

**Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Instituto de Química  
Licenciatura em Química**

**Reestruturação da prática de Lei de Lambert-Beer na disciplina de Físico-  
Química Experimental I do IQ/UFRJ**

Henrique Brandão Cerqueira de Azevedo

**Rio de Janeiro  
2020**

**Henrique Brandão Cerqueira de Azevedo**

Reestruturação da prática de Lei de Lambert-Beer na disciplina de Físico-  
Química Experimental I do IQ/UFRJ

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de licenciado em  
Química.

Orientador: Thiago Messias Cardozo  
Coorientador: José Alberto Portela Bonapace

**Rio de Janeiro**  
**2020**

**Henrique Brandão Cerqueira de Azevedo**

Reestruturação da prática de Lei de Lambert-Beer na disciplina de Físico-  
Química Experimental I do IQ/UFRJ

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de licenciado em  
Química.

Orientador: Thiago Messias Cardozo

Coorientador: José Alberto Portela  
Bonapace



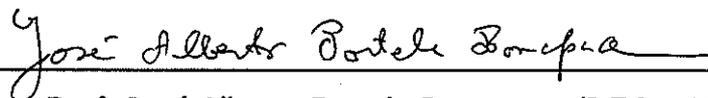
---

Prof.<sup>a</sup> Cássia Curan Turci (DQI – IQ / UFRJ)



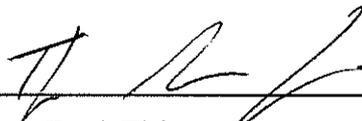
---

Prof. Ricardo Cunha Michel (DQA – IQ / UFRJ)



---

Prof. José Alberto Portela Bonapace (DFQ – IQ / UFRJ)



---

Prof. Thiago Messias Cardozo (DFQ – IQ / UFRJ)

Rio de Janeiro

2020

### **Dedicatória**

Dedico esse trabalho aos meus pais, amigos e professores e, principalmente, aos futuros alunos do Instituto que venham a utilizar essa prática.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço imensamente aos meus pais e minha família por todo apoio, afinal sem eles não seria possível chegar até onde cheguei, nem dar os meus próximos passos.

À minha digníssima, Yasmin Betezek, por todo apoio dado a mim não só nesse trabalho e mais em tudo que eu faço.

Aos meus orientadores, professores Thiago e Bonapace, por todo apoio e dedicação na orientação deste trabalho, também aos inúmeros professores que me ajudaram a pensar o experimento, um agradecimento mais do que especial. Agradeço ainda, os professores do departamento de Físico-Química, professor Oswaldo, Victor e Ricardo e ao professor do departamento de Química Inorgânica Roberto Marchiori.

Aos técnicos, Gilson do departamento de físico-química e Gláucia e Leonice do Departamento de Química Inorgânica e aos amigos do laboratório 629, ao qual perturbei inúmeras vezes durante esse trabalho. Em especial para o meu amigo de longa data Marcos Aurélio e aos amigos Carol, Marcos, João, Letícia e Geisa.

Também aos meus amigos do Grupo de Espectroscopia Teórica e Modelagem Molecular, Bruno, Diogo, André, Amanda, Amir, Júlia, Iago, professor Ricardo e professor Alexandre, juntamente dos membros do grupo de pesquisa do professor Thiago, Mayk, Karol, Rafael, Daniel e William.

Além disso, gostaria de agradecer os meus queridos amigos que fiz no decorrer da graduação. Rafael França, Marco Aurélio Dal Sasso, Gabriela Camargo, Gustavo Henrique, Marcus Mattos, Gabriela Breda, Letícia Dobler, Felipe Fantuzzi, Stephanie Fantinatti, Eloisa Baldo, Paulo Victor, João Victor, Douglas Freire e a tantos outros que fizeram parte da minha trajetória.

Aos meus queridos amigos de fora do instituto de química, Raphael Bandeira, Carlos Eduardo e Gustavo Stelzer.

Por fim, agradeço e dedico esse trabalho em memória dos meus amigos, Rafael Campos, Maira Nudelman, Gustavo Aragão. Vocês jamais serão esquecidos e para sempre irão viver em nossos corações.

Muito obrigado a todos!

“I learned very early the difference between knowing the name of something and knowing something.”

*Richard P. Feynman*

## RESUMO

Com a reformulação da grade curricular dos cursos do Instituto de Química da UFRJ o momento se torna oportuno para reestruturar a disciplina de Físico-Química Experimental I à luz do que vêm sendo discutido na literatura em termos de práticas de laboratório para alunos de graduação. Nesse trabalho foram propostas modificações da aula prática sobre Lei de Lambert-Beer para além de uma simples introdução ao tema. Adaptou-se a aula experimental já existente com a inclusão de uma nova seção dedicada a obter a constante de equilíbrio da reação entre hidrogeno-cromato e cromato utilizando a Lei de Lambert-Beer. Para isso, o ponto de partida foi um experimento existente na literatura adaptado ao contexto do laboratório de aulas de graduação do Departamento de Físico-Química. Os resultados obtidos foram comparados com a literatura. Além do desenvolvimento da nova aula prática, os custos do experimento foram estimados e uma proposta de tratamento de rejeitos provenientes da aula prática foi elaborada. O trabalho traz também uma proposta de avaliação da aula baseada em atividades pré e pós laboratoriais, visando avaliar se os objetivos pedagógicos propostos foram alcançados. Por fim, a prática é documentada na forma de um roteiro experimental, um manual para apresentar a prática ao docente com a descrição do experimento e sua proposta pedagógica e de um manual para o técnico de laboratório com toda a preparação necessária para o experimento, assim como o protocolo de tratamento de rejeitos.

## LISTA DE ABREVIATURAS

UV-VIS

Ultravioleta-visível

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Espectro de varredura das amostras referentes ao experimento 1 na faixa entre 185 e 400nm..... | 29 |
| Figura 2: Curva obtida com o valor médio dos experimentos.....   | 31 |
| Figura 3: Rejeito antes do tratamento (Fotografia: autor do trabalho).....                               | 33 |
| Figura 4: Precipitação do rejeito pela rota 1 (Fotografia: autor do trabalho).....                       | 34 |
| Figura 5: Precipitação do rejeito pela rota 2 (Fotografia: autor do trabalho).....                       | 35 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Medidas de pH e absorvância dos experimentos em 370 nm.....  | 30 |
| Tabela 2: Valor médio e erro dos experimentos da Tabela 1.....   | 30 |
| Tabela 3: Comparativo do valor de pK do experimento com a literatura.....  | 31 |
| Tabela 4: pK obtido em diferentes comprimentos de onda no experimento 1.....   | 32 |
| Tabela 5: Custo e quantidade aproximada de utilização dos reagentes e equipamentos utilizados no novo experimento..... | 35 |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>12</b> |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>   | <b>14</b> |
| <b>2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>                                   | <b>14</b> |
| <b>3. REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>                                       | <b>15</b> |
| <b>3.1. ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA E SUA RELAÇÃO COM O LABORATÓRIO....</b> | <b>15</b> |
| <b>3.2. IMPORTÂNCIA DO LABORATÓRIO E QUESTÕES ATUAIS.....</b>            | <b>16</b> |
| <b>3.3. DESENVOLVIMENTO DA AULA DE LABORATÓRIO.....</b>                  | <b>19</b> |
| <b>4. METODOLOGIA.....</b>   | <b>22</b> |
| <b>4.1. ESCOLHA DO TEMA.....</b>   | <b>22</b> |
| <b>4.2. O EXPERIMENTO.....</b>   | <b>23</b> |
| 4.2.1. Adaptação da prática.....   | 23        |
| 4.2.2. Procedimento dos testes realizados.....                           | 26        |
| 4.2.3. Análise de custos.....  | 27        |
| 4.2.4. Tratamento dos rejeitos.....                                      | 27        |
| <b>4.3. ESTRUTURA DO ROTEIRO E MATERIAL SUPLEMENTAR.....</b>             | <b>27</b> |
| <b>4.4. ELABORAÇÃO DO MANUAL DO PROFESSOR E MANUAL DO TÉCNICO. .</b>     | <b>28</b> |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                    | <b>29</b> |
| <b>5.1. O EXPERIMENTO.....</b>   | <b>29</b> |
| 5.1.1. Adaptação do experimento.....                                     | 29        |
| 5.1.2. Tratamento do Rejeito.....  | 33        |
| 5.1.3. Levantamento de custos.....                                       | 36        |
| <b>5.2. ESTRUTURA DO ROTEIRO.....</b>                                    | <b>36</b> |
| <b>5.3. MANUAIS DO PROFESSOR E DO TÉCNICO.....</b>                       | <b>40</b> |
| <b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>                                      | <b>42</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                   | <b>44</b> |
| <b>ANEXOS.....</b>   | <b>47</b> |
| <b>ANEXO 1: ROTEIRO NOVO.....</b>  | <b>47</b> |
| <b>ANEXO 2: ROTEIRO ATUAL.....</b>                                       | <b>54</b> |
| <b>ANEXO 3: MATERIAL SUPLEMENTAR.....</b>                                | <b>58</b> |
| <b>ANEXO 4: MANUAL DO PROFESSOR.....</b>                                 | <b>61</b> |
| <b>ANEXO 5: MANUAL DO TÉCNICO.....</b>                                   | <b>66</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os cursos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro passaram por uma reformulação na sua grade curricular. Essas mudanças vieram com a adição de novas disciplinas nos cursos de Química e Química – Atribuições Tecnológicas. Com a revisão das disciplinas teóricas, o momento se torna oportuno para reformular as disciplinas experimentais a luz do que vem sendo discutido na literatura nos últimos anos. Com as novas grades a disciplina de Físico-Química Experimental 1 sofreu uma redução de sua carga horária. O que também sugere a necessidade de reformulação de suas aulas práticas.

As disciplinas experimentais são parte integrante da formação de graduandos em Química. A literatura em educação apresenta uma série de discussões em relação ao trabalho experimental, desde a verificação do aprendizado com novas práticas e formas de se construir as aulas em laboratório (Bretz, 2019; Shah, 2004; Reid e Shah, 2007).

Em nosso laboratório já fazemos o estudo espectrofotométrico de  $\text{Cr}^{3+}$ , com medidas feitas em soluções diluídas de sulfato básico de cromo. A busca por aprimorar o conhecimento do aluno em equilíbrio químico, nos levou a estudar a dissociação do ácido crômico e propor uma adaptação de uma prática de equilíbrio entre os íons cromato e hidrogeno cromato já conhecida na literatura (Vincent, 1990), adaptando o experimento para que ele seja compatível com os recursos do nosso laboratório e com a atual duração de nossa aula experimental. Levando em consideração os riscos ambientais da utilização de sais de cromo, trouxemos uma proposta de tratamento dos nossos rejeitos de forma a levar todo o cromo em solução até um precipitado de hidróxido de cromo (III) que será reaproveitado no próprio Instituto.

Esse trabalho traz um breve resumo sobre os problemas discutidos no ensino de Físico-Química na atualidade, a importância das aulas de laboratório na formação superior e propostas de reformulação da forma de pensar o trabalho experimental. Nosso objetivo é adaptar um experimento sobre Lei de Lambert-Beer da literatura

para o laboratório de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ, incluindo uma proposta de roteiro e avaliação dos experimentos, incluindo um manual para o professor com a proposta da aula e um para o técnico com o preparo das soluções e o método para se tratar o rejeito.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é a elaboração de uma aula prática para a disciplina de Físico-Química Experimental I do Instituto de Química da UFRJ, sobre o cálculo da constante de equilíbrio de uma reação a partir da lei de Lambert-Beer e apresentar uma nova proposta de avaliação com base em atividades pré e pós laboratório.

### **2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Adaptar o método da prática da literatura para o laboratório de graduação do departamento de Físico-Química;
- Fazer uma breve análise de custos de aplicação da aula prática;
- Propor uma estratégia para o tratamento dos rejeitos gerados pelo experimento;
- Elaborar a estrutura do roteiro experimental, incluindo as perguntas pré e pós relatório;
- Elaborar um material suplementar para os alunos;
- Elaborar um manual do professor com as propostas pedagógicas envolvidas no experimento;
- Elaborar um manual do técnico com as informações necessárias para o preparo da prática e o procedimento para tratamento do rejeito.

