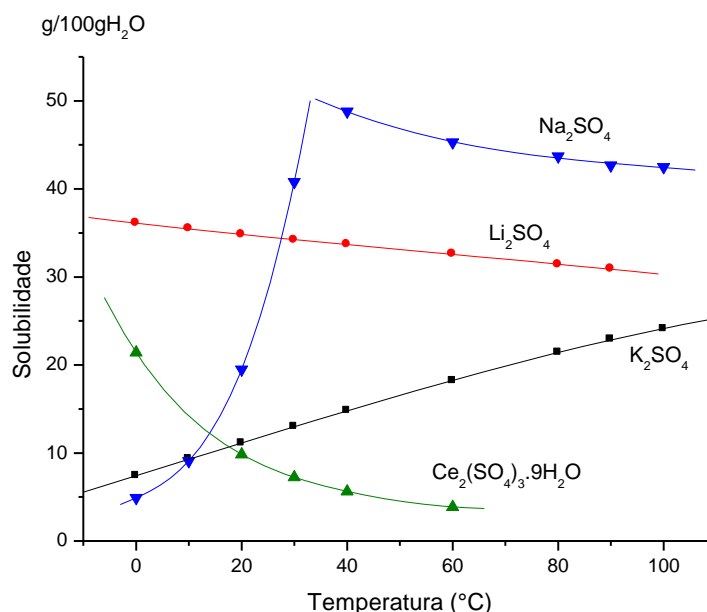


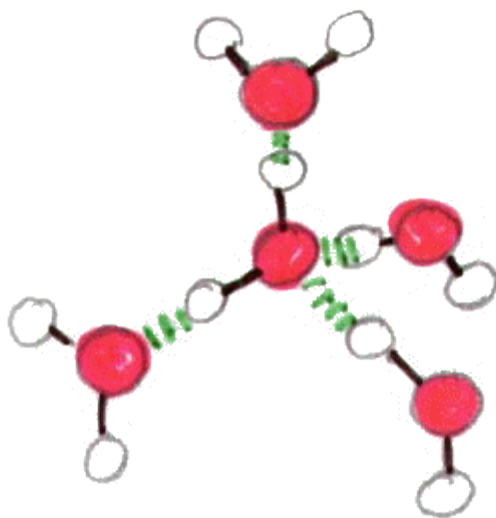
Figura 1. Curvas de solubilidade

Complementando

Você certamente já ouviu alguém usar a regra simplificada que diz que “solventes polares dissolvem substâncias polares e solventes apolares dissolvem solventes apolares”. Essa regra tem algum fundamento?

As forças intermoleculares, que mantêm as moléculas unidas umas às outras, são muito mais fortes entre moléculas polares (moléculas onde há partes eletricamente mais negativas e partes mais positivas) do que em substâncias apolares. O que torna uma molécula polar ou apolar é existência, ou não, de átomos com alto poder para atrair elétrons (alta eletronegatividade) próximos de átomos de baixa eletronegatividade. Os átomos de oxigênio, de halógenos, entre outros, são muito eletronegativos. Os átomos de hidrogênio e dos metais alcalinos são exemplos de átomos baixa eletronegatividade. Por exemplo, a ligação OH é sempre fortemente polarizada com uma pequena carga negativa centrada sobre o oxigênio, e uma pequena carga positiva sobre o

hidrogênio. No caso das moléculas polares, o dipolo de uma molécula e o dipolo de outra, resultando na necessidade de fornecer grande quantidade de energia para separar essas moléculas. A figura seguinte esquematiza o caso da água.



<http://www.bordier.ch/uni/bioch1/H2O.htm>

A interação entre moléculas apolares deve-se a um conjunto de forças, a maioria de origem quântica, reunidas sob o nome de forças de van der Waals. Essas forças são devidas à assimetria momentânea da distribuição das cargas positivas e negativas nas moléculas (há movimentação das cargas em função, por exemplo, das vibrações moleculares) dando origem a dipolos instantâneos que induzem a formação de um dipolo nas moléculas vizinhas que se atraem. A interação entre dipolos induzidos é de baixa energia: são as forças de London. Outros componentes das forças de van der Waals são de origem puramente quântica. Pouca energia é necessária para separar as moléculas, nesse caso. Exemplo: as moléculas de oxigênio e de nitrogênio são apolares e os seus líquidos entram em ebulição (quando ocorre a separação das moléculas) em cerca -180C enquanto que a água, que é um líquido polar, entra em ebulição a 100C.

Para se dissolver um sólido em um líquido, é necessário que ocorram as seguintes transformações:

- (1) Separação das moléculas do sólido umas das outras; essa transformação requer energia para vencer as energias atrativas do sólido (sem essas energias, o sólido se vaporizaria).
- (2) Separação das moléculas do solvente umas das outras para que as moléculas do soluto entrem no espaço assim aberto; essa transformação também requer energia.
- (3) Atração das moléculas do soluto com as moléculas do solvente; essa transformação libera energia. Sem essa atração as moléculas do sólido e do líquido se repeliriam e não haveria mistura no caso extremo.

- Sóluto polar e solvente polar: as transformações (1) e (2) requerem muita energia, mas a transformação (3) também libera muita energia. A dissolução é frequentemente favorecida.

- Sóluto apolar e solvente apolar: as transformações (1) e (2) requerem pouca energia e a transformação (3) também libera pouca energia. A dissolução pode ser favorecida.

- Solute polar e solvente apolar: a transformação (1) requer muita energia; como a energia liberada pela transformação (3) não é grande (não há ligação forte entre moléculas polares e moléculas apolares), não há compensação para a energia requerida pela transformação (1); mesmo com ajuda da entropia, a dissolução geralmente não é favorecida.

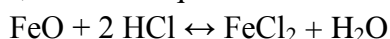
- Solute apolar e solvente polar: neste caso é a transformação (2) que requer muita energia, para a qual não há suficiente compensação na transformação (3). A dissolução é geralmente desfavorecida.

Tendo compreendido tudo isso muito bem, você está agora preparado para considerar a seguinte questão: por qual razão não podemos dizer que esses conceitos são super-simplificados?

É que não é possível dividir as moléculas em duas categorias, polares e apolares, como fizemos acima. *Polaridade* é uma grandeza de variação contínua: temos moléculas com momentos dipolares (distância entre os centros de gravidade das cargas positivas e negativas, q e $-q$, multiplicada pelo carga q) diferentes. As energias envolvidas nas transformações (1), (2) ou (3) assumem também valores intermediários.

Além disso, há outros fatores que influem na solubilidade, além da polaridade. As energias de Van der Waals, a formação de pontes de hidrogênio (ver figura acima), e outros fatores podem afetar as energias envolvidas nas transformações (1), (2) e (3).

Finalmente temos que considerar a possibilidade de ocorrência de uma reação química entre o soluto e o solvente (ou uma outra espécie dissolvida), formando novas espécies químicas, que são as que vão se dissolver (ou não). Ao colocar óxido de ferro (os óxidos de ferro são insolúveis em água) em uma solução aquosa de HCl, você observa a ocorrência de uma transformação praticamente idêntica à dissolução: o sólido “desaparece” e forma-se uma mistura homogênea. Mas não foi exatamente uma dissolução que ocorreu, porque o óxido foi transformado, pelo HCl, no sal (cloreto) e em água, e foi o sal que se dissolveu:



Observação: Nessa discussão foram propositadamente ignorados os casos de substâncias iônicas para não complicar a argumentação. O estudante pode facilmente estender suas conclusões para esses casos, simplesmente considerando as substâncias iônicas como o extremo de máxima polaridade (a “molécula” é tão polar que sua parte negativa fica separada de sua parte positiva).

2. Pré-Exercícios de Laboratório (PEL)

- Descreva as propriedades físico-químicas (polaridade, densidade, estado físico, solubilidade...) e escreva as fórmulas moleculares e estruturais de cada substância utilizada neste roteiro.
- Uma determinada substância pode ser solúvel em solventes com polaridades diferentes como água e hexano?
- Discuta a validade da seguinte afirmativa: *a solubilidade das substâncias aumenta com a temperatura.*
- Faça, em seu caderno, um fluxograma com todo o procedimento experimental que será realizado no laboratório. Elabore também um fluxograma dos dados que serão coletados, deixando prontas em seu caderno de laboratório as tabelas que serão usadas.
- Pesquise a **FISPO** para cada uma das substâncias que serão utilizadas, destacando os principais riscos que ela pode oferecer, os principais cuidados que se deve tomar no seu manuseio e formas de descarte.

Seu grupo receberá um composto sólido cuja solubilidade a 0°C em água deverá ser determinada. Coloque **todo** o material recebido em um erlenmeyer de 50 mL e junte 20 mL de água. Agite para dissolver completamente, aquecendo um pouco se necessário. Resfrie o erlenmeyer em um banho de gelo e água e mantenha-o nessa temperatura (0 °C).^{*} Agite bem. Deve ocorrer cristalização de parte do sólido.

Pese um erlenmeyer de 50 mL limpo e seco na balança analítica. Com uma pipeta, retire 1 mL da solução do erlenmeyer que está no banho de gelo, tomando cuidado para não retirar nenhum sólido cristalizado, e coloque no erlenmeyer seco e tarado. Pese novamente o erlenmeyer e calcule o peso da solução. Coloque agora esse erlenmeyer na estufa e deixe secar. Esfrie e pese novamente, determinando assim o peso do sólido que estava dissolvido.

Calcule a solubilidade do sólido em água a 0 °C (em g de sólido / g de água).

4. Sugestões para elaboração do relatório

Não se esqueça de:

- verificar o que é o Debye, unidade de momento dipolar. Analisar a polaridade das substâncias utilizadas e comparar a sua análise com o valor do momento dipolar que encontrará na literatura ou em *Handbooks*.
- discutir a dissolução de uma substância polar e de uma apolar em diferentes solventes polares e apolares. Compare as suas previsões com solubilidades experimentais
- discutir as observações que você fez ao longo do experimento

Responda às seguintes questões:

- Ao entrar no mar, basta um mergulho para perceber que a água é salgada. No entanto, em rios e lagos, a água não é salgada, sendo então chamada de água doce. Por quê?
- Em dias de calor, um refrigerante até que cai bem, principalmente aqueles com bastante gás (gás carbônico da água gaseificada, um dos ingredientes do refrigerante). No entanto, quando se bebe um refrigerante que não está gelado, costuma-se dizer que o refrigerante está sem gás. Por que o refrigerante “perde” o gás quando está quente?
- Você certamente já deve ter ouvido falar que as distribuidoras de combustíveis adicionam etanol anidro (isento de água) à gasolina. Segundo a legislação, qual a quantidade máxima de etanol anidro que pode ser adicionado à gasolina? Por que essa quantidade não pode ser superior a esse valor e por que o álcool adicionado deve ser anidro?

5. Referências Bibliográficas

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: EDUSP, 2004.

^{*}O líquido contido no Erlenmeyer pode trocar calor com o banho de gelo apenas através do vidro (que não é tão bom condutor de calor) do erlenmeyer, e pode trocar calor com o meio ambiente através do ar. Por isso, é muito difícil obter uma temperatura de exatamente 0 °C para o líquido que está dentro do erlenmeyer, pois sua temperatura fica sempre 1-2 °C acima. *Não se preocupe com isso.*

Experimento 4 - *Separação de misturas: Recristalização e extração com solventes*

1. Introdução

Quando resfria-se uma solução saturada, normalmente uma parte do material que estava dissolvido deverá cristalizar. Os compostos cujas solubilidades diminuem com o aumento da temperatura são pouco numerosos, e podemos considerá-los como exceções.

Este processo de cristalização é geralmente fácil de executar, e ocorre com rapidez razoável. Às vezes, porém, principalmente com resfriamento lento e sem agitação, forma-se uma solução *super-saturada*, que é uma solução de concentração *maior* do que a solução saturada (na temperatura em questão) resultando em demora para iniciar o processo de cristalização. Agitação ou atrito de um bastão de vidro ou espátula com as paredes do recipiente ajudam a iniciar o processo. Adição de um pequeno cristal do sólido também pode ajudar. Uma vez iniciado o processo, ele se torna muito rápido, cristalizando todo o excesso de sólido dissolvido em poucos segundos e liberando calor. Com quantidades não muito pequenas, é comum que se possa sentir o calor com as mãos.

Uma outra maneira de conseguir que uma parte do sólido cristalize é deixar a solução (saturada) evaporar à temperatura ambiente. Evidentemente isto demanda tempo. Com soluções aquosas o tempo é contado em dias. Os cristais assim obtidos geralmente são bem maiores; de um modo geral, cristalizações rápidas produzem cristais pequenos, e cristalizações lentas resultam em cristais grandes.

Se tivermos uma solução saturada à temperatura ambiente, podemos também aquecê-la e deixar ferver por algum tempo. Boa parte da água será assim removida na forma de vapor em pouco tempo. Deixando agora a solução esfriar até a temperatura ambiente, obteremos material cristalizado.

Se quisermos agora separar os cristais obtidos, por qualquer desses processos, do restante da solução, devemos fazer uma filtração *sob pressão reduzida* (ou filtração *a vácuo*), para assegurar a melhor remoção da solução. Voltaremos a esse assunto mais adiante.

1.1 Separação de misturas e purificação. No texto que se segue essas expressões serão utilizadas com significado estrito e bem definido. Para que você possa compreender melhor o texto, vamos explicar aqui esses significados.

Muitos estudantes, professores ou mesmo alguns textos tratam essas expressões quase como sinônimas. Isto decorre principalmente do fato de que os *métodos gerais* usados para separar os componentes de misturas são basicamente os mesmos, ou quase os mesmos, métodos usados para purificar substâncias.

Se tivermos uma mistura contendo duas substâncias, e ambas as substâncias estiverem presentes em quantidades *apreciáveis* a operação de separar uma substância da outra chama-se *separação de misturas* (mais exatamente seria *separação dos componentes da mistura*, mas vamos usar a forma reduzida para abreviar).

Se, por outro lado, tivermos uma substância já em forma quase pura, mas contendo *pequenas* quantidades de impurezas, o processo de remover as impurezas para obter a substância pura chama-se *purificação*.

É claro que se pode argumentar que os dois processos são essencialmente a mesma coisa. A quantidade de impureza ser ou não pequena não modifica o fato de que tínhamos inicialmente uma mistura, e depois acabamos com substâncias “puras”, ou pelo menos *mais puras* do que estavam antes.

Ocorre que, como você vai ver adiante, alguns processos de separação podem ser executados com muito maior simplicidade para *purificar* uma substância (quando a quantidade de impureza é pequena) do que para *separar* um componente de uma mistura que tem quantidades consideráveis de outra(s) substância(s).

A distinção feita acima é plenamente justificável em vista da diversidade de procedimentos de trabalho experimental para executar uma ou outra operação.

1.2 A teoria da cristalização seletiva

Neste texto pressupõe-se que a presença de uma substância em solução *não altera* a solubilidade de outra. Isto **não é** rigorosamente verdadeiro, mas produz grande simplificação e leva a resultados aceitavelmente próximos da realidade nos casos em que as substâncias não reagem entre si.

Quando, numa solução, estão presentes duas (ou mais) substâncias sólidas dissolvidas, *ambas em quantidades apreciáveis*, é muitas vezes possível forçar a cristalização de uma delas, deixando a outra em solução. Este processo é chamado de **cristalização seletiva** e, evidentemente, constitui-se em um método de *separação de misturas*. Há duas variáveis que podemos manipular para “forçar” a cristalização: a *temperatura* e a *quantidade de solvente*.

Temperatura: como a solubilidade da maioria das substâncias diminui com a diminuição da temperatura, se resfriarmos uma solução concentrada qualquer obteremos, em geral, algum material cristalizado. Se isto for feito com uma mistura como a mencionada acima, freqüentemente obteremos cristais apenas do material menos solúvel.

Quantidade de solvente: é possível também aumentar a concentração da solução por *evaporação* do solvente. Essa evaporação pode ser feita à temperatura ambiente (um processo lento mas eficaz) ou pode ser acelerada por aquecimento. E, naturalmente, este processo pode ser combinado com o posterior abaixamento de temperatura.*

É possível separar ambos os sólidos em estado puro? Na grande maioria dos casos, não: apenas um (ou até nem um) pode ser obtido em estado puro por este processo. No entanto, o que ocorre num processo de cristalização seletiva é função das curvas de solubilidade das substâncias e de suas quantidades relativas. Supondo quantidades comparáveis das duas, suas curvas de solubilidade podem levar a dois casos distintos:

- 1. Curvas que não se cruzam:** uma das substâncias é mais solúvel do que a outra em qualquer temperatura; neste caso somente se podem obter cristais puros da substância menos solúvel.
- 2. Curvas que se cruzam:** quando isto ocorre (lembrar que não é muito comum), dependendo da composição da mistura pode ser possível obter cristais “puros” tanto de uma como de outra substância, realizando operações cuidadosas. Vamos examinar com detalhes um desses casos como exemplo.

A figura 1 ilustra as curvas de solubilidade de duas substâncias: clorato e sulfato de potássio.

Note as diferentes regiões do gráfico. Na área 1, abaixo de ambas as curvas, a solução é não-saturada com respeito a ambas as substâncias. Na área 2 ela é não-saturada com respeito ao clorato de potássio e saturada com respeito ao sulfato de potássio.

Qual é a situação na área 3 e na área 4?

* É ainda possível forçar a evaporação do solvente por redução da pressão, mas não realizaremos esse tipo de operação neste experimento.

