

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

José Manuel Pereira da Silva

DESENVOLVIMENTO DE TRABALHOS PRÁTICOS
PARA O
ENSINO DE ELECTROQUÍMICA NO ENSINO SECUNDÁRIO

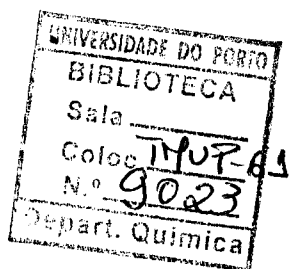
Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química para o Ensino

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

JULHO DE 2004

José Manuel Pereira da Silva

DESENVOLVIMENTO DE TRABALHOS PRÁTICOS
PARA O
ENSINO DE ELECTROQUÍMICA NO ENSINO SECUNDÁRIO



*esta dissertação
está de acordo com
a aprovação pelo conselho
do júri
nao es dos R. Sales
de H. L.
23/Fev/2005*

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

JULHO DE 2004



FC

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto



0000065133

Aos meus alunos.

AGRADECIMENTOS

Desejo registar aqui os meus agradecimentos a todos aqueles que colaboraram na concretização deste trabalho de investigação educacional bem como a todos que me incentivaram e apoiaram na concretização do mesmo.

Aos Professores Doutores Gabriela Ribeiro e João Sottomayor, meus orientadores neste trabalho, por toda a disponibilidade, apoio, orientação científica, materiais disponibilizados e incentivos durante a supervisão da dissertação.

Aos Professores deste Curso de Mestrado, pela sua contribuição para o meu enriquecimento científico e humano.

Aos colegas de Curso que me ajudaram a crescer mais na vivência social, ficam aqui os meus agradecimentos expressos.

À minha família, por toda a paciência que tiveram quando se viam privados da minha companhia, em especial ao meu pai, que sempre me encorajou na concretização de mais um objectivo.

RESUMO

Este trabalho de estudo resultou de uma investigação efectuada sobre o desenvolvimento de trabalhos de laboratório para o ensino de electroquímica aos alunos do ensino secundário. A intenção foi procurar satisfazer uma necessidade sentida no currículo do ensino secundário para o despertar da aprendizagem numa área tão importante como esta que é o elo de união entre a Química e a Física.

A estratégia utilizada baseou-se na pesquisa de trabalhos práticos de laboratório sobre o tema da electrólise, selecção e desenvolvimento dos mesmos numa perspectiva de ajuste e adequação aos alunos-alvo. Como tivemos ocasião de constatar, o ensino de electroquímica nos currículos é tímido e encontra-se disperso em diferentes anos escolares. Esse facto foi o que mais motivou este trabalho de estudo.

Após a realização de uma pesquisa bibliográfica sobre dificuldades de ensino e aprendizagem em electroquímica, efectuou-se uma outra pesquisa sobre publicações de trabalhos laboratoriais para o ensino da electrólise. Entre outros, recorreu-se a artigos em revistas da área da educação em ciência, enciclopédias de ciência e manuais escolares já fora de serviço.

Concluída a selecção dos trabalhos procedeu-se ao seu estudo e desenvolvimento em laboratório. Esta investigação teve como princípio-base procurar uma adequação de conteúdos, capacidades de destreza e meios materiais necessários à sua aplicabilidade no ensino secundário. Como resultado deste estudo foram elaborados protocolos interactivos que permitem a execução dos trabalhos por alunos do ensino secundário.

Numa análise, feita em linhas gerais, ao desenvolvimento do ensino secundário em Portugal e procurando encontrar algumas justificações possíveis para os aspectos mais polémicos, procurou-se fazer a defesa da existência curricular do estudo da electroquímica neste nível de ensino. Concluiu-se que um dos alicerces para a construção de uma efectiva aprendizagem futura de ciência está, sem dúvida, no ensino da Electroquímica no ensino secundário.

ABSTRACT

This study resulted from an investigation into the development of laboratory work for electrochemical teaching for students in secondary grade. The intention was to fill a void in the secondary teaching curriculum, in order to draw attention to such an important subject, which is the link between chemistry and physics.

The strategy was based on the research of practical laboratory tasks concerning electrolysis, selected and adapted to the pupils involved. Considering the opportunity we had, we were able to verify that electrochemistry teaching is quite subtle and spread out over different grades. I can vouch that this was the main factor which attracted me to the study.

After bibliographic research into teaching and learning difficulties in electrochemistry, further research was made into publications concerning laboratory work into electrolysis. Articles were chosen from science magazines, science encyclopaedias and students' books that were no longer in use.

After choosing the material, the next stage included studying the texts and developing them in a laboratory context. The principal task of his investigation was to search for content, adjusted to the dexterity skills and material methods needed for applying it to secondary teaching. As a result of this study, interactive protocols were produced which provided the secondary grade students with the means to carry out the work.

Moreover, on the grounds of a general analysis of the development of portuguese secondary teaching and in order to find possible explanations for the most polemic issues, an attempt was made at defending the study of of electrochemistry in the curriculum. In conclusion, one of the main contributions to effective science teaching in the future dwells, certainly, in teaching electrochemistry in the second grade.

RÉSUMÉ

Ce travail de recherche est le résultat d'une investigation sur le développement de travaux en laboratoire pour l'enseignement de l'électrochimie pour les élèves de l'enseignement secondaire. Nous avons cherché à satisfaire le besoin ressenti au niveau du programme de l'enseignement secondaire de réveiller l'apprentissage dans un domaine si important, qui est le trait d'union entre la chimie et la physique.

Nous avons fondé la stratégie adoptée sur la recherche de travaux pratiques en laboratoire concernant l'électrolyse, la sélection et le développement de ces travaux dans une perspective d'adaptation des élèves-cible. Comme nous avons pu le constater, les programmes de l'enseignement de l'électrochimie sont timides et se trouvent repartis sur plusieurs années scolaires. Ce fut ma plus forte motivation.

Après une recherche bibliographique sur les difficultés d'enseignement et l'apprentissage en électrochimie, nous avons cherché des publications traitant des travaux de laboratoire pour l'enseignement de l'électrolyse. Entre autres choses, nous nous sommes appuyés sur des magazines dans le domaine de l'éducation dans les sciences, des encyclopédies scientifiques et des manuels scolaires qui n'étaient plus utilisés.

Une fois que notre choix des travaux d'études a été fait, nous les avons analysés et développés en laboratoire, cherchant l'adaptation d'études, l'habileté et les moyens nécessaires à son application dans l'enseignement secondaire. À la suite de cette étude, nous avons établi des protocoles interactifs permettant l'exécution des travaux par des élèves de l'enseignement secondaire.

Dans le processus d'une analyse générale du développement de l'enseignement secondaire au Portugal, et cherchant des justifications possibles pour les questions les plus polémiques, nous avons tenté de défendre les programmes sur l'étude de l'électrochimie à ce niveau d'enseignement. Nous en avons conclu qu'à l'avenir une des fondations pour bâtir un réel apprentissage des sciences reste incontestablement l'enseignement de l'électrochimie au niveau secondaire.

ÍNDICE GERAL

	Página
Resumo	I
Abstract	II
Résumé	III
Índice geral	IV
Índice de tabelas	VII
Índice de figuras	X
Lista de símbolos	XII
 1. INTRODUÇÃO	 1
1.1 Breve História Recente dos Cursos Técnico-Profissionais	2
1.2 Um Curso Científico e Tecnológico de Química no Ensino Secundário	7
1.3 O Ensino de Electroquímica num Curso Secundário de Química	9
1.4 Importância do Trabalho Laboratorial no Ensino de Electroquímica	13
1.5 Finalidades do Estudo	15
1.6 Descrição dos Trabalhos Práticos Seleccionados	15
 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 19
2.1 Introdução	20
2.2 Investigação Sobre Problemas de Aprendizagem em Electroquímica	23
2.3 Trabalhos Experimentais Sobre Aprendizagem em Electroquímica	45
 3. DESENVOLVIMENTO DE TRABALHOS	 52
3.1 Introdução a Conceitos Fundamentais de Electroquímica	53
3.1.1 Reacções de eléctrodo	53
3.1.2 Natureza das reacções de eléctrodo	55
3.1.3 Definição convencional de potencial de eléctrodo	57
3.1.4 Termodinâmica de células reversíveis	58
3.1.5 Termodinâmica e cinética de processos electroquímicos	60
3.2 Trabalhos Práticos Desenvolvidos	64
3.2.1 Electrólise da água	64
3.2.1.1 Introdução teórica	64

3.2.1.2 Recursos materiais para a realização do trabalho experimental	68
3.2.1.3 Preparação e montagem do trabalho experimental	69
3.2.1.4 Execução experimental	70
3.2.1.5 Resultados experimentais	71
3.2.1.6 Cálculos efectuados	73
3.2.1.7 Conclusões	75
3.2.2 Electrólise da água do mar	76
3.2.2.1 Introdução teórica	76
3.2.2.2 Recursos materiais para a realização do trabalho experimental	82
3.2.2.3 Preparação e montagem do trabalho experimental	83
3.2.2.4 Execução experimental	83
3.2.2.5 Resultados experimentais	85
3.2.2.6 Cálculos efectuados	86
3.2.2.7 Conclusões	87
3.2.3 Produção de Cl_2 , Br_2 e I_2 por electrólise de halogenetos alcalinos em solução aquosa	88
3.2.3.1 Introdução teórica	88
3.2.3.2 Recursos	90
3.2.3.3 Preparação e montagem	91
3.2.3.4 Execução experimental	92
3.2.3.5 Resultados obtidos	93
3.2.3.6 Verificações efectuadas	93
3.2.3.7 Conclusões	95
3.2.4 Electrólise de soluções aquosas de sais metálicos	97
3.2.4.1 Introdução teórica	97
3.2.4.2 Recursos	99
3.2.4.3 Preparação e montagem	99
3.2.4.4 Execução experimental	101
3.2.4.5 Resultados experimentais	108
3.2.4.6 Cálculos efectuados	109
3.2.4.7 Conclusões	111
3.2.5 Anodização do alumínio	112
3.2.5.1 Introdução teórica	112
3.2.5.2 Recursos materiais	115
3.2.5.3 Preparação e montagem	116
3.2.5.4 Execução experimental	117
3.2.5.5 Resultados experimentais obtidos	119

