

MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

8
aula

META

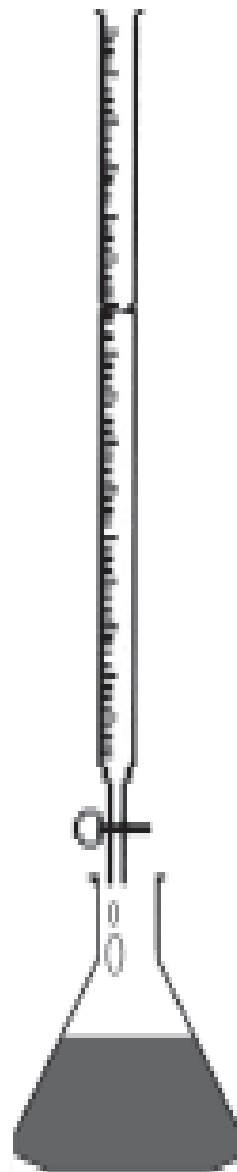
Proporcionar ao aluno a aprendizagem das técnicas de calibração de material volumétrico através da calibração de pipetas.

OBJETIVOS

Ao final da aula, o aluno deverá ser capaz de:
identificar as principais vidrarias e utensílios em um laboratório químico;
e conhecer as aplicações mais usuais das vidrarias e utensílios de um laboratório químico.

PRÉ-REQUISITOS

Ter assimilado o conteúdo das aulas 01 a 07



Caro aluno ou aluna, nesta aula vamos abordar um tema de grande importância no laboratório de Química. Em geral, a calibração consiste em determinar a massa de um líquido de densidade conhecida contida em um balão volumétrico ou liberada por uma pipeta volumétrica ou bureta. Aparentemente, este é um processo direto; no entanto, algumas variáveis devem ser controladas.

INTRODUÇÃO

A principal variável a ser controlada é a temperatura, já que o volume ocupado por uma dada massa de um líquido depende da temperatura, considerando também que o próprio volume do material volumétrico varia, devido à tendência do vidro a dilatar-se ou contrair-se com as variações de temperatura. Portanto, vamos analisar cada procedimento e nos familiarizar com os utensílios de laboratório.



Tubos de ensaio

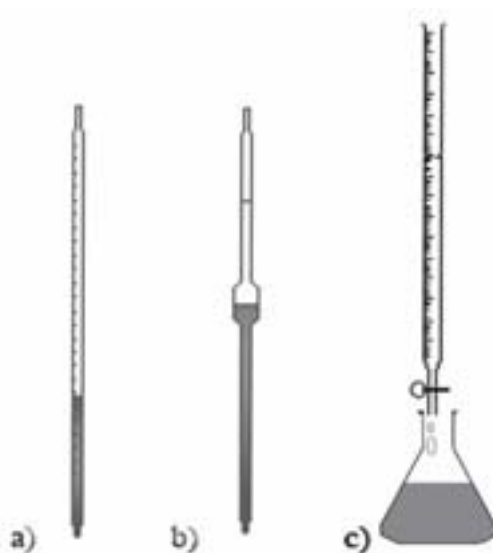
As medidas de volume aproximadas são efetuadas rotineiramente em provetas graduadas ou béqueres. As medidas volumétricas de precisão são realizadas utilizando aparelhos volumétricos precisos (balão volumétrico, pipetas volumétricas graduadas e buretas). A prática de análise volumétrica requer a medida de volumes líquidos com elevada precisão.

CALIBRAÇÃO DE PIPETAS

Para efetuar tais medidas, são empregados vários aparelhos, que são classificados em duas categorias:

Categoria 1: aparelhos calibrados para dar escoamento a determinados volumes. Por exemplo: pipetas e buretas. As pipetas são de dois tipos: volumétricas ou de transferência, são um tubo de vidro com um bulbo na parte central com um traço de aferição na parte superior. As pipetas graduadas, como o próprio nome já diz, são tubos de vidros com graduação de acordo com o volume que pode medir. Geralmente são de menor precisão que as pipetas volumétricas. (Veja a figura 1a e b).

As buretas servem para medir volumes variáveis de líquidos. São constituídas de um tubo de vidro graduado. Possuem uma torneira para permitir o controle do escoamento. (veja figura 1 c).