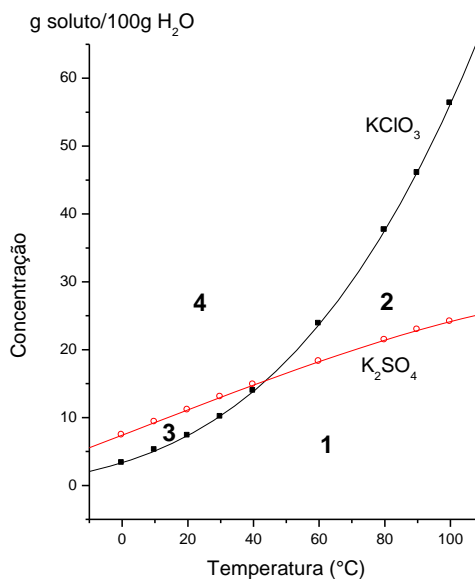


Figura 1. Curvas de solubilidade de clorato de potássio e sulfato de potássio.

Observe agora a figura 2. Suponha que partimos de um ponto **m**, no qual a solução conterá aproximadamente 6 g de cada uma das substâncias (clorato e sulfato de potássio) em 100 g de água, a cerca de 73 °C (ou, o que seria o mesmo, poderíamos dizer que essa solução contém 27 g de cada uma das substâncias em 450 g de água).* Se resfriarmos essa solução estaremos nos deslocando, no gráfico, ao longo da reta **mn**, para a esquerda. No ponto **n** (cerca de 18 °C), o ponto de saturação do clorato de potássio é atingido e, se continuarmos a resfriar, o sólido KClO_4 começará a se separar.

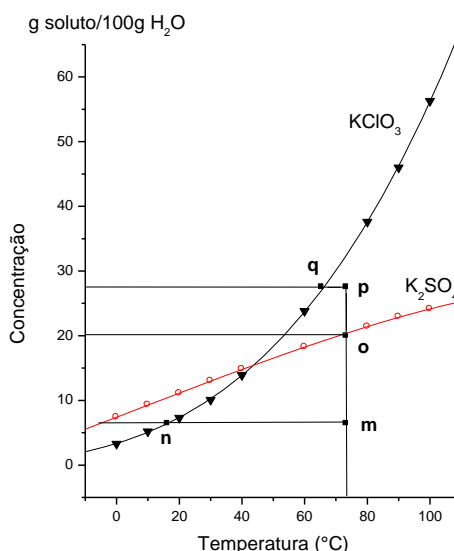


Figura 2. Cristalização seletiva por abaixamento da temperatura e por evaporação do solvente.

* O estudante precisa compreender claramente que *concentrações* (e, portanto, *solubilidades*, que são concentrações de soluções saturadas) são medidas de quantidades *relativas* entre solutos e solventes. O mesmo ponto **m** pode representar uma infinidade de soluções em quantidades muito diferentes (10 g de solução, 17 kg de solução ou 133 toneladas de solução), desde que a proporção entre solutos e solventes seja aquela que corresponde ao ponto **m**. Assim deverá ficar claro que quando argumentamos que “o ponto **m** se move para cima”, não estaremos criando matéria porque os números em gramas da concentração estão aumentando: trata-se simplesmente de um aumento da *proporção* entre solutos e solventes, sendo que a quantidade absoluta de solutos continua evidentemente a ser a mesma.

Ainda novamente partindo do ponto **m** mas, ao invés de esfriar a solução, evapora-se o solvente mantendo a temperatura constante.

Agora o ponto **m** move-se diretamente para cima, ao longo da reta mp. No ponto **o** o sólido K_2SO_4 começa a separar-se, e verifica-se o aparecimento de sólido no fundo do recipiente. No ponto **p** a concentração de $KClO_4$ aumentou para 27 g $KClO_4/100$ g de H_2O , enquanto que a concentração de K_2SO_4 permanece no ponto de saturação de 20 g $K_2SO_4/100$ g H_2O (não pode ser maior!), de forma que terá cristalizado cerca de 7 g $K_2SO_4/100$ g H_2O (7 g do sólido K_2SO_4 para cada 100 g de água da solução que houver neste ponto).

Como você pode ver, realizando as operações adequadas foi possível obter tanto $KClO_4$ como K_2SO_4 em estado “puro”. Cabe aqui salientar que esses sólidos não estarão realmente puros, pois sempre estarão molhados com a solução que contém o outro. Para obter sólidos bem puros é necessário recristalizá-los depois (2-3 vezes para melhores resultados).

Para melhor compreender esse assunto, faça um gráfico de curvas de solubilidade com os dados da Tabela 1. Procure entender o que pode acontecer com várias misturas binárias: por exemplo, seria possível obter cristais de $NaNO_3$ de uma mistura em partes iguais de $NaNO_3$ e $NaCl$? Ao considerar esses casos, lembre-se que quando não há íon comum, as misturas serão de 4 substâncias (por exemplo, ao misturar KCl com $NaNO_3$, depois será possível cristalizar também KNO_3 e $NaCl$!).

O seu experimento de cristalização seletiva será feito com uma mistura de KCl e $K_2Cr_2O_7$, mas eles **não estarão em quantidades iguais**, o que torna muito complicada uma análise do que ocorre através do gráfico. Procure estudar o assunto em casa antes do experimento, usando os dados *numéricos* da Tabela 1.

Exemplo: você dissolveu 40,0 g de $K_2Cr_2O_7$ e 10,0 g de KCl em 65 g de água ($\rho = 1,00$ g/mL) a $100^\circ C$:

- concentração do KCl : 15,4 g $KCl / 100$ g H_2O
- concentração do $K_2Cr_2O_7$: 61,5 g $K_2Cr_2O_7 / 100$ g H_2O

É fácil ver na tabela que ambos estarão dissolvidos a $100^\circ C$; ao resfriar para $0^\circ C$, o que deverá ocorrer?

- solubilidade do KCl a $0^\circ C$: 28,5 g $KCl / 100$ g H_2O ; como a concentração do KCl é menor que essa, deve ficar todo dissolvido.
- solubilidade do $K_2Cr_2O_7$ a $0^\circ C$: 4,6 g $K_2Cr_2O_7 / 100$ g H_2O ; a concentração existente é maior que essa, então devem cristalizar-se $61,5 - 4,6 = 56,9$ g $K_2Cr_2O_7$ para cada 100 g H_2O que há na solução:

$$\begin{array}{r} 56,9 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \text{ ----- } 100 \text{ g } H_2O \\ x \text{ ----- } 65,0 \text{ g } H_2O \\ x = 37,0 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \text{ devem cristalizar-se, deixando } 3,0 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \text{ dissolvidos.} \end{array}$$

Prossiga da mesma forma para ver o que acontece quando você reduz o volume da solução e baixa a temperatura para $20^\circ C$.

Observação: nesses cálculos que você vai fazer, você realmente não sabe qual a concentração da substância, pois você vai reduzir o volume da solução para ≈ 25 mL, e não sabe qual a massa de água que há nessa solução. Apenas para fazer cálculos aproximados, suponha que a massa de água é 25,0 g.

Lembre-se novamente que esses cálculos são todos aproximados, pois a presença de uma substância tem influência na solubilidade da outra! Lembre-se também que o KCl que cristaliza no fim não deverá estar puro, pois pequenas quantidades de $K_2Cr_2O_7$ (por exemplo, da solução que ficou molhando o sólido) darão ao sólido uma cor amarela.

1.3 A teoria da recristalização

A recristalização é um método de *purificação*; é muito mais simples do que a cristalização seletiva, pois aplica-se apenas quando uma das substâncias está presente em quantidade muito maior do que as outras. Num caso assim geralmente ocorre que, ao abaixar a temperatura de uma solução saturada, cristaliza-se apenas a substância que está presente em maior quantidade (a outra substância, presente em quantidade muito pequena, não saturará a solução, mesmo que ela seja consideravelmente menos solúvel do que a principal). Nesses casos não há necessidade de fazer considerações sobre curvas de solubilidade, simplificando bastante o processo.

Vamos examinar um exemplo numérico aproximado (por qual razão é aproximado?) imaginando duas substâncias que tenham as seguintes solubilidades em água (g/100 g H₂O):

	A	B
0 °C	70	5
100 °C	120	25

A substância B é claramente menos solúvel que A.

Imaginemos agora uma mistura contendo 120 g de A e 3 g de B: juntando 100 g de água e aquecendo a 100 °C, tudo vai se dissolver. Ao abaixar a temperatura para 0 °C, apenas 70 g de A podem permanecer dissolvidos, então devem cristalizar-se $120 - 70 = 50$ g de A; a substância B, porém, presente em quantidade muito pequena (3 g) não produzirá solução saturada e não cristalizará, apesar de ser bem menos solúvel que A.

Se a mistura contivesse 120 g de A e 20 g de B, seria obtido o composto A puro por esse processo?

1.4 As técnicas experimentais

Filtração. A operação para separar um sólido (geralmente fragmentado, ou “em pó”) de um líquido é chamada de filtração; consiste em fazer a mistura atravessar um elemento filtrante, ou seja, um meio que contém orifícios ou canais muito pequenos: o líquido passa pelos orifícios, enquanto o sólido, constituído por grãos maiores do que os orifícios, não consegue atravessá-los e fica retido. O meio filtrante mais comumente usado é uma folha de papel poroso, denominado *papel de filtro*, normalmente fabricado em forma circular ou retangular. Outros meios ocasionalmente utilizados são: algodão, lã de vidro, pasta de papel, pano, placa porosa de vidro, areia, cerâmica porosa, kieselguhr,* etc. A escolha do meio filtrante é feita considerando muitos aspectos do caso em questão; os principais são *resistência química* (não se pode filtrar em papel uma solução contendo alta concentração de ácido sulfúrico, pois o papel seria destruído pelo ácido; temos que usar lã de vidro ou uma placa porosa de vidro) e *tamanho dos orifícios*, que deve ser escolhido de acordo com o tamanho dos grãos do sólido que se quer filtrar (para filtrar uma mistura de água e grãos inteiros de arroz, por exemplo, basta uma peneira fina, mas pó de café não é retido por nenhuma peneira, e exige um pano ou papel de filtro). Para a grande maioria das filtrações usualmente feitas em

* *kieselguhr*, ou *terra de diatomáceas*, é um pó friável (*friável* significa “que pode ser reduzido a pó”; neste caso específico o termo é usado para significar que o pó em questão pode ser facilmente transformado em pó ainda mais fino), semelhante à argila, mas constituído essencialmente de sílica (SiO₂) proveniente de conchas de diatomáceas mortas. Diatomáceas são algas unicelulares que flutuam em todas as águas da Terra; as paredes da célula dessas algas são espécies de conchas com alto conteúdo de sílica. Entre nós, é comum que os químicos conheçam kieselguhr apenas por uma das marcas de fabricantes, “Celite”®.

laboratório, o papel de filtro comum é eficaz. Ocasionalmente ocorre de termos um pó muito fino, que passa pelo papel comum e exige papéis especiais, de furos menores.**

Para forçar o líquido a passar pelo meio filtrante, fazemos uso geralmente da força da gravidade ou da pressão atmosférica.

Realiza-se a filtração **por gravidade** formando um recipiente cônico com o papel de filtro, adaptando-se esse recipiente a um funil comum (que serve a dois propósitos: como suporte, pois o papel é frágil e rasga-se facilmente, principalmente quando molhado; e como condutor para o líquido que passa pelo papel) e derramando-se a mistura no interior desse recipiente. O próprio peso do líquido faz com que ele atravesse o papel e saia pela haste do funil.

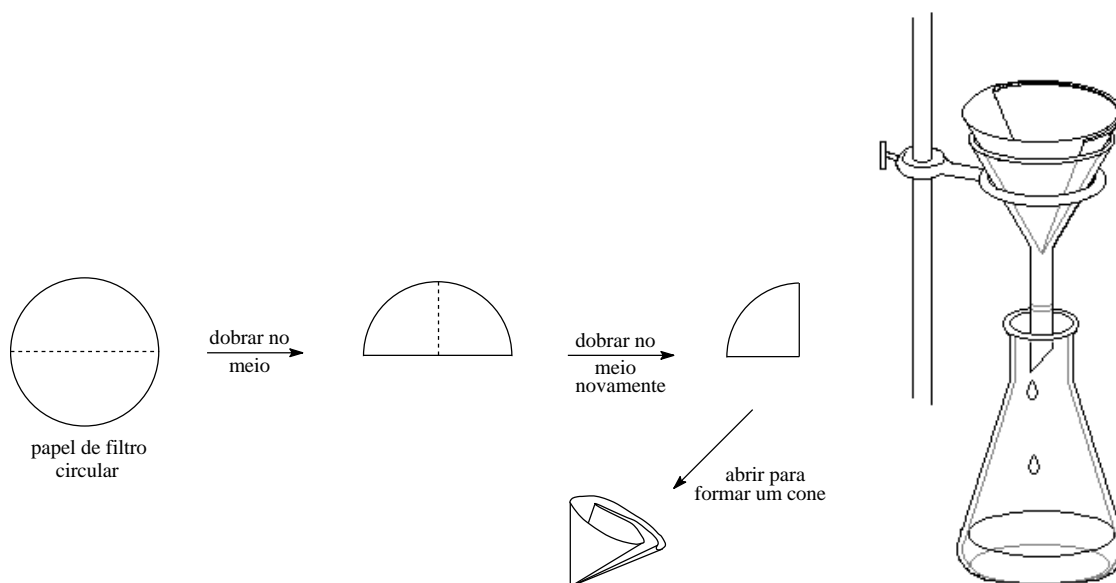


Figura 3. Filtração

É possível fazer também dobras mais elaboradas com o papel de filtro, que resultam em filtrações um pouco mais rápidas. As vantagens que advêm dessas dobras, no entanto, raramente compensam o acréscimo de trabalho necessário para fazê-las. Se quiser experimentar, após dobrar o papel no meio obtendo o formato semicircular, faça as dobras mostradas pelas linhas pontilhadas da figura 4, sempre fazendo cada dobra no sentido contrário das adjacentes (é mais fácil fazer primeiro as dobras 1,2 e 3 todas no mesmo sentido, e depois fazer as dobras 4,5,6 e 7 no sentido oposto).

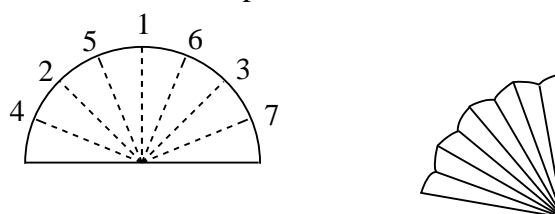


Figura 4. Papel pregueado

** Pós muito finos freqüentemente criam situações muito problemáticas, pois eles tendem a assentar formando uma camada muito compacta sobre o papel de filtro, não deixando nem o líquido atravessar, tornando a filtração impraticavelmente demorada. Muitas vezes é preciso utilizar pasta de papel (que dificulta a formação de camadas compactas) ou alternativas como centrifugação e decantação.

A filtração por gravidade não faz uma separação muito eficiente, deixando quantidade muito grande de líquido “molhando” o sólido separado pela filtração. Quando você fizer uma filtração assim, espere que o líquido tenha parado de escorrer; observe o sólido retido no papel e veja como ele parece relativamente “seco”. Bata, então, com os dedos na parede lateral do funil algumas vezes e observe a grande quantidade de líquido que parece “minar” do sólido, e recomeça a atravessar o papel e pingar. Com essa operação você provocou uma sedimentação mais eficiente do sólido, e conseguiu que um pouco mais de líquido fosse separado.

A filtração que utiliza a **pressão atmosférica** para forçar a passagem do líquido pelo meio filtrante é conhecida por vários nomes diferentes: filtração a vácuo, filtração por pressão reduzida, filtração por sucção, etc. Alguns dos nomes não parecem muito apropriados, mas todos são usados.

A grande vantagem dessa filtração é que produz uma separação muito mais eficiente, deixando o sólido bem mais seco.

Para que a pressão atmosférica possa ser utilizada para empurrar o líquido através do meio filtrante, precisamos usar um tipo especial de funil, chamado *funil de büchner*, que pode ser acoplado à boca de um *frasco de kitazato* com uma peça de borracha que tem a forma de um cone truncado, isolando o ambiente externo do ambiente interno (do frasco de kitazato); reduzindo a pressão no interior do kitazato, a diferença de pressão força o líquido através do papel (Figura 5).

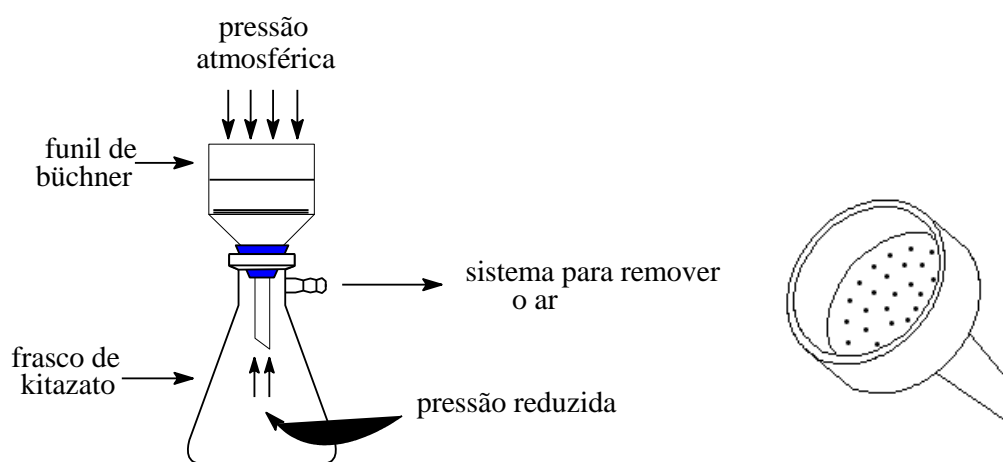


Figura 5. Filtração “a vácuo”

Os funis de büchner são geralmente feitos de porcelana. A placa do fundo é plana e tem vários furos pequenos. Os frascos de kitazato parecem-se com erlenmeyeres contendo uma saída lateral, mas na verdade são feitos de vidro bem espesso para resistirem à diferença de pressão (interna e externa).