3.2.5.6 Cálculos efectuados	120
3.2.5.7 Conclusões	121
4. CONCLUSÕES E IMPLICAÇÕES EDUCACIONAIS	122
4.1 Adaptabilidade dos Trabalhos Práticos Seleccionados para o Ensino de Electroquímica no Ensino Secundário	123
4.1.1 Execução	123
4.1.2 Conceitos envolvidos	123
4.1.3 Materiais e equipamento	124
4.1.4 Inovação pedagógica	125
4.1.5 Evidências experimentais	126
4.1.6 Contribuição para a integração de conhecimentos científicos	128
4.2 Desempenho do Autor	130
4.3 Implicações Educacionais	131
4.3.1 Respeito pelas concepções alternativas dos alunos	131
4.3.2 Destaque do trabalho laboratorial	131
4.3.3 Utilização cuidadosa da linguagem	131
4.3.4 Alteração de currículo	132
Bibliografia	134
Anexos I – Estrutura e currículo do curso	139
Anexos II – Programa da disciplina de Electroquímica e Corrosão	144
Anexos III – Protocolos interactivos dos trabalhos práticos estudados	160

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Valores obtidos com diferentes concentrações de electrólito.	72
Tabela 2 – Valores obtidos nos ensaios com solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ permitindo-se flutuações na corrente.	72
Tabela 3 – Valores obtidos nos ensaios com solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ e pressão atmosférica constante, $p = 985 \text{ mb}$, permitindo-se flutuações na corrente.	72
Tabela 4 – Valores obtidos nos ensaios com solução de H_2SO_4 $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, pressão atmosférica constante, 1007 mb , temperatura constante, $24,5^\circ\text{C}$, efectuados com ajuste da corrente a 25 mA .	72
Tabela 5 – Valores obtidos nos ensaios com solução de H_2SO_4 $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$, pressão atmosférica constante, 1007 mb , temperatura constante, $24,5^\circ\text{C}$, efectuados com o ajuste continuado da corrente a 25 mA .	72
Tabela 6 – Valores de pressão de vapor da água a diferentes temperaturas.	73
Tabela 7 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 1.	74
Tabela 8 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 2.	74
Tabela 9 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 3.	74
Tabela 10 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 4.	74
Tabela 11 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 5.	75
Tabela 12 – Quantidades para a produção de água do mar no laboratório.	76
Tabela 13 – Elementos presentes na água do mar	77
Tabela 14 – Valores médios de concentração das espécies mais relevantes, presentes na água do mar.	78
Tabela 15 – Potenciais padrão e respectiva equação de oxi-redução.	80
Tabela 16 – Valores obtidos nos ensaios da electrólise da água do mar.	85
Tabela 17 – Valores calculados com base nos três ensaios da electrólise da água do mar.	86
Tabela 18 – Potenciais de redução padrão dos metais moeda.	98
Tabela 19 – Valores de imersão das placas catódicas de prata e cobre.	103

Tabela 20 – Valores de imersão das placas catódicas de cobre.	104
Tabela 21 – Valores de imersão das placas catódicas dos metais de suporte, prata e cobre.	105
Tabela 22 – Valores de imersão das placas catódicas de cobre (1), (2) e (3).	106
Tabela 23 – Valores de imersão das placas catódicas de cobre (1) e prata (2A) e (2B).	107
Tabela 24 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição de cobre.	108
Tabela 25 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre quantidade de prata e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição em série.	108
Tabela 26 – Relação estequiométrica entre quantidade de níquel, de cobre e de electrões, num processo de electrodeposição em série.	108
Tabela 27 – Relação estequiométrica entre quantidade de níquel, cobre e prata e de electrões, num processo de electrodeposição em série.	108
Tabela 28 – Verificação experimental da aditividade das massas de cobre formado nos electrolisadores em paralelo comparada com a carga total de passagem no circuito.	109
Tabela 29 – Verificação experimental da aditividade das quantidades de prata formadas nos electrolisadores em paralelo comparadas com as quantidades de cobre formadas pela corrente no circuito principal.	109
Tabela 30 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição de cobre.	109
Tabela 31 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre quantidade de Prata e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição em série.	109
Tabela 32 – Relação estequiométrica entre quantidade de níquel, cobre e de electrões, num processo de electrodeposição em série.	110
Tabela 33 – Relação estequiométrica entre quantidade de níquel, cobre, prata e de electrões, num processo de electrodeposição em série.	110
Tabela 34 – Verificação experimental da aditividade das massas de cobre formado nos electrolisadores em paralelo comparada com a carga total de passagem no circuito.	110

Tabela 35 – Verificação experimental da aditividade das quantidades de prata formadas nos electrolisadores em paralelo comparadas com as quantidades de cobre formadas pela corrente no circuito principal.	110
Tabela 36 – Escala de referência do índice de corrosão de materiais comuns	112
Tabela 37 – Resultados obtidos nos ensaios de anodização.	119
Tabela 38 – Valores calculados a partir dos resultados experimentais.	120
Tabela 39 – Valores obtidos por estequiometria e aplicação das leis de Faraday.	120

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Localização do Ensino Técnico-Profissional após o 25 Abril. (Primeira geração)	2
Figura 2 – Localização do Ensino Técnico-Profissional no Colégio dos Carvalhos	3
Figura 3 – Posição do Ensino Científico e Tecnológico. Segunda geração.	4
Figura 4 – Esquema do Ensino Científico-Tecnológico no Colégio dos Carvalhos.	5
Figura 5 – Situação do novo Curso Secundário Científico-Tecnológico de Química, Ambiente e Qualidade do Colégio dos Carvalhos.	8
Figura 6 – Localização da disciplina de Electroquímica e Corrosão no novo curso.	9
Figura 7 – Gráfico na forma de um diagrama triangular, onde se podem encontrar as posições relativas dos metais, electrólitos e isoladores em função das suas condutividades.	65
Figura 8 – Electrolisador de Hoffman.	66
Figura 9 – Fotografia do electrolisador usado no trabalho.	69
Figura 10 – Foto da montagem usada na realização do trabalho experimental.	70
Figura 11 – Apresentação, na forma de um gráfico de áreas, das espécies mais relevantes presentes na água do mar.	78
Figura 12 – Representação esquemática (em corte), de um eléctrodo de grafite encastrado num tubo em forma de cachimbo.	83
Figura 13 – Foto da montagem realizada no laboratório com fonte de alimentação por um pequeno painel de células fotovoltaicas.	84
Figura 14 – Pormenor da precipitação do $Mg(OH)_2$.	85
Figura 15 – Recipientes contendo cloro, bromo e iodo, nas condições ambientais.	89
Figura 16 – Pormenor de um tubo em "U" com tubuladuras laterais a ser usado como vaso electrolítico.	91
Figura 17 – Pormenor da rolha de borracha atravessada pelo eléctrodo de grafite.	92
Figura 18 – Foto da montagem para obtenção de Cl_2 , Br_2 e I_2 por electrólise.	92
Figura 19 – Representação das reacções de deslocamento de halogéneos e dos efeitos e as cores obtidas nas fases orgânicas.	94
Figura 20 – Distribuição dos átomos na estrutura cúbica de faces centradas (cfc).	98
Figura 21 – Pormenor das peças construídas em "vidro acrílico" para apoio e suporte dos eléctrodos.	100
Figura 22 – Esquema da montagem modelo para a electrodeposição de metais.	100
Figura 23 – Foto da montagem efectuada para electrodeposição em série de Cu e Ag.	102

Figura 24 – Foto da montagem efectuada para electrodeposição em série de Ni e Cu.	103
Figura 25 – Foto da montagem efectuada para electrodeposição em série de Ni, Cu e Ag.	104
Figura 26 – Foto da montagem efectuada para electrodeposição em paralelo em placas de Cu.	106
Figura 27 – Montagem para electrodeposição de Cu e de Ag	107
Figura 28 – Formação da camada de óxido de alumínio sobre a placa de alumínio.	114
Figura 29 – Estrutura dos poros de Al_2O_3 e colmatagem dos mesmos por coloração.	115
Figura 30 – Pormenor da montagem sobre o gobelé que vai servir de vaso electrolítico.	116
Figura 31 – Foto da montagem para a anodização de uma placa de alumínio.	117
Figura 32 – Foto da montagem da anodização e do banho-maria para a colmatagem corada do óxido de alumínio formado.	118
Figura 33 – Fotos de alguns dos passos seguidos na colmatagem com corante.	119
Figura 34 – Sequência de imagens a sugerir duas opções adoptadas.	120

SÍMBOLOS

Símbolo Grandeza correspondente

$Q; q$	Carga eléctrica
i	Intensidade da corrente
t	Tempo
m	mol
n	Número de electrões
F	Constante de Faraday
G	Energia de Gibbs
E	Força electromotriz
W	Trabalho eléctrico
E°	Potencial de eléctrodo padrão
R	Constante dos gases ideais
γ	Coefficiente estequiométrico
a	Actividade
c	Concentração
k	Constante de velocidade
α	Coefficiente de transferência de carga
T	Temperatura absoluta
j	Densidade de corrente
κ	Condutividade eléctrica
p	Pressão
V	<i>Volume</i>
n	Quantidade em moles
N	Número de Avogadro
ρ	Massa volúmica
g	Aceleração gravítica
h	Altura
m	Massa
$\varnothing$	Diâmetro

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 BREVE HISTÓRIA RECENTE DOS CURSOS TÉCNICO-PROFISSIONAIS

Com o 25 de Abril de 1974, assistiu-se a uma natural massificação do ensino em Portugal, concretamente com o alargamento do ensino escolar obrigatório até ao 9.º ano. Naturalmente, e por efeito de arrastamento, o até então chamado Ensino Técnico e o Ensino Liceal acabaram por ser extintos, resultando daí, de imediato, uma lacuna na formação escolar dos nossos jovens orientada para áreas de cariz técnico e profissional. Socialmente, o país assumia uma falha grave na preparação de técnicos necessários ao seu tecido empresarial. O mais grave de tudo isto é que a situação com que nos deparamos actualmente não deixa de ser em tudo semelhante ao que se verificava na época.