### **3. REFERENCIAL TEÓRICO**

Neste capítulo é apresentado um breve resumo da literatura sobre ensino de físico-química, as discussões atuais em relação ao ensino em laboratório na graduação em química e uma introdução a metodologia de Reid e Shah (2007) para a formulação de uma aula experimental.

#### **3.1. ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA E SUA RELAÇÃO COM O LABORATÓRIO**

Os alunos costumam apresentar dificuldades em disciplinas de físico-química, considerando-as disciplinas difíceis com muito conteúdo abstrato e alto teor matemático. Diversos pesquisadores na área de educação tentaram obter respostas sobre quais fatores influenciam no aprendizado de físico-química. O estudo pioneiro no tema foi de Nicoll e Francisco (2001), que apontaram uma fraca correlação entre os conhecimentos matemáticos do aluno e sucesso na disciplina e uma maior correlação entre o pensamento lógico e a aprovação. Os estudos de Derrick e Derrick (2002) e Hahn e Polik (2004) questionaram o trabalho de Nicoll e Francisco (2001), demonstrando que realmente havia uma alta correlação entre os conhecimentos matemáticos do aluno e seu desempenho. Hahn e Polik (2004), apontaram também outros fatores para o grau de sucesso dos alunos, como o fato de que o pensamento lógico nos alunos estão intrinsecamente conectados com a sua habilidade matemática, além de fatores como habilidade de estudo, motivação e o formato do exame. No entanto, as habilidades matemáticas dos alunos possuem uma maior correlação com as suas notas do que com a quantidade de disciplinas matemáticas que o aluno cursou (álgebra, cálculo e física). Alunos com maiores notas nessas disciplinas iam melhor em cursos de físico-química do que os outros.

O estudo de Sözbilir(2004) procurou elucidar quais eram as percepções de discentes e docentes em um curso de graduação em química na Turquia sobre o que torna a físico-química difícil. Por mais que em seus estudos muitas das percepções fossem similares entre os dois grupos, um de seus resultados mais interessantes refere-se a declaração de mais da metade dos discentes que afirmam não haver correlação entre aulas, laboratório e exames. Tópicos que eram cobertos

somente no laboratório eram mais difíceis para os alunos entenderem, de acordo com a percepção dos mesmos.

No ano de 2014 a área de ensino de físico-química recebeu uma edição especial na *Chemistry Education Research and Practice*. Porém, segundo Tsapalis (2014), o tópico de aulas em laboratório no ensino de físico-química é muito pouco abordado na literatura. Existem alguns trabalhos que tratam de temas como atividades de laboratório baseadas em solução de problemas (Gurses, 2007) e baseadas em projetos (Tsapalis, 2007). Mais recentemente foi publicada a aplicação de uma nova pedagogia de laboratório em uma aula de físico-química experimental (Williams, 2018). No trabalho de Shah(2004), o autor propôs uma adaptação das práticas existentes com a utilização de atividades pré e pós laboratório nas aulas práticas de físico-química nas turmas de graduação em Química da universidade de Glasgow.

### **3.2. IMPORTÂNCIA DO LABORATÓRIO E QUESTÕES ATUAIS**

Desde a consolidação da química como um ramo da ciência, os laboratórios são considerados uma parte fundamental da formação do profissional em química e em áreas correlatas. Isso se formaliza com a implementação de laboratórios de ensino que Liebig montou em Giebsen em 1824 (Ihde,1964) e Eton em Rensselaer (Menzie, 1970), onde os alunos eram treinados para produzir dados científicos de qualidade, em uma relação mestre-aprendiz. Esse modelo foi exportado para as Américas em meados do século XIX. Elliot (2009), argumenta que os procedimentos experimentais utilizados na pesquisa em química não podem sustentar sozinhos o aprendizado em laboratório do aluno. Como o conhecimento se constrói com base em conhecimento prévio, é necessário que o estudante tenha um conhecimento base para poder se familiarizar com as técnicas utilizadas em pesquisa na atualidade. Porém, esse modelo ainda é utilizado com alunos de pós-graduação que já possuem os fundamentos químicos necessário para que a relação mestre-aprendiz seja mais produtiva.

No século XX, o trabalho em laboratório tinha como objetivos a produção de técnicos habilidosos para o trabalho na indústria e a formação de mão de obra para

os laboratórios de pesquisa (Morrell,1969). Nos dias atuais, para se obter o diploma de bacharel em química é necessário uma carga horária obrigatória de aulas em laboratório. Tal fato revela a importância dada a esse tipo de atividade na formação do graduando.

Reid e Shah(2007) argumentam:

“It is assumed to be necessary and important. It is taken for granted that experimental work is a fundamental part of any science course and this is especially true for chemistry courses. Very frequently it is asserted that chemistry is a practical subject and this is assumed, somewhat naively, to offer adequate justification for the presence of laboratory work.”

De acordo com Bretz(2019) muito disso se deve ao trabalho de Bowers(1924) que concluiu que os experimentos de laboratório levam a um maior aprendizado do que somente o livro didático, muito embora, o design experimental e a análise estatística de Bowers não atendam os critérios para publicação nos dias atuais. Mesmo assim, segundo Bretz, as conclusões tomadas por Bowers até hoje ressoam como uma verdade que não precisa de evidências que a suportem. Ainda assim, desde a segunda metade do século XX diversos trabalhos (Hofstein,2003; Tobin, 1990; Hofstein,1982; Tobin, 1987; Herron, 1999) apontavam para a falta de evidências de que atividades no laboratório contribuíssem para melhorar o aprendizado do aluno. Esse tópico ainda hoje é discutido, com apelos de Bretz (2019) e Sansom (2019), para que a comunidade se dedique em buscar evidências sólidas de que o trabalho experimental contribui para esse aprendizado.

Com todas essas críticas em mente, podemos olhar como o assunto dividiu a comunidade durante as últimas décadas. Enquanto Hofstein(2007) e Tobin (1990), mesmo cientes da falta de evidências, acreditam que as atividades de laboratórios podem contribuir para a formação do aluno e na construção do seu conhecimento, outros pesquisadores tecem críticas severas ao trabalho experimental como ferramenta pedagógica. Hodson (1990), por exemplo, afirma que os trabalhos experimentais são, por muitas vezes, improdutivos e confusos, sendo utilizados sem um propósito claro. Hawkes (2004) questiona a própria necessidade de aulas em laboratório. Como Carnduff e Reid (2003) salientam, uma das principais críticas à

práticas de laboratório é o seu alto custo de funcionamento, em termos de pessoal, reagentes e equipamentos.

No trabalho de Shah (2004) e Johnstone e Letton (1988) é apontado que muitos estudantes não conseguem enxergar o propósito das aulas experimentais, fazendo com que os alunos venham às aulas desestimulados. Reid e Shah(2007) argumentam que não é sempre simples que o aluno consiga enxergar a importância de certas atividades na sua formação, e essa percepção de falta de relevância não ajuda no aprendizado. Assim, os autores defendem que trabalhos experimentais devem ter suas metas e objetivos claros. Muitos docentes tendem a focar somente em apresentar o conteúdo e não atendem as expectativas dos estudantes, levando assim o autor a enfatizar a necessidade de formular claramente os objetivos de um experimento e transmiti-los aos alunos.

Muitos pesquisadores tentaram definir quais seriam os objetivos de um trabalho prático (Kirschner e Meester, 1998; Kerber, 1988; Johnstone e Al-Shuaili, 2001; Pickering, 1987). Neste trabalho será utilizada a definição proposta por Shah (2004) que divide os objetivos da aula de laboratório no desenvolvimento de quatro tipo de habilidades:

1) Habilidades relacionadas ao aprendizado de química: oportunidades de fazer a química “real”, ilustrar ideias e conceitos, expor ideias teóricas em testes empíricos;

2) Habilidades práticas: Oportunidade de lidar com equipamentos e produtos químicos, aprender procedimentos de segurança, dominar técnicas específicas, medir e observar cuidadosamente.

3) Habilidades científicas: Oportunidades de aprendizado de habilidades de observação, dedução e interpretação.

4) Habilidades gerais: desenvolver habilidade de trabalhar em equipe, gerenciar o tempo e reportar, apresentar e discutir resultados.

Nas palavras de Shah (2004), o objetivo mais importante da aula em laboratório pode ser definido como:

“Each scientific discipline has a range of specific techniques, skills, which are used by professional scientists of that discipline, and must be mastered by students before they can practise as experimentalists. Because these operations involve skills in the psychomotor domain, typically the manipulation of particular pieces of apparatus, together with skills in the cognitive domain, such as the ability to interpret, calculate and evaluate results from the measurements which were made.”

Essa definição mostra que um dos objetivos principais do experimento é trabalhar em conjunto o domínio psicomotor e o cognitivo do cérebro do aluno. Dessa forma, as aulas experimentais atuam sobre as habilidades do aluno de uma forma que as aulas teóricas sozinhas não seriam capazes de fazer. Contudo, o autor aponta que mesmo que esses objetivos exijam a presença do laboratório, o mesmo não garante que eles sejam alcançados, argumentando que é necessário aprimorar ou mudar a situação atual dos laboratório para criar mais oportunidades para que os alunos atinjam esses objetivos.

### **3.3. DESENVOLVIMENTO DA AULA DE LABORATÓRIO**

Podemos observar então que há objetivos que somente podem ser alcançados com o trabalho experimental, porém, devemos levar em conta todos os problemas apresentados na literatura e tentar resolvê-los. Nesta seção será apresentado o desenvolvimento de um aula experimental proposta por Shah (2004), baseado no trabalho de Carnduff e Reid (2003), e revisitada em Reid e Shah (2007). A aula experimental na perspectiva dos autores é sustentada por três pilares: um pré-laboratório, o laboratório e o pós laboratório. Segundo Carnduff e Reid (2003), o desenvolvimento de uma aula de laboratório deve ser visto como um todo, isso é, deve ser elaborada de forma que os três pilares se comuniquem e trabalhem em conjunto para que os objetivos do experimento sejam alcançados. Esses três pilares serão apresentados

O pré-laboratório contem uma série de exercícios curtos que demoram em média de 15 a 30 minutos para serem respondidos. Ele têm como objetivo preparar o aluno para o experimento, reduzindo a sobrecarga de informação que

normalmente se encontraria no roteiro, lembrar conceitos que já foram abordados anteriormente ou desenvolver ideias que irão ser ensinadas (Shah, 2004).

Os trabalhos de Johnstone e Letton (1990) e Letton (1991) mostram que além dos alunos seguirem os roteiros de prática sem entender o que está acontecendo, os manuais tipicamente sobrecarregam os alunos de informação, sendo seguidas pelos mesmos como um livro de receitas. Eles argumentam que para que isso não aconteça os roteiros devem ser escritos com simplicidade e livres de informações desnecessárias. Reid e Shah (2007) atribuem a importância de se diminuir a sobrecarga de informação no roteiro à forma como o aprendizado acontece:

“Humans all learn in fundamentally the same way. New knowledge and experiences have to be processed in a part of the brain known as the working memory. As this is limited and cannot be expanded, it has to be used efficiently. The working memory is where a person holds information temporarily. However, it is also the place where many important processes take place: thinking and reflecting; understanding and applying; analysing and synthesising; problem solving; being critical and even sceptical!”

Nesta etapa, as atividades pré-laboratório mostram-se essenciais, permitindo que os alunos se preparem para o experimento, retomem conceitos importantes, leiam o procedimento e se planejem e construam uma ponte entre a aula e o experimento.

A validação da funcionalidade das atividades pré-laboratório foram avaliadas por Johnstone (1994,1998) mostrando que sua aplicação em um laboratório de graduação de física aumentou as das notas dos alunos em 5%, entendimento do conteúdo em 11%. Mais importante ainda, o estudo concluiu que o sentimento positivo dos alunos em relação ao laboratório teve um aumento drasticamente. Foi constada também a eficácia do mesmo em mini-projetos, permitindo uma maior acessibilidade a trabalhos *open-ended*. Porém, Shah (2004) atesta que se o pré-laboratório for muito grande a aceitação dos alunos com a maior quantidade de trabalho e dos professores com mais coisas para corrigir diminui, mesmo que eles consigam ver a importância do que estão fazendo. No seu estudo - Shah observou que o pré-laboratório, demasiadamente grande, desestimula os alunos e faz com que uma espécie de “mercado negro” de respostas se forme.