Para fazer uma filtração a vácuo, começa-se por recortar um papel de filtro em forma circular, de tamanho tal que cubra *todos* os furos da placa do fundo do funil de büchner, mas que não encoste nas paredes do funil (se o papel encostar na parede, não assentará bem na placa do fundo, deixando um vão por onde podem passar líquido e sólido, inutilizando toda a operação).

Depois deposita-se o papel no fundo do funil de büchner e monta-se o sistema como na figura 5. Molha-se o papel de filtro com um pouco do líquido que se vai filtrar e liga-se imediatamente o sistema de vácuo (veja adiante) para provocar a aderência do papel à placa do funil. Em seguida derrama-se a mistura a ser filtrada.

Quando parar de pingar líquido, deve-se pressionar o sólido que foi recolhido no funil com algum objeto mais ou menos plano (por exemplo, com o fundo *limpo* de um erlenmeyer pequeno,

ou com uma espátula em forma de colher) para remover mais líquido ainda. Deixa-se depois passando ar por mais algum tempo.

Lavar o sólido. Para lavar o sólido que foi separado, com a finalidade de remover tanto quanto possível a solução original que está molhando o sólido, a primeira providência que você deve tomar é *desligar o sistema de vácuo* (leia instruções adiante). Molha-se então o sólido com o líquido apropriado (água, água gelada, outro solvente, etc) e mexe-se o sólido empapado de líquido com um bastão de vidro ou espátula, *tomando o máximo cuidado para não rasgar ou deslocar o papel de filtro*. Volta-se então a ligar o sistema de vácuo para remover o líquido de lavagem.

Vácuo. Para remover o ar, ou reduzir a pressão nas operações de filtração utilizamos geralmente uma trompa de água, também chamada de trompa de vácuo.*

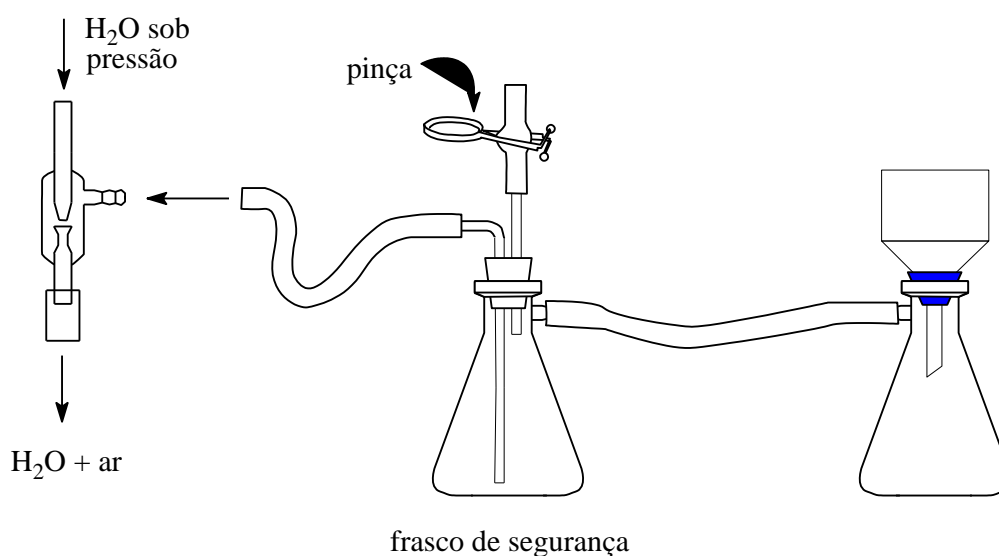


Figura 6. Trompa de água e frasco de segurança

Na figura 6 você pode ver um esquema simplificado de uma trompa de água, que é normalmente conectada diretamente a uma torneira de um encanamento de água que tenha uma pressão boa (como a que se obtém quando a caixa d'água está a uns 10 ou 20 metros acima do nível da torneira). Ao abrir a torneira, a água é injetada em grande velocidade pelo tubo, e sua velocidade torna-se ainda maior ao atravessar o estrangulamento. Quando a água passa pelo vão, arrasta com ela um pouco do ar que está no interior da trompa, reduzindo a pressão.

Com uma trompa bem eficiente é possível remover grandes quantidades de ar em pouco tempo, fazendo um bom vácuo no interior de sistemas pequenos (como os que vamos usar) em poucos segundos. A pressão mínima que se pode obter, porém, é a pressão de vapor da água na temperatura de trabalho. Para as temperaturas ambientes normais em nossos laboratórios essa pressão é entre 15 e 35 mmHg, geralmente.

O *frasco de segurança* que você vê representado na figura 6.7 é essencial para trabalhar com trompas de água. Ocorre que, depois de fazer vácuo em um sistema, a água que passa pela trompa segue seu trajeto normal devido à inércia de seu movimento; se a torneira da trompa for acidentalmente fechada, ou se algum cisco entupir o estrangulamento da trompa, o fluxo de água pára e a água que estiver na parte inferior da trompa é forçada, pela pressão atmosférica, para dentro

* Existem também bombas eletro-mecânicas, mas não são muito apropriadas para essa finalidade.

de seu sistema. Sem o frasco de segurança ela cairia diretamente em sua solução no kitazato, podendo assim arruinar seu trabalho.

Estude bem o desenho do frasco de segurança e procure compreender como ele funciona. Observe que se você abrir a pinça que aperta o tubo de borracha, você deixará entrar ar no sistema, “desligando” assim o vácuo mesmo com a trompa funcionando.

Desligar o sistema de vácuo. Quando usamos, nas instruções para “lavar”, a expressão *desligar o sistema de vácuo* (operação que você também tem que fazer quando termina a filtração e vai desmontar o sistema), queremos dizer que você deve *abrir a pinça* ou então soltar o tubo de borracha do frasco de kitazato.

Jamais feche a torneira da trompa para desligar o vácuo, pois isso provoca o retorno da água como explicado acima. A torneira da trompa só pode ser fechada *depois* que você abriu o sistema.

Filtração a quente. Às vezes é necessário filtrar uma solução enquanto ela ainda está quente; não podemos deixá-la esfriar, nem durante a filtração, porque se ela esfriar, o composto que estamos querendo obter (em uma solução *filtrada*) cristalizará e ficará retido no papel ou no funil. Podemos usar tanto a filtração comum, por gravidade, como a filtração a vácuo; em qualquer caso, a principal providência que devemos tomar é *aquecer o funil em uma estufa*, e fazer a filtração com o funil ainda quente.

Naturalmente, a filtração comum pode não dar resultado por ser mais demorada; durante o tempo necessário para filtrar, tanto o funil como a solução podem esfriar e o material dissolvido cristaliza e uma parte dele fica no papel. A filtração a vácuo, bem mais rápida, em geral funciona muito bem. Se a solução filtrada que está dentro do kitazato esfriar e ocorrer a cristalização, não tem importância; ela já foi filtrada, e basta reaquecê-la para dissolver novamente o sólido, e então a solução quente poderá ser transferida para onde se deseja.

Para despejar uma solução quente num funil é preciso tomar cuidado para não se queimar. Se a solução estiver em um béquer, é possível que você possa pegar o béquer diretamente com as mãos, segurando bem na borda superior, e derramar o líquido sem se queimar; não é aconselhável fazer isso, no entanto; é mais seguro pegar o béquer com uma luva de amianto, com um pano* ou com uma pinça apropriada. Um erlenmeyer pequeno é quase impossível de manejar com os dedos sem sofrer queimaduras, pois o gargalo é relativamente pequeno e quando o líquido quente passar por ele, tudo será aquecido, não sobrando um lugar mais frio para pôr os dedos. Use sempre uma pinça ou uma garra.

A operação de filtração a quente é comumente utilizada como parte da recristalização, para separar impurezas insolúveis (como areia, ou poeira comum) antes que o material desejado cristalize. Por mais cuidado que você tome, a filtração acarretará, invariavelmente, alguma perda de material. Portanto, se ao fazer uma recristalização você obtiver uma solução quente bem límpida, e você não puder ver nenhum traço de impurezas insolúveis, é mais aconselhável *não* fazer a filtração a quente, para evitar perdas inúteis. *Neste experimento especificamente, porém, você deve fazer a filtração a quente independentemente de quaisquer considerações, pois nossa finalidade é aprender a fazer essas operações.*

Transferência eficiente do sólido. Ao fazer uma filtração, você pode estar interessado no sólido (que fica retido), no líquido que passa ou em ambos. Se o sólido é um dos produtos que você deseja, naturalmente é necessário empenhar-se, ao derramar a mistura no funil, para que a maior quantidade possível de sólido vá para o funil, sem deixar quase nada no recipiente onde estava a mistura.

* Se você vai retirar o béquer de perto do fogo com um pano, cuidado para não atear fogo no pano!

A seqüência exata de operações que você deve realizar varia com as quantidades de sólido, de solução, com o tamanho do funil, etc. Algumas recomendações gerais podem ser assim resumidas:

1. Sempre agite a mistura imediatamente antes de derramar no funil, fazendo com que o sólido seja suspenso na solução.
2. Ao terminar de despejar uma mistura no funil, use um bastão de vidro ou espátula para arrastar a maior parte do sólido que ficou para trás.
3. Se ainda restou uma quantidade de sólido no recipiente original que seja *maior* do que a quantidade que você esteja disposto a perder, jogue no recipiente original um pouco da solução já *filtrada* (a chamada “água-mãe” dos cristais) para suspender os cristais e ajudar a transferí-los para o funil.

Secagem do sólido. Após filtrar e lavar os cristais, é necessário promover a evaporação do solvente que ainda está molhando o sólido. Essa operação é chamada de secagem, e pode ser feita *a quente* (em uma estufa), *ao ar* (na temperatura ambiente) ou *em um dessecador* (sob pressão normal ou a vácuo). A escolha do método a ser usado é feita em função da disponibilidade de tempo (secar ao ar demora bastante, às vezes 1 dia ou mais), da estabilidade do produto (alguns produtos decompõem-se por aquecimento), etc.

Em qualquer caso é importante que o sólido esteja espalhado em uma superfície ampla, para facilitar a evaporação. Em geral usa-se para essa finalidade um *vidro de relógio*, que tem a forma de uma calota esférica.

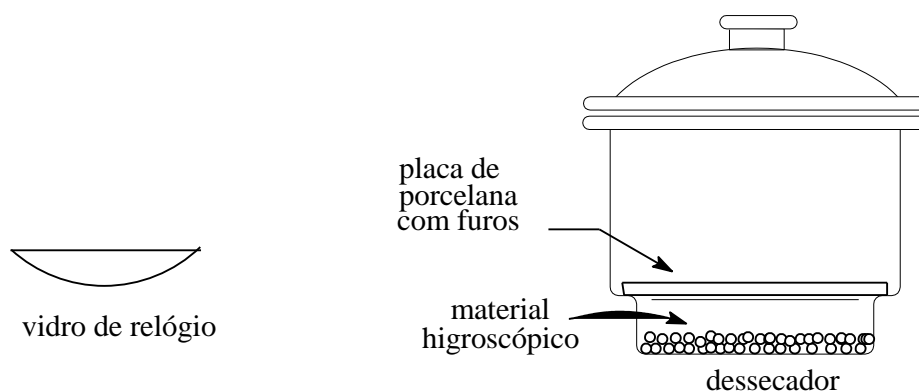


Figura 7. Vidro de relógio e dessecador

Recristalização. Toda a seqüência de operações que você terá que realizar na recristalização está descrita em detalhes na parte experimental. Aqui daremos apenas um resumo desprovido dos detalhes para que você possa ter uma visão global do processo.

Resumo das operações necessárias para fazer uma recristalização:

1. Dissolução do sólido num solvente quente.
2. Filtração da solução quente para reter as impurezas insolúveis.
3. Resfriamento da solução para que ocorra a cristalização da substância.
4. Filtração para separar o sólido cristalizado da água-mãe.
5. Lavagem do sólido
6. Secagem do sólido

2. Pré-Exercícios de Laboratório (PEL)

- Descreva as propriedades físico-químicas (polaridade, densidade, estado físico, solubilidade...) e escreva as fórmulas moleculares e estruturais de cada substância utilizada.
- Discuta a aplicabilidade da cristalização seletiva e em que situações é recomendada.
- Faça, em seu caderno, um fluxograma com todo o procedimento experimental que será realizado no laboratório. Elabore também um fluxograma dos dados que serão coletados, deixando prontas em seu caderno de laboratório as tabelas que serão usadas.
- Pesquise a **FISPO** para cada uma das substâncias que serão utilizadas, destacando os principais riscos que ela pode oferecer, os principais cuidados que se deve tomar no seu manuseio e formas de descarte.

3. Procedimento experimental

3.1. Cristalização seletiva

Meça, *com a proveta*, 25 mL de água (destilada!), coloque no erlenmeyer de 125 mL e faça uma marca no nível do líquido que lhe permita saber mais tarde se a solução no interior desse erlenmeyer tem ou não um volume de 25 mL.

Pese 40 g de dicromato de potássio em um béquer de 50 mL, e 10 g de cloreto de potássio em outro béquer (também de 50 mL); transfira os dois sólidos para o erlenmeyer de 125 mL (que já contém 25 mL de água) e adicione mais 40 mL de água (total 65 mL de H₂O). Agite bem e note se todo o sólido se dissolve à temperatura ambiente.

Aqueça a mistura, utilizando um bico de bunsen (**cuidado!**), agitando freqüentemente, até a ebulição; mantenha nessa temperatura, agitando, até o sólido se dissolver (a dissolução deve ser rápida e completa; não fique fervendo muito tempo ou você perderá muita água).

Retire do fogo e deixe esfriar até a temperatura ambiente; em seguida, coloque em um banho de gelo e água e agite de vez em quando para que a temperatura da mistura baixe para 0 °C. Esfrie, simultaneamente, o funil de büchner *de tamanho médio* no mesmo banho de gelo.

Filtre a vácuo para separar os cristais, usando parte do líquido filtrado para ajudar a transferir tanto quanto possível os cristais do erlenmeyer para o funil. Quando terminar a transferência, retorne o líquido filtrado (a *água mãe*) para o erlenmeyer e aqueça para ferver (**cuidado!**). Deixe fervendo e evaporando até que o volume se reduza a 25 mL (de acordo com a marca que você fez no começo do experimento).

Enquanto o líquido está sendo aquecido retire os cristais do funil, coloque em um vidro de relógio *de tamanho médio* previamente pesado e leve a uma estufa a 100 °C para secar. Pese o produto depois de seco. Qual a cor desses cristais?

Quando o volume do líquido se reduzir a 25 mL retire o erlenmeyer do fogo e deixe esfriar até a temperatura ambiente (mas **não** abaixo de 20°C) e depois, com um banho de água e um pouco de gelo, se necessário, resfrie o líquido a 20°C (essa temperatura é importante; meça com o termômetro colocado dentro do erlenmeyer).

Filtre a vácuo para separar os cristais, usando o funil de büchner *pequeno*, e lave com muito pouca água gelada (0°C). Qual a cor desses cristais? Transfira-os para um vidro de relógio *pequeno*, seque em estufa a 100°C por 1 hora e pese.

3.2. Recristalização do ácido benzóico

Pese 1 g de ácido benzóico impuro e transfira para um erlenmeyer de 50 mL limpo. Adicione 10 mL de água destilada. Em um béquer de 250 mL coloque apenas água destilada (~100 mL).

Aqueça lentamente até a ebulição, com um bico de bunsen ou chapa de aquecimento, o béquer com água e o erlenmeyer contendo água e ácido benzóico.

Observe o erlenmeyer: quando o líquido em seu interior começar a ferver, vá acrescentando água quente (retirada do béquer) em porções de 1 mL até que a solução esteja límpida ou que não pareça ocorrer mais dissolução do sólido.

Registre o volume total de água utilizada (não deve ser muito mais que 40 mL).

Filtre a solução a quente (utilize o funil de büchner *pequeno* aquecido na estufa por 15 minutos a 100°C) . Lave o frasco vazio (erlenmeyer) com 1 ou 2 mL de água quente e filtre esta solução de lavagem, junto com a principal.

Cubra o frasco contendo o filtrado com um béquer invertido deixe-o esfriar até a temperatura ambiente. Complete a cristalização colocando o frasco em um banho de gelo por 15 minutos. Recolha os cristais brancos por filtração por sucção (*funil pequeno*) e lave-os com duas pequenas porções de água gelada.

Com uma espátula ou bastão de vidro pressione os cristais sobre o papel de filtro e deixe-os secar ao ar. Transfira-os para um vidro de relógio *pequeno* previamente pesado e pese novamente. Calcule a porcentagem de recuperação.

Guarde o ácido benzóico recristalizado no vidrinho apropriado para determinar o ponto de fusão na próxima aula!