Quando em 1983 o iminente Professor José Augusto Seabra, então ministro da Educação, decidiu fazer o relançamento do ensino técnico no nosso país, situado em representação no diagrama da figura 1, a adesão dos agentes de ensino evidenciou tamanha expectativa que jamais seria previsível o insucesso de que seria acometido, num curto prazo, o então chamado “Ensino Técnico--Profissional”. Como resultado de procura/aceitação, provou-se que o problema era de natureza social, pela discriminação dos alunos que, num sentimento próprio, ascendiam a outras aspirações de estatuto social.

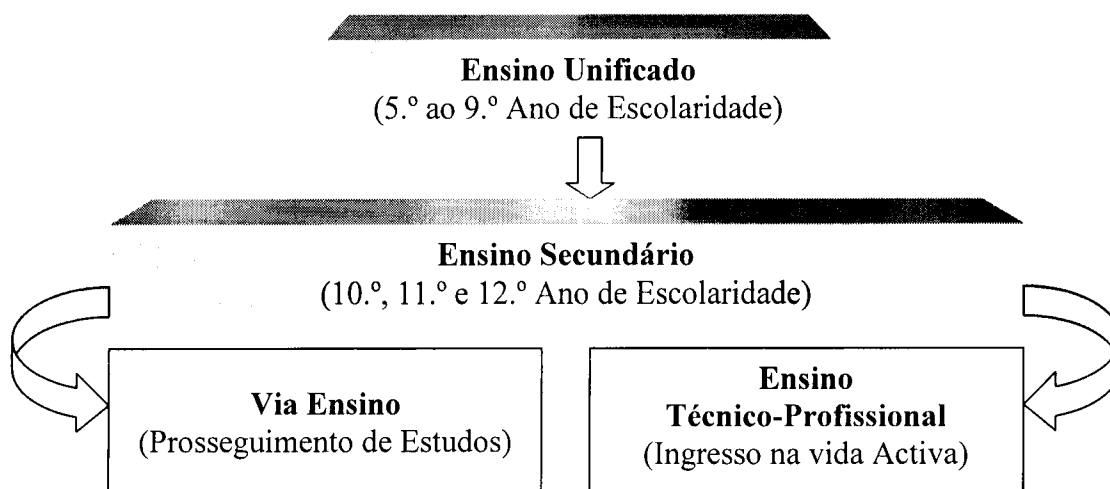


Figura 1 – Localização do Ensino Técnico-Profissional após o 25 Abril. (Primeira geração)

Na primeira linha esteve sempre, como participante activo, o Colégio Internato dos Carvalhos, que, por mérito do seu director e dos seus professores, deu um significado mais abrangente à formação "Técnico-Profissional". A concepção de currículos próprios, enquadrados no nível da formação académica que estava legislada para o Ensino Secundário, foi a forma que o Colégio encontrou para fazer vingar o seu modelo de ensino, homologado pelo Ministério da Educação, cuja qualidade tem vindo a ser reconhecida por aqueles que recebem os seus alunos quer nas empresas quer no ensino superior. Na figura 2, podemos situar a localização deste modelo de ensino no organigrama. Como factor de sucesso salienta-se a importância atribuída tanto à formação científica como à formação técnica, ressaltando daí uma forte carga horária semanal de 32 horas, em média. O objectivo estava atingido: os alunos que seguiam o ensino superior eram portadores de uma preparação científica sólida integrada numa formação técnica de reconhecida qualidade. Os alunos que concluíam o 12.º ano e não prosseguiam os estudos, com reconhecida preparação técnica, realizavam um estágio profissional de 6 meses com acompanhamento escolar. No final do estágio, apresentavam um relatório para fundamentar a avaliação e recebiam um diploma de técnico qualificado de nível III. As empresas que os recebiam como estagiários eram, naturalmente, os seus primeiros empregadores.

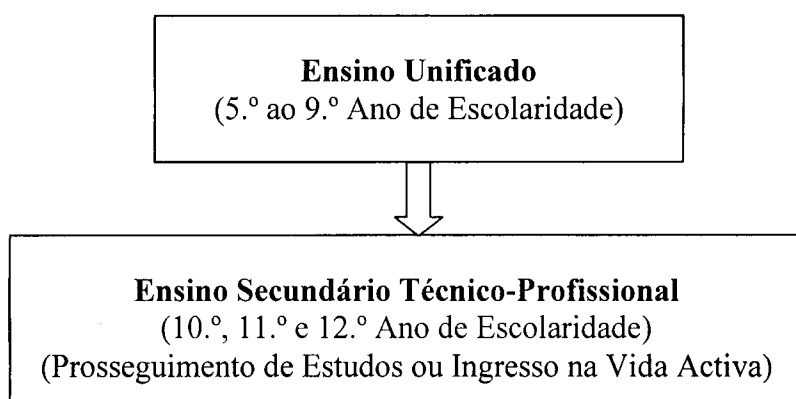


Figura 2 – Localização do Ensino Técnico-Profissional no Colégio dos Carvalhos

A transformação da sociedade cria a necessidade de ajuste e correcção de trajectórias às quais o ensino não pode ser alheio. Neste sentido, dez anos mais tarde, com o ministro Roberto Carneiro, é posta em marcha uma nova reforma do Ensino

Secundário com o lançamento de cursos científicos e cursos tecnológicos, em alternativa aos cursos técnico-profissionais, sendo criados também os cursos profissionais. Na figura 3 podemos localizar neste novo modelo de organigrama o ensino tecnológico. Mais uma vez se criou um sentimento social de discriminação baseado em capacidades cognitivas, levando a que a procura dos cursos tecnológicos passasse a ser feita por grupos menos exigentes e a necessidade de uma verdadeira qualificação profissional conduziu a um cada vez maior abandono do ensino secundário.

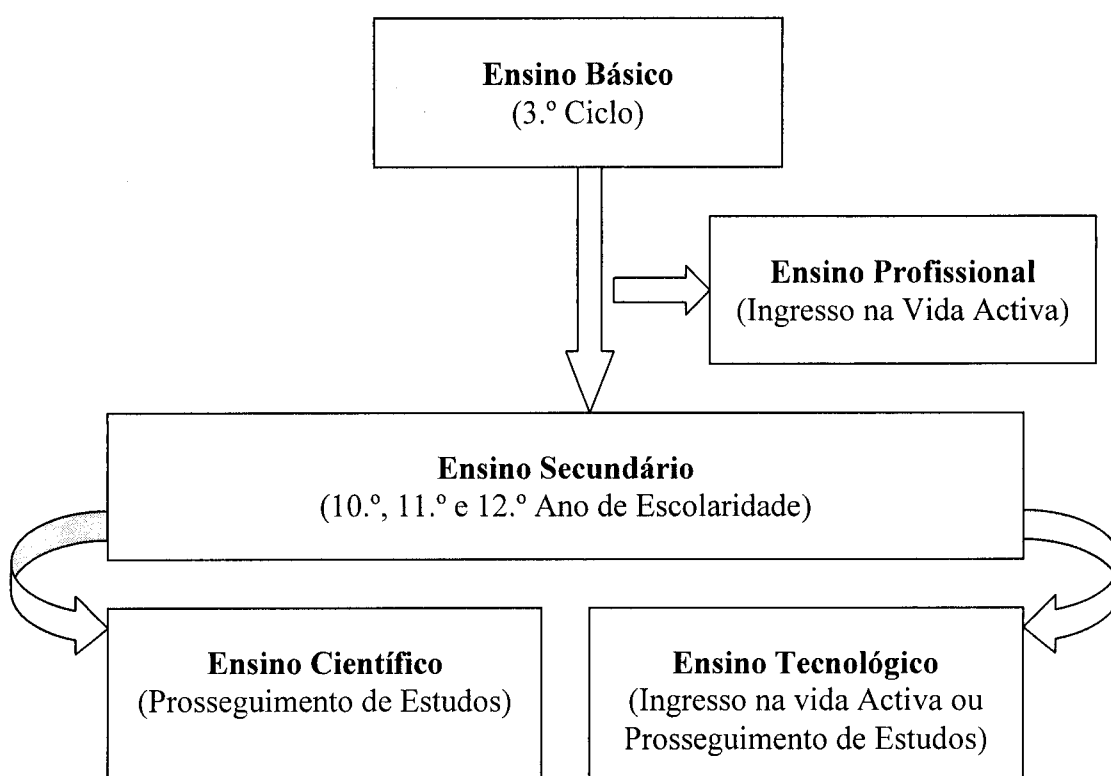


Figura 3 – Posição do Ensino Científico e Tecnológico. Segunda geração.

Uma vez mais, o Colégio Internato dos Carvalhos, não fugindo às suas responsabilidades e para justificar o sucesso de toda a experiência acumulada com os Cursos Técnico-Profissionais, criou os cursos Científico-Tecnológicos, na continuidade da mesma linha filosófica de preparação científica e técnica dos seus alunos. Na figura 4 podemos ver no organigrama a localização deste modelo de ensino.

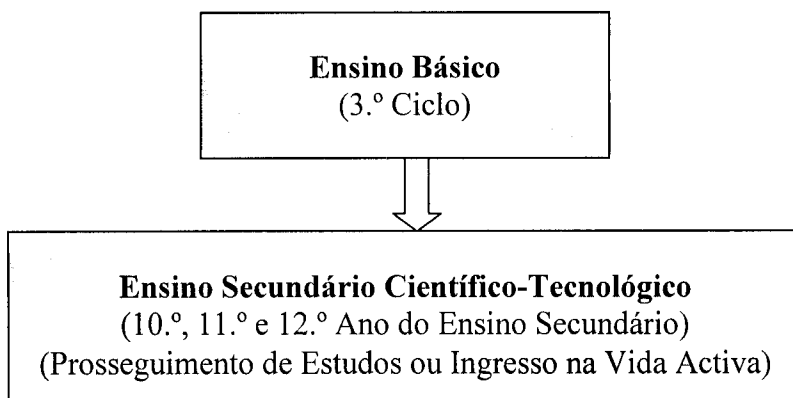


Figura 4 – Esquema do Ensino Científico-Tecnológico no Colégio dos Carvalhos.