No processo de desenvolvimento de uma aula experimental, é necessário ter claro os objetivos que se desejam alcançar. Nesse momento, o processo de elaboração do experimento deve ser criado, de forma a permitir que esses objetivos sejam atendidos. Os autores salientam que esses objetivos devem ser claros e especificados ao aluno. O desenvolvimento da aula prática apoia-se nos conceitos abordados no pré-laboratório. Como demonstrado no trabalho de Shah (2004), não é sempre necessário elaborar novos experimentos e sim remodelá-los de forma que os objetivos propostos estejam claros e possam ser alcançados.

Por último, após o experimento são realizadas as atividades pós-laboratório. Nelas é onde todo o processo se conecta para atender aos objetivos propostos pelo experimento. De acordo com Shah (2004), muita ênfase é dada à performance do experimento, com prejuízos aos objetivos pedagógicos. O pós-laboratório deve ser construído de forma a se buscar padrões nos resultados e relacionando os dados obtidos com os conceitos químicos e físicos relevantes.

## 4. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os métodos utilizados nesse trabalho para a elaboração da nova prática. É abordado o motivo de ter sido escolhido um experimento sobre a lei de Lambert-Beer, a adaptação de um roteiro da literatura ao laboratório de graduação do departamento de Físico-Química, como foi realizado o levantamento de custos do experimento, a metodologia para se tratar os rejeitos da prática e como foi estruturado o roteiro do experimento, a elaboração do manual do professor e o manual do técnico.

### 4.1. ESCOLHA DO TEMA

A lei de Lambert-Beer permeia o conteúdo programático de diversas disciplinas do Instituto de Química da UFRJ, sendo abordada de diversas maneiras diferentes. Nas novas grades dos cursos de Química e Química com Atribuições Tecnológicas, implementadas em 2019, o conteúdo é apresentado no quinto período na disciplina de Físico-Química Experimental I (IQF 245). O conteúdo também é abordado na disciplina de Análise Instrumental I (IQA 361), com uma discussão mais aprofundada de aspectos práticos do uso da lei, tais como a construção de curvas de calibração e a realização de medidas. A disciplina IQA 361 está presente nos cursos no 5º período para o curso de Química, em concomitância com a IQF 245 e no 6º período para o curso de Química com Atribuições Tecnológicas. No curso de Licenciatura em Química, o conteúdo é apresentado, primeiramente, na disciplina Físico-Química Experimental I (IQF 363) no 6º período.

O tópico é abordado novamente nas práticas das disciplinas do Departamento de Bioquímica, nos três cursos de graduação, para obter propriedades de amostras a partir da absorvância. A lei é utilizada também nas disciplinas experimentais do Departamento de Química Inorgânica e na disciplina de Métodos Físicos de Química Orgânica (IQO 249), com o foco somente na análise do espectro eletrônico. Por último, o tema é abordado novamente na disciplina teórica Espectroscopia e Termodinâmica Estatística (IQF 364) e Físico-Química Experimental II (IQF 472), esta última onde é tratada a lei de Lambert-Beer em sólidos. As disciplinas IQO 249,

IQF 364 e IQF 472 não estão presentes na grade curricular do curso de Licenciatura em Química.

Dessa forma, a disciplina de Físico-Química Experimental I é o primeiro contato do aluno com o tema na maior parte dos cursos. Seu roteiro experimental atual é apenas uma breve apresentação ao fenômeno com a realização de uma varredura na amostra para se obter o comprimento de onda máximo e uma construção de uma curva de calibração. Uma prática similar é também realizada na disciplina de Análise Instrumental Experimental I (IQA 479).

A Lei de Lambert-Beer é de fundamental importância na grade curricular de cursos de Química em geral, e nos cursos do Instituto de Química, em particular. Com isso em mente, a prática atual foi remodelada para que possa funcionar como uma breve apresentação da Lei, mas que possa também ser conectada à obtenção de um parâmetro termodinâmico, no caso a constante de equilíbrio de uma reação. Além do experimento, é proposta uma forma de avaliação, com perguntas de pré e pós laboratório, já utilizada anteriormente na literatura.

## **4.2. O EXPERIMENTO**

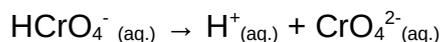
Esta subseção é dividida em quatro etapas. A adaptação da prática para o laboratório do departamento de físico-química, o procedimento realizado para realizar as medidas, a análise de custos do experimento e o tratamento dos rejeitos.

### **4.2.1. Adaptação da prática**

A aula experimental proposta tem duas etapas. A primeira consiste, essencialmente, do experimento presente atualmente na disciplina, que faz parte do novo roteiro. O experimento consiste da varredura de comprimentos de onda de uma solução de sulfato básico de cromo (III) para se obter o comprimento de onda máximo da solução e, em seguida, utilizar uma série de padrões preparado pelo aluno para construir uma curva de calibração para obter a concentração de uma solução desconhecida de cromo (III).

A segunda etapa do experimento é reservada para a obtenção da constante de equilíbrio entre os íons hidrogeno cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e os íons cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) a

partir de uma solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) utilizando a lei de Lambert-Beer. A equação de equilíbrio é apresentada abaixo, seguida pela expressão da constante de equilíbrio (Equação 1):



$$k_{eq} = [H^+] \frac{[CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]}$$

**Equação 1**

O experimento foi proposto por Vincent (1990) a partir de soluções aquosas de dicromato de potássio que, em meio aquoso, segue a reação:



Ao alterar o pH da solução, a proporção de íons hidrogeno cromato e cromato variam. De forma que, ao se acidificar a solução a formação dos íons hidrogeno cromato é favorecida e ao se basificar a solução a formação dos íons cromato é favorecida. A constante de equilíbrio da reação é obtida com o rearranjo da equação de equilíbrio em uma relação linear entre a concentração de íons hidrônio e a razão entre as concentrações de íons hidrogeno cromato e cromato (Equação 2). A premissa do experimento baseia-se em substituir as concentrações em termos de absorvâncias relativas entre a amostra e duas soluções, uma em pH levemente ácido, onde toda a solução foi levada a hidrogeno cromato, e outra com pH básico, onde toda a solução foi levada a íons cromato.

$$[H^+] = k_{eq} \cdot \frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]} = k_{eq} \cdot \frac{(A_1 - A_n)}{(A_n - A_2)}$$

**Equação 2**

Na Equação 2,  $k$  é a constante de equilíbrio da reação,  $A_1$  é a absorvância da solução de dicromato em pH básico (onde todos os íons estão convertidos a cromato),  $A_2$  é a absorvância da solução de dicromato em pH levemente ácido (onde todos os íons estão convertidos a hidrogeno cromato) e  $A_n$  que é a absorvância de uma solução na faixa de pH entre 5,5 e 7,0 onde há a mistura de íons cromato e hidrogeno cromato. Dessa forma, com algumas soluções nesta faixa de pH, onde há

a mistura dos íons, é obtida uma equação da reta que correlaciona a concentração de íons hidrônio com a razão das absorvâncias.

Para adaptar esse experimento é necessário se atentar a alguns detalhes experimentais de suma importância para que a relação continue válida. Todas as amostras devem conter exatamente a mesma concentração de íons cromo e a solução  $A_2$  deve ser levemente ácida, devido ao pK do ácido crômico ser 0,74. Se a amostra estiver muito ácida todos os íons cromato serão levados a ácido crômico.

O primeiro passo para a adaptação do experimento é a escolha do pH para ajustar o pH da amostra. No trabalho de Vicent são utilizados tampões de acetato de amônio de pHs 5,7 , 6,2 , 6,7 e 7,2 para avolumar as amostras da curva. Para adaptá-lo foi utilizado uma solução tampão de hidrogeno fosfato de sódio acidificada com ácido clorídrico para avolumar as amostras e manter o pH delas nos mesmos utilizados pelo autor. Foi utilizado um tampão diferente do autor pois, tampão fosfato, além de ser conhecido por ter um alto poder tamponante, o tratamento de rejeito final é simplificado pois fosfatos precipitam com relativa facilidade com diferentes reagentes. A segunda etapa é observar se os resultados obtidos são equivalentes ao observado no *Handbook of Chemistry and Physics* (2006-2007) para o valor da constante de equilíbrio da reação.

Por último, o laboratório de práticas de Físico-Química Experimental I conta somente com um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-VIS), modelo B572 da Micronal, que não possui uma interface gráfica. Por isso foi utilizado o espectrofotômetro do laboratório de Físico-Química Experimental II, modelo UV-2600 da Shimadzu, para obter o espectro de varredura de todas as amostras e verificou-se em qual faixa de comprimento de onda a relação continua válida para ser utilizada no espectrofotômetro disponível.

#### 4.2.2. Procedimento dos testes realizados

Para estabelecer uma metodologia padrão para a aplicação da prática, primeiramente foi realizado o teste do nivelamento de pH. Foi preparada uma solução mãe de dicromato de potássio dissolvendo 0,26g em 200mL e transferindo 10mL para seis balões volumétricos de 250mL.

Para o preparo da solução A1 foram adicionados 6mL de uma solução 4M de NaOH para um balão volumétrico, que foi avolumado para 250,00 mL. Com o auxílio de uma fita de pH foi aferido se o pH da solução era igual a 14. Dessa forma podemos garantir que toda a solução foi levada a cromato, pois seu pK é 6,5. Para a solução A2 foram adicionados 0,5mL de ácido acético glacial e avolumado até 250,00 mL. Com o auxílio de uma fita de pH foi aferido que o pH da solução se encontrava em torno de 3,0.

Para o preparo da solução tampão foi preparada uma solução mãe de 100,00 mL contendo 0,6g de hidrogeno fosfato de sódio avolumado até 100,00 mL em água destilada. Para preparar os tampões foram transferidos 25,00 mL da solução para quatro béchers contendo, aproximadamente, 250 mL de água destilada e ajustado o pH de cada solução com uma solução de HCl 1M até os pHs 5,7 , 6,2 , 6,7 e 7,2, respectivamente. Cada um desses tampões foi usado para avolumar os últimos quatro balões volumétricos até 250,00mL.

A leitura das amostras foi realizada no espectrômetro UV-VIS (Shimadzu UV-2600) e, logo após a medida o pH das soluções foi aferido novamente. Esse valor de pH foi utilizado para o cálculo da constante de equilíbrio. Todas as amostras foram realizadas em triplicata a partir da mesma solução mãe de dicromato. Além disso, todas as amostras foram lidas em sequência no espectrofotômetro (Micronal B572) que é utilizado nas práticas de Físico-Química Experimental I. Em todos os experimentos foi utilizado o mesmo pHmetro (Digimed DM-22).

#### 4.2.3. Análise de custos

Todos os reagentes utilizados no experimento foram orçados com base no site da Sigma-Aldrich. Em conjunto com o preço e a quantidade dos reagentes, foi feita uma estimativa de quantas práticas poderiam ser realizadas do experimento com esse investimento. Neste trabalho foi orçado somente com base nos custos dos reagentes da nova prática, visto que o laboratório já possui os reagentes necessários da prática atual.

Para orçar o preço de uma cubeta de quartzo foi utilizada a distribuidora Thorlabs com sede no Brasil. Foi feito um levantamento com todos os produtos para

estimar quantas práticas poderiam ser realizadas com a quantidade de reagente que foi orçado.

#### 4.2.4. Tratamento dos rejeitos

O rejeito desse experimento tem características básicas, sendo composto basicamente da mistura de íons cromato, hidrogeno cromato e fosfato. Foram testadas duas formas de tratamento, a primeira é com a redução do cromo 6+ para cromo 3+ seguido da precipitação com hidróxido para ser reaproveitado dentro do próprio Instituto de Química e a segunda forma é a precipitação de todo o cromo em solução com cloreto de cálcio para, em seguida, ser descartado por incineração.

### 4.3. ESTRUTURA DO ROTEIRO E MATERIAL SUPLEMENTAR

Nesse trabalho foi elaborado um roteiro experimental para a nova prática adaptada dos roteiros propostos por Shah(2004). Mesmo sendo uma versão adaptada, ela contém todos os pilares fundamentais propostos pelos autores como fundamentais, sejam a construção de um roteiro centrado em objetivos bem explicitados, atividades pré-laboratório e atividades pós-laboratório.