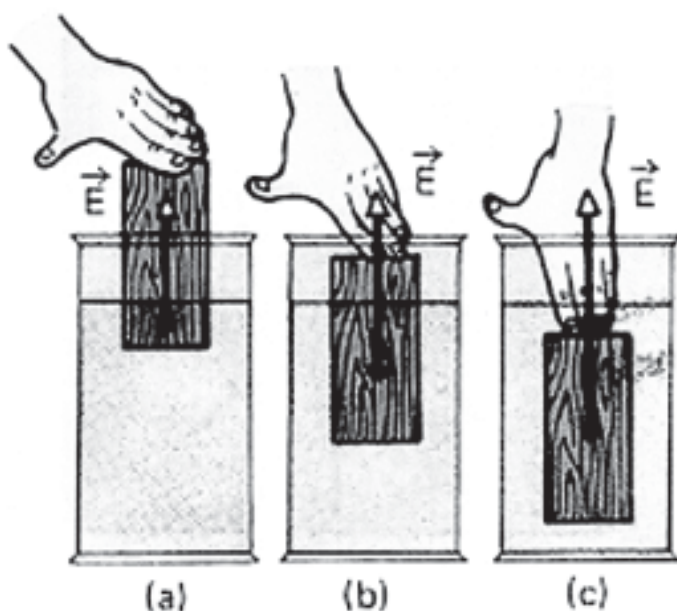
Como a densidade ou peso por unidade de volume de água varia cerca de $0,03^{\circ}\text{C}$, devemos conhecer a temperatura da água utilizada na calibração. O volume real pode ser obtido de uma tabela que relacione a temperatura com o volume, como por exemplo, a Tabela 1.

TABELA 1. Volume ocupado por um grama de água a várias temperaturas.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Volume (mL)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Volume (mL)
15	1,0009	26	1,0032
20	1,0018	27	1,0035
22	1,0022	28	1,0038
24	1,0027	29	1,0040
25	1,0029	31	1,0044

Quando um recipiente de vidro é usado em uma temperatura diferente daquela em que foi calibrado, é necessário um pequeno fator de correção para levar em consideração a expansão do vidro. Com vidro de borossilicato, este fator é cerca de 1 parte em 10.000 para uma variação de 5°C .

Como a densidade da água é relativamente baixa, devemos fazer uma correção do empuxo. Você sabe o que é o empuxo?



Quando mergulhamos um corpo qualquer em um líquido, verificamos que este exerce, sobre o corpo, uma força de sustentação, isto é, uma força dirigida para cima, que tende a impedir que o corpo afunde no líquido. Você já deve ter percebido a existência desta força ao tentar mergulhar na água um pedaço de madeira, por exemplo. É também esta força que faz com que uma pedra pareça mais leve quando imersa na água ou em outro líquido qualquer.

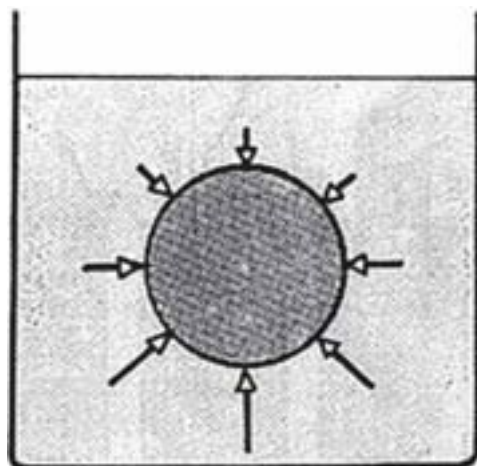
Esta força vertical, dirigida para cima, é denominada empuxo do líquido sobre o corpo mergulhado.

E POR QUE APARECE O EMPUXO?

Consideremos um corpo mergulhado em um líquido qualquer. Como já sabemos, o líquido exercerá forças de pressão em toda a superfície do corpo em contato com este líquido. Como a pressão aumenta com a profundidade, as forças exercidas pelo líquido, na parte inferior do corpo, são maiores do que as forças exercidas na parte superior. A resultante destas forças, portanto, deverá ser dirigida para cima. É esta resultante que representa o empuxo que atua no corpo, tendendo a impedir que ele afunde no líquido. Observe, então, que a causa do empuxo é o fato de a pressão aumentar com a profundidade. Se as pressões nas partes superior e inferior do corpo fossem iguais, as forças de pressão seriam nulas e não existiria o empuxo sobre o corpo.