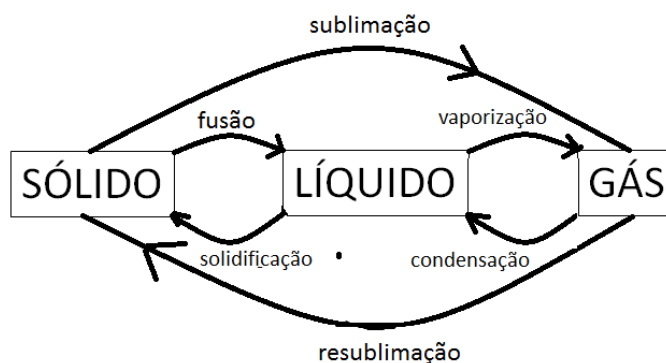
4. Referências Bibliográficas

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: EDUSP, 2004.

Experimento 5 – *Propriedades das substâncias:* Ponto de ebulição e ponto de fusão

1. Introdução

As substâncias puras se apresentam em três estados, de acordo com as condições externas (pressão e temperatura). Esses estados são os estados gasoso, líquido e sólido. Mudanças de pressão e/ou temperatura podem resultar em mudanças de estado. Essas mudanças são chamadas mudanças de fases:



O diagrama de fases é um diagrama p,T ou p,V ou V,T no qual as curvas de equilíbrio entre fases são indicadas. Por exemplo, um diagrama pressão-temperatura mostra as seguintes condições de equilíbrio: gas-líquido, gas-sólido e líquido-sólido.

A Figura 1 representa o diagrama de fases da água pura. Nesse diagrama, as linhas OA, AC e AD são as curvas de coexistência:

- 1) entre a fase sólida e a fase gasosa (OA).
- 2) entre a fase líquida e a fase gasosa (AC).
- 3) entre a fase líquida e a fase sólida (AD)

OA é chamada curva de sublimação/condensação, AC de ebulição/liquefação e AD de fusão/solidificação.

Se considerarmos as mudanças de fase da água, ebulição e fusão, podemos dizer que: Linha AC representa a curva da temperatura de ebulição da água em função da pressão e Linha AD corresponde à curva da temperatura de fusão do gelo em função da pressão.

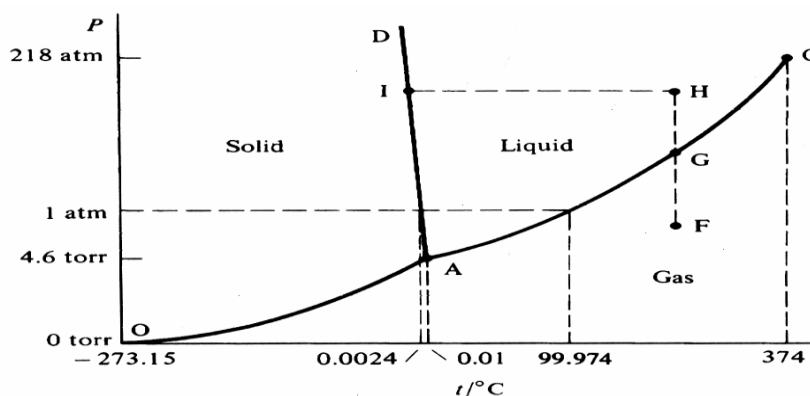


Figura 1. Diagrama de fases da água pura.

Define-se a temperatura de ebulição ou o ponto de ebulição (T_{eb}) de um líquido à pressão P , como sendo a temperatura na qual o líquido está em equilíbrio com seu vapor. Essa mudança de fase ocorre quando a pressão de vapor do líquido se iguala à pressão atmosférica se

o líquido não estiver confinado, isto é, se ele se encontrar em um recipiente aberto. Inversamente para o mesmo sistema, se a pressão de vapor do líquido for igual a 1 atm, o líquido estará em ebulição e essa temperatura será denominada *temperatura (ou ponto) normal de ebulição*. Lembre-se que a pressão de vapor de uma substância é a pressão exercida pelo seu vapor quando a fase condensada e o vapor estão em equilíbrio.

A temperatura (o ponto) de fusão de um sólido à pressão P é definido como a temperatura na qual a fase sólida e a fase líquida se encontram em equilíbrio. Quando a pressão P é igual a 1 atm, essa temperatura é denominada denominada *temperatura (ponto) normal de fusão*.

Um composto sólido de alto grau de pureza funde-se a uma temperatura bem definida, isto é, o intervalo da fusão não excede 1,0°C. O intervalo de fusão é a diferença entre a temperatura em que se observa o início da fusão e a temperatura do final da fusão.

A presença de impurezas produz um aumento do intervalo de fusão porque a fusão se inicia em temperaturas mais baixas que a observada para a substância pura mas a fusão sempre se completa na mesma temperatura do final da fusão da substância pura. O ponto de fusão é, portanto, um valioso critério de pureza.

A presença de pequenas quantidades de impurezas miscíveis ou parcialmente miscíveis produz um considerável aumento no intervalo de fusão, e provoca o início da fusão a uma temperatura inferior ao ponto de fusão da amostra pura. O ponto de fusão é, portanto, um valioso critério de pureza.

O método experimental de uso mais comum para se determinar o ponto de fusão consiste em colocar uma pequena quantidade (cerca de 1 mg) de substância em um tubo capilar que se prende a um termômetro; imerge-se o conjunto em um banho líquido e aquece-se, observando a temperatura em que a fusão ocorre.

A escolha do banho líquido depende, evidentemente, do ponto de fusão a ser determinado. Atualmente, os óleos de silicone são os líquidos mais empregados para esses banhos em virtude de sua estabilidade, resistência ao calor (podem ser aquecidos a temperaturas bem superiores a 200 °C, conforme o tipo de óleo), e por não serem inflamáveis nem corrosivos. São, porém, um pouco caros, de forma que, quando a temperatura de fusão a ser medida assim o permite, outros líquidos são ainda bastante usados, como por exemplo glicerina, parafina líquida, etc.

Acompanhe agora a Figura 2. Partindo-se, por exemplo, de uma amostra no estado sólido a uma determinada temperatura, pode-se submetê-la a um aquecimento constante (linha A). A amostra sólida começa a fundir, na região correspondente a um patamar de temperatura (linha B), que representa o Ponto de Fusão (PF) da amostra. Transformada em líquido, a amostra continua sendo aquecida (linha C) até entrar em ebulição, num segundo patamar de temperatura (linha D), que corresponde ao Ponto de Ebulição da amostra. Mesmo depois de transformada em gás, a amostra pode continuar sendo aquecida (linha E).

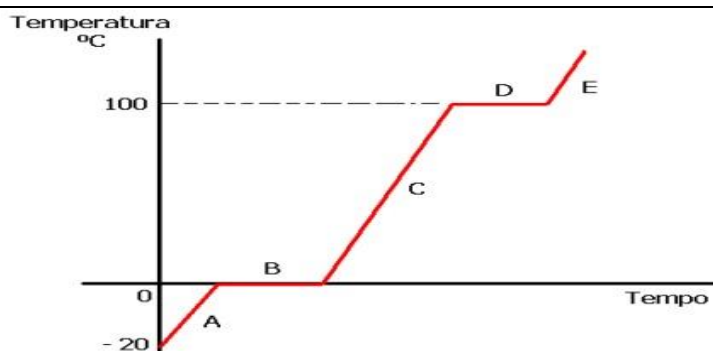


Figura 2. Curva de aquecimento de uma amostra em função do tempo.

1.1 Bico de Bunsen

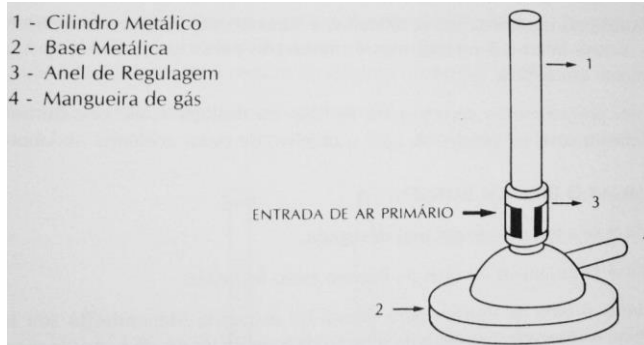
Grande parte dos aquecimentos realizados em laboratório são feitos por meio de queimadores de gases combustíveis, sendo mais comumente usado o bico de Bunsen, desenvolvido pelo físico alemão Robert Wiheim Eberhard Bunsen, em 1855. O gás combustível queimado no bico de Bunsen geralmente é o gás de rua ou o G.L.P. (gás liquefeito de petróleo) e o comburente é o ar atmosférico.

Existem bicos de Bunsen com ou sem regulagem de gás, mas todos possuem basicamente três partes:

a) Cilindro metálico: tubo de metal, rosqueado no centro da base, por onde passa o gás combustível que é queimado no topo. Possui alguns orifícios na parte inferior por onde entra o ar (comburente).

b) Anel de regulagem (de ar): o anel é uma pinça metálica que envolve a parte inferior do cilindro. Possui orifícios (janelas) correspondentes aos do cilindro, de modo que, girando o anel, pode-se abrir ou fechar as janelas, controlando assim a entrada de ar.

c) Base metálica: possui uma entrada lateral de gás e um pequeno orifício no centro, por onde sai o gás que será queimado no topo do cilindro.



2. Pré-Exercícios de Laboratório (PEL)

- Em qual temperatura você espera que a água entre em ebulição neste experimento? Por quê?
- A pressão de vapor de uma substância varia com a temperatura?
- Por que os pontos de ebulição do etanol e da água são diferentes?
- Discuta as características da chama quando o regulador de ar do bico de Bunsen está fechado e quando está aberto (não se esqueça de indicar as espécies presentes, as reações envolvidas e de representar as regiões).
- Qual a finalidade de se controlar a entrada de ar no bico de bunsen?
- Se você obtiver experimentalmente um ponto de fusão diferente do encontrado na literatura, o que isto pode significar? Explique.
- Faça individualmente, no seu caderno, um fluxograma com todo o procedimento experimental que será realizado no laboratório que deve ser apresentado no dia do experimento, antes do início das atividades.
- Pesquise a FISPQ das substâncias envolvidas neste experimento.

3. Objetivos do experimento

Propiciar que o estudante domine diferentes técnicas para determinar os pontos de ebulição e de fusão de algumas amostras.

4. Parte experimental

4.1 Materiais e reagentes

Chapa de aquecimento	Bico de Bunsen
Pisseta	Placa de vidro
2 béqueres de 250 mL	Caixa de fósforos
Suporte universal (ou grade metálica)	Tripé
tubo de ensaio	Cronômetro
Termômetro	Garra pequena
Espátula	Mufa
Almofariz e pistilo	Vidro de relógio
Papel manteiga	Capilares de vidro
Tubo de Thiele	Óleo de silicone
Pedaço de borracha (para servir de apoio à fixação do termômetro na garra)	Água deionizada
Naftaleno	β -naftol
Ácido benzóico	Amostra desconhecida
Solução salina	

4.2 Procedimentos

4.2.1 Determinação da Temperatura de Ebulição

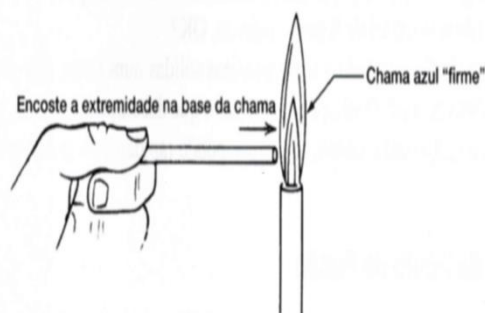
Coloque 100 mL de água deionizada em um béquer de 250 mL, adapte um termômetro em uma garra presa a uma mufa de forma que o termômetro fique dentro do béquer sem encostá-lo no fundo do béquer. Leve ao aquecimento a partir da temperatura ambiente, usando uma chapa de aquecimento. Inicie a contagem de tempo em um cronômetro. Aumente gradativamente a temperatura da chapa e anote, a cada 5 minutos, as características do sistema (água + béquer), bem como a sua temperatura. Quando a água entrar em ebulição, anote o tempo total decorrido e a temperatura. Continue medindo a temperatura da água de 5 em 5 minutos, nos próximos 15 minutos. Anote os dados obtidos.

Repita o procedimento anterior utilizando a amostra (solução salina) fornecida pelas professoras. Esta amostra contém água e alguns sais dissolvidos.

4.2.2 Determinação do Ponto de Fusão

A) Determinação do Ponto de Fusão utilizando o tubo de Thiele

- Triture, usando almofariz e pistilo, cerca de 0,5 g da amostra sólida (1^a: naftaleno, 2^a: ácido benzóico recristalizado no experimento anterior, 3^a: ácido benzóico + β -naftol; 4^a: amostra desconhecida).
- Transfira uma pequena quantidade da amostra para um vidro de relógio.
- Sele uma das extremidades de um tubo capilar, conforme a figura a seguir.



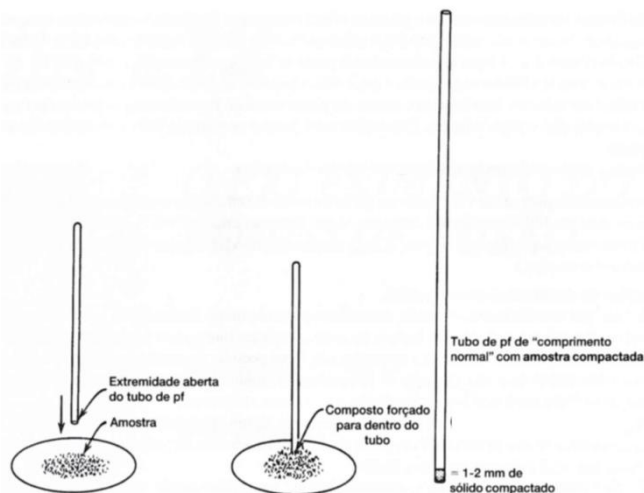
Para acender o bico de Bunsen, proceda da seguinte maneira:

- Feche completamente a entrada de ar no bico;
- Abra lentamente a válvula do gás e aproxime a chama de um fósforo lateralmente, obtendo uma chama grande e luminosa, de cor amarela.
- Abra vagarosamente a entrada de ar de modo que a chama fique azul;
- Caso a chama se apague ou haja combustão no interior do tubo, feche a entrada do gás e reinicie as operações anteriores.

➤ Coloque o sólido no interior do capilar de acordo com o seguinte procedimento:

i) Pressione a extremidade aberta do capilar, verticalmente, sobre a amostra, de tal forma que uma pequena quantidade da amostra entre no capilar;

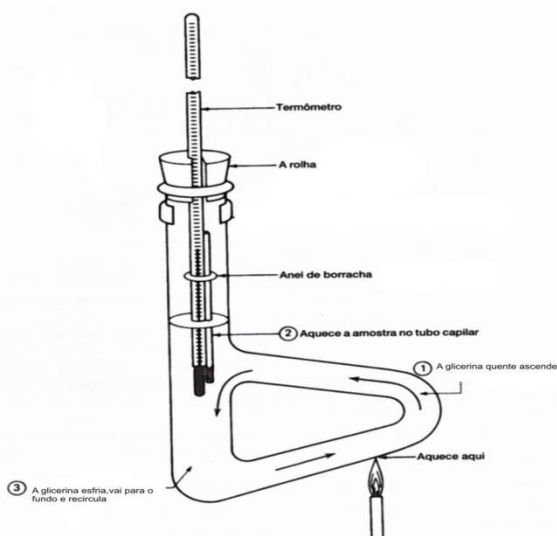
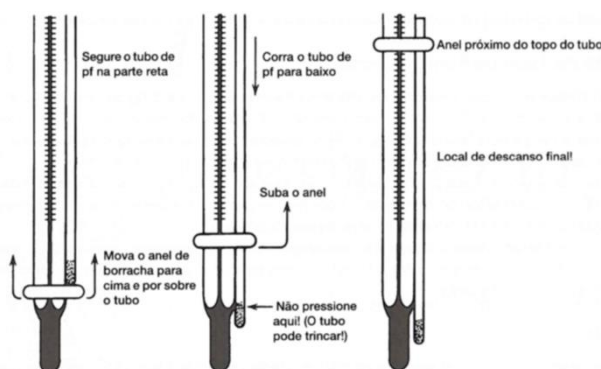
ii) Inverta a posição do capilar para que a amostra se deposite no fundo do capilar. Para facilitar o empacotamento, você pode fazer o capilar cair, com a parte fechada voltada para baixo, através de um tubo de vidro de cerca de 1 m de comprimento. Esse procedimento deve ser repetido até que o capilar contenha sólido suficiente para a análise (cerca de 0,5 cm de altura).



➤ Passe o termômetro pelo furo da rolha especial do tubo de Thiele.

➤ O capilar contendo a amostra deve ser preso ao termômetro, com o auxílio de um pequeno anel de borracha, de modo que a substância fique o mais próximo possível do bulbo do termômetro, conforme ilustrado na Figura ao lado.

➤ Prenda o tubo de Thiele a um suporte e preencha-o com óleo silicone até uma altura adequada.



➤ Coloque então o conjunto (termômetro + capilar) dentro do tubo de Thiele de forma que seja possível visualizar a variação de temperatura no termômetro, bem como o sólido no capilar.

➤ Aqueça rapidamente o braço do tubo de Thiele com a chama do Bico de Bunsen para estimar o ponto de fusão da amostra desconhecida. (determinação preliminar)

➤ Cesse o aquecimento. Deixe escorrer o silicone do banho e, a seguir, seque o termômetro com papel toalha.