O roteiro proposto é dividido em cinco partes: na primeira parte são explicitados os objetivos gerais do experimento para o estudante e o que ele deve aprender ao fim do experimento. A segunda parte é uma breve introdução sobre a lei de Lambert-Beer e o que será feito na aula. A terceira é o início da avaliação do aluno e nela constam as perguntas do pré-laboratório e, em seguida, o roteiro do experimento. Por fim, as perguntas pós-laboratório em que os alunos irão tratar os seus dados e responder as perguntas sobre o experimento.

O roteiro experimental conta também com um material suplementar para auxiliar o estudante no decorrer da prática. Nele estão contidas a dedução da relação da Equação 2 e o espectro de varredura de todas as soluções que o aluno irá produzir na segunda parte do experimento.

#### **4.4. ELABORAÇÃO DO MANUAL DO PROFESSOR E MANUAL DO TÉCNICO**

A última parte do trabalho constitui da elaboração de um manual do professor e um manual do técnico do laboratório. Para o manual do professor foi utilizada uma adaptação do roteiro do professor utilizado na disciplina do curso de Licenciatura em Química Laboratório de Produção e Avaliação de Materiais Didáticos (IQW 101), ministrada pelo professor Ricardo Cunha Michel, com autorização do mesmo.

O manual do técnico foi desenvolvido com as informações necessárias para que o técnico do laboratório possa preparar a prática. Nele se encontra o procedimento para o preparo das soluções que serão utilizadas pelos alunos, todo o material que o aluno irá utilizar durante o experimento, o procedimento para tratar o rejeito gerado pela prática e os equipamentos, os quais devem estar ligados antes do início da prática.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

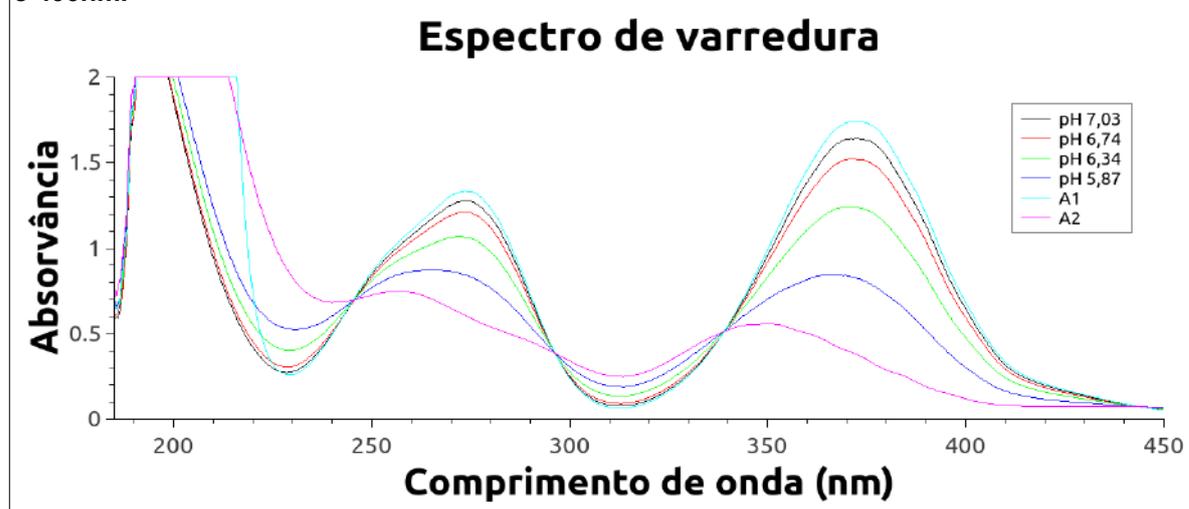
Este capítulo é dividido em três seções com os resultados desse trabalho. A primeira refere-se ao experimento, e os resultados da adaptação da prática, levantamento de custos e tratamento dos rejeitos. Na segunda seção é apresentada a estrutura final do roteiro com os modelos de pré e pós laboratório. A seção final trata dos manuais do professor e do técnico.

### 5.1. O EXPERIMENTO

#### 5.1.1. Adaptação do experimento

Para realizarmos simultaneamente as medidas no espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 e no Micronal B572, precisamos obter o perfil espectrofotométrico das soluções. O perfil espectrofotométrico que utilizamos é referente ao experimento 1 da série de triplicatas (Figura 1). Somente nesse experimento as amostras foram lidas no espectrofotômetro B572 após as medidas de todas as soluções terem sido realizadas. Os últimos dois experimentos a medida no espectrofotômetro B572 foi realizada após a medida no espectrofotômetro UV-2600. Todas as soluções foram preparadas a partir da mesma solução mãe de tampão fosfato e de dicromato de potássio. O pH da amostra foi aferido logo após a medida.

Figura 1: Espectro de varredura das amostras referentes ao experimento 1 na faixa entre 185 e 400nm.



O comprimento de onda escolhido para a análise foi em 370nm. Esse valor foi escolhido pois, além de contemplar o comprimento de onda máximo da maioria das soluções, ele contava com uma maior diferença de absorvância entre os espectros. Os valores obtidos de pH e absorvâncias das soluções em 370nm podem ser vistas na Tabela 1 e o valor médio das medidas, com seus erros propagados a partir do desvio padrão, na Tabela 2.

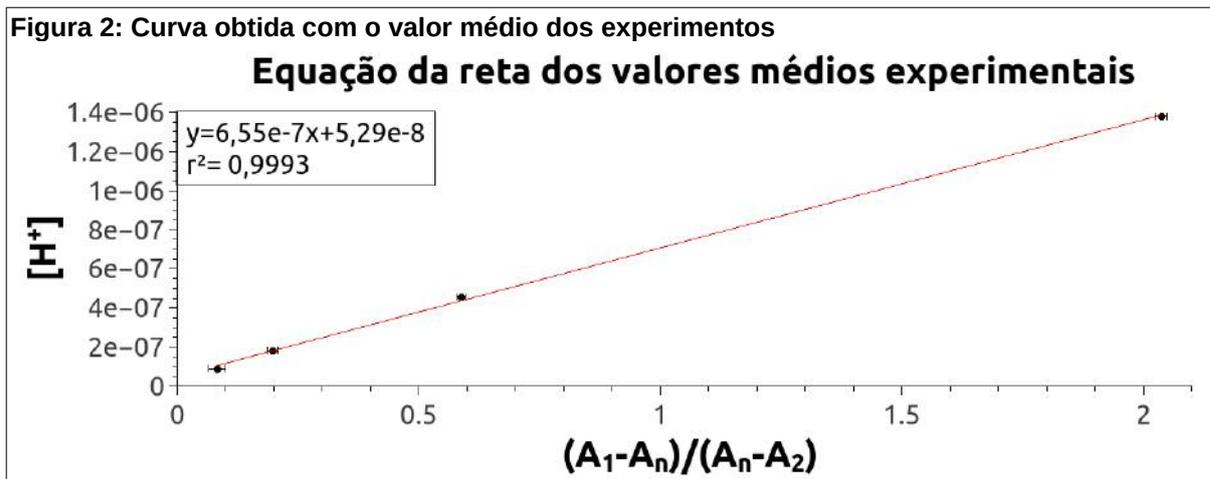
Tabela 1: Medidas de pH e absorvância dos experimentos em 370 nm.

| <b>Experimento 1</b> |             | <b>Experimento 2</b> |             | <b>Experimento 3</b> |             |
|----------------------|-------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|
| pH                   | Absorvância | pH                   | Absorvância | pH                   | Absorvância |
| 14 (A1)              | 0,400       | 14 (A1)              | 0,416       | 14 (A1)              | 0,414       |
| 2,9 (A2)             | 1,735       | 3,0 (A2)             | 1,744       | 3,0 (A2)             | 1,746       |
| 5,87                 | 0,837       | 5,86                 | 0,853       | 5,74                 | 0,852       |
| 6,34                 | 1,244       | 6,38                 | 1,252       | 6,25                 | 1,253       |
| 6,74                 | 1,518       | 6,80                 | 1,529       | 6,74                 | 1,525       |
| 7,03                 | 1,638       | 7,05                 | 1,651       | 7,26                 | 1,644       |

Tabela 2: Valor médio e erro dos experimentos da Tabela 1

| <b>Valor Médio</b> |           |             |
|--------------------|-----------|-------------|
| Amostra            | pH        | Absorvância |
| A1                 | -         | 1,744±0,003 |
| A2                 | -         | 0,414±0,005 |
| 5,87               | 5,86±0,01 | 0,852±0,005 |
| 6,34               | 6,34±0,03 | 1,252±0,003 |
| 6,74               | 6,74±0,02 | 1,525±0,003 |
| 7,03               | 7,05±0,07 | 1,644±0,004 |

Utilizando a Equação 2 com os valores médios dos experimentos da Tabela 2 foi obtido o pK experimental (Tabela 3). Foi realizada uma regressão linear com esses dados (Figura 2) para obter o coeficiente angular da equação, que é o valor da constante de equilíbrio da reação.



Dessa forma, foi comparado o valor médio de pK obtido e seu erro relativo com o valor obtido por Vincent(1990) e com o valor do Handbook of Chemistry and Physics (Tabela 3).

Tabela 3: Comparativo do valor de pK do experimento com a literatura

| $pK_{\text{exp.médio}}$ | $pK_{\text{Vincent}}$ | $\text{erro}_{\text{vincent}}$ | $pK_{\text{Handbook}}$ | $\text{erro}_{\text{Handbook}}$ |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 6,18                    | 6,3                   | 2%                             | 6,49                   | 4,78%                           |

Foi obtido um valor médio da constante de equilíbrio com um erro relativo menor do que 5% comparado ao valor tabelado no Handbook e um com um erro ainda menor do que o obtido por Vincent(1990). Algumas razões possíveis para essa diferença estão no trabalho experimental, podendo haver erros no preparo das soluções e a qualidade do eletrodo de pH.

Após medir essas amostras no espectrofotômetro UV-2600, foi medida a absorvância no espectrofotômetro B572 utilizado durante as aulas experimentais de Físico-Química Experimental I. Porém, esse espectrofotômetro apresentou algumas limitações quanto a realização do experimento. Um dos problemas é relativo a fonte de luz que oscila e não consegue estabilizar a leitura, porém, o maior problema se encontra na falta de sensibilidade do aparelho para realizar a leitura das amostras com maior absorvância. Para absorvâncias maiores do que 1,0 o espectrofotômetro começa a oscilar entre  $\pm 0,2$  sem conseguir estabilizar. A medida então se torna inviável nesse espectrofotômetro, pois as concentrações totais de cromo em todas

as amostras devem ser iguais. Logo, para em curto prazo a prática ser realizada, deverá ser utilizado o espectrofotômetro Shimadzu UV-2600.

Com a constatação de que seria possível obter valores de pK da reação com relativa acurácia em 370nm, a próxima etapa consistiu em verificar até qual faixa de comprimento de onda ainda seria possível obter resultados com um erro relativamente baixo. Para tal, é apresentado na Tabela 4 a análise dos valores de pK provenientes do experimento 1 na faixa de 346nm até 390nm, obtidos no espectrofotômetro UV-2600.

Tabela 4: pK obtido em diferentes comprimentos de onda no experimento 1

| <b>comprimento de onda (nm)</b> | <b>pK<sub>eq</sub></b> |
|---------------------------------|------------------------|
| 346                             | 6,18                   |
| 348                             | 6,18                   |
| 350                             | 6,18                   |
| 352                             | 6,19                   |
| 354                             | 6,19                   |
| 356                             | 6,2                    |
| 358                             | 6,2                    |
| 360                             | 6,19                   |
| 362                             | 6,19                   |
| 364                             | 6,2                    |
| 366                             | 6,2                    |
| 368                             | 6,2                    |
| 370                             | 6,2                    |
| 372                             | 6,2                    |
| 374                             | 6,2                    |
| 376                             | 6,2                    |
| 378                             | 6,2                    |
| 380                             | 6,2                    |
| 382                             | 6,2                    |
| 385                             | 6,2                    |
| 386                             | 6,2                    |
| 388                             | 6,2                    |
| 390                             | 6,2                    |

Aqui observa-se que na faixa entre 346 e 390nm o experimento mantém sua acurácia, abrindo possibilidade para uma gama de comprimentos de onda no qual é possível realizar a medida.