Portanto, a correção a ser feita nas medidas de volume de líquido deste experimento leva em consideração a força dirigida para cima, exercida sobre a água e o recipiente, pelo ar que eles deslocam. Esta força corresponde ao peso líquido do ar deslocado pela água, ao recipiente e aos pesos no interior da balança. Sendo a densidade do ar seco $0,0011 \text{ g/mL}$ e a dos pesos de aço inox $7,8 \text{ g/mL}$, a correção é de aproximadamente $0,0010 \text{ g/mL}$ de água pesada.

Embora os erros na fabricação de pipetas sejam geralmente pequenos, quanto aos traços de aferição, eles não podem ser desprezados em trabalhos de boa qualidade. Por exemplo, se uma pipeta de $10,0 \text{ mL}$ fornece na realidade $9,990 \text{ mL}$, um erro de 1 parte por 1.000 será introduzido por seu uso, a não ser que o verdadeiro valor seja empregado nos cálculos.



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Lavar a pipeta a ser usada e verificar a sua limpeza.
2. Tarar, numa balança analítica ou de prato externo, um frasco erlenmeyer limpo e dotado de rolha esmerilhada (50 mL) ou um pesa filtro.
3. Encher a pipeta, por aspiração, com água destilada que esteja à temperatura ambiente, até acima do traço de aferição.
4. Enxugar a pipeta externamente com papel absorvente para remover gotículas e deixar a água drenar até que o fundo do menisco esteja coincidente com o traço de aferição.
5. Transferir a água para o erlenmeyer, deixando escoar livremente, enquanto a pipeta é mantida em posição vertical e a ponta em contato com a parede do erlenmeyer. Ao cessar o escoamento, manter a ponta em contato com a parede durante 5 segundos para drenagem total da pipeta. O LÍQUIDO REMANESCENTE NA PONTA É DEIXADO FICAR LÁ, NÃO SOPRAR ESTA PORÇÃO PARA FORA.
6. Tampar e pesar o erlenmeyer com água.
7. Após a pesagem, anotar a temperatura da água usada para encher o erlenmeyer.
8. Calcular o volume verdadeiro da pipeta, como no Exemplo I.
9. Repetir toda a operação e calcular o valor médio de duas calibrações. Calibrações feitas em duplicata devem concordar dentro de 0,005 mL.

EXEMPLO I

Temperatura da água	26,00 °C
Peso do recipiente + água	24,678 g
Peso do recipiente	14,713
Peso aparente da água escoada	9,965 g
Peso verdadeiro da água escoada (veja a)	9,975 g
Volume verdadeiro da pipeta (veja b)	10,007 mL

a)- O peso de ar deslocado pela água é: $9,965\text{mL} \times 0,0011\text{g/mL} = 0,011\text{g}$ com aproximação porque a densidade da água é igual a unidade.

O peso do ar deslocado pelos pesos de aço inox usado para pesar a água é:

$$9,965 \text{ mL} \times (0,0011 \text{ g/mL}) / 7,8 \text{ g/mL} = 0,0014 \text{ g}$$

$$(0,011\text{g} - 0,0014\text{g}) = \mathbf{0,010\text{g}}$$

$$P_{\text{(verdadeiro)}} = P_{\text{(aparente)}} + (P_{\text{ar/água}} - P_{\text{ar/aço}})$$

b- O peso verdadeiro da água escoada é $9,965\text{g} + \mathbf{0,010\text{g}} = \mathbf{9,975\text{g}}$