Desta forma, mantendo os currículos nacionais na formação geral e específica, deu-se continuidade ao desenvolvimento de planos próprios para a formação tecnológica. O número de horas semanais passa para uma média de 30 horas lectivas.

O Novo Ensino Secundário, de acordo com o novo projecto de revisão curricular em curso, organiza-se em dois ramos distintos: um vocacionado para prosseguimento de estudos superiores – Ensino Científico-Humanístico – e um outro vocacionado para produzir técnicos intermédios de nível III para o mercado de trabalho e/ou prosseguir estudos nos cursos superiores politécnicos – Ensino Tecnológico. O desenho deste novo projecto curricular só será definitivamente concretizado com a aprovação da nova lei de bases do sistema educativo, que irá nomeadamente estender o ensino escolar obrigatório até ao 12.º ano.

Vinte anos decorreram e não será que estamos a voltar ao ponto de partida? Não terão sido suficientes as experiências sem sucesso da existência das duas vias distintas, selectivas e de pouca aceitação social? Muitos dos que concluem o Ensino Secundário na via científica não encontram aceitação no mercado de trabalho por falta de formação no desenvolvimento de tarefas ligadas à vida activa e os outros, muito poucos, concluem um curso tecnológico de menor conteúdo científico que lhes condiciona a especialização ao longo da vida. Se o sistema tem que se adaptar às dificuldades dos alunos, estas começam a ganhar corpo e impedem que o aluno seja capaz de vencer essas mesmas dificuldades.

Voltamos ao mesmo, o ideal não será um sistema único que leve o aluno a valorizar as suas competências orientadas para o mundo do trabalho sem descurar o necessário enriquecimento cognitivo que lhe permita uma valorização pessoal de forma a garantir uma continuidade de estudos? A questão permanece em aberto.

No Colégio Internato dos Carvalhos, decorridos que são largos anos de experiência, com reconhecido sucesso no ensino secundário, dos cursos que contemplam de igual modo a formação científica e técnica, assistimos a mais um virar de página, no âmbito da reforma curricular em curso, com a criação dos novos Cursos Secundários Científico-Tecnológicos. O modelo, como seria de esperar, sofreu algumas alterações estruturais devido a várias imposições do ministério e a outras decorrentes de estudos próprios tendentes a promover o sucesso no ensino secundário, mas não deixou de ter a filosofia de base dos cursos anteriores (equidade na formação científica e técnica). O reconhecido mérito desta escola ficou patente na distinção atribuída pelo Ministério da Educação ao ser classificado como escola de referência, entre as quatro escolas da área do grande Porto. Os cursos, como até aqui e desde há vinte anos, têm uma grande procura e vão entrar em funcionamento no próximo ano lectivo, 2004/05. Assistimos assim ao nascer da terceira geração de formação científica e tecnológica no Colégio Internato dos Carvalhos.

1.2 UM CURSO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO DE QUÍMICA NO ENSINO SECUNDÁRIO

Quando interrogamos se um curso de química no secundário é ou não importante no ensino Técnico-Profissional ou Científico-Tecnológico, a questão deve deixar muita gente confusa e incapaz de opinar sobre o assunto. A existência de um curso técnico de química no ensino secundário é fundamental para o desenvolvimento de capacidades e competências, na medida em que permite uma formação de técnicos qualificados de nível III, indispensáveis no mundo do trabalho e, ao mesmo tempo, prepara os alunos com uma formação adequada ao ensino superior através de um estudo científico da química que, pela sua natureza, integra o conceptual na actividade laboral. Alia-se o conhecer ao saber-fazer, o que é fundamental a uma efectiva valorização científica do país. Foi assim que aconteceu ao longo dos últimos vinte anos com os alunos que frequentaram o curso de primeira geração (Técnico-Profissional), e os da segunda geração (Científico-Tecnológico). Os exemplos são muitos e bons, quer no mercado de trabalho quer no ensino superior. Eles bem podem testemunhar o modelo de ensino secundário que frequentaram.

O arranque para o próximo ano lectivo, 2004/05, dos novos Cursos Secundários Científico-Tecnológicos no Colégio Internato dos Carvalhos vai constituir mais um desafio para o curso de química, que surge agora enquadrado num novo figurino construído a pensar na forma de fazer baixar o índice de abandono escolar no ensino secundário. Acrescente-se ainda um aspecto de si não menos importante que é o facto de estes novos cursos resultarem de uma redução da carga lectiva semanal de duas horas. O novo curso passa assim a ser designado por: *Curso Secundário Científico-Tecnológico de Química, Ambiente e Qualidade* (Anexo I). Encontra-se enquadrado na Área de Ciências e Saúde juntamente com o *Curso de Biotecnologia* e o *Curso de Animação Sócio-Desportiva*. Na figura 5 apresenta-se um organigrama que permite uma melhor localização do curso.

A filosofia inicial de formação foi ligeiramente alterada pelo facto de permitir a um aluno que pretenda seguir qualquer um destes cursos ter de frequentar um 10.º ano comum (à área de estudos), onde, para além das disciplinas da componente geral e científica, de enquadramento curricular nacional, terá três disciplinas da componente tecnológica com currículos resultantes da oferta da própria escola. (Anexo II)

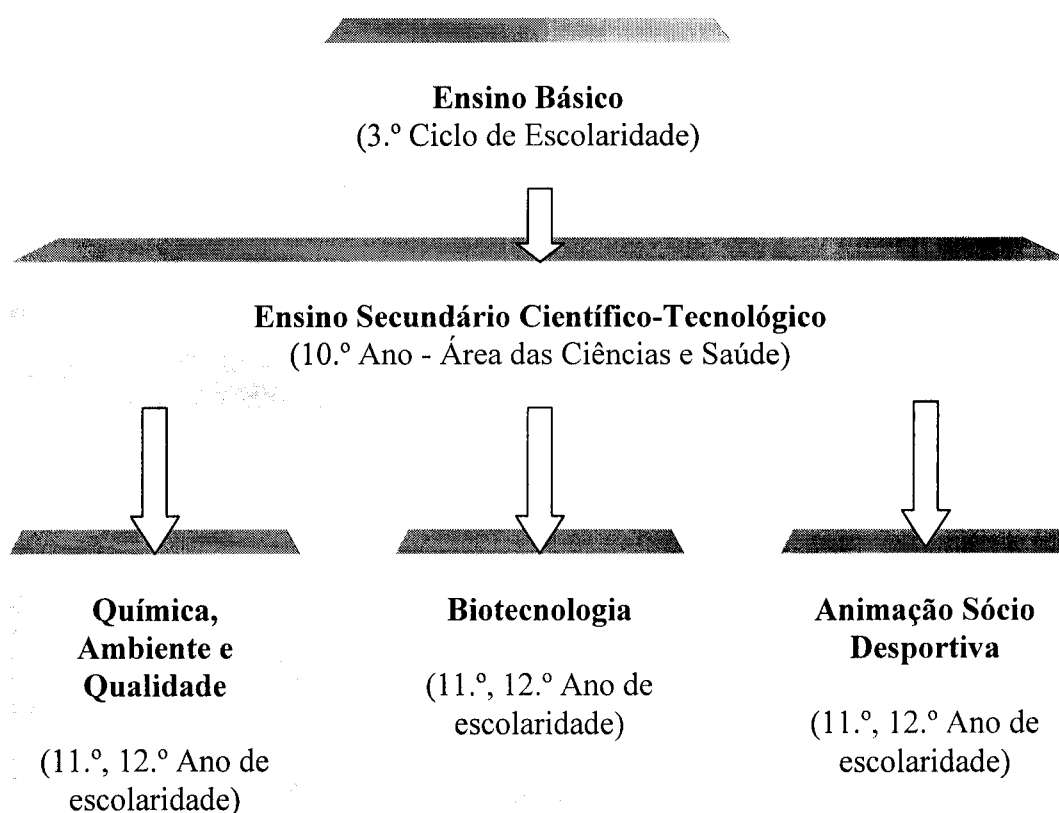


Figura 5 – Situação do novo Curso Secundário Científico-Tecnológico de Química, Ambiente e Qualidade do Colégio dos Carvalhos.

Esta disposição tem em conta que a inscrição no 10.º ano não é vinculativa em termos de curso a frequentar; fica desta forma adiada para o 11.º ano a decisão do curso que irá frequentar. Por observância de regulamentos da própria escola fica ainda por decidir a opção da via de estudos: científica ou tecnológica. À partida, o sistema vai conduzir à existência das duas vias, mas agora, em ambas, as disciplinas da componente de formação tecnológica contemplam currículos de oferta própria da escola. Digamos que este sistema resultou de uma necessidade, não tão sentida na nossa área, de permitir a conclusão do Ensino Secundário aos alunos que, por força de dificuldades em concluir disciplinas tais como Matemática – A e Física e Química – A, podem frequentar Matemática – B e Física e Química – B, em simultâneo com um reforço da componente tecnológica.

1.3 O ENSINO DE ELECTROQUÍMICA NUM CURSO SECUNDÁRIO DE QUÍMICA

Desde a implementação do primeiro curso Técnico-Profissional de Química, em 1984, no Colégio Internato dos Carvalhos, a disciplina de Electroquímica e Corrosão de Materiais faz parte integrante do currículo da componente técnica do 11.º ano. Constituída na base de um currículo próprio, ajustado ao laboratório e equipamentos existentes, a disciplina, do âmbito da electroquímica, corrosão e protecção de materiais como era designada, passou a ser um dos indicadores de qualidade do curso. Mesmo com a reforma que surgiu dez anos depois, a disciplina continuou a ser parte integrante do currículo do Curso Científico-Tecnológico, com uma divisão semestral em Electroquímica (1.º semestre) e Corrosão e seu Controlo (2.º semestre).