#### 5.1.2. Tratamento do Rejeito

O rejeito proveniente desse experimento é uma solução básica contendo íons cromato e íons fosfato (Figura 3). Foram testadas duas rotas para o tratamento, sendo a primeira a redução do cromo(VI) para cromo(III) seguido da precipitação em meio básico e a segunda rota consistia na precipitação do cromo(VI) com uma solução de cloreto de cálcio.



A primeira rota consiste na acidificação do rejeito com ácido sulfúrico concentrado e a redução ocorre com a adição de etanol absoluto. Para precipitar o cromo(III) foi adicionado hidróxido de sódio. Porém, alguns problemas acerca desse método apareceram. Como o rejeito é muito diluído é necessário evaporar a água para concentrar a solução e mesmo assim ao adicionar a base foi formado um

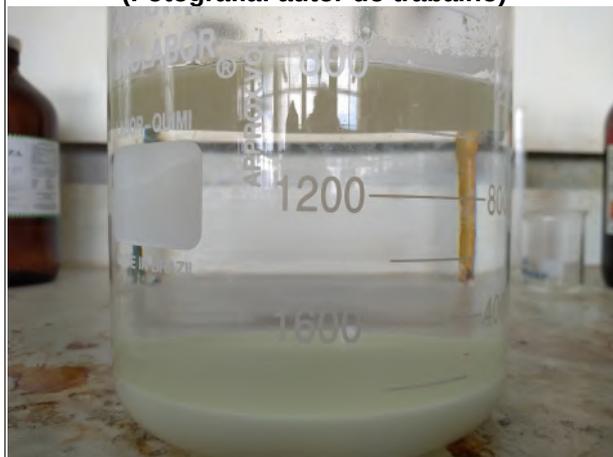
precipitado coloidal (Figura 4). Por haver íons fosfato no rejeito, há competição com os íons cromato para reagir com o hidróxido de sódio. Esse método permite precipitar o rejeito em hidróxido de cromo (III) que seria reutilizado como reagente de partida nas disciplinas de Química Inorgânica Experimental. Porém, o método se mostrou extremamente custoso em termos energéticos, pois é necessário evaporar a água, e com um baixo rendimento, já que a solução possui muito pouco cromo dissolvido.

**Figura 4: Precipitação do rejeito pela rota 1 (Fotografia: autor do trabalho)**



A segunda rota testada tem como objetivo precipitar tanto os íons cromato quanto os íons fosfato da solução com a utilização de uma solução 0,5M de cloreto de cálcio. Dessa forma, o rejeito é precipitado como cromato de cálcio e fosfato de cálcio (Figura 5). Essa rota se mostrou a opção mais viável por ser muito mais rápida e menos custosa que a primeira em termos de reagentes utilizados e energia gasta. Porém, o sólido resultante da precipitação não seria reutilizado e sim, enviado para o descarte por incineração. Esse método poderia ser realizado utilizando uma solução de cloreto de bário como agente precipitante, mas foi utilizado o cloreto de cálcio por ser um reagente mais barato e menos tóxico.

**Figura 5: Precipitação do rejeito pela rota 2  
(Fotografia: autor do trabalho)**



### 5.1.3. Levantamento de custos

Na Tabela 5 está indicado um breve levantamento de custos dos reagentes que serão utilizados para realizar o experimento e quantas aulas práticas são possíveis de realizar com esses reagentes. O levantamento de preços levou em conta somente consumíveis e as cubetas. Como a diversidade de modelos de equipamentos e empresas é muito grande, não foi realizado o orçamento para o pHmetro, que será exclusivo desse experimento, e de um novo espectrofotômetro que seja sensível o suficiente para realizar as medidas. O único reagente que não foi estimado a quantidade de uso é o cloreto de cálcio para realizar o tratamento do rejeito, pois depende da quantidade de rejeito que será tratado.

**Tabela 5: Custo e quantidade aproximada de utilização dos reagentes e equipamentos utilizados no novo experimento.**

| <b>Produto</b>                         | <b>Empresa</b> | <b>Quantidade</b> | <b>Preço (R\$)</b> | <b>Uso aproximado</b> |
|--|----------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| Dicromato de potássio                  | Sigma-aldrich  | 500g              | 677,00             | 20800x                |
| Ácido clorídrico 37%                   | Sigma-aldrich  | 2,5L              | 455,00             | 3000x                 |
| Hidróxido de sódio 97%                 | Sigma-aldrich  | 2,5kg             | 236,00             | 2600x                 |
| Ácido acético glacial 99%              | Sigma-aldrich  | 1L                | 90,00              | 2000x                 |
| hidrogeno fosfato de sódio dihidratado | Sigma-aldrich  | 1kg               | 259,00             | 1660x                 |
| Cloreto de cálcio hexahidratado        | Sigma-aldrich  | 1kg               | 380,00             | não estimado          |
| Cubeta de Quartzo (3,5µL)              | Thors lab      | 2 un.             | 266,24             | não estimado          |

É possível observar que apesar de um gasto inicial relativamente alto para implementar a aula experimental, a quantidade de práticas que podem ser realizadas compensa o valor. Com o investimento de R\$1.717,00 nos reagentes necessários para realizar esse experimento, podem ser realizados aproximadamente 1660 aulas experimentais.

## **5.2. ESTRUTURA DO ROTEIRO**

No processo de reestruturar a aula experimental de Lei de Lambert-Beer, para atuar como uma apresentação do tema aos alunos, foi elaborado um novo roteiro experimental com a inclusão de uma segunda parte do experimento onde o aluno irá obter a constante de equilíbrio da reação entre hidrogeno cromato-cromato. O roteiro é dividido nos objetivos pedagógicos do experimento, uma breve introdução, as atividades pré-laboratório, o roteiro experimental e as atividades pós-laboratório. Contando com um material suplementar ao fim do roteiro com a dedução da relação entre concentração de íons hidrônio e a absorvância das soluções e o espectro de varredura de todas as amostras. No Anexo 1, se encontra o roteiro elaborado nesse trabalho.

A primeira etapa na elaboração do experimento foi decidir quais seriam os objetivos de aprendizado que os alunos deveriam alcançar ao fim do experimento. Dessa forma, a expectativa de aprendizado do experimento se tornam claros aos alunos e não ocorre uma falta de correlação entre os objetivos de aprendizados que são propostos pelo experimento e a expectativa do aluno.

Os objetivos foram propostos de forma a abranger as quatro habilidades que podem ser desenvolvidas no interior do laboratório, seguindo Shah (2004), essas são: habilidades relacionadas ao aprendizado de química, habilidades práticas, habilidades científicas e habilidades gerais. Como pretende-se que o experimento seja uma introdução aos conceitos presentes na lei de Lambert-Beer as habilidades relacionadas ao aprendizado de química são abordadas de forma a discutir os fundamentos da lei, a relação entre absorvância e concentração das soluções, os princípios de um espectro de varredura e aplicações da lei como obter concentração

de uma solução desconhecida e a constante de equilíbrio de uma reação. Em relação às habilidades práticas, possuem o objetivo de apresentar técnicas de preparo de soluções e introduzir os princípios de operação dos equipamentos de espectrofotometria UV-VIS e medidor de pH. Esses objetivos são introduzidos como tópicos no início do roteiro. Esses objetivos estão disposto na forma de tópicos no início do roteiro.

As habilidades científicas e gerais não foram explicitadas na forma de tópicos, porém, elas são abordadas de forma indireta durante o experimento.

Na habilidade científica é trabalhado a interpretação das equações que serão utilizadas, principalmente na relação para obter a constante de equilíbrio, com o auxílio das atividades pré e pós laboratório. É necessário por parte do aluno entender o funcionamento da relação e todos os princípios que a envolvem.

As habilidades gerais são abordadas de forma mais sutil, necessitando que o grupo que está realizando o experimento trabalhe em conjunto para realizar a prática, interpretar os dados e discutir os resultados, de forma que todo o experimento possa ser realizado dentro do tempo limitado de aula.

Como forma de introduzir o tema readaptamos a introdução que já existia no roteiro original, que se encontra no Anexo 2. Foi mantido no novo roteiro a apresentação da Lei de Lambert-Beer e acrescentado uma apresentação do uso da Lei para obter a constante de equilíbrio de uma reação.

A parte procedimental do roteiro foi reestruturada para o experimento já existente com a inclusão de aplicar a curva de calibração construída para obter a concentração de uma solução desconhecida e adicionada a metodologia para obter a constante de equilíbrio.

O procedimento foi pensado para otimizar o tempo da aula para uma disciplina de 3h, por isso as soluções de partida para a segunda parte do experimento serão preparadas pelo técnico e o fica a cargo do aluno preparar as soluções que serão lidas no espectrofotômetro. As soluções de dicromato de potássio e os tampões podem ser preparados previamente pois, o dicromato é um padrão primário e os tampões não precisam ter a concentração exata com o passar do tempo, visto que o pH da solução a ser medida será obtido novamente logo após

a leitura. A solução de hidróxido de sódio, apesar de não ser um padrão primário não precisa ter sua concentração rigorosamente em 4M pois será utilizada somente para basificar o meio. Logo, pequenas alterações na concentração dessa solução não afetam o andamento do experimento.

As questões pré laboratório têm como objetivo preparar o aluno para o experimento que ele vai realizar, e foram montadas com os seguintes propósitos: relembrar os conceitos fundamentais que serão abordados no experimento, introduzir conceitos básicos como a relação entre a cor de uma solução e o comprimento de onda que ela absorve, realizar os cálculos de diluição para o preparo das soluções e ordenar em forma de tabela os dados que ele vai obter no experimento.

Para a primeira etapa do experimento duas questões foram abordadas: a) a relação da cor da solução com o comprimento de onda que ela absorve, buscando gerar uma discussão em termos do círculo cromático e da complementaridade entre luz absorvida e cor observada; b) a realização dos cálculos de diluição para preparar as soluções que serão lidas.

Para a segunda etapa do experimento são 5 questões. As primeiras três questões têm como papel relembrar o aluno de conceitos fundamentais para a compreensão do experimento: constante de equilíbrio, soluções tampão e ponto isobéptico. Não são necessárias longas respostas sobre os temas, mas sim uma breve definição sobre o que são e algumas propriedades.

As duas últimas questões são relacionadas ao andamento da prática. Nelas, o aluno irá ordenar os valores que ele vai obter e entender a equação que da reta que irá utilizar, por último, irá propor um comprimento de onda no qual será realizada a medida. Para responder essa última pergunta o aluno irá contar com o espectro de varredura de todas as soluções que está no material suplementar do experimento.

As questões do pós-laboratório versam sobre os resultados obtidos experimentalmente pelo aluno e sua conexão com a discussão anterior. Eles são abordados de modo a estimular uma discussão crítica dos valores obtidos, suas diferenças dos resultados esperados e dos limites da lei de Lambert-Beer. Outro objetivo é explorar a relação matemática de obtenção da constante de equilíbrio,

explorando as premissas desta, e os fatores que influenciam o equilíbrio da reação e as condições para uso da Equação 2.

O pós-relatório é dividido em duas etapas, a primeira com três questões e a segunda com quatro questões. O primeiro conjunto de questões discute a razão para a obtenção da curva de calibração no comprimento de onda máximo, os resultados obtidos, o limite da curva que está utilizando e o que aconteceria se a solução desconhecida tivesse concentração acima da solução mãe. A primeira se refere ao valor da constante de equilíbrio que o aluno obteve. Ele deve discutir sobre o erro relativo entre seu valor e o tabelado e abordar formas que ele poderia melhorar seu resultado e possíveis fontes de erro. Nas últimas questões, são tratados os princípios da aproximação usada, a necessidade de todas as amostras terem a mesma concentração total de cromo, a razão das medidas serem realizadas próximas do ponto isobéptico e a relação entre as concentrações das soluções e a acidez das mesmas.

Na construção do material suplementar foi optado adicionar a dedução da relação para obter a constante de equilíbrio e o espectro de varredura das soluções como forma de auxiliar o aluno nas atividades pré e pós laboratório, podendo ser conferido na íntegra no Anexo 3.