➤ Enquanto o banho esfria, acople outro tubo capilar ao termômetro e, só os recoloca no tubo de

Thiele após a temperatura do banho ter diminuído para pelo menos a metade do valor do ponto de fusão já determinado. Se o resfriamento do banho estiver ocorrendo muito lentamente, acelere-o colocando-o em contato com água à temperatura ambiente; mas, cuidado, só faça isso quando a temperatura do banho já estiver abaixo de 100°C , evitando, assim, riscos de quebrar o tubo de Thiele devido a um choque térmico ocasionado pela água à temperatura ambiente.

➤ Na 2ª determinação, coloque uma nova amostra em outro capilar e aqueça o banho até uma temperatura cerca de 15°C inferior à temperatura de fusão prevista para o sólido. A partir de então, passe a aquecer lentamente o banho de modo que a temperatura aumente cerca de 2°C por minuto. Quando estiver perto do valor aproximado do ponto de fusão, reduza essa taxa para cerca de 1°C por minuto até que o sólido se funda (essa taxa baixa é fundamental para se determinar exatamente o intervalo de fusão). Neste ponto, observe cuidadosamente quaisquer transformações na amostra contida no capilar (normalmente, ao se iniciar a fusão, há uma reacomodação dos cristais), para detectar o início e o final da fusão. Leia e anote esses dois valores de temperatura.

Tabela 1 – Pontos de fusão de alguns compostos.

Composto	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
Acetamida	82
Acetanilida	114
Benzofenona	48
Ácido benzóico	122
Bifenilo	70
Ácido láurico	43
Naftaleno	80
Ácido esteárico	70

B) Determinação do Ponto de Fusão através da curva de aquecimento

1- Pese aproximadamente 1,5 g de naftaleno e transfira para um tubo de ensaio. Na capela, monte o sistema conforme o esquema mostrado na Figura 3, utilizando um bico de Bunsen, uma placa de vidro, um tripé, uma garra pequena, um termômetro, um béquer de 250 mL e o tubo de ensaio contendo o naftaleno. Com a garra metálica, fixe o tubo de ensaio e o termômetro dentro do béquer, evitando que o tubo de ensaio se encoste no fundo do mesmo. Coloque água (pode ser água da torneira) suficiente (e só o necessário para isso) para que todo o naftaleno fique submerso. Obs: No início do aquecimento, não tente mexer o termômetro que está preso ao naftaleno sólido, pois poderá quebrá-lo.

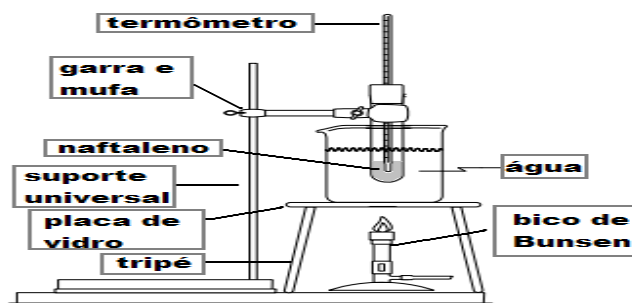


Figura 3. Esquema ilustrativo da montagem experimental.

2- Inicie o aquecimento, lentamente. Quando a temperatura atingir 60°C inicie a contagem do tempo no cronômetro e comece a anotar o seu valor a cada 0,5 minuto, na folha de dados, até 90°C . A partir do momento que o termômetro ficar solto, use-o para agitar levemente e assim homogeneizar a temperatura da massa em fusão. Quando a temperatura atingir aproximadamente 90°C , apague a chama do bico de Bunsen, mas mantenha o conjunto fixo

ao suporte universal, pois em seguida você iniciará o experimento para o resfriamento do naftaleno. Não pare o cronômetro.

Curva de resfriamento

1- Ligue a capela. Sem retirar o tubo de ensaio com naftaleno de dentro do béquer, anote o tempo e a temperatura de resfriamento do naftaleno a cada 0,5 minuto até atingir 60°C.

Limpeza do termômetro: sem desmontar o sistema, acenda novamente o bico de Bunsen até o naftaleno se fundir totalmente. Retire o termômetro do tubo de ensaio e limpe-o com um papel.

5. Orientações para elaboração do relatório

1) Organize as informações obtidas durante o processo de ebulição da água deionizada e da solução salina, utilizando uma tabela como a que se segue. Qual foi a temperatura de ebulição da água nas duas amostras?

Amostra	Tempo	Temperatura	Características
Água deionizada	0 min		
	5 min		
	10 min		
	...		
solução salina	0 min		
	...		

2) Com os dados da tabela anterior, construa gráficos da temperatura em função do tempo para cada amostra. Compare os dois gráficos e discuta:

- se há similaridades e/ou diferenças em cada processo.
- o que acontece com a temperatura das duas amostras depois que a água entra em ebulição.

3) Se você precisasse ferver o dobro do volume de água que utilizou no experimento de ebulição, o que você esperaria com relação:

- ao tempo de aquecimento;
- à temperatura de ebulição;
- à quantidade de calor necessária para ferver a água.

4) Na explicação sobre ebulição, você leu algo sobre pressão de vapor de um líquido. Pesquise, defina e diga para que serve este conceito e procure alguns valores tabelados para, pelo menos, três substâncias diferentes.

5) Em uma mesma folha de papel milimetrado, desenhe a curva de aquecimento e a curva de resfriamento (utilize cores diferentes). Coloque no eixo das abscissas o tempo e no eixo das ordenadas os valores das temperaturas obtidas nos experimentos. Faça o gráfico traçando a curva pelos pontos médios dos valores experimentais, ou seja, não una todos os pontos, mas apenas trace uma curva média. Explique o tipo de comportamento observado (regiões das curvas) para a variação de temperatura com o tempo, na fusão e na solidificação, e apresente no item resultados e discussão do seu relatório. Orientando melhor: nesse item do relatório os resultados são os seus dados e os respectivos gráficos, e na discussão você deverá explicar as regiões que aparecem nos gráficos.

Inclua em seu relatório:

- uma explicação do comportamento observado nas diferentes regiões da curva de aquecimento, discutindo inclusive as interações intermoleculares e seus reflexos em relação à temperatura de fusão (no item resultados e discussão).
- os valores da temperatura de fusão determinada em cada um dos procedimentos experimentais, comparando esses valores entre si.
- o valor da temperatura de fusão e a fórmula estrutural do composto correspondente à sua amostra desconhecida disponível na literatura (Handbook of Chemistry and Physics), comparando com os valores da temperatura de fusão determinada em cada um dos procedimentos experimentais

6. Referências Bibliográficas

BUENO, W. A.; DEGRÈVE, L. **Manual de laboratório de Físico-Química**. São Paulo: McGraw-Hill, 1980.

GIESBRECHT, E. et al. **Experiências em Química: Técnicas e Conceitos Básicos**. São Paulo: Editora Moderna, 1979.

SILVA, R. R.; BOCCHI, N.; ROCHA FILHO, R. C. **Introdução à Química experimental**. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: EDUSP, 2004.

Experimento 6 – *Separação de misturas:* destilação e extração de óleos essenciais.

1. Introdução

1.1 Destilação simples

A aparelhagem utilizada para fazer uma destilação simples está esquematizada de forma simplificada na figura abaixo.

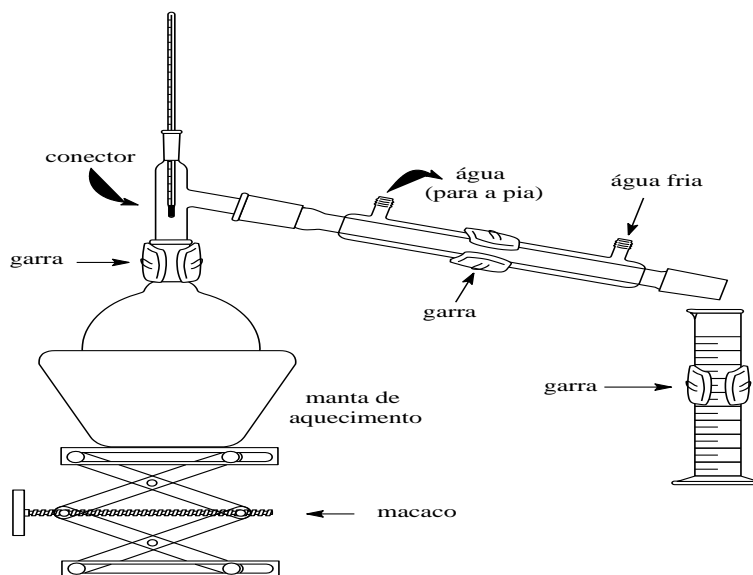


Figura 1. Aparelhagem para destilação simples.

Vamos destacar alguns pontos importantes sobre a montagem e a operação dessa aparelhagem:

- 1) É muito importante usar um macaco de laboratório (jack ou big-jack) sob a manta de aquecimento por questões de segurança. Se ocorrer acidentalmente um aquecimento muito forte da manta, pode haver ebulição muito violenta do líquido, e várias coisas podem acontecer resultando em princípio de incêndio. Se há um macaco sob a manta, você pode retirar o macaco e descer a manta com muita rapidez, evitando maiores perigos. Mas observe que isso só é possível se o balão estiver devidamente preso com uma garra!
- 2) Observe por onde deve entrar e sair a água no condensador. Você é capaz de imaginar o que vai acontecer se você inverter a entrada e a saída? Experimente e veja o que acontece.
- 3) Não se esqueça de juntar pedrinhas de ebulição no balão enquanto o líquido ainda está frio. Se esquecer, depois você vai ter que esperar até que ele esfrie para poder juntar as pedrinhas (Por quê? Você leu a teoria da destilação?).
- 4) Para montar o aparelho, coloque o líquido a ser destilado no balão (nunca encha um balão de destilação a mais de $\frac{3}{4}$ de seu volume; é preferível ficar na metade) e junte as pedrinhas. Prenda o balão com a garra e coloque a manta (fria! Verifique!) e o macaco no lugar; junte o conector com o termômetro. Prenda o condensador com a garra apropriada e aproxime-o do conector, ajustando a garra para que o condensador fique com o mesmo ângulo de inclinação que o braço lateral do conector. Afrouxe a garra do condensador, conecte-o ao conector e volte a fixar. Tome cuidado para não apertar a garra em posição errada; o vidro não agüenta muita força sem se quebrar.
- 5) Para usar, comece por fazer circular água no condensador. Em seguida ligue a manta no sistema elétrico apropriado (observe a voltagem, observe se a manta tem ou não regulador, etc.) e ponha o regulador de aquecimento mais ou menos a meio curso. Procure sentir com as mãos se o balão está mesmo sendo aquecido. Conforme for chegando próximo do ponto de ebulição, vá

ajustando o regulador de aquecimento para obter uma ebulição suave. Se tudo correr bem você verá o vapor subir pelo tubo vertical (na verdade, você vê é o líquido que se forma pela condensação do vapor), condensando-se ao encontrar o tubo frio e retornando ao balão na forma de líquido; no ponto mais alto onde chega o vapor forma-se um nítido anel de líquido, que vai subindo aos poucos (se estiver subindo a mais de 1mm por segundo, o aquecimento está muito forte; diminua logo) (naturalmente, se o anel não estiver subindo, o aquecimento está fraco e deve ser aumentado). Quando o anel atinge o bulbo do termômetro, a temperatura marcada sobe rapidamente para o valor da temperatura do vapor. Logo depois o vapor atinge o braço lateral, alcança o condensador e a destilação começa. Ajuste agora o aquecimento para que destile 1 gota por segundo.

6) Se você estiver destilando uma mistura de líquidos, *lembre-se que a composição do líquido no balão está mudando continuamente*. O destilado tem uma quantidade *maior* do componente mais volátil do que a mistura original. Daí, a mistura do balão está sempre perdendo mais do componente mais volátil do que do componente menos volátil e, como consequência, seu ponto de ebulição está continuamente *aumentando*. **Para manter constante a velocidade de destilação, portanto, é necessário aumentar o aquecimento a intervalos apropriados.**

1.2 Destilação fracionada

A destilação fracionada é um pouco mais complicada. Aqui é muito importante que os líquidos sejam separados com a máxima eficiência possível. Para obter a máxima eficiência da coluna de fracionamento, precisamos fazer uma destilação muito cuidadosa para que a “coluna” (a complexa mistura de vapores e líquidos que estão no interior da coluna) seja mantida o mais próxima possível do estado de equilíbrio. É por isso que o condensador agora utilizado é bem diferente, sendo como um condensador de “refluxo”, que pode fazer o líquido condensado voltar para dentro da coluna, assim permitindo o equilíbrio das trocas de calor que aí ocorrem, levando a coluna à máxima eficiência de separação. A aparelhagem a ser utilizada está esquematizada na Figura 2.

Observe a saída lateral existente no alto da cabeça de destilação (pode parecer “um mero detalhe” para uma pessoa negligente e distraída). É essa saída lateral que fornece a comunicação do interior do aparelho com a atmosfera, garantindo assim a segurança. Algumas cabeças de destilação têm desenho mais complicado, principalmente para poderem ser usadas sob vácuo ou em atmosfera inerte, mas em qualquer caso é necessário que haja comunicação do interior do aparelho com a atmosfera, ou com a linha de vácuo, ou com a linha de alimentação de gás inerte.

Agora observe o condensador existente na cabeça de destilação. É um condensador do tipo “dedo frio”, com uma saliência de vidro destinada a guiar o líquido que condensa no dedo frio, para que ele goteje no local desejado. Estude e tente compreender como funciona o fluxo de água refrigerante nesse condensador (você pode trocar a entrada pela saída de água? Se tiver dúvidas, experimente e veja o que acontece).

Na montagem do sistema, encha o balão com o líquido a ser destilado e junte pedrinhas de ebulição. Prenda o balão com uma garra. Coloque a manta (fria! Verifique!) no lugar, suportada pelo macaco. Ponha a coluna de vigreux no lugar e prenda também com uma garra em sua junta superior. Coloque a cabeça de destilação no lugar; não é imprescindível prender a cabeça com garra (ela é forte e suporta seu próprio peso pela junta), mas é aconselhável fazê-lo, para evitar que ela fique girando: coloque a garra na camisa que envolve o condensador de dedo frio. Ponha o

termômetro com a rolha ou adaptador no lugar, ponha o condensador de dedo frio e faça as conexões com mangueiras para circular a água.

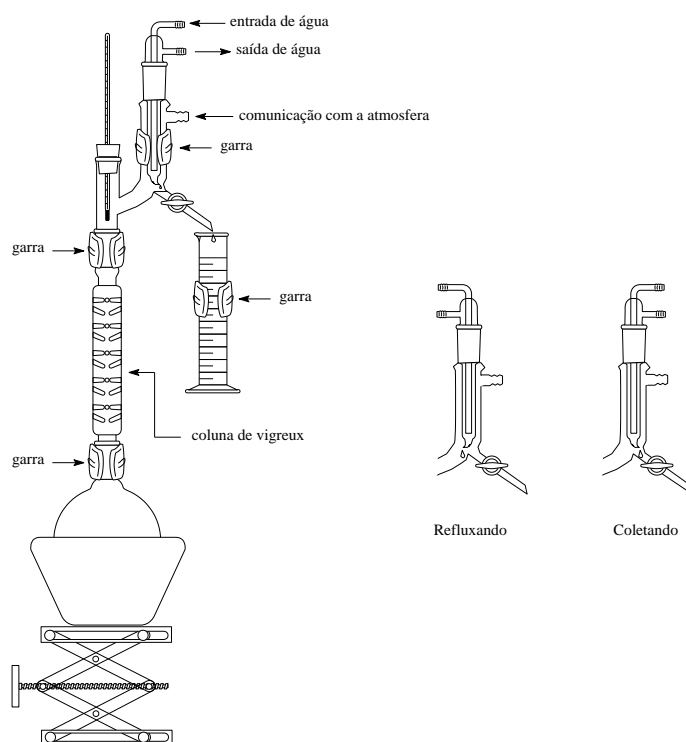


Figura 2. Aparelho para destilação fracionada.

Para usar, comece por fazer circular água no condensador. Gire o dedo frio para a posição de refluxo (líquido gotejando de volta para a coluna) e **feche** a torneira da cabeça de destilação. Princípie agora o aquecimento da manta. Observe o vapor subindo pela coluna de vigreux, atingindo o termômetro e, finalmente, chegando ao dedo frio e entrando em refluxo. Regule o aquecimento para que as gotas (que pingam da ponta do dedo frio) pinguem em uma velocidade de 30 a 60 gotas por minuto. Essa velocidade deve ser mantida durante toda a destilação; você acha que vai precisar mexer no aquecimento para manter essa velocidade de gotejamento constante?

Quando conseguir estabilizar a coluna com a velocidade desejada de gotejamento, vire o dedo frio para a posição de coletar. *Espere* até que o pequeno espaço entre a torneira e a saliência fique cheio de líquido, e o líquido volte a escorrer de volta para a coluna. *Só então* você deve começar a abrir a torneira, **bem devagar**, para ajustá-la no ponto em que, para cada 5 gotas que pinguem da ponta do dedo frio, 1 gota pingue da ponta da torneira para o recipiente coletor (portanto, 4 gotas de cada 5 voltam para a coluna). Note que o espaço entre a saliência e a torneira, deve ficar sempre cheio de líquido, pois esse líquido é que veda a saída para que o vapor não escape pela torneira para a atmosfera.