Para o curso que vai entrar em funcionamento em 2004/05, a disciplina de Electroquímica e Corrosão (Anexo II), como podemos situar na figura 6, continuará a fazer parte do currículo para o 11.º ano da via tecnológica do curso.

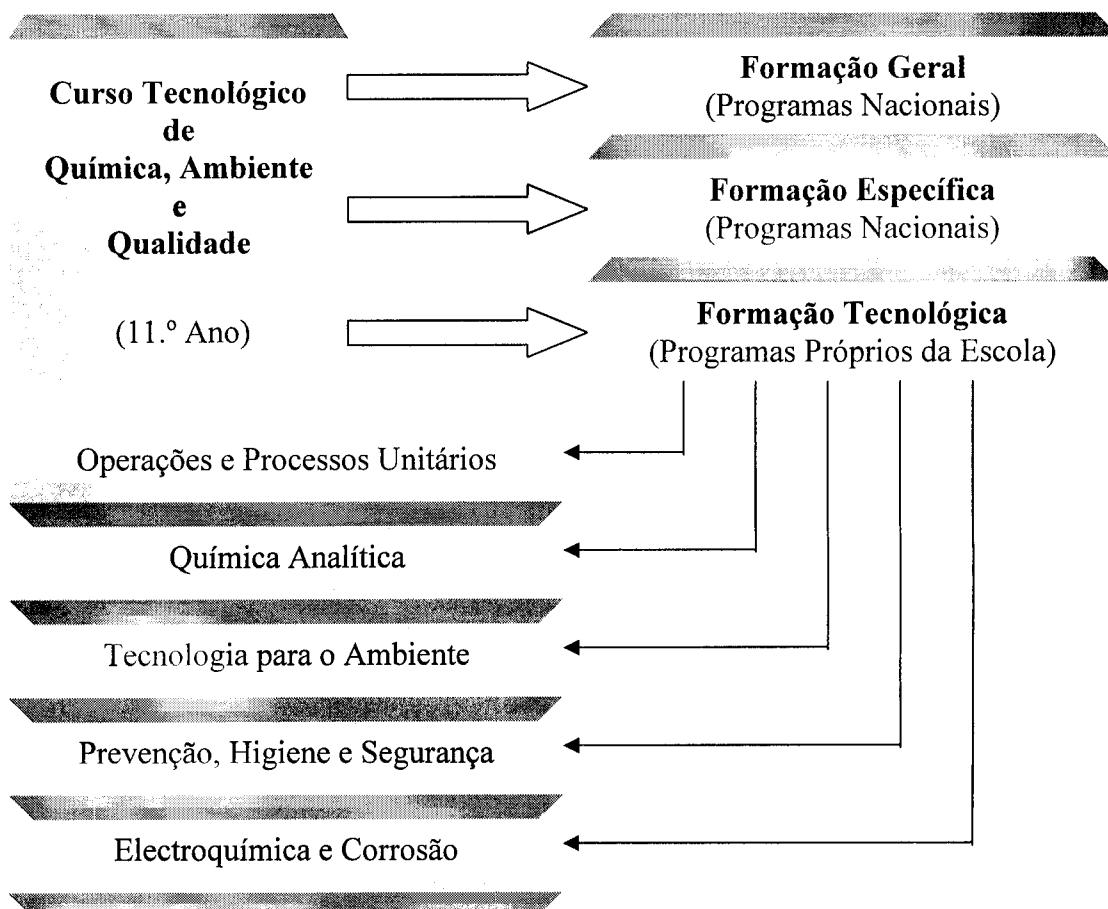


Figura 6 – Localização da disciplina de Electroquímica e Corrosão no novo curso.

Os conteúdos do programa base, desde o início dos cursos técnico-profissionais, praticamente não sofreram alteração. Feitos alguns ajustamentos no novo curso, esse programa assenta nos seguintes conteúdos programáticos:

- Revisão de conceitos sobre reacções de oxidação-redução.
- Metais e electrólitos. Condutância.
- Potencial electroquímico. Eléctrodo padrão de hidrogénio.
- Células Galvânicas — Pilhas. Equação de Nernst.
- Células de combustível. Pilha a hidrogénio.
- Células Electrolíticas — Electrolisadores. Leis de Faraday.
- Corrosão — Reacção electroquímica espontânea.
- Áreas catódicas e anódicas. Velocidade de corrosão.
- Técnicas de passivação e protecção da corrosão.

A carga horária semanal compreende uma aula teórica de ½ bloco, 45 minutos e uma aula prática de laboratório de 1 bloco, 90 minutos. Por força da nova revisão curricular, as aulas de laboratório, embora com a turma dividida, acabam por ser prejudicadas na fase final de conclusão do trabalho experimental. A experiência de leccionação permite concluir que as aulas laboratoriais de 120 minutos eram mais produtivas. A componente dedicada à especialização técnica, propriamente dita, poderá ficar empobrecida com o tempo previsto para as aulas práticas.

É oportuno destacar, no contexto da implementação e evolução dos cursos Técnico-Profissionais e Científico-Tecnológicos, que a disciplina de electroquímica tem vindo a desempenhar um papel fundamental no enriquecimento de capacidades e competências necessárias ao desenvolvimento, que se deseja o mais amplo possível, dos alunos que frequentam o ensino secundário.

Assim, a disciplina de electroquímica contribui para:

- enriquecimento cognitivo, não só no domínio das ciências experimentais;

- desenvolvimento do espírito crítico através da observação;
- interpretação e análise de ocorrências em laboratório;
- compreensão das reacções de oxidação-redução;
- confirmação de leis e princípios científicos;
- identificação mais objectiva das ocorrências em situações reais;
- integração social dos alunos;
- familiarização com tecnologias importantes das energias alternativas;
- valorização da auto-estima e compreensão do mundo actual.

Defender o ensino da electroquímica no ensino secundário é encontrar mais uma forma de potenciar as capacidades científicas dos nossos jovens.

As reformas do ensino a que temos assistido, depois da implantação do regime democrático, nunca mostraram interesse na inclusão nos seus projectos curriculares em ciência e/ou tecnologia de estudos de electroquímica. Os mesmos deveriam ser incluídos nos currículos de Física e Química (como já o foram outrora), ou melhor ainda, de forma autónoma, como uma disciplina a fazer parte dos currículos do ensino secundário. Será pelo facto de que a Electroquímica é o elo de ligação entre a Física e a Química que passa despercebida e o seu estudo não é incluído nos programas? Muito timidamente, aqui e ali, vai-se falando das reacções de oxidação-redução, da electrólise, das pilhas, da corrente eléctrica, da corrosão, mesclados em outros temas. Por vezes, até aparece uma ou outra experiência electroquímica para introduzir um conceito.

Vivemos numa sociedade completamente dependente da electroquímica, sem que a generalidade das pessoas se aperceba de tal. Muitos de nós, no dia-a-dia, são confrontados com as situações mais imprevistas, decorrentes de aplicações da electroquímica: o carro que não pega porque a bateria “está em baixo”; o telemóvel fica sem carga no momento mais importante da conversa; o relógio pára sem pilha; a ponte fechou para ser tratada contra a corrosão; o sistema automático de abertura do portão da garagem não funcionou; os novos autocarros ecológicos só libertam vapor de água pelo escape; etc. Muitas outras situações que ocorrem em aparelhos, equipamentos e instrumentos diversos poderiam ser aqui enumeradas, mas fica com

cada um a oportunidade de um dia vir a confrontar-se com momentos delicados e aí lembrar-se da importância que tem a electroquímica.

As dificuldades de reciclagem e integração ambiental de muitos resíduos provenientes das mais diversas actividades associadas à electroquímica, numa sociedade moderna, juntamente com inúmeras outras necessidades: assegurar acumuladores de corrente eléctrica com maior autonomia e simultaneamente mais leves; proteger máquinas e estruturas contra a corrosão; aperfeiçoar células de combustível para veículos de transporte; construir biossensores e muitos outros temas e problemas que requerem uma aplicação tecnológica de vanguarda constituem só por si aspectos motivadores de uma aprendizagem construída na base dos conhecimentos científicos de electroquímica.

O estudo de electroquímica torna-se assim um assunto ao qual deve ser dado maior importância e destaque, pois só com uma boa preparação científica e tecnológica no domínio da electroquímica qualquer sociedade poderá encontrar um progresso científico e tecnológico sustentado. Os alunos, habituados que estão, desde muito novos, a lidar com aparelhos e equipamentos tecnologicamente suportados por pilhas e acumuladores, nas mais diversas aplicações, sentem desde logo uma atracção natural pela procura de respostas capazes de satisfazer a sua curiosidade científica no domínio dos fenómenos que incluem o aparecimento e desaparecimento da corrente eléctrica.

Desde há uns anos a esta parte tenho sentido que no ensino, tal como acontece em outras instituições da sociedade, muito do que fica registado em papel e do que dizem os responsáveis, acaba por ficar, em grande maioria, num projecto de intenções e assim continuamos a desperdiçar muito do nosso património intelectual. As propostas de reforma sucedem-se umas às outras. Para evitar o desgaste do termo passamos a falar numa reforma curricular e continuamos a caminhar um pouco na base de “fuga para a frente” sempre a pensar num ensino melhor, mas, sem uma reflexão séria sobre o passado. A proposta de uma nova lei de bases da educação continua na forja.

1.4 IMPORTÂNCIA DO TRABALHO LABORATORIAL NO ENSINO DE ELECTROQUÍMICA

As ciências experimentais desenvolveram-se, desde a sua origem, num espaço adequado que passou a ser designado por “laboratório”, local de trabalho, como se deduz da sua interpretação latina. A expressão latina “***Labor omnia vincit improbus***” traduz numa forma fiel o que realmente se passa nos laboratórios, “*O trabalho perseverante vence todos os obstáculos*”. Esta locução latina seria digna de estar gravada à porta de qualquer Laboratório de Ciência.