Deve-se levar em conta que o roteiro apresentado deve sofrer modificação dependendo da forma de leitura de um novo espectrofotômetro adequado para essa aula experimental. Por esse motivo foi optado por não adicionar um roteiro de operação do espectrofotômetro no material suplementar. Esse roteiro foi elaborado com um espectrofotômetro sem software em mente. Caso o novo equipamento tenha forma de leitura similar ao espectrofotômetro UV-2600 utilizado na disciplina de Físico-Química Experimental II, será necessário uma adaptação do roteiro.

Para adaptar o roteiro para esse tipo de equipamento, o primeiro passo seria reelaborar a realização das leituras, de forma que o aluno faça a varredura de todas as amostras e será necessário alterar a pergunta do pré laboratório que se baseia no espectro de varredura. Assim, seria retirado do material suplementar o espectro de todas as amostras e o aluno os obterá durante o experimento.

### **5.3. MANUAIS DO PROFESSOR E DO TÉCNICO**

O manual do professor e o manual do técnico estão, respectivamente, nos Anexos 4 e 5. O manual do professor foi montado de forma a apresentar aos docentes, seja ele novo no departamento ou não, uma breve descrição do experimento que será realizado pelo aluno e uma apresentação da proposta pedagógica que é aplicada na aula experimental. Nesse manual consta também com os objetivos propostos pelo experimento, os tópicos abordados e o conhecimento prévio que o aluno deve possuir antes da prática ser iniciada. O material também inclui uma discussão das atividades pré e pós laboratório. Não foi utilizado um gabarito formal e sim abordado o que é esperado que o aluno discuta em cada pergunta. Dessa forma, não foi restringido o gabarito a uma única resposta e deixamos a cargo do professor decidir a adequação da resposta.

O manual do técnico tem como função auxiliar os técnicos do laboratório no preparo da aula experimental. Para isso ele conta com o material necessário para que o aluno realize a aula prática, o preparo de todas as soluções os alunos irão utilizar e todo o processo para realizar o tratamento dos rejeitos provenientes da aula experimental utilizando uma solução de cloreto de cálcio 0,5M.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fim de reformular o experimento da Lei de Lambert-Beer da disciplina de Físico-Química Experimental I, propusemos uma modificação de um experimento já existente para além de uma simples apresentação da Lei aos alunos. Adaptou-se uma prática já existente na literatura para o laboratório de físico-química da graduação, considerando reagentes, tempo de duração da prática e equipamentos disponíveis. Com a nova prática foi possível obter o valor da constante de equilíbrio da reação hidrogeno cromato-cromato com um erro inferior a 5% ao disponibilizado pela literatura, além de minimizar os custos da prática. Porém, para implementar o experimento para uso durante o semestre será necessário um novo espectrofotômetro para as aulas experimentais, devido a problemas de operação do atual e da falta de sensibilidade nas medidas.

Em relação ao tratamento de rejeitos produzidos pelo experimento, não foi possível estabelecer uma metodologia capaz de recuperar o cromo da solução para ser reutilizado. Propusemos então um método para precipitar todos os íons cromato e fosfato do meio reacional, permitindo reduzir o rejeito em termos de volume e custo para tratamento.

O roteiro do experimento foi reelaborado de forma a tornar claro ao aluno os objetivos pedagógicos do experimento que irá realizar, incluindo atividades pré e pós laboratoriais. Dessa forma, o tempo de prática pode ser otimizado, o aluno se prepara para o experimento por meio das atividades pré-laboratório e com o pós-laboratório discutimos os princípios fundamentais do experimento de forma a se cumprir os objetivos propostos pela aula.

Utilizando os manuais do professor e do técnico como uma forma de documentação da aula experimental. Com o auxílio deles a aula experimental é preparada, os rejeitos tratados e o professor que não conhece o experimento pode se familiarizar tanto com a proposta pedagógica quanto com o experimento em si.

Esse é apenas um primeiro passo para reformular a disciplina de Físico-Química Experimental I do Instituto de Química da UFRJ. Porém, para uma real reformulação da disciplina não podem ser esquecidas as palavras de Bretz (2019) e sugere-se aqui como uma próxima etapa desta reformulação a aplicação do

experimento a longo prazo, utilizando metodologias já disponíveis na literatura para averiguar se houve algum aprendizado com a aula.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bowers, W.G.; **The advantages of laboratory work in the study of elementary chemistry**, Journal of Chemical Education, 1924, v.1, p. 205-209.

Bretz, S.L.; **Evidence for the importance of laboratory courses**, Journal of Chemical Education, 2019, v.96, p. 193-195.

Carnduff, J.; Reid N., **Enhancing undergraduate chemistry laboratories, pre-laboratory and post-laboratory exercises, examples and advice**, Royal society of chemistry, 2003.

Derrick, M.E.; Derrick, F.W.; **Predictors of success in physical chemistry**, Journal of Chemical Education, 2002, v.79, p. 1013-1016.

Elliot, M.J.; Stewart, K.K; Lagowski, J.J.; **The role of the laboratory in chemistry education**, Journal of Chemical Education, 2008, v.85, p.145-149.

Gurses, A. et.al.; **An Investigation into the effectiveness of problem-based learning in a physical chemistry laboratory course**, Research in Science and Technological Education, 2007, v. 25, p. 99-113.

Hahn, K.; Polik, W.; **Factors influencing success in physical chemistry**, Journal of Chemical Education, 2004, v. 81, p. 567-572.

Hawkes, S.J.; **Chemistry in NOT a laboratory science**, Journal of Chemical Education, 2004, v.81, p.1257.

Herron, J.D.; **Chemical education research: Improving chemistry learning**, 1999, v.76, p. 1353-1361.

Hodson, D.; **A critical look at practical work in school science**, School Science Review March, 1990, v.70, p. 33-40.

Hofstein, A.; Lunetta, V.N.; **The role of the laboratory in science teaching: Neglected Aspects of Research**, Review of Educational Research, 1982, v.52, p.201-217.

Hofstein, A.; Lunetta, V.N.; **The laboratory in science education: Foundations for the twenty-first century**, Science Education, 2003, v.88, p. 28-54

Hofstein A.; Mamlok-Naaman, R.; **The laboratory in science education: The state of art**, Chemistry Education Research and Practice, 2007, v. 8, p. 105-107.

Ihde, A. J.; **The Development of Modern Chemistry**; Harper and Row Publishers: New York, 1964.

Johnstone, A.H.; Letton K.M.; **Is practical work practicable**, Journal of College Science Teaching, 1988, v.18, p.190-192

Johnstone, A.H.; Letton K.M.; **Why do a practical work? A research point of view**, Kemia-Kemi, 1990, v.2, p.146-150

Johnstone, A.H.; Letton, K.M.; **Practical measures for practical work**, Education in Chemistry, 1991, v.28, p. 81-83.

Johnstone, A.H.; Sleet, R.J.; Viana, J.F.; **An information processing model of learning: It's application to an undergraduate laboratory course in chemistry**, Studies in High Education, 1994, v.19, p.77-88.

Johnstone, A.H.; Watt, A.; Zaman, T.U.; **The student's attitude and cognition change to physics laboratory**, Physics Education, 1998, v.33, p. 22-29.

Johnstone, A.H.; Al-Shuaili, A.; **Learning in the laboratory: some thoughts from the literature**, University Chemistry Education, 2001, v.5, p.1-10.

Kerber, R.C.; **Elephantiasis of the textbook**, Journal of Chemical Education, 1988, v. 65, p. 719-720.

Kirschner, P.A.; Meester, M.A.M., **The laboratory in higher science education, problems, premises and objectives**, Higher Education, 1998, v.17, p.81-98;

Lide, D.R.; **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC, 87<sup>o</sup> edição, 2006-2007.

Menzie, J.C.; **The lost arts of experimental investigation**, American Journal of Physics, 1970, v. 38, p. 1121-1127.

Morrell, J.B.; **Practical chemistry at the University of Edinburgh, 1799-1843**, AMBIX, 1969, v.26, p.66-80.

Nicoll, G.; Francisco, J.; **An investigation of the factors influencing students performance in physical chemistry**, 2001, Journal of Chemical Education, v. 78, p. 99-102.

Pickering, M.; **What goes on in students' head in laboratory?**, Journal of Chemical Education, 1987, v.64, p.521-523.

Reid, N.; Shah, I., **The role of practical work in university chemistry**, Chemistry Education Research and Practice, 2007, v.8, p. 172-185.

Samson, R.; Walker, J.; **Investing in laboratory courses**; Journal of Chemical Education, 2019, v. 97, p. 308-309.

Shah, I.; **Making the laboratory work in chemistry more effective**, 2004, Dissertação (Tese de doutorado), University of Glasgow.

Sozibilir, M.; **What makes physical chemistry difficult? Perceptions of Turkish chemistry undergraduates and lecturers**, Journal of Chemical Education, 2004, v. 81, p. 573-578.

Tobin, K.; Gallagher, J.J.; **What happens in high school science classrooms?**, Journal of Curriculum Studies, 1987, v. 19, p. 549-560.

Tobin, K.G.; **Research on science laboratory activities: In pursuit of better questions and answers to improve learning**, School Science and Mathematics, 1990, v.90, p. 403-418.

Tsaparlis, G.; Gorezi, M.; **Addition of project-based component to a conventional expository physical chemistry laboratory**, Journal of Chemical Education, 2007, v. 84, p. 668-670.

Tsaparlis, G.; Finlayson, O.E.; **Physical chemistry education: Its multiple facets and aspects**, 2014, v.15, p. 257-265.

Vincent, A.; **Determination of an equilibrium constant**, Education in Chemistry, 1990, p. 107-108

## **ANEXOS**

### **ANEXO 1: ROTEIRO NOVO**

Roteiro elaborado no trabalho, contendo com os objetivos do experimento, as atividades pré e pós laboratório e o roteiro experimental.

# Físico-Química Experimental I

## Lei de Lambert-Beer e suas aplicações

### 1 Objetivos da aula

- Introduzir a lei de Lambert-Beer ao aluno, apresentando a relação entre absorção de luz e concentração de soluções;
- Praticar técnicas de preparo de soluções para fazer uma curva de curva padrão;
- Discutir os fundamentos de um espectro de varredura e da aplicação da lei de lambert-beer para obter a concentração de uma solução desconhecida;
- Introduzir a técnica adequada de operação de um espectrofotômetro UV-VIS e de um pHmetro;
- Obter a constante de equilíbrio de uma reação utilizando a lei de Lambert-Beer.

### 2 Introdução

Quando luz monocromática é incidida em uma solução, parte da sua radiação é absorvida (Fig. 1). Pode-se determinar experimentalmente, para um dado comprimento de onda, a razão entre a luz incidida e a luz transmitida pela solução, denominada **transmitância** da solução. Nesse caso é comum usar a **absorvância**, definida na Equação 1, onde  $T$  é a transmitância da solução,  $P_0$  é a luz que incide sob a amostra,  $P$  é a luz que é transmitida pela amostra e  $A$  é a absorvância da solução. A transmitância de uma solução decresce exponencialmente com a concentração da solução. Dessa forma,

podemos linearizar a equação trabalhando com o inverso do logaritmo da transmitância, essa grandeza é denominada absorvância de uma solução.

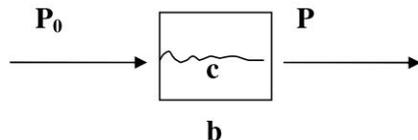


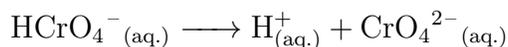
Figura 1: Esquema da absorção de luz

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log(T) \quad (1)$$

A lei de Lambert-Beer estabelece a relação entre a concentração ( $c$ ) e a absorvância ( $A$ ) da solução (equação 2), onde  $b$  é o **caminho óptico** da solução, o comprimento de solução à qual a luz irá atravessar, e  $\epsilon$  é o **coeficiente de absorvância molar**, que é uma grandeza relacionada com a probabilidade de transição do composto em solução para um estado excitado em um comprimento de onda específico. A equação é estritamente válida para uma radiação de frequência única.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (2)$$

No experimento a seguir, utilizaremos a lei de Lambert-Beer para obter a constante de equilíbrio termodinâmico ácido crômico/cromato.



A Equação de equilíbrio é dada na forma:

$$k_{eq.} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} \quad (3)$$

Podendo ser rearranjada na forma da equação da reta:

$$[\text{H}^+] = \frac{k_{eq.} \cdot [\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \quad (4)$$

Onde,

$$\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{(A_1 - A_n)}{(A_n - A_2)}$$

E  $A_n$  é a absorvância da amostra,  $A_1$  e  $A_2$  são as absorvâncias das soluções contendo, respectivamente, somente íons cromato (meio básico) e íons hidrogeno-cromato (meio ácido).