1.3 Técnicas experimentais

A destilação a vapor pode ser efetuada de várias maneiras diferentes. O vapor pode ser gerado em um frasco separado (contendo só água) e canalizado para outro frasco que contém o líquido que se quer destilar, ou o material vegetal cujo óleo essencial se pretende extrair; vamos chamar este de *método indireto*. Pode-se também misturar diretamente a água com o outro líquido (ou com o material vegetal) no mesmo balão e aquecer tudo junto para destilar (este seria o *método direto*).

Método indireto. O esquema simplificado da aparelhagem está esquematizado na Figura 3. Os princípios a serem observados são os mesmos das destilações descritas anteriormente, de forma que vamos falar apenas de alguns pontos particulares.

- O termômetro, por exemplo, é desnecessário, pois não há necessidade de controlar a temperatura do vapor.
- Como já mencionado, é comum que haja necessidade de destilar grande quantidade de água. Se este for o caso, é preciso fazer uma destilação muito rápida para terminar em tempo razoável, e isto requer uma manta de alta potência para gerar o vapor, e um condensador muito eficiente*. Novamente lembramos que este **não** é o caso neste seu experimento, suas destilações não serão demoradas.
- Às vezes ocorre que o vapor sofre muita condensação no balão que contém o material a ser destilado, requerendo então que este também seja aquecido.
- Observe o tubo de segurança no balão gerador de vapor. Se ocorrer entupimento do tubo de saída do vapor, o balão gerador poderia explodir, se não houvesse a saída proporcionada por este tubo. Ele deve ser longo (pois a água sobe por esse tubo até uma altura significativa quando a ebulição está forte) e no seu extremo deve ser ligada uma mangueira de borracha para canalizar a água quente para a pia, caso ocorra entupimento.

No mais, a semelhança com a destilação comum é grande. Você deve ter os mesmos cuidados de observar se o sistema não está fechado, colocar cacos de porcelana no balão gerador de vapor, sempre observar se a manta está fria na hora da montagem, passar água pelo condensador antes de iniciar o aquecimento, etc.

Vale a pena também salientar que os esquemas apresentados são apenas exemplos a serem interpretados, e não modelos fixos e inflexíveis. Não é obrigatório, por exemplo, usar balões de duas bocas com juntas esmerilhadas; pode-se usar balão de uma única boca e sem junta, desde que a rolha seja suficientemente grande para permitir a passagem de dois tubos. Os balões (tanto o gerador de vapor como o que contém o material a ser destilado) também podem ser dos antigos (mas ainda muito utilizados) balões de destilação, que têm um braço lateral saindo de seu pescoço. Utilize o esquema apenas como ponto de partida para planejar sua própria montagem, com o material de que dispuser agora ou no futuro.

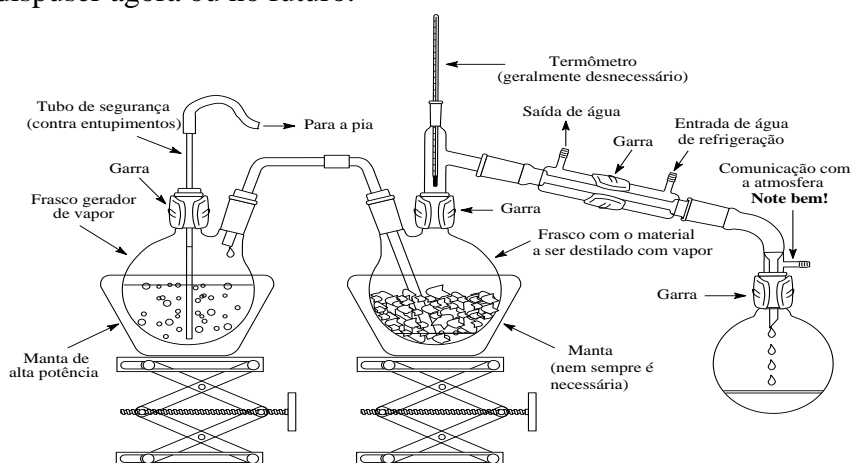


Figura 3. Aparelhagem para destilação a vapor pelo método indireto.

* Condensador eficiente é aquele que pode resfriar grande quantidade de vapor em pouco tempo; para isso ele deve ser bem longo (80 cm ou mais) (não se iluda com as proporções do esquema da figura 9.1, elas não são reais) e permitir passagem rápida de água de refrigeração. Pode ser necessário conectar dois ou mais condensadores em série para obter alta eficiência.

Método direto.

Veja na Figura 4 o esquema da aparelhagem a ser utilizada. Ela é bem mais simples do que a anterior, sendo essencialmente a mesma aparelhagem usada para uma destilação simples. Na verdade é até mais simples, porque agora nem precisamos realmente do termômetro.

Como você pode ver, este método é bem mais simples e, de um modo geral, não apresenta nenhuma desvantagem sobre o outro, sendo por isso praticamente sempre preferido.

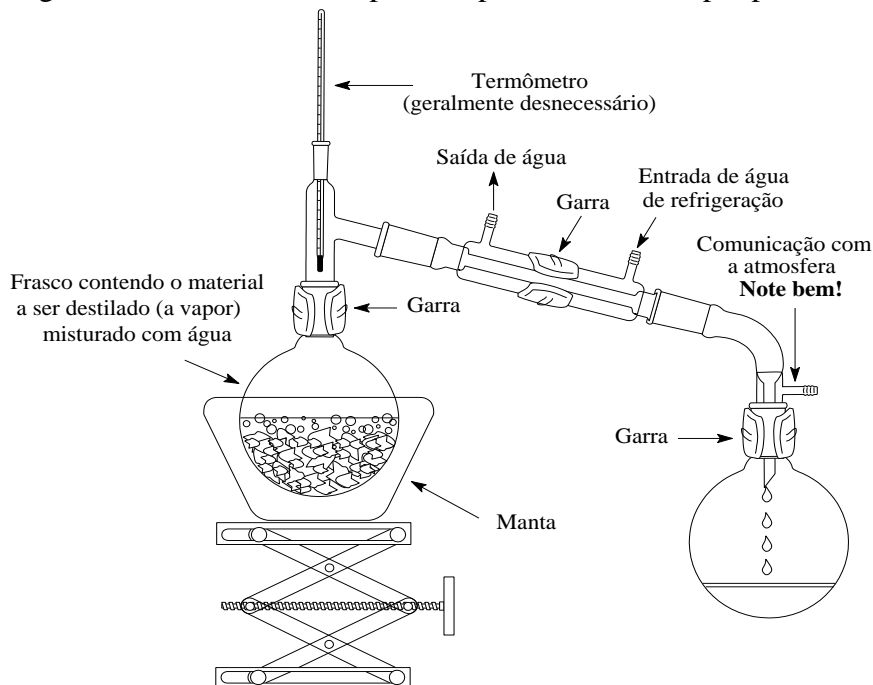


Figura 4. Aparelhagem para destilação a vapor pelo método direto.

Uso de separadores. Ao destilar com vapor um óleo essencial que se separa facilmente da água, seja ele *mais* ou *menos* denso que a água, podemos fazer a destilação de modo diferente, através do uso de separadores de água (veja figura 5).

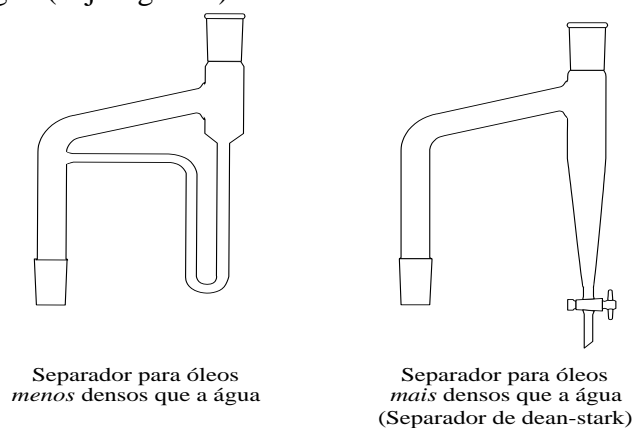


Figura 5. Separadores de óleos.

Esses separadores são colocados na boca do balão que contém água e o material a ser destilado (veja figura 6), e em seu topo colocamos um condensador de *refluxo*. O líquido que destila volta, assim, para o frasco original, mas passando através do separador. Este é construído de tal forma que apenas o líquido *mais denso* pode voltar ao balão, ficando o *menos denso* retido; ou, no caso do separador de dean-stark, essa situação se inverte (o *menos denso* é que volta ao balão, ficando o *mais denso* retido). Estude bem esses separadores e veja se você consegue compreender como funcionam.

O separador para líquidos menos densos que você vai usar é um modelo desenhado neste Departamento e construído especialmente para este curso. Há muitos modelos diferentes, mas todos são baseados nos mesmos princípios.

A destilação com separadores é bem mais simples de ser executada; o óleo concentra-se numa região pequena, facilitando sua coleta no final, e você pode ver com facilidade quando a destilação não mais traz óleo, porque a camada de óleo pára de aumentar. Infelizmente, porém, *só pode ser usada quando os óleos separam-se facilmente da água*. Se você quiser destilar óleo de canela ou de cravo, terá que usar o sistema da Figura 4. Esses óleos são ligeiramente mais densos que a água, mas não se separam bem: se você tenta usar o separador de dean-stark, eles podem formar grandes gotas que ficam flutuando e acabam retornando ao balão.

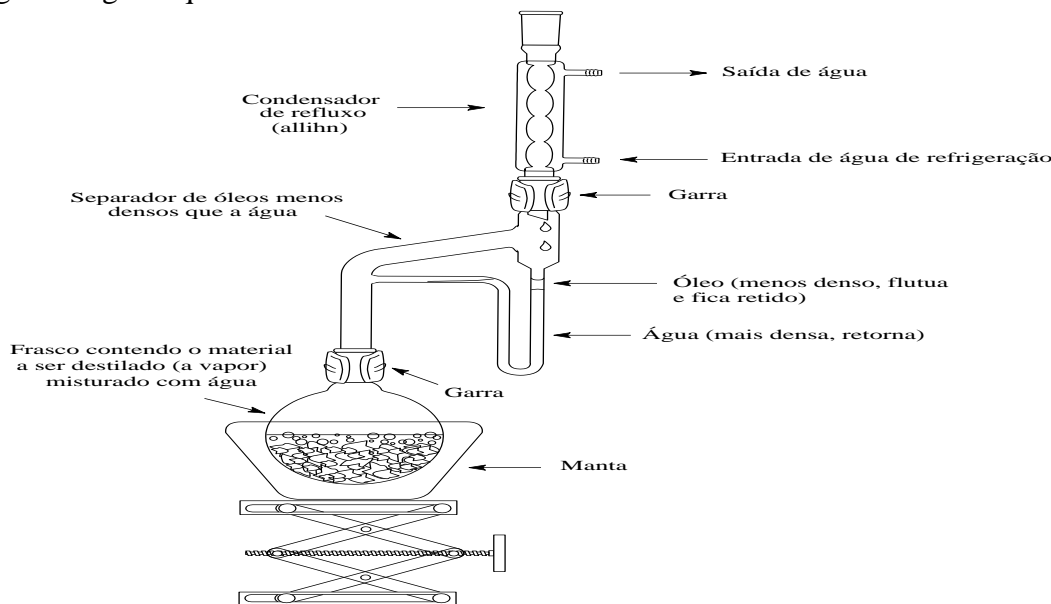


Figura 6. Destilação a vapor com separador para óleos menos densos que a água.

2. Pré-Exercícios de laboratório (PEL)

- Qual a finalidade das pedras de ebulição (cacos de porcelana)?
- Qual a função do condensador?
- Para destilar óleo de cravo, qual sistema de destilação é mais adequado? Justifique.
- Para obter limoneno, qual sistema de destilação é mais adequado?
- Qual a diferença entre um sistema de destilação simples e um por arraste a vapor?
- Se for extrair óleo de canela, é melhor usar canela em pó ou em pau?
- Quais critérios devemos levar em consideração no momento da escolha de um dos métodos de destilação?

3. Procedimento experimental

Pique, usando uma tesoura ou outra ferramenta apropriada, o material que for extrair (apenas para que passe facilmente pela boca do balão – não há necessidade de picar muito miudinho, nem há vantagem nisso). Evite fazer pressão sobre o material durante essa operação para evitar perda de óleo essencial.

Destilação a vapor. Monte a aparelhagem adequada para o seu caso (sempre com balão de 1000 mL). Pese o material vegetal antes de colocá-lo no balão. Faça a destilação normalmente, parando quando não estiver mais destilando óleo.

Se estiver usando o separador para óleos menos densos que a água, retire o óleo do coletor, no final, com uma pipeta de Pasteur. Coloque em um frasco com massa previamente determinada, pese para determinar o rendimento (em g de óleo por kg de material extraído) e guarde o óleo para utilizar em experimento futuro.

Se você não usou o separador, transfira a mistura de água e óleo para um funil de separação, lave o balão várias vezes com pequenas quantidades de éter etílico (total 50-100 mL), sempre juntando o éter à mistura que está no funil. Peça ajuda ao professor ou ao monitor para completar a extração, secagem do solvente e evaporação. Pese o óleo obtido, determine o rendimento e guarde para usar em experimento futuro.

4. Sugestões para elaboração do relatório

- a) Discuta os princípios envolvidos na extração do óleo essencial e alguns dos aspectos que você julgue mais importantes.
- b) Proponha um procedimento para separar o óleo essencial da água e explique como você faria para calcular a porcentagem de óleo extraído.
- c) Explique porque a extração de óleo essencial, seja de canela ou de casca de laranja, pode ser considerada um processo de separação de misturas.
- d) Faça um breve histórico e discuta para que serve e onde se aplica a técnica de destilação.
- e) Sugira uma saída para o seguinte problema: o líquido a ser destilado possui um ponto de ebulição muito próximo à temperatura ambiente e não está condensando no condensador.

5. Referências Bibliográficas

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. Capítulos 8 e 9. São Paulo: EDUSP, 2004.

Experimento 7 – Separação de misturas: Cromatografia

1. Introdução

1.1 Cromatografia

A cromatografia, em todas as suas formas e variações, constitui hoje um dos mais importantes métodos de separação de misturas, se não o mais importante. Este método faz uso das diferenças no *grau de adsorção* e das diferenças de *solubilidade* das várias substâncias.

Na técnica cromatográfica a mistura é depositada sobre alguma fase *estacionária*, que pode ser uma tira de papel de filtro, uma camada delgada de sílica gel sobre uma placa de vidro, algum outro adsorvente finamente dividido *empacotado* em um tubo de vidro, etc. Os componentes de uma mistura são adsorvidos na superfície da fase estacionária em graus variados dependendo da natureza do componente, da natureza do adsorvente e da temperatura. Um solvente é então passado através da fase estacionária, movimentando-se por gravidade, por efeito capilar ou por pressão aplicada. Quando o solvente passa sobre a amostra depositada, os vários componentes tendem, em graus variados, a serem dissolvidos e arrastados juntamente com o solvente. A velocidade com a qual um componente irá mover-se depende de sua tendência relativa de ser dissolvido no solvente e de ser adsorvido na fase estacionária. O efeito resultante é que quando o solvente passa lentamente através da fase estacionária, os componentes da mistura movem-se como zonas a velocidades diferentes uns dos outros, ocorrendo assim a separação. Com a escolha apropriada do solvente e do adsorvente, é possível separar os componentes de muitas misturas complexas por esta técnica.

O nome dado a um tipo particular de cromatografia depende da maneira como o experimento é conduzido. Assim nós temos os tipos de cromatografia: em coluna, em camada delgada, em papel e em fase gasosa. Neste experimento veremos a técnica de cromatografia em coluna, camada delgada e papel para separar diferentes tipos de misturas.

Na cromatografia em coluna, o solvente (fase móvel) flui por ação de seu próprio peso, descendo através de um sólido adsorvente (fase estacionária), um pó finamente dividido que é *empacotado* na coluna. Na cromatografia em camada delgada e em papel, o solvente sobe através do adsorvente por ação capilar.

Na cromatografia em camada delgada e na cromatografia em papel, quando o solvente percorreu uma distância L cm, o soluto, agora espalhado como uma banda ou zona difusa, percorreu uma distância menor, que chamaremos D cm. D/L é, para uma dada substância sob condições específicas, uma constante, independente da quantidade relativa da substância ou de outras substâncias presentes. D/L é chamado valor de R_f para aquela substância sob aquelas condições experimentais:

$$R_f = \frac{D}{L} = \frac{\text{distância percorrida pelo soluto}}{\text{distância percorrida pelo solvente}}$$

O valor de R_f pode ser usado na identificação dos componentes de uma mistura em condições determinadas.

1.2 Polaridade

Já vimos acima que as substâncias movem-se a velocidades diferentes, na cromatografia, como consequência da combinação de dois fatores: o grau de adsorção na superfície do adsorvente e o grau de solubilidade no solvente. Quanto mais fortemente adsorvida for uma substância, mais lentamente ela se moverá; e quanto mais solúvel for uma substância, mais rapidamente ela se moverá.

Pode-se conseguir uma visualização mais clara do fenômeno encarando-o como uma disputa, entre a fase estacionária e a fase móvel, pela posse da substância; quanto mais a fase estacionária vencer a disputa, mais retida ficará a substância (movendo-se assim com menor velocidade). Obviamente, quanto mais a fase móvel vencer a disputa, mais rapidamente se moverá a substância.