O ensino/aprendizagem de electroquímica aparece intimamente ligado à realização de trabalho laboratorial, nas suas múltiplas facetas e objectivos, concorrendo sempre para finalidades comuns a outras ciências experimentais. A metodologia experimental é mais uma que concorre para o aprofundar/consolidar a compreensão dos fenómenos electroquímicos, uma vez que são bem conhecidos diferentes métodos para o ensino de electroquímica e ainda nenhum provou ser eficaz (Sanger e Greenbowe, 2000 ⁽¹⁾).

Nesta disciplina o trabalho prático de laboratório acaba por ser um meio privilegiado de confrontar os alunos com as concepções alternativas [Garnett e Treagust, 1992 a) ⁽²⁾, b) ⁽³⁾, Sanger e Greenbowe, 1997 a) ⁽⁴⁾, b) ⁽⁵⁾], decorrentes da interpretação que fazem, por exemplo, da leitura de manuais (Ogude e Bradley, 1998 ⁽⁶⁾; Sanger e Greenbowe, 1999 ⁽⁷⁾), ou de uma exposição teórica do professor (Hillman, Hudson e McLean, 1981 ⁽⁸⁾). A realização de um trabalho prático na base de um protocolo interactivo proporciona aos alunos o contacto com uma organização metodológica que aprendem a respeitar e lhes permite rever e/ou corrigir o seu pensamento lógico no decorrer do trabalho.

Como já sabemos, o trabalho laboratorial permite uma vivência presencial das ocorrências, o que facilita a interpretação dos fenómenos. A aquisição e desenvolvimento de destrezas e habilidades inerentes à execução do trabalho, só por si, deixam de ser importantes se a interpretação e compreensão do mesmo não for conseguida. Ocorre ainda dizer que, mesmo que se proceda a uma recolha correcta de dados experimentais, se não se souber como os usar na conclusão do trabalho, o alcance dos objectivos ficará muito aquém do desejável.

A vivência do trabalho laboratorial, ainda que de uma forma camuflada, desenvolve capacidades do domínio afectivo pela oportunidade de permitir a realização de uma tarefa em grupo (interacção com os colegas), ou mesmo tratando-se de trabalho individual (com o apoio do professor). O destaque hoje dado ao relacionamento com os colegas é cada vez mais importante, tendo em conta que o contacto entre estes promove uma troca de informação e/ou conhecimentos, sendo, acima de tudo, um forte contributo para a consolidação dos mesmos.

Quando, há alguns anos atrás, se pretendia formar um técnico de laboratório devidamente habilitado a dar resposta às solicitações do mundo do trabalho, a preferência recaía naturalmente no trabalho prático em série, rotineiro, e, quase sempre, sem espaço de manobra para o aprofundamento científico e execução de novas técnicas. Confrontamo-nos assim com o predomínio de consecução dos objectivos centrados na destreza do formando. Foi desta forma que nas décadas de 50 e 60 se desenvolveu o Ensino Técnico nas Escolas Industriais, então em alunos com idades compreendidas entre os 13 e os 16 anos de idade.

Pensando agora no trabalho laboratorial em electroquímica como um meio efectivo de promover a aprendizagem, podemos afirmar que o contributo que este dá se estende muito para além da electroquímica. Química e Física em geral, Tecnologia e Análise, e, mais recentemente, Biofísica e Bioquímica. São certamente estes e outros domínios científicos que futuramente muito podem vir a beneficiar com a aprendizagem de Electroquímica no Ensino Secundário.

1.5 FINALIDADES DO ESTUDO

Este estudo teve por finalidade seleccionar e testar trabalhos práticos adequados ao estudo de electroquímica no ensino secundário. Como complemento foram elaborados protocolos interactivos dos trabalhos pesquisados que permitem por em prática os mesmos (Anexo III).

1.6 DESCRIÇÃO DOS TRABALHOS PRÁTICOS SELECIONADOS

O currículo da disciplina de Electroquímica do 11.º ano do Curso Científico-Tecnológico de Química do Colégio Internato dos Carvalhos dedica uma das suas unidades de aulas teóricas ao:

- Estudo da electrólise e revestimentos electrolíticos.

O currículo descrito para as aulas práticas de laboratório refere igualmente:

- Estudo da electrólise. Obtenção de produtos gasosos e obtenção de depósitos metálicos.

A selecção destes trabalhos resultou de uma pesquisa efectuada em diversas fontes, artigos científicos, livros, manuais e outros. Se existe, como neste caso, o primeiro trabalho que é realizado na base de uma interpretação fiel da publicação científica um há construído de raiz e outros que resultaram de ampliações efectuadas no sentido de adaptar o seu interesse científico, pedagógico e didáctico ao estudo da disciplina.

Indo ao encontro do programa da disciplina, os trabalhos práticos propostos nesta dissertação enquadram-se no conteúdo programático de estudo da electrólise. Dos temas disponíveis na literatura, foram seleccionados cinco para este estudo. Do ponto de vista pedagógico e didáctico, os trabalhos permitem uma cobertura total dos conteúdos emergentes dos itens descritos no currículo da disciplina para o estudo da electrólise. Assim, desenvolve-se o estudo da electrólise em múltiplas situações de aprendizagem de electroquímica mas cujo alcance, por vezes, se situa para além

desta disciplina. Três dos trabalhos práticos (1.º, 2.º e 3.º trabalhos) satisfazem o programa no que diz respeito à obtenção de produtos gasosos por electrólise e permitem fazer o correspondente estudo electroquímico e físico-químico do processo. Os outros dois trabalhos (4.º e 5.º trabalhos) dizem respeito à obtenção de revestimentos metálicos obtidos por electrólise, em diferentes situações, electrodeposição e anodização. Estes trabalhos práticos também permitem ir mais além dos estudos electroquímicos anteriores.

Os trabalhos práticos seleccionados para o estudo da electrólise, bem como uma breve descrição dos mesmos, são apresentados de seguida:

1.º – ELECTRÓLISE DA ÁGUA – Determinação experimental da carga eléctrica fundamental ⁽⁹⁾.

Este trabalho, publicado no JCE, 2000, recorre a um electrolisador Hoffmann, onde se procede à electrólise da água, acidulada com ácido sulfúrico, à custa de uma fonte da alimentação de corrente contínua. O volume de hidrogénio libertado durante o tempo de ensaio bem como a intensidade de corrente aplicada no processo electrolítico permitem encontrar o valor experimental da carga eléctrica do electrão.

2.º – ELECTRÓLISE DA ÁGUA DO MAR – Determinação experimental da constante do produto de solubilidade do hidróxido de magnésio ⁽¹⁰⁾.

Este trabalho prático é inteiramente concebido e estudado de raiz. Resultou do interesse investigativo e da vontade de poder contribuir de forma sustentada para encontrar uma solução capaz de resolver importantes problemas dos nossos dias. Neste caso, a importância que poderá ter a produção de hidrogénio para consumo nas pilhas de combustível em veículos de transporte e a utilização do magnésio para produção de materiais supercondutores fica aqui realçada, pela actualidade e pela oportunidade do estudo da electrólise. Recorrendo a uma montagem simples de duas buretas em recolha hidropneumática, procede-se à electrólise de água do mar à custa de uma fonte da alimentação de corrente contínua. O volume de hidrogénio libertado até ao instante em que na área catódica se inicia a precipitação do hidróxido de

magnésio permitirá encontrar o valor da constante do produto de solubilidade do $\text{Mg}(\text{HO})_2$, nas condições experimentais.

3.º — PRODUÇÃO DE Cl_2 , Br_2 e I_2 POR ELECTRÓLISE DE HALOGENETOS ALCALINOS EM SOLUÇÃO AQUOSA – Identificação de algumas das suas propriedades físico-químicas ^{(11) (12) (13)}.

Este trabalho resultou da ampliação (extensão ao cloro e bromo) e melhoramento (deslocamento de halogéneos) dum trabalho prático sobre a electrólise do iodeto de potássio, apresentado no livro de LLOYD E. MALM. *Manual de Laboratório para Química, uma Ciência Experimental* ⁽¹⁴⁾, juntamente com outros artigos e manuais. Recorrendo a uma montagem em série de três tubos em “U”, contendo soluções aquosas de halogenetos, procede-se à sua electrólise com auxílio de uma fonte de corrente contínua. As soluções anódicas são testadas com solventes orgânicos para estudar os halogéneos presentes por forma avaliar o seu poder oxidante. As soluções catódicas são testadas pela sua alteração de pH.

4.º — ELECTRÓLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAIS METÁLICOS. Electrodeposição dos metais moeda, Cu, Ni e Ag ^{(13) (14) (15) (16) (17)}.

Este trabalho resultou da ampliação (extensão ao níquel), e melhoramento (“jogos” de Faraday), dum trabalho prático sobre a electrólise do cobre e da prata, apresentado no livro de: LLOYD E. MALM. *Manual de Laboratório Para Química, uma Ciência Experimental* ⁽¹⁴⁾. Usando gobelés como electrolisadores e correspondentes soluções aquosas dos respectivos metais como electrolitos, procede-se à deposição electrolítica dos metais com auxílio de uma fonte de alimentação de corrente contínua. A massa de metal depositado durante um certo tempo bem como a intensidade da corrente aplicada permitirão calcular o equivalente electroquímico dos referidos metais moeda. É ainda possível estabelecer comparação entre massas de diferentes elementos, depositadas em diferentes situações a que podemos chamar “Jogos de Faraday”.



5.º – ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO. Colmatagem e coloração da camada de óxido formada ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾.