### 3 Questões pré-laboratório

#### 3.1 ETAPA 1: Aplicação da Lei de Lambert-Beer em soluções de $\text{Cr}^{+3}$

1. Qual a relação entre o comprimento de onda que uma solução absorve e a cor que ela possui?
2. Após ler o roteiro, faça todos os cálculos necessário para o preparo das soluções que serão usadas na etapa 4.1.1.

#### 3.2 ETAPA 2: Determinação da constante de equilíbrio cromato/dicromato pela lei de Lambert-Beer

1. Defina os conceitos concentração de equilíbrio e constante de equilíbrio
2. Defina uma solução tampão e dê a sua propriedade mais importante.
3. Defina **ponto isobéstico**.
4. Após ler o roteiro, monte uma tabela com espaço para todos os dados que você irá coletar e utilizar para calcular a constante na etapa 4.2.2. Essa tabela vai ser usada para construir um gráfico. Qual é a quantidade que deverá ser representada na abscissa e na ordenada? Qual é o significado do coeficiente angular obtido?
5. No material suplementar consta a dedução da relação e o espectro de varredura das amostras, em qual comprimento de onda você sugeriria que suas soluções fossem medidas?

## 4 Experimentos

### 4.1 ETAPA 1: Aplicação da Lei de Lambert-Beer em soluções de $\text{Cr}^{+3}$

#### 4.1.1 Preparo das soluções

- A partir da solução mãe 0,01M de sulfato básico de cromo(III) prepare soluções, em balões volumétricos de 100,00mL, com as seguintes concentrações: 0,008; 0,006; 0,004; 0,002 e 0,001.

#### 4.1.2 Obtenção do Espectro de varredura e determinação do comprimento de onda máximo

- A absorvância da solução de cromo(III) 0,004M será medida no espectrofotômetro nos seguintes comprimentos de onda:

| $\lambda(m\mu)$ | 440 | 460 | 480 | 500 | 520 | 540 | 560 | 570 | 580 | 590 | 600 | 620 | 640 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Abs             |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

Tabela 1: comprimento de onda x absorvância

- Obtenha o gráfico comprimento de onda x absorvância. Qual comprimento de onda deve ser utilizado na próxima etapa? **ver correção thiago**

#### 4.1.3 Elaboração da curva-padrão e determinação da solução de concentração desconhecida

- Faça a medida absorvância de todas as soluções preparadas no item 4.1.1 no comprimento de onda escolhido na etapa anterior.
- Obtenha o gráfico com os dados obtidos no item acima. Obtenha a equação da reta e o coeficiente de linearidade da mesma.
- Meça a absorvância da solução de concentração desconhecida.

## 4.2 Determinação da constante de equilíbrio cromato/dicromato pela lei de Lambert-Beer

### 4.2.1 Preparo das soluções

- Preparar a partir da solução de dicromato de potássio (solução A) as seguintes soluções:
  - amostra 1: 10 mL da solução A + 6 mL de NaOH 4M avolumar até 250 mL com H<sub>2</sub>O destilada; 2: 10 mL da solução A + 0,5 mL de ácido acético glacial e avolumar até 250 mL com H<sub>2</sub>O destilada;;
  - amostra 3: 10 mL da solução A e avolumar até 250 mL com o tampão de pH 5,7;
  - amostra 4: 10 mL da solução A e avolumar até 250 mL com o tampão de pH 6,2;
  - amostra 5: 10 mL da solução A e avolumar até 250 mL com o tampão de pH 6,7;
  - amostra 6: 10 mL da solução A e avolumar até 250 mL com o tampão 7,2.

### 4.2.2 Leitura das amostras

- Antes de medir, sempre rince três vezes a cubeta com a solução a ser medida. Consulte no material suplementar o passo a passo para utilização do espectrofotômetro e meça as suas amostras no comprimento de onda que foi escolhido no pré-laboratório.
  - **DICA:** Discuta com o seu professor a escolha do comprimento de onda.
- Meça o pH de cada solução logo após medir a sua absorvância. (esse será o valor de pH que você irá utilizar em seus cálculos)
- Obtenha a reta da equação 2.

## 5 Pós-laboratório

### 5.1 Experimento 4.1

1. Por que a curva-padrão foi medida no  $\lambda$  máximo?
2. Com o auxílio da curva obtenha:
  - (a) O coeficiente de absorvidade molar da solução.
  - (b) A concentração da solução desconhecida.
3. Caso a concentração da solução desconhecida fosse superior a 0,01M seria possível utilizar a mesma curva de calibração que a obtida neste experimento? Justifique

### 5.2 Experimento 4.2

1. Dê a constante de equilíbrio da reação cromato/dicromato que você obteve. Na literatura, a constante de equilíbrio dessa reação  $pK$  é 6,49. Qual o erro relativo da sua análise para esse valor? Se houver alguma diferença significativa, discuta as possíveis fontes de erro e aponte o que poderia ter sido feito para evitá-las (quando possível).
2. Para que a relação utilizada seja válida, todas as soluções devem ter a mesma concentração total de cromo. Por quê?
3. Por que podemos garantir que nenhum dos espectros analisados pertence ao ácido crômico na faixa de comprimento em que realizamos a leitura? **DICA: lembre-se do que significa o ponto isobéstico.**
4. Qual é o efeito do aumento da acidez no equilíbrio químico das duas espécies?

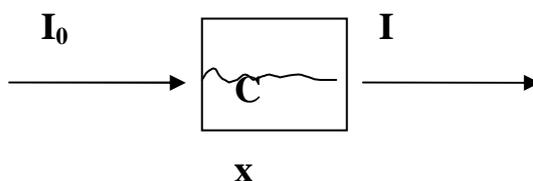
**ANEXO 2: ROTEIRO ATUAL**

Roteiro da aula experimental sobre lei de Lambert-Beer atualmente em vigência na disciplina de Físico-Química Experimental I.

## VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL DA LEI DE LAMBERT-BEER

### INTRODUÇÃO:

Quando um feixe de luz monocromática incide sobre uma solução, parte da radiação é absorvida.



A relação entre a quantidade de luz incidente ( $I_0$ ) e a transmitida ( $I$ ), depois de um feixe colimado atravessar uma espessura de solução  $x$ , é dada por:

$$I/I_0 = 10^{-acx}$$

onde:       $a$  = absortividade (coeficiente de extinção);  
             $c$  = concentração;  
             $x$  = espessura da solução.

Expressando-se  $c$  em molaridade, a absortividade é molar e, é um parâmetro que depende do absorvente e do comprimento de onda da luz incidente, quando a lei de Lambert-Beer é obedecida.

A absortância da solução é dada por:

$$A_s = \log(I_0/I) = acx$$

e é uma função linear da concentração, também no caso da validade da lei de Lambert-Beer.

A absorvância da luz pode ser usada não somente para se determinar a concentração de uma substância, mas também para identificá-la. Muitos íons, corantes e outras substâncias orgânicas e inorgânicas, têm espectro de absorção característico.

O fator  $I/I_0$  é denominado de transmitância (T).

$$A_s = \log 1/T$$

Nesta experiência, vamos investigar o espectro de absorção de uma solução de sulfato de cromo.

] **MATERIAIS**

- 1) 01 espectrofotômetro e 02 (ou 04) cubetas
- 2) 05 balões volumétrico de 25 ml
- 3) 01 pipeta graduada de 10 ml.
- 4) 01 pipeta de 20 ml.
- 5) 01 pipeta de 15 ml
- 6) solução estoque de sulfato de cromo
- 7) propipete
- 8) picete

**PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:**

- 1) Determinação da curva de absorção (espectro) e do comprimento de onda.
  - a) Medir a absorvância da solução 0,004M de sulfato de cromo ( $\text{PM} = 392$ ) no espectrômetro na faixa de 440 m $\mu$  a 640 m $\mu$ , nos intervalos indicados na tabela I.
  - b) Traçar a curva de absorção,  $A_s \times \lambda$ , (espectro de absorção) e determinar o  $\lambda$  ótimo.
- 2) Verificação da lei de Lambert-Beer (gráfico de  $A_s \times c$ ) e cálculo da absorvidade.
  - a) A partir da solução 0,01M de sulfato de cromo, preparar em balões de 25ml as seguintes soluções: 0,008M; 0,006M; 0,004M; 0,002M e 0,001M.
  - b) Determinar, no instrumento disponível a absorvância de cada uma das soluções, utilizando o  $\lambda$  determinado anteriormente.

c) Ao terminar, deixar limpo e em ordem todo o material.

OBS: Ao usar o instrumento com leitura analógica é melhor fazer a leitura na escala de transmitância (T) e, através de cálculo simples, transformar os resultados em absorvância.

Como  $T = I/I_0$  então:  $T = 10^{-acx} \Rightarrow \log T = -acx = -A_S \Rightarrow A_S = \log 1/T$

### CÁLCULO E RELATÓRIO:

Organizar as seguintes tabelas:

#### a) Tabela I:

|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\lambda(\text{m}\mu)$ | 440 | 460 | 480 | 500 | 520 | 540 | 560 | 570 | 580 | 590 | 600 | 620 | 640 |
| $A_S$                  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

Fazer o gráfico de  $A_S$  contra  $\lambda$  e determinar o comprimento de onda ótimo.

#### b) Tabela II:

| Solução n° | Concentração (M) | Absorvância ( $A_S$ ) |
|------------|------------------|-----------------------|
| 1          | 0,001            |                       |
| 2          | 0,002            |                       |
| 3          | 0,004            |                       |
| 4          | 0,006            |                       |
| 5          | 0,008            |                       |
| 6          | 0,01             |                       |

Fazer o gráfico de  $A_S$  contra  $c$  e calcular a absortividade (**dê a unidade**), pela relação:

$$a = \text{coef. ang./}x$$

onde  $x$  é a espessura da cuba (11mm para as cilíndricas e 10 mm para as retangulares).

**ANEXO 3: MATERIAL SUPLEMENTAR**

Material suplementar para a realização do experimento. Contendo a dedução da relação utilizada para se calcular a constante de equilíbrio e o espectro de varredura de todas as soluções utilizadas no cálculo.

# Físico-Química Experimental I

## Lei de Lambert-Beer e suas aplicações Material Suplementar

### 1 Dedução da equação 2

Para podermos substituir as concentrações na equação de equilíbrio pela absorvância precisaremos descobrir como a razão entre as concentrações de cromato e hidrogeno cromato se relacionam com a absorvância de uma solução desconhecida. Para isso tomaremos as seguintes definições. Para a concentração de  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  sem a influência de outras espécies: :

$$A_1 = c_1 \cdot \epsilon_1 \cdot b_1 \quad (1)$$

Para o  $[\text{HCrO}_4^-]$ :

$$A_2 = c_2 \cdot \epsilon_2 \cdot b_2 \quad (2)$$

Para componentes na mesma solução, a soma do número de mols é equivalente à soma das concentrações, logo  $c = c_1 + c_2$ . Em uma solução desconhecida com  $5,0 < \text{pH} < 7,5$ , haverá uma mistura dos dois íons. Logo, a absorvância dessa solução será a soma das absorvâncias individuais de cromato e de hidrogeno cromato e  $b_1 = b_2 = 1\text{cm}$ :

$$A = A_1 + A_2 = \epsilon_1 \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot c_2 \quad (3)$$

Assumindo que ambas as espécies absorvam luz no mesmo intervalo de comprimento de onda, deve-se considerar a concentração total dos componentes. Nas amostras que contém apenas um dos íons a concentração total de espécies de cromo é idêntica a concentração da espécie de cromo da amostra, ou seja,  $c_1 = c$  na amostra 1 e  $c_2 = c$  na amostra 2. Então:

$$A_1 = \epsilon_1 \cdot c \quad (4)$$

$$A_2 = \epsilon_2 \cdot c \quad (5)$$

substituindo as absorvidades molares (4 e 5) na equação 3:

$$A = \frac{(A_1 \cdot c_1)}{c} + \frac{(A_2 \cdot c_2)}{c} \quad (6)$$

Reorganizando os termos:

$$\begin{aligned} A \cdot c &= A \cdot (c_1 + c_2) = A_1 \cdot c_1 + A_2 \cdot c_2 \\ c_2(A - A_2) &= c_1 \cdot (A_1 - A) \\ \frac{c_2}{c_1} &= \frac{(A_1 - A)}{(A - A_2)} \end{aligned} \quad (7)$$