Há muitos fatores governando o grau de adsorção e a solubilidade, mas o mais importante é a *polaridade*. Para compreender como usar o conceito de polaridade aqui, é muito importante lembrar que as fases estacionárias, em geral, têm forte afinidade por substâncias polares; substâncias polares são fortemente retidas, enquanto as pouco polares são facilmente carregadas pelo solvente. Por outro lado, na cromatografia usa-se, geralmente, um solvente *que dissolve todos os componentes* da mistura, de forma que não é relevante fazer aqui considerações sobre a influência da polaridade na solubilidade, pois há outros fatores (determinando a solubilidade) que são igualmente (ou até mais) importantes.

Em outras palavras, a polaridade é mais importante para a adsorção do que para a dissolução, resultando que *em geral* as substâncias mais polares movem-se mais lentamente, independentemente da polaridade do solvente (sempre considerando apenas solventes que dissolvem *todas* as substâncias!).

No entanto, se todos os componentes de uma mistura estão se movendo muito pouco, podemos utilizar um *solvente mais polar* para que todas se movam mais rapidamente; se, ao contrário, todas se movem muito rápido, podemos usar um *solvente menos polar* para que todas se movam em velocidade apropriada. Isso mostra que a polaridade do solvente tem a sua importância em cromatografia.

Resumindo: como os solventes geralmente utilizados em cromatografia são capazes de dissolver todas as substâncias presentes, as diferenças de polaridade entre os componentes da mistura têm efeito muito maior no grau de adsorção do que na solubilidade desses componentes. O resultado é que substâncias mais polares são geralmente mais retidas nas cromatografias.

1.3 Considerações sobre as técnicas

Neste experimento as técnicas apropriadas para cada tipo de cromatografia serão explicadas na própria parte experimental. Abordaremos aqui apenas um aspecto que frequentemente confunde o estudante: a cromatografia de materiais não coloridos.

O próprio termo *cromatografia* sugere que este seria um processo a ser utilizado apenas com materiais coloridos. Não é verdade, o termo foi criado porque os primeiros experimentos foram, de fato, feitos com os pigmentos vegetais (clorofila, xantofila, etc.), mas o processo em si não depende de nenhuma cor dos substratos, e funciona igualmente bem com substâncias incolores.

Ocorre que, com substâncias incolores, não podemos *ver* a separação ocorrendo; por esta razão, em experimentos com finalidades didáticas como este, sempre se faz cromatografia com compostos coloridos, para que o estudante possa observar a separação enquanto ela ocorre. Apesar da grande vantagem didática assim conseguida, ocorre também a desvantagem de reforçar na mente do estudante a idéia **errada** de que a cromatografia é apenas para compostos coloridos.

Como proceder quando os compostos não são coloridos? Na cromatografia em papel ou em camada delgada, mesmo não vendo as manchas dos componentes, podemos ver a frente do solvente subindo. Paramos quando o solvente atinge uma altura conveniente, deixamos o solvente do papel ou da placa evaporar, e procedemos então a uma *revelação*, que consiste em tratar a placa ou o papel com alguma substância que reaja com os componentes da mistura formando compostos

coloridos. Podemos assim ver as manchas depois de terminado o processo de separação cromatográfica.

Em seu experimento você vai fazer esse tipo de revelação com a placa do óleo essencial (tratamento com vapor de iodo) e com o papel da cromatografia de sais inorgânicos (tratamento com amônia). Existem muitos outros reagentes que podem ser utilizados para esse propósito, tanto na forma de vapor como usando pulverização (spray) seguida ou não de aquecimento. Com compostos que absorvem luz ultra-violeta podemos usar também sílica gel contendo fluoresceína ou outro material fluorescente; após evaporar o solvente, iluminamos a placa com luz ultra-violeta: a placa aparece uniformemente luminosa, e as manchas dos compostos que absorvem luz ultra-violeta ficam escuras.

Cromatografia em coluna com compostos não coloridos. No caso da cromatografia em coluna a situação é mais complexa. O modo mais prático consiste em coletar o solvente (eluente) que sai da coluna em pequenas frações: usamos uma bateria com algumas dezenas de tubos de ensaio, e começamos a coletar no tubo numerado n° 1; após coletar um volume determinado (por exemplo, 2 mL), passamos a coletar no tubo n° 2, e assim por diante. O conteúdo de cada tubo pode depois ser analisado por cromatografia em camada delgada, revelando com iodo, e assim saberemos qual tubo contém as substâncias correspondendo a cada mancha da placa.

Existe uma relação aproximada entre o valor de R_f^* e o volume de solvente necessário para retirar uma substância da coluna, *se o adsorvente e o solvente forem os mesmos* na placa e na coluna (sílica gel como adsorvente, por exemplo):

$$\frac{\text{volume do solvente}}{\text{volume da coluna}} = \frac{1 - R_f}{R_f}$$

Essa relação pode ajudá-lo, no futuro, a localizar aproximadamente em qual fração pode estar o composto de seu interesse, e pode ser usada também para determinar o volume ideal de cada fração a ser coletada. “Volume da coluna”, na fórmula, é o volume ocupado pela fase estacionária (o adsorvente).

2. Pré-Exercícios de laboratório (PEL)

- Qual a origem e significado da palavra cromatografia?
- Como podemos proceder se quisermos avaliar a pureza de frações obtidas numa cromatografia em coluna?
- Discuta a seguinte afirmação: *Apenas substâncias coloridas podem ser separadas por cromatografia.*
- Discuta qual é o fator mais importante na separação dos componentes de uma mistura.

3. Procedimento experimental

Observações: a cromatografia em coluna e a cromatografia em papel sulfite (tinta de canetas) são muito demoradas, e devem ser iniciadas logo no começo da aula para que terminem a tempo. A cromatografia dos sais inorgânicos é razoavelmente rápida, mas a revelação requer cerca de 1 hora, não podendo também ser deixada muito para o final.

3.1. Cromatografia em coluna

Usaremos esta técnica para separar os componentes de uma mistura de corantes orgânicos: alaranjado de metila e azul de metileno.

* Obtido, naturalmente, em uma cromatografia em camada delgada.

Preparação da coluna: usaremos uma bureta de 25 mL para fazer a coluna cromatográfica. Feche a torneira da bureta e coloque uns 5 mL de etanol em seu interior. Pegue um pequeno chumaço de algodão e molhe-o com etanol, colocando-o no interior da bureta e empurrando com uma vareta de vidro até que ele encoste no ponto onde o tubo se torna mais estreito (perto da torneira). **Não aperte com força** o algodão, apenas encoste-o no estrangulamento; se você apertar demais restringirá o fluxo do solvente e sua cromatografia levará muito mais tempo para terminar. Coloque 10 g de sílica em um erlenmeyer e adicione (aos poucos) etanol suficiente para formar uma **suspensão** fluida. Adicione parte dessa suspensão à coluna, abra a torneira (coloque um recipiente qualquer embaixo!!) e dê pequenas pancadinhas na coluna (use o “martelo” feito com bastão de vidro e rolha de borracha) para facilitar o assentamento da sílica. Vá adicionando mais da suspensão de sílica à coluna, continuando o processo até adicionar tudo. Cuide para que o topo da coluna não seque.

Preparação da solução: Você já encontrará pronta uma solução que foi preparada dissolvendo 23 mg de azul de metileno e 23 mg de alaranjado de metila em 50 mL de álcool etílico. Retire apenas o volume que você necessita (0,5 mL) para colocar em sua coluna para fazer a cromatografia.

Separação dos corantes: Deixe escoar o solvente da coluna até que fique apenas 1 mm acima do nível do sólido; feche a torneira e coloque, com uma pipeta de pasteur, a solução dos corantes na coluna. Abra a torneira deixando escoar o solvente; quando a superfície da solução estiver aproximadamente 1 mm acima do nível do sólido, inicie a adição de 20 mL de álcool etílico com o auxílio de uma pipeta de pasteur limpa. Cuide para que o álcool seja adicionado escorrendo pelas paredes da coluna para evitar que a mistura de corantes se desprenda da sílica.

Adicione em seguida, sucessivamente, porções de álcool etílico até observar a total eluição do alaranjado de metila (banda inferior). Depois adicione sucessivamente porções de água alcalinizada com hidróxido de sódio ($\approx 1\%$) para eluir o azul de metileno.

Qual dos dois corantes é mais polar?

3.2. Cromatografia em camada delgada

Usaremos esta técnica para analisar a solução de alaranjado de metila e azul de metileno, e para analisar os óleos essenciais extraídos em aula anterior (por arraste a vapor).

Preparação das placas cromatográficas. As placas são preparadas mergulhando placas de vidro (segurando com uma pinça) em uma suspensão de sílica gel em diclorometano, retirando e colocando sobre um papel para secar. O diclorometano é bem volátil, e as placas secam muito rapidamente. Você provavelmente encontrará algumas placas de vidro já com uma camada de sílica gel preparadas pelos técnicos (cuidado, não ponha os dedos sobre a camada de sílica, pois ela se desprende facilmente). Com um lápis preto, faça marcações nas camadas de sílica segundo o esquema a seguir.

Aplique na placa 1, com o auxílio de capilares, solução de alaranjado de metila no ponto à esquerda, solução de azul de metileno no ponto à direita, e a solução mistura (a mesma do item 4.1) no ponto central.

Prepare o recipiente para realização da cromatografia colocando um pedaço retangular de papel de filtro que cubra $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ da superfície lateral (a parede vertical) do vidro no sentido da circunferência, cobrindo quase toda a altura da parede, veja esquema na figura 2. Adicione álcool etílico em quantidade suficiente para fazer uma camada de 3-5 mm no fundo. Tombe o frasco para molhar o papel com o solvente e tampe, esperando uns poucos minutos para que a atmosfera interna seja saturada com vapor do solvente.

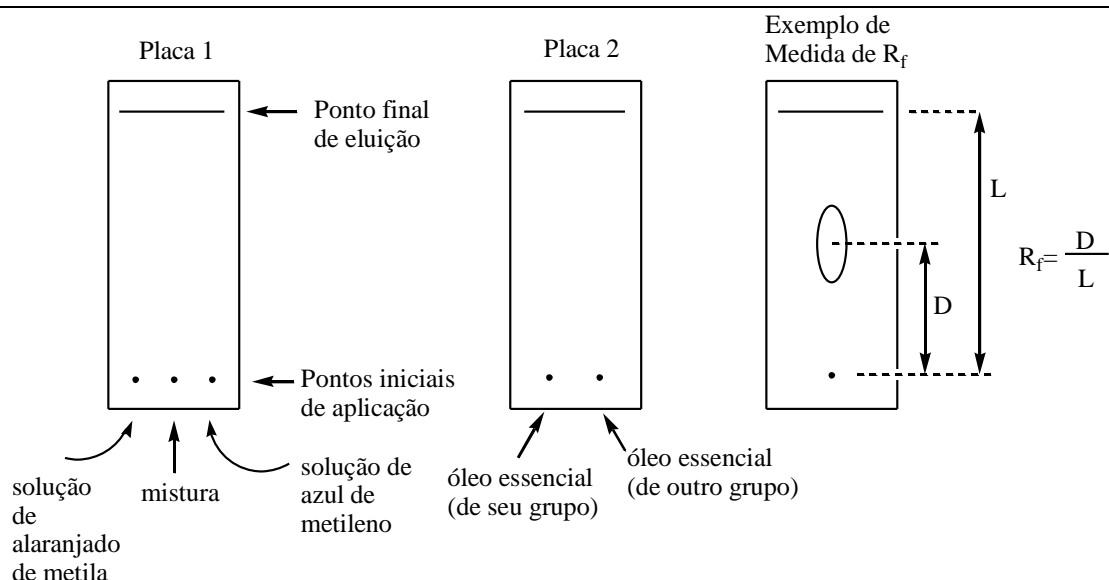


Figura 1. Preparação das placas cromatográficas.

Coloque então a placa 1 na câmara de modo a permitir que o álcool contido na câmara suba pela camada delgada por capilaridade, eluindo os corantes. Cuide para que os pontos iniciais de aplicação fiquem acima da superfície do álcool.

Aguarde até que a frente do solvente atinja a linha assinalada na placa, retire a placa da câmara e deixe secar ao ar. Determine os valores de R_f para os corantes. Repita o procedimento utilizando um outro eluente indicado pelas professoras.

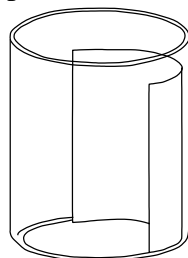


Figura 2. Montagem do papel para saturar a atmosfera no recipiente para fazer cromatografia em camada delgada ou em papel.

A seguir, prepare a placa 2 aplicando os óleos essenciais previamente dissolvidos em hexano. Seque o recipiente de cromatografia e prepare-o novamente como antes, mas usando hexano como solvente.

Após cromatografar, revele a placa numa câmara de iodo (um béquer de 500 mL contendo uns poucos cristais de iodo no fundo, e fechado com um vidro de relógio; também serve um vidro de maionese com tampa).

3.3. Cromatografia em papel

Usaremos esta técnica para separar os componentes de:

- Tintas de canetas hidrográficas ou de ponta porosa
- Mistura de alaranjado de metila e azul de metileno
- Misturas de sais inorgânicos.

Para simplificar usaremos, em todos os casos de cromatografia em papel, pedaços retangulares de papel medindo 15 cm × 9 cm e marcados (com lápis preto, de grafite!) conforme o desenho da figura 3.

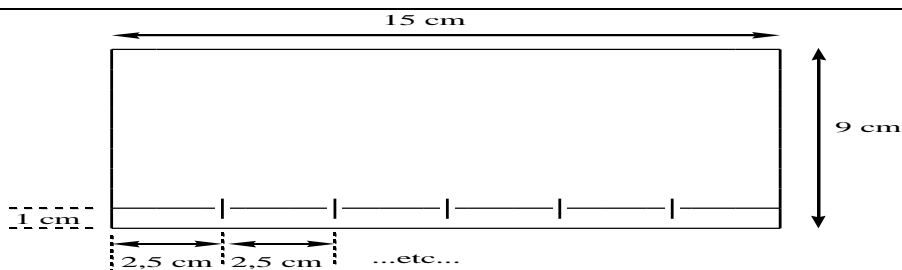


Figura 3. Marcações no papel para cromatografia.

Depois de aplicadas as substâncias ou misturas nos pontos assinalados, o papel deve ser enrolado em forma de tubo (com 9 cm de altura) e grampeado (sem superpor as duas partes); veja a figura.4. O tubo assim formado é colocado em pé na câmara cromatográfica (béquer de 500 mL).

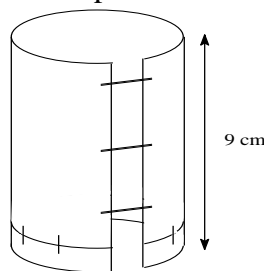


Figura 4. Como enrolar e grampear o papel

a) Separação de tintas de canetas hidrográficas ou de ponta porosa

Essa cromatografia leva cerca de 2 horas; inicie-a no começo da aula!

Podem ser usadas canetas de qualquer cor, mas em geral as canetas pretas dão o resultado mais interessante. Utilize **papel sulfite** para uma separação mais eficiente.

Faça, nos três primeiros pontos, círculos de tamanho crescente (1 mm, 3 mm, 5 mm) com uma caneta preta de ponta porosa, para comparar os efeitos da quantidade na eficiência da separação e na visibilidade das manchas. (Observação: para fazer o círculo pequeno, de 1 mm, é preciso dar apenas um ligeiro toque da caneta no papel). Deixe os outros dois pontos sem nada ou faça manchas de canetas da cor que quiser. Pode usar também canetas esferográficas, mas a separação dos corantes não é tão eficiente com o solvente usado aqui.

O solvente é preparado misturando 3,0 mL de água com 7,0 mL de álcool a 96%.

Faça um tubo com o papel como mencionado anteriormente, coloque o tubo na câmara cromatográfica e deixe correr até que o solvente chegue a uns 5 mm do topo do papel. Retire da cuba, faça uma marca com lápis na frente do solvente e deixe secar. Retire os grampos e faça um desenho do resultado obtido, indicando as cores.

b) Mistura de alaranjado de metila e azul de metileno

Utilize agora **papel de filtro**. Nos três pontos centrais deposite, com auxílio de capilares, amostras de soluções de:

- 1) alaranjado de metila puro
- 2) mistura de alaranjado de metila e azul de metileno
- 3) azul de metileno puro

Como solvente, use uma mistura 1:1 de etanol (95 %) e água. Faça uma marca com lápis na frente do solvente logo que retirar da cuba cromatográfica. Deixe secar, retire os grampos e meça os R_f de todas as manchas.

c) Mistura de sais inorgânicos

Novamente use **papel de filtro**. Aplique, em quatro dos pontos assinalados, soluções dos sais puros FeCl_3 , CoCl_2 , MnCl_2 e CuCl_2 . Escreva as fórmulas dos sais sob os pontos de aplicação

correspondentes (com lápis preto!) para não se confundir. No quinto ponto aplique a amostra desconhecida de seu grupo, que é uma mistura de alguns dos sais puros já aplicados.

Observação: essas soluções contêm água, que demora para secar e dificulta a formação de manchas pequenas (máximo 5 mm de diâmetro), como é necessário para uma boa separação. Se for preciso, use um secador de cabelos para facilitar a operação.