Este trabalho resultou de uma ampliação e aperfeiçoamento (coloração da camada anodizada) de dois trabalhos publicados no JCE: Blatt (1979) ⁽¹⁸⁾ e Doeltz (1983) ⁽¹⁹⁾. Usando um gobelé contendo um electrólito inerte, procede-se à anodização do alumínio com auxílio de uma fonte de alimentação de corrente contínua. O tempo e a intensidade da corrente aplicada permitirão calcular a espessura da camada protectora de óxido de alumínio. A coloração da camada de óxido formada com soluções aquosas de corantes sintéticos usados em produtos alimentares, permite identificar a área anodizada com nitidez.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

São bem conhecidas as dificuldades do nosso sistema de ensino/aprendizagem em ciência. Durante muitos anos, houve e continua a haver uma tendência natural entre os nossos jovens para o alcance dum grande objectivo: a obtenção de resultados que permitam ingressar no ensino superior. O gosto pela aprendizagem em ciência, fazer ciência ou cultivar ciência fica para muitos deles em segundo plano. Assumidamente temos de reconhecer que o ensino experimental de ciência requer uma motivação que, a não existir, naturalmente terá de ser cultivada nos nossos alunos, sob o risco de nunca mais sairmos da posição desconfortável em que nos encontramos entre os países da OCDE relativamente, claro, à cultura científica dos nossos alunos.

Neste domínio, assistem-se a grandes dificuldades, como por exemplo no ensino/aprendizagem da Física, e, naturalmente, são criadas correntes de opinião de que se trata de uma disciplina difícil, começando aí a resistência ao seu estudo. Com a Química, de uma maneira geral, já não é tão notória essa resistência; no entanto, no que diz respeito ao estudo das reacções de oxidação-redução e às suas aplicações ao estudo da Electroquímica, já existe uma resistência generalizada e, como teremos oportunidade de ver, trata-se de um caso que tem sido objecto de investigação no ensino à escala mundial. Decorrente de uma primeira análise deste objecto de estudo, invoca-se o facto de que a Electroquímica é um assunto difícil, polémico e que origina, entre outras questões, divergências de interpretação de fenómenos.

Antes de dar início propriamente à revisão bibliográfica, quero salientar uma comunicação do Professor G. F. Atkinson publicada há quase 25 anos, que muito nos pode ajudar a reflectir sobre o tema “Ensino de Electroquímica”.

Atkinson (1980) ⁽⁹⁾ apresenta um breve sumário, de importantes declarações feitas na abertura no 63.º Meeting do Instituto de Química do Canadá, levado a cabo em Otava, de 8 a 11 de Junho. Num painel de discussão sobre o tema “Ensino de Electroquímica”, o autor salienta as intervenções dos colegas.

Em primeiro lugar, que o Professor Barradas (U. Carleton), presidente do encontro, “pintou” o seguinte cenário: temos uma faculdade envelhecida, falta de fundos, uma falta de publicidade e, por isso, uma falta de conhecimento público, do âmbito e importância da electroquímica. Do mesmo professor foi divulgado que em todo o país o mercado para os electroquímicos é de três vezes a oferta.

Em segundo lugar, destacou palavras do Professor Conway (U. Ottawa), dizendo que para além de definições estratégicas do ensino de Electroquímica a graduados, ao nível da pré-graduação deveria ser verdade que qualquer físico-químico pudesse ensinar Electroquímica competentemente. Na prática, dadas as circunstâncias isso resulta normalmente num ensino de pouca ligação à electroquímica moderna. Disse ainda que não existe um livro adequado para os alunos pré-graduados lerem, a custo razoável.

Em terceiro lugar, destacou o Professor Fahidy (U. Waterloo), que referiu que o Canadá tem 400 pessoas profissionalmente envolvidas em “fazer” pelo menos alguma electroquímica e que, apesar de existirem cerca de 35 académicos, são muito poucos os estudantes para permitir a disponibilidade de incluir a Electroquímica nos currículos da educação básica. Referiu ainda que tudo isto se passa num país rico e produtor de enormes quantidades de cobre e zinco. O mesmo professor inspeccionou seis agendas universitárias, seleccionadas aleatoriamente em todo o país. Estas mostraram Departamentos de Química oferecendo de 26 a 75 cursos de ensino. Tipicamente 1 ou 2 eram de Electroquímica, no máximo 4. Em Engenharia Electroquímica, uma universidade da amostra oferecia 2 cursos, uma outra tinha partes de conteúdos de Electroquímica distribuídos por 3 cursos e as restantes 4 não tinham nenhum.

Em quarto lugar, o Dr. Casey (Instituição de Pesquisa da Defesa) falou fora da perspectiva académica, mas com a autoridade que lhe é reconhecida disse que, historicamente, o principal suporte à pesquisa em Electroquímica, no Canadá, tem sido o Departamento de Defesa Nacional e as suas agências. Apontou ainda o envolvimento da Electroquímica em áreas-chave muito importantes na investigação. Como exemplo referiu que os custos directos da corrosão no Canadá são elevados, mas, se incluirmos os custos indirectos, então a fasquia sobe para nove vezes mais.

Finalmente, o professor Atkinson remata a síntese efectuada com o seguinte parecer:

“Uma mudança importante requerida aos graduados é que percam o seu medo típico de ir além do que é conhecido”.

Penso que, se ocorresse uma mudança do ensino – uma ideia que lhe foi sugerida por estudantes – seria útil. São muitas as áreas que necessitam de uma aprendizagem inicial em electroquímica, onde podemos incluir: metalurgia (células ou hidrometalurgia), produção de produtos químicos orgânicos ou inorgânicos, tratamentos de superfície tais como processamento de metais ou anodização, produção e armazenamento de energia. Fotoelectroquímica, electroquímica médica ou bioelectroquímica e química electroanalítica são áreas com muito ainda por explorar.

O autor incitou os professores de electroquímica a considerarem se eram amadores ou profissionais. Apostavam eles no que os estudantes queriam ou no que eles necessitavam? Fariam eles o estudo dos problemas reais, através de contactos industriais? Candidataram-se a garantias estratégicas e reconheceram problemas? Seguiam eles a situação de emprego na área de electroquímica?

Seguiu-se uma discussão, na qual questões de motivação de estudantes para o estudo de electroquímica e motivação de profissionais no sentido de promoverem o assunto e ainda professores para pressionarem no sentido de um ensino melhor foram as questões levantadas. Em jeito de remate final terminou dizendo: a curto prazo, o estado decadente do ensino não parece capaz de ser sucedido por qualquer um outro melhor.

Segue-se uma descrição sumária de alguns dos muitos trabalhos de investigação realizados sobre o ensino/aprendizagem de electroquímica, o que é bem demonstrativo do interesse que desperta esta área científica onde a Química e a Física partilham um caminho comum, a Electroquímica.

2.2 INVESTIGAÇÃO SOBRE PROBLEMAS DE APRENDIZAGEM EM ELECTROQUÍMICA

Hillman, Hudson e McLean (1981) ⁽⁸⁾ referem a importância que era dada ao uso de linguagem adequada no ensino. O autor diz ainda que, embora tenha sido já realizado algum trabalho sobre o uso de termos e terminologias técnicas, muito pouca investigação tem sido feita sobre o assunto. Diz o autor que um assunto como a Electroquímica é reconhecidamente um daqueles em que é imposta aos alunos uma linguagem técnica complexa sobre vocabulário não técnico. Palavras tais como molecular e intramolecular, iónico, ânodo e anião levantam este tipo de dificuldades. Os cálculos envolvendo a quantidade de electrões, Faraday, têm também levantado dificuldades aos alunos. As fórmulas iónicas, juntamente com a dedução da correspondente fórmula molecular, sendo importantes em química, têm um significado acrescido na compreensão de Electroquímica.

O objectivo do trabalho de investigação era então o de explorar algumas dificuldades que poderiam surgir em relação ao vocabulário técnico (T), e não-técnico (NT), num teste estruturado sobre Electroquímica. Foi então dada uma folha do teste a alunos que tinham completado o 1.º ano de aprendizagem em Electroquímica. Alguns dos resultados são discutidos em detalhe e os comentários de circunstância acompanham-nos. Os resultados do teste foram confrontados com um outro trabalho cujo objectivo se centrava mais na introdução à Electroquímica.

A amostra foi constituída por 1 500 alunos que tinham acabado de estudar electroquímica. Foi seleccionada uma amostra representativa de escolas e foi pedido aos professores para posicionar os estudantes segundo as suas capacidades em Química. Foram apontados estudantes alternados para cada grupo/teste. A comparabilidade ou similaribilidade entre os dois grupos foi testada ao incluir oito questões que eram, palavra por palavra, as mesmas em cada um dos dois testes. O indicador de aptidão resulta da proporção de estudantes que obtiveram a resposta certa.

Na discussão dos resultados, o autor sugere um certo cuidado e não ser conveniente tirar demasiadas conclusões. Na realidade, constatou que as diferenças entre as duas capacidades, máxima e mínima, são exactamente as mesmas e que é mais alta a proporção de alunos mais capazes no teste técnico (T).

Na conclusão, os testes indicaram que os alunos médios e acima de médios, na totalidade, conseguiram lidar com os termos técnicos e com os cálculos simples envolvidos em electroquímica. A terminologia das questões foi extremamente importante e, sem dúvida, tornar-se-á ainda mais, quando um exame comum aos alunos de 16 anos for introduzido no ensino. Pensa ainda o autor vir no futuro a estudar outros aspectos da linguagem na aprendizagem e avaliação.

Allsop e George (1982) ⁽¹⁰⁾ referem a existência de sinais evidentes que apoiam o ponto de vista de que o estudo das reacções de oxidação-redução se trata de um assunto difícil para os alunos. Entre os problemas questionados pelos professores estão:

- usar o E° de forma prematura
- determinação da *f.e.m.* de uma célula, por adição ou por subtracção
- alteração do valor de E , provocado pela mudança de concentração do electrólito
- cálculos baseados em equações de reacções de oxidação-redução

O autor, para identificar os aspectos de maior dificuldade associados aos tópicos apresentados, adoptou duas abordagens de investigação diferentes.

I – Análise de padrões de resposta dos alunos a itens objectivos. Aqui, ao colocar em rede o tema, oxidação-redução, esperava-se que a análise das respostas a itens mais objectivos revelasse aqueles aspectos que criaram dificuldades.