Explicitando as concentrações de cada componente:

$$\frac{(A_1 - A)}{(A - A_2)} = \frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]} \quad (8)$$

Substituindo na equação da constante de equilíbrio:

$$[H^+] = k_{eq.} \cdot \frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]} = k_{eq.} \cdot \frac{(A_1 - A)}{(A - A_2)} \quad (9)$$

## 2 Espectro de varredura

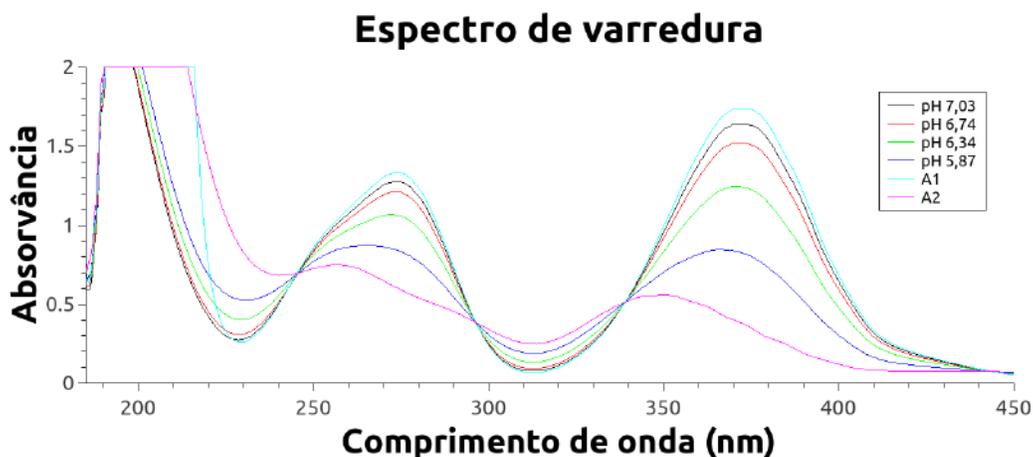


Figura 1: Espectro de varredura das amostras que serão lidas no experimento na faixa entre 185 e 400nm.

**ANEXO 4: MANUAL DO PROFESSOR**

Manual para apresentar o docente ao experimento. Contendo a descrição do experimento, a proposta pedagógica e as respostas das atividades.

## **ROTEIRO DO PROFESSOR**

### **1) Título do Roteiro**

Lei de Lambert Beer e algumas aplicações

### **2) Objetivo**

Essa prática tem os seguintes tópicos como objetivos:

- Introduzir a lei de Lambert-Beer ao aluno apresentando a relação entre absorção de luz e concentração de soluções;
- Praticar técnicas de preparo de soluções para fazer uma curva de calibração;
- Discutir os fundamentos de um espectro de varredura e da aplicação da Lei de Lambert-Beer para obter concentração de uma solução desconhecida;
- Introduzir a técnica adequada de operação de um espectrofotômetro UV-VIS e de um pHmetro;
- Obter a constante de equilíbrio de uma reação utilizando a Lei de Lambert-Beer.

### **3) Descrição**

Esse experimento é uma apresentação da Lei de Lambert-Beer e de sua aplicação a um problema de equilíbrio químico. Essa aula é dividida em duas etapas. A primeira é o preparo de uma série de soluções de Cromo (III) em diferentes concentrações e a medição de suas absorvâncias para a obtenção de uma curva de calibração.

A segunda etapa consiste em obter a constante de equilíbrio da reação hidrogeno cromato/ cromato a partir de uma solução de dicromato de potássio. São preparadas 6 soluções: Uma em meio levemente ácido, em torno de pH 3,0, para converter todos os íons para hidrogeno cromato, uma em meio básico, pH acima de 12, para converter todos os íons para cromato e as outras quatro soluções são as amostras, que têm seu pH em torno de 5,7; 6,2; 6,7 e 7,2. A ideia desse experimento é mostrar como a proporção dos íons nas soluções podem aumentar ou diminuir conforme a formação de cada uma das espécies é favorecida. Utilizando a equação que está no roteiro, é possível relacionar as concentrações dos íons com a diferença de absorvidade entre o padrão ácido/amostra e padrão básico/amostra e obter uma reta que depende do pH da solução, cujo coeficiente angular é a constante de equilíbrio da reação (A dedução dessa relação se encontra no material suplementar fornecido ao aluno).

#### **4) Proposta Pedagógica**

A proposta que trazemos com essa prática é ir além da mera utilização da lei de Lambert-Beer para a determinação de concentrações, utilizando-a como uma ferramenta para a obtenção da constante de equilíbrio da reação. No roteiro do aluno também se encontra uma proposta para avaliar o trabalho do aluno. Essa proposta consiste em um modelo de pré e pós laboratório adaptado dos trabalhos de Reid e Shah (2007). Essas atividades, em conjunto, substituiriam o relatório exigido tradicionalmente na disciplina.

O pré-laboratório deve ser passado na semana anterior ao aluno para que o mesmo o traga pronto na aula em que irá realizar o experimento. É necessário que a atividade pré-laboratório seja discutida antes de começar a prática. Ele consiste de algumas poucas perguntas que o aluno deve responder para relembrar conceitos ou ser introduzido a alguns conceitos que serão necessários para realizar o experimento, além do preparo das tabelas e cálculos que serão feitos na prática.

No pós-laboratório serão avaliadas as respostas dos alunos a uma série de perguntas discursivas que abordam o fenômeno observado por eles durante o experimento e uma discussão de eventuais desvios do esperado obtidos no experimento.

#### **5) Tópicos abordados**

A aula aborda os tópicos de interação luz-matéria, quantificação de concentração por meio da absorvância da solução, equilíbrio químico e os fatores que o influenciam.

#### **6) Conhecimento prévio**

Não é necessário que o aluno possua conhecimento teórico sobre a lei de Lambert-Beer. Porém, é importante que o aluno entenda os conceitos de equilíbrio químico e a influência que o pH tem no mesmo e o conceito de ponto isosbético. Esses temas são abordados no pré-laboratório.

## **7) Respostas dos Problemas nos Roteiros dos Alunos**

### **7.1) Pré-laboratório**

#### 7.1.1) Etapa 3.1 do roteiro

1. É esperado que o aluno discuta em termos do círculo cromático e como uma solução absorver em determinado comprimento faz com que ela emita luz em um comprimento de onda referente a cor complementar no círculo cromático.
2. Realização dos cálculos de diluição para o preparo das soluções da curva de calibração.

#### 7.1.2) Etapa 3.2 do roteiro

- 1, 2 e 3- É necessário somente uma breve definição para que o aluno relembre esses conceitos.
- 4- É necessário que o aluno monte uma tabela para coletar os valores de pH de cada solução e as absorvâncias. Para realizar a montagem da equação, o aluno deve montar uma tabela com os eixos do gráfico e determinar qual é a abcissa e qual é a ordenada e qual o significado físico do coeficiente angular que irá obter.
- 5- Por último o aluno deve escolher o comprimento de onda com base no espectro que se encontra no material suplementar. Ele deve também discorrer sobre o porque dessa escolha. (Qualquer valor entre 346nm e 390nm pode ser utilizado)

### **7.2) Pós-laboratório**

#### 7.2.1) Etapa 5.1 do roteiro

- 1- Explicar sobre o porque da curva ter sido obtida no comprimento de onda máximo.
- 2- a)  $\epsilon=50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$   
b) Sem gabarito próprio, vai depender da solução feita pelo técnico

#### 7.2.2) Etapa 5.2 do roteiro

- 1- O aluno deve discutir o resultado que ele obteve em comparação com a literatura. Alguns motivos que podem afetar a medida: a qualidade do eletrodo, erro no preparo das soluções, alta força iônica nas amostras e inconsistência na lâmpada do espectrofotômetro. Com os equipamentos em perfeito estado de funcionamento a maior fonte de erro no experimento é

está no preparo das amostras, e caso a força iônica da solução seja alta o pK obtido pelo aluno será menor do que o encontrado na literatura.

2- Nessa questão o aluno deve discutir a partir da dedução da equação 2. A premissa da equação está na concentração total de cromo ser igual em todas as amostras. (A dedução se encontra no material suplementar)

3- Pelo fato de todos os espectros se encontrarem no ponto isobéstico mostra que somente há duas espécies nesses espectros. Hidrogeno cromato, cromato e a mistura de ambos.

4- Deve ser debatido como a alteração no pH faz surgir as misturas dos íons, conforme a solução é acidificada o equilíbrio é deslocado na formação de hidrogeno cromato. Dessa forma, até atingir pH por volta de 3 haverá mistura de cromato e hidrogeno cromato. Se o pH estiver próximo 8~9 haverá somente íons cromato.

### **Referências**

Reid, N.; Shah, I., **The role of practical work in university chemistry**, Chemistry Education Research and Practice, 2007, v.8, p. 172-185.

**ANEXO 5: MANUAL DO TÉCNICO**

Manual elaborado para que o técnico do laboratório possa preparar a prática e tratar os rejeitos.

## **MANUAL DO TÉCNICO**

### **1) Material necessário para a aula prática**

- Antes do início da aula prática o pHmetro deve estar calibrado e o espectrofotômetro já devem estar ligado.
- **Soluções que devem estar prontas previamente:**
  - Sulfato básico de Cromo (III) 0,100M e a solução de concentração desconhecida;
  - Solução de dicromato de potássio;
  - Solução de NaOH 4,0M;
  - Soluções do tampão fosfato em pHs: 5,7 , 6,2 , 6,7 e 7,2;
  - Separar também o frasco de ácido acético glacial.
- **Material que deve estar na bancada do aluno**
  - Balões volumétricos:
    - 6 balões volumétricos de 250,00mL
    - 6 balão volumétricos de 25,00mL
  - Pipetas
    - 1 pipeta volumétrica de 10,00mL
    - 1 pipeta graduada de 1,0mL
    - 1 pipeta graduada de 10,0ML
    - pipetas volumétricas de 1, 5 e 10 mL para prática de cromo (III)
  - Béchers
    - 2x 400mL
    - 4x 100mL
  - Provetas
    - 1x proveta de 10,0mL

### **2) Preparo das soluções**

#### **Preparo da solução de dicromato de potássio:**

- Pesar 1,33 gramas e avolumar a solução até 1,0L
  - A precisão de pesagem não precisa ser alta, pois a concentração não necessita ser exata.

**Preparo da solução de NaOH 4M:**

- Pesar 160,00 g
- Avolumar até 1,0L
  - **FAZER TODO A SOLUÇÃO EM BANHO DE GELO (SOLUÇÃO MUITO EXOTÉRMICA)**

**Preparo dos tampões:**

- Os tampões são preparados em duas etapas. A primeira etapa é solução mãe dos tampões e a segunda as soluções com os diferentes pHs.
  - Solução mãe: Pesar 1,8g de hidrogeno fosfato de sódio e avolumar até 300mL.
  - Tampões
    - Adicionar 75mL da solução mãe em 4 béchers e adicionar 800mL de H<sub>2</sub>O destilada.
    - Utilizando HCL 1,0M acidificar as soluções até os pHs: 5,7, 6,2, 6,7 e 7,2.

**Preparo da solução mãe de sulfato de cromo básico e da solução desconhecida:**

- É necessário precisão para o preparo da solução mãe de sulfato de cromo básico. Porém, a massa necessária vai depender da hidratação do reagente. Será necessário recalcular a depender do reagente utilizado;
- Preparar a solução mãe com concentração de 0,1M e a solução desconhecida na faixa entre 0,4 e 0,6M.

**3) Tratamento dos rejeitos**

- Levar todo o rejeito para um Bécher e adicionar uma solução 0,5M de cloreto de cálcio, dessa forma, os íons cromato e os íons fosfatos serão precipitados;
  - Adicionar a solução até a completa precipitação.
- Filtrar o rejeito e levar o sólido obtido ao descarte de sólidos;
- Caso o sobrenadante esteja básico, neutralizá-lo com HCl 1,0M.