Prepare o solvente misturando 7,0 mL de acetona com 1,0 mL de água e 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado. Observe e **anote** as cores que aparecem durante o desenvolvimento da cromatografia. Ao terminar, retire da cuba fazendo imediatamente uma marca com lápis na frente do solvente. *Não retire os grampos!* Observe e explique o que acontece conforme o papel seca.

Coloque o tubo de papel na câmara reveladora (béquer de 1000 mL coberto com vidro de relógio, com um pequeno chumaço de algodão embebido em amônia colocado em um lado no fundo do béquer) sem encostar o papel no algodão, tampe e espere cerca de 1 hora.

Observe e anote as cores que se desenvolveram, comparando com as cores obtidas durante a cromatografia. Explique.

Ao retirar o tubo da câmara reveladora, lembre-se que as manchas desaparecerão em pouco tempo. Portanto seja rápido para retirar os grampos (pode rasgar o papel no sentido do ponto de inserção do grampo para a borda), abrir o papel e marcar com um lápis os contornos das manchas, fazendo um ponto no centro da região que lhe parecer de maior densidade.

Determine os valores de R_f para todas as manchas.

Faça um desenho do resultado como se apresentou logo ao retirar da câmara reveladora, indicando as cores.

Conclua qual a composição de sua amostra desconhecida.

4. Sugestões para elaboração do relatório

- Faça um breve histórico e discuta para que serve e onde se aplica a técnica de cromatografia.
- Discuta a eluição dos indicadores utilizados em função de sua polaridade e o que aconteceria se usássemos um eluente mais apolar logo no início.
- Desenhe ou coloque a foto obtida após a cromatografia do alaranjado de metila, azul de metileno, e mistura desses dois indicadores, em placa de sílica e em papel de filtro. Calcule e mostre o R_f dos dois corantes. Compare os resultados obtidos e explique eventuais diferenças.
- Desenhe ou coloque a foto da placa cromatográfica obtida após a separação das tintas de canetas. Calcule os valores de R_f dos componentes.

5. Referências Bibliográficas

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: EDUSP, 2004.

GIESBRECHT, E. et al. **Experiências em Química: Técnicas e Conceitos Básicos**. São Paulo: Editora Moderna, 1979.

SILVA, R. R.; BOCCHI, N.; ROCHA FILHO, R. C. **Introdução à Química experimental**. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

Para esta aula, prepare-se assistindo ao vídeo disponível em:

http://www.youtube.com/watch?v=rbp_Qc4jMAc.

Roteiro complementar de Cromatografia*

A maioria dos produtos que ingerimos diariamente na nossa alimentação contêm muitas substâncias em sua composição. Por exemplo o leite, que a princípio pode parecer simples quanto à composição, contêm a presença de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos em quantidades que variam em uma ampla faixa de concentração.

Similarmente, compostos sintetizados no laboratório são raramente obtidos em um estado puro. De modo geral apresentam impurezas, sub-produtos de reação e/ou reagentes que não foram consumidos no processo de síntese.

A análise química tem como objetivo a determinação qualitativa e quantitativa de compostos presentes em uma amostra. Um dos desafios na análise química é a separação dos compostos anterior a quantificação e identificação dos mesmos.

Certamente, você está familiarizado com alguns métodos de separação que os químicos empregam e que são baseados nas diferenças físicas de componentes de uma mistura, como a filtração, centrifugação e destilação. No entanto, existem outros métodos físico-químicos de separação que se baseiam na distribuição de uma substância entre duas fases (uma fase móvel e uma fase estacionária) que estão em contato íntimo – os chamados métodos cromatográficos.

O termo cromatografia é atribuído ao botânico russo Mikhael Semenovick Tswett, que em 1906, empregou de forma inédita esse termo para descrever suas experiências na separação de substâncias de extratos de folhas. Nesse experimento, Tswett demonstrou ser possível separar pigmentos presentes no extrato de folhas em uma coluna de vidro recheada com carbonato de cálcio, finamente dividido, usando éter de petróleo como solvente. O nome cromatografia deriva do grego “chroma” – cor e “graphein” – grafia (ou escrever).

Atualmente, métodos cromatográficos são amplamente empregados na análise química. A técnica tem tres importantes componentes: o analito ou analitos (espécies) a serem separados; uma fase móvel e uma fase estacionária. A fase móvel pode ser um líquido ou um gás que tem a finalidade de transportar os analitos através da fase estacionária. Devido as interações do analito com a fase estacionária, o analito se move mais lentamente do que a fase móvel.

Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os analitos da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada composto é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando, desta forma em migrações diferenciais dos analitos.

Dentre os métodos cromatográficos temos uma técnica muito simples de separação que emprega como fase estacionária – papel, ou seja, a cromatografia em papel.

A cromatografia em papel foi desenvolvida por Consden, Gordon e Martin em 1944. A técnica é muito simples e pode ser executada em sala de aula. Utiliza-se uma tira de papel, na qual se aplica a amostra. Em seguida, essa tira de papel é introduzida em uma cuba cromatográfica contendo um solvente aquoso (fase móvel). O papel é constituído por unidades de glicose anidra, ligadas por átomos de hidrogênio, que inferem um caráter polar ao mesmo. Quando a água, componente da fase móvel, ascende pelo papel por capilaridade formam-se ligações de hidrogênio entre a celulose e as moléculas de água e esta fica retida, formando assim uma fase estacionária líquida sobre o papel. A separação dos compostos presentes na amostra relaciona-se com as diferentes solubilidades destes na fase móvel e fase estacionária

(líquido-líquido). Os componentes menos solúveis na fase estacionária (líquido, água) tem uma movimentação mais rápida ao longo do papel, enquanto os mais solúveis na fase estacionária serão seletivamente retidos, tendo, assim, uma movimentação mais lenta. A distância percorrida por cada composto da mistura em relação a distância percorrida pelo solvente (R_f fator de retardamento) pode ser empregada para fins qualitativos (ou seja, de indentificação). O R_f é uma constante física e depende, dentre outros, das características do papel e da temperatura. Para identificar o composto da mistura é sempre aconselhável se trabalhar com um padrão para fins de comparação.

No caso de compostos coloridos a identificação após o processo de separação pode ser realizada visivelmente. No entanto, a técnica também pode ser empregada para substâncias incolores e, neste caso, a detecção pode ser realizada por outros métodos.

Corantes alimentícios

Um dos mais importantes atributos de qualidade sensorial de um alimento é a cor. O valor nutricional, aroma ou textura de nada importa ao consumidor, se o alimento não possuir a coloração certa.

Os corantes permitidos para uso em alimentos e bebidas são classificados em:

- corante orgânico natural (obtido a partir de vegetal ou, eventualmente, de animal, cujo princípio do corante tenha sido isolado);
- corante orgânico artificial (obtido por síntese orgânica),
- corante sintético idêntico natural (corante cuja estrutura química é semelhante a do princípio isolado do corante orgânico natural) e
- corante inorgânico (obtido a partir de substâncias minerais).

Muitos dos corantes naturais são sensíveis a luz, ao calor, ao oxigênio ou a ação das bactérias. Os corantes sintéticos, de modo geral são mais estáveis do que os naturais, têm durabilidade maior e propiciam cores mais intensas.

O uso de corantes, sob o ponto de vista tecnológico, é justificado quando a cor natural do alimento é perdida durante seu processamento ou quando se deseja uniformidade de cor no produto final, porém seu uso é regulamentado por lei, a fim de evitar abusos. Assim, os países têm suas leis estabelecidas em relação ao tipo de corante, pureza, uso e quantidades a serem permitidas nos alimentos, sendo que a tendência tem sido a de restringir cada vez mais o número de corantes permitidos. Nos Estados Unidos o Food and Drug Administration (FDA) é responsável pela regulação de corantes e são usados códigos começando com FD&C. Portanto, a tartrazina (INS 102) é referenciada nos Estados Unidos como FD&C yellow n° 5.

O principal órgão científico internacional que conduz as avaliações toxicológicas dos aditivos alimentares é o JECFA, Joint Expert Committee on Food Additives (Comitê Conjunto FAO/OMS de Aditivos Alimentares e Contaminantes), após a devida avaliação de todos os dados relevantes em animais e seres humanos.

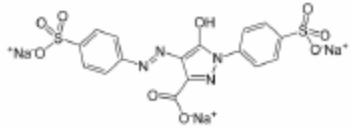
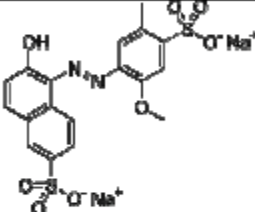
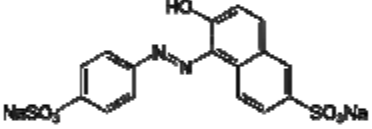
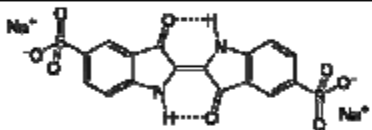
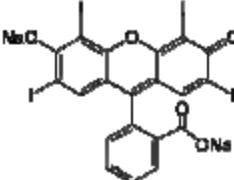
Cabe destacar que em alguns países, como a Noruega e Suécia, o uso de corantes artificiais nos alimentos é proibido.

No Brasil, através das Resoluções da ANVISA nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999, são permitidos para alimentos e bebidas o uso de apenas 11 corantes artificiais sendo eles: amaranço, vermelho de eritrosina, vermelho 40, ponceau 4R, amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul de indigotina, azul brilhante, Azorrubina, verde rápido e Azul patente V. As estruturas de alguns corantes estão apresentados no Quadro 1.

Os rótulos dos alimentos coloridos artificialmente devem conter os dizeres “Colorido artificialmente” e ter relacionado nos ingredientes o nome completo do corante ou seu número.

O experimento que será realizado é a identificação dos corantes empregados nos confeitos M&M, usando a cromatografia em papel. A identificação será realizada pela comparação dos R_f obtidos com as amostras e o dos padrões dos respectivos corantes. Os resultados devem ser comparados com aqueles informados no rótulo.

Quadro 1 - Corantes alimentícios.

Nome comum	Estrutura química	Fórmula	Sinônimos	Cor
Tartrazina		$C_{18}H_{14}N_4Na_3O_9S_2$	FD&C Yellow 5 E102	Amarelo
Vermelho 40		$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S$ 2	FD&C Red 40 E129	Vermelho escuro
Amarelo crepúsculo		$C_{18}H_{10}N_2Na_2O_7S$ 2	FD&C Yellow 6 E110	Laranja
Indigotina		$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	FD&C Blue 2 E132	Azul
Eritrosina		$C_{20}H_{14}Na_2O_5$	FD&C Red 3 E127	Rosa cereja

Parte Experimental

Material e soluções para o experimento.

Descrição	Quantidade por grupo de estudantes
Bequer de 400 mL	2
Tubos de ensaio	6
Parafilme ou filme plástico (Magipack ou similar)	
Papel de filtro Whatman celulose ou similar	
Capilares de vidro	15
Confeitos M&M	1 confeito de cada cor
Régua, Lapis e grampeador	
Solução aquosa de NaCl 0,1 % m/v	20 mL
Solução água:etanol 50:50 v/v	10 mL
Solução dos padrões de corantes (0,5 % m/v) em etanol	1 mL para cada corante

Procedimento

1. Prepare a cuba cromatográfica (bequer de 400 mL), introduzindo 10 mL da solução de cloreto de sódio 0,10 % m/v.

2. Cubra o béquer com o parafilme ou filme plástico.

O ar dentro do bequer deve ficar saturado com o vapor do solvente para que a fase móvel não evapore da fase estacionária durante a corrida cromatográfica.

3. Marque com o lápis um linha horizontal 1,5 cm da extremidade inferior do papel cromatográfico. Marque também 5 pontos nesta linha espaçados 2 cm (vide Figura 1).

4. Mergulhe o capilar de vidro na solução etanólica do corante (padrão) e transfira uma gota pequena do líquido sobre o papel no local marcado. Espere secar e reaplice um gota adicional até observar cor no ponto da aplicação. Faça isso para todos os corantes. Cada corante deve ser aplicado em um único local por diversas vezes.

5. Escreva com lápis em cada posição o nome do corante aplicado (use abreviaturas).

6. Enrole o papel como mostra a Figura 1 e grampeie as laterais.

7. Introduza o papel no bequer que contem a fase móvel e cubra imediatamente com o filme plástico.

8. Espere o solvente (fase móvel) ascender no papel e quando este estiver a 1 cm do final do papel , remova o mesmo do bequer e deixe o papel secar. Imediatamente marque com um lápis até onde o solvente chegou (frente da fase móvel). Meça essa distância com a régua (D solvente, /Figura 1C).

9. Com a régua meça a distância migrada pelo corante (D corante) e também quanto o solvente (D solvente) migrou no papel (vide Figura 1C). Anote os valores na Tabela fornecida.

10. Calcule os respectivos valores dos fatores de retardamento (Rf).

11. Coloque um M&M de cada cor (separadamente - use um confeito amarelo, vermelho, laranja, verde, azul e marrom) em seis tubos de ensaio e adicione um pouco da solução etanol:água 50:50

v/v (o solvente deve cobrir o confeito e ficar com um nível em torno de 1 cm acima do mesmo. Misture suavemente e aguarde para que o corante se dissolva no solvente.

12. Aplique um pouco da solução de cada confeito sobre um segundo papel cromatográfico da mesma forma que fez para as soluções padrões dos corantes.

13. Revele os cromatogramas e proceda exatamente da mesma forma que fez para o cromatograma anterior. Anote os valores das distâncias percorridas pela frente do solvente e as percorridas pelos corantes na Tabela.

14. Com os respectivos valores de R_f identifique os corantes em cada confeito.

Tabela para acompanhamento da prática.

Corante	Cor	Distância percorrida pelo corante	Distância percorrida pelo solvente	R_f
Confeito de cor				

Identificação dos corantes nos confeitos M&M

Confeito	Corantes
Amarelo	
Laranja	
Vermelho	
Azul	
Verde	
Marrom	

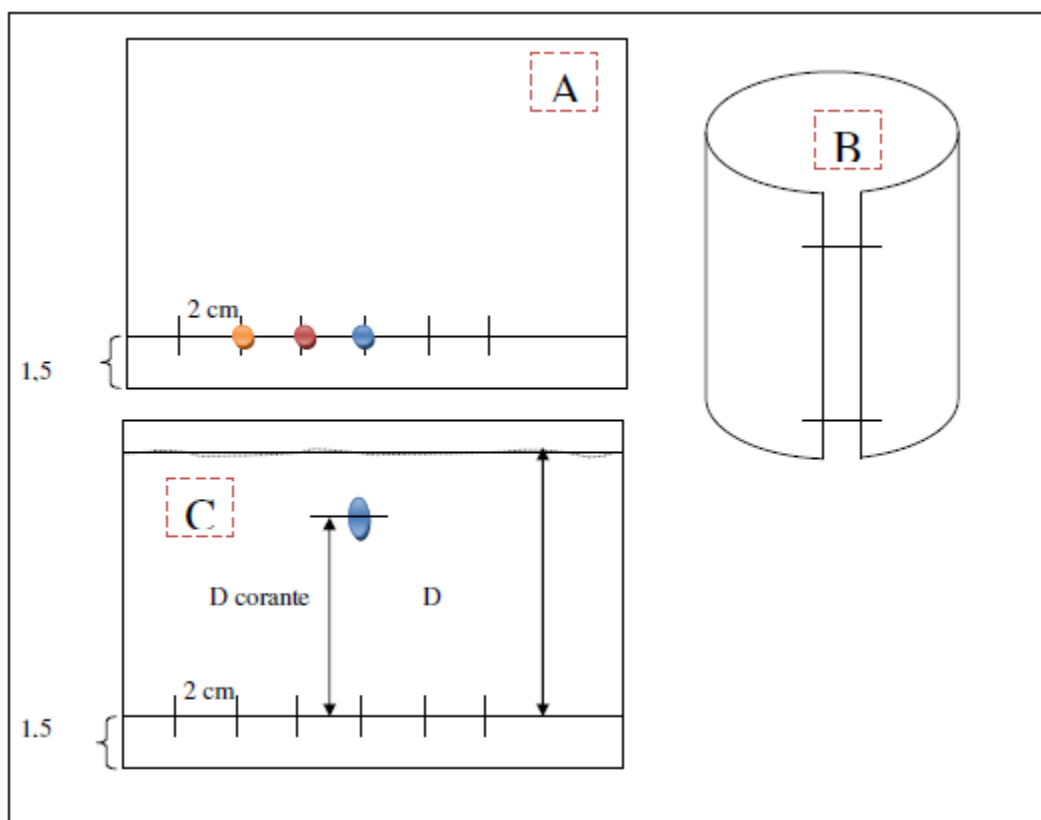


Figura 1 - Cromatografia em papel. (A) aplicação da amostra e espaçamento dos pontos no papel; (B) forma de enrolar o papel para introduzir na cuba cromatográfica e (C) distâncias a serem medidas após a revelação do cromatograma.

Referências

- COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. Fundamentos Cromatográficos, Editora da Unicamp, 2006.
- KURT, R.; BIRDWHISTELL, K.R.; THOMAS, G.; SPENCE, T.G. A New Glow on the Chromatography of M&M Candies. *Journal of Chemical Education*, v. 79, n.7, 2002, p.847.
- MARKOW, P. G. *Journal of Chemical Education*, v. 65, 1988, p. 899–900.

*Experimento proposto por Sussane Rath e Tathian Guizellini. Disponível em:
 <<http://gpquae.iqm.unicamp.br/apoiioresumosSIMPEQ10.pdf>>. Acesso em: 15 jan 2016.