II – Análise de respostas dos alunos a uma série de questões estruturadas de modo a identificar pontos de rotura na sequência de argumentação.

Os conteúdos sujeitos à investigação foram limitados à Química avançada da Nuffield, a fim de eliminar outros diferentes que os alunos estudam para exame. As abordagens de ensino do tema foram assim reduzidas e os estudantes teriam gasto mais ou menos o mesmo tempo com o estudo dos tópicos e teriam completado um trabalho prático semelhante.

As informações relacionadas com os objectivos dos tópicos dos itens foram usadas em exames do nível – A, em anos anteriores (1975 a 1979), e foram fornecidas pelo departamento de exames escolares da Universidade de Londres.

Foram assim investigados três grupos de questões:

1. Dificuldades dos candidatos, especialmente os mais fracos, em:
 - a. Reconhecer e classificar reacções de oxidação-redução.
 - b. Utilizar o conceito de número de oxidação.
2. A estequiometria das reacções é problemática quando:
 - a. São dadas as semi-reacções que lhes permitam o balanço da equação global.
 - b. São dados os estados de oxidação das formas reduzidas e oxidadas dos reagentes e produtos.
3. Os princípios do equilíbrio químico ou ainda não estão completamente compreendidos ou ainda não são facilmente aplicados em novas situações.

Os resultados do trabalho de investigação sugerem que, quando a evidência do teste estruturado é combinada (interceptada) com a obtida por análise de itens objectivos, se detectam as seguintes áreas de dificuldade, comuns a ambos os grupos:

- O uso do número de oxidação rege em algumas situações.
- Uma compreensão dos efeitos das mudanças na concentração do electrólito e da *f.e.m.* da célula.
- Problemas que invocam o uso do princípio do equilíbrio químico.
- Escrever a equação estequiométrica e o seu uso em cálculos.
- Um uso não razoável da estequiometria 1:1 em cálculos, possivelmente baseado na tradicional fórmula da $N_1V_1 = N_2V_2$.

Em jeito de conclusão, o autor diz que as descobertas de um teste estruturado parecem apoiar os pontos de vista dos professores que argumentam o

descontentamento dos estudantes quando usam a informação do E° para prever o sentido da reacção e não estavam certos das convenções das células. Ainda se demonstra que os problemas dos alunos escoceses com 15 anos de idade, salientados por Duncan e Johnstone, relativamente à estequiometria continuam ainda presentes para muitos alunos no final do nível – A.

Garnett's e Treagust (1990) ⁽¹¹⁾ colocam em discussão algumas implicações para o ensino de Ciência, emergentes de uma investigação realizada sobre a compreensão dos estudantes em Electroquímica. Este trabalho foi baseado no método da entrevista em grupo, permitindo mesmo a resposta na forma de diálogo entre os alunos que tinham de comum a sua avaliação, nota 12.

Os autores recordam um trabalho de investigação que efectuaram em 1988, onde foram identificadas cinco áreas problemáticas, que mais contribuíam para a falta de conhecimentos dos estudantes de Química.

As áreas identificadas eram:

- Compartimentalização de conhecimento contingente
- Conhecimento prévio inadequado
- Diferentes interpretações da linguagem científica
- Utilização de múltiplas definições e modelos
- Aplicação desadequada de conceitos e algoritmos.

A partir dessas áreas-problema, os autores deduzem nesta investigação a existência de oito implicações directas no desenvolvimento do currículo científico e consequente prática de ensino que poderão vir a melhorar a compreensão conceptual dos alunos.

Na primeira área-problema destacou três aspectos relacionados com conotações na Química e na Física e são:

1.º As disciplinas são apresentadas como disciplinas não relacionadas. Os autores sugerem que os estudantes deviam ser ajudados para que não vejam as disciplinas independentes entre si.

2.º O uso de terminologias inconsistentes em física e em química. Defendem os autores que, quando disciplinas de ciência usam diferentes terminologias para definir o mesmo conceito, a relação entre as terminologias deveria ser divulgada.

3.º Uso de diferentes convenções. Os autores defendem que existe sempre uma convenção mais apropriada, decorrente do consenso científico.

A segunda área-problema inclui aspectos relacionados com conhecimentos que deveriam estar consolidados, o que muitas vezes não se verifica. Concluem que os professores precisam de estabelecer o nível em relação ao qual o conhecimento requerido foi adquirido e planear uma subsequente aprendizagem.

A terceira área-problema trata da linguagem que é utilizada e a interpretação que os estudantes fazem da mesma. Aqui o autor considerou dois aspectos:

I – Uso de linguagem comum num contexto científico: muitas palavras usadas em ciência têm significados diferentes da linguagem comum. Os educadores precisam de estar sensibilizados para as interpretações de linguagem dos estudantes e seleccionar termos e expressões sem ambiguidade, mas que ao mesmo tempo retratem fielmente o conceito apresentado.

II – Uso generalizado de afirmações não qualificadas. Conclui o autor que professores e aperfeiçoadores de currículo precisam ser cuidadosos em fazer afirmações inqualificadas acerca dos conceitos. Os estudantes tendem a interpretá-las literalmente e usam-nas mais extensivamente do que é preciso.

A quarta área-problema trata o uso de modelos e definições múltiplas. Os autores recolhem da entrevista que alunos que cometeram erros usaram definições alternativas. Mais uma conclusão a tirar é: se a instrução requer o uso de múltiplas definições, ou modelos, então, as limitações desses modelos devem ser enunciadas.

A quinta e última área-problema diz respeito a uma aplicação deficiente de conceitos e algoritmos. Uma importante observação do trabalho de pesquisa foi que os alunos têm uma tendência a aplicar conceitos e a construir algoritmos de forma errada sem

fazerem uma tentativa prévia para procurar compreender o problema ou analisá-lo. Isto é, dizem o que pensam e não pensam no que dizem.

Em síntese, o trabalho efectuado permite discutir, de uma forma séria, importantes implicações no ensino/aprendizagem em ciência, por via de uma pesquisa efectuada em estudantes de Electroquímica.

Garnett e Treagust [1992 a)] ⁽²⁾ referem neste trabalho de investigação a existência de concepções alternativas nos alunos que, de forma inadequada, usam definições no estudo de oxidação-redução e na interpretação de circuitos eléctricos. Os dados recolhidos pelo trabalho de investigação permitem concluir que os alunos tentavam com as suas respostas “fazer sentido”, a partir do conhecimento adquirido e/ou desenvolvido, no estudo de Electroquímica. As implicações da pesquisa são de que os professores responsáveis pela criação de currículos e autores de manuais, cujas intenções passam por minimizar a existência de potenciais concepções alternativas, precisam de estar atentos à relação existente entre o ensino de Química e o de Física. Precisam de estar atentos à existência de “preconceitos” errados acerca de corrente eléctrica, antes de iniciarem o estudo das células electroquímicas, galvânicas e electrolíticas. Muito importante ainda é procurar encontrar a forma de superar as dificuldades dos alunos quando se usa mais do que um modelo para explicar os mesmos fenómenos científicos.

Os autores apresentam como objectivo desta pesquisa a exploração da compreensão em electroquímica, por parte dos estudantes que se encontravam a frequentar um curso de preparação nesta área. A entrevista individual decorreu durante 40 a 50 minutos e foi desenvolvida sobre 32 alunos de Perth, Austrália, a concluir o Ensino Secundário.

Um aspecto importante que os autores do trabalho fazem questão de salientar foi o facto de a investigação desenvolvida ter sido orientada pela noção de que os aprendizes constroem ou geram o seu próprio significado, através da informação que chega até eles, “perspectiva construtivista”.

As respostas dos alunos a cada pergunta foram então agrupadas, sendo de salientar a grande dificuldade de, com objectividade, trabalhar os dados obtidos. Os resultados do trabalho foram discutidos concentrando em sete as áreas problemáticas que os alunos enfrentam:

- Lei da carga
- Corrente eléctrica
- Diferença de potencial e f.e.m.
- Atribuir números de oxidação
- Usar números de oxidação para identificar equações de oxidação-redução
- Interdependência das reacções de oxidação e de redução

Referem os autores que são efectivamente as dificuldades sentidas nestes temas a origem da construção de concepções alternativas em electroquímica.

As conclusões deste trabalho acabam por ficar expressas nas implicações que as concepções alternativas têm no processo de ensino/aprendizagem. Referem que a informação fornecida pelo artigo de pesquisa, antes da entrevista, ilustra bem como os alunos tentaram tirar sentido dos conceitos de electroquímica. Como sugestões que podem melhorar o conhecimento dos alunos acerca de circuitos eléctricos e de oxidação-redução os autores destacam:

I – Ligações entre conceitos comuns em Física e Química deveriam ser previstos, para que os alunos não vejam os assuntos como de disciplinas não relacionadas.

II – Os compêndios de Física deveriam adoptar o modelo de “Electricidade como o Movimento de Electrões em Condutores Metálicos”.

III – Trabalho introdutório sobre Células Electroquímicas precisa ser introduzido com a identificação de quaisquer concepções alternativas dos alunos em electricidade.

IV – Apresentar o uso de mais que um modelo para explicar o comportamento científico é geralmente confuso.

Na conclusão final, os autores salientam que esta investigação examinou o conhecimento dos alunos de dois temas da disciplina de Electroquímica, nomeadamente circuitos eléctricos e oxidação-redução. Os resultados encontrados poderão alertar os professores para concepções alternativas comuns, mantidas pelos alunos, e ainda ajudar os professores criadores de currículo e/ou autores de manuais a conceber estratégias de ensino e aprendizagem que possam minimizar potenciais dificuldades. Ainda se destaca que a natureza desta pesquisa tem realçado diferenças individuais na compreensão conceptual e é um alerta para a necessidade da implementação de currículos flexíveis dirigidos às necessidades de cada aluno.

Garnett e Treagust [1992 b)] ⁽³⁾ apresentam um trabalho de investigação e pesquisa, sobre