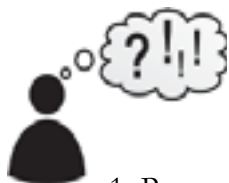
A 26°C , 1 grama de água ocupa $1,0032 \text{ mL}$ (Tabela I). O volume verdadeiro de $9,975 \text{ g}$ de água à 26°C é, então:

$$\mathbf{9,975} \times 1,0032 = 10,007 \text{ mL}$$

Tabela: Densidade da água em g/cm^3 . Temperatura	Densidade
20°	0,998
25°	0,997

PROCEDIMENTO 2

1. Nas provetas de 1 mL , 5 mL e 10 mL coloque gotas de água utilizando os diferentes tipos de pipetas. Conte e anote no quadro abaixo o número de gotas utilizadas em cada caso.
2. Calcule o valor em mL que corresponde a 1 gota em cada uma das pipetas utilizadas.
3. Meça e anote a temperatura da água.
4. Pipete com a pipeta graduada 5 mL de água destilada e transfira para o béquer de 10 mL limpo e seco.
5. Pese o conjunto béquer + água e determine por diferença a massa de água correspondente a este volume.
6. Repita os itens 03, 04 e 05 usando as pipetas volumétrica e de Pasteur.
7. Usando os conhecimentos da definição de densidade, determine o volume correspondente de água a esta temperatura.



ATIVIDADES

1. Por que é importante conhecer a temperatura?
 2. Qual das pipetas exprime maior precisão?
-

Como podemos concluir, é importante reconhecer as principais vidrarias e utensílios utilizados no procedimento de calibração de material volumétrico. Montar corretamente o sistema e realizar o procedimento de calibração passo a passo para finalmente calcularmos os valores dos erros volumétricos e utilizá-los na obtenção dos valores verdadeiros de volume escoado ou contido pelo material volumétrico.

CONCLUSÃO

A calibração de material volumétrico deve ser um procedimento de rotina que precisa ser repetido de tempos em tempos, uma vez que as características de contenção de um material podem se modificar com o tempo. Embora os erros feitos pelos fabricantes de pipetas sejam geralmente pequenos, quanto aos traços de aferição, eles não podem ser desprezados em trabalhos de boa qualidade.



RESUMO

A calibração de material volumétrico consiste na determinação do volume escoado através do método gravimétrico. Utilizando a água como líquido de calibração e à temperatura ambiente, é possível, através de cálculos, obtermos o erro volumétrico associado ao uso do material volumétrico empregado. Nestes cálculos, é descontado o efeito do empuxo. Uma vez que a densidade da água é relativamente baixa, é necessário levar em consideração a força dirigida para cima, exercida sobre a água e o recipiente pelo ar que eles deslocam. Esta força corresponde ao peso líquido do ar deslocado pela água, recipiente e pesos. Uma das principais causas de variação é a exposição a variações de temperaturas, já que o volume ocupado por uma dada massa de um líquido depende da temperatura, considerando também que o próprio volume do material volumétrico varia, devido à tendência do vidro a dilatar-se ou contrair-se com as variações de temperatura. A calibração do material volumétrico é de muita importância para os testes analíticos, pois permite verificar quais os erros e incertezas associados ao material utilizado, sendo assim possível a correção do volume, obtendo-se um resultado final mais correto e realista.

REFERÊNCIAS

- BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 3 ed. Campinas: Ed. Edgar Blucher Ltda, 2001. BERAN. J. A., **Laboratory manual for principles of general chemistry**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- BETTELHEIM, Frederick A.; LANDESBERG, Joseph M. **Laboratory experiments for general, organic and biochemistry**. 5 ed. New York: Saunder College Pub, 2006.
- GIESBRECHT, E. et al. **Experiências de Química, técnicas e conceitos básicos**: PEQ Projetos de Ensino de Química. São Paulo: Ed. Moderna, Ed. da Universidade de São Paulo: 1979.

HARRIS, D. **Análise química quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2001.

HUNT, H. R., BLOCK, T. F. **Experiments for general chemistry**. 2 ed. New York: John Wiley e Sons, 1994.

MALM, L. E. **Manual de laboratório para química - uma ciência experimental**. 4 ed. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2000.

SKOOG, A. S. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Ed. Thomson Learning, 2005.

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

VOGEL, **Análise química quantitativa**. 6 ed. São Paulo: Livros técnicos e Científicos Ed. S.A., 2002.

ZUBRICK, J. W. **The organic chemical laboratory survival manual – A student's guide to techniques**. 4 ed. New York: John Wiley e Sons, 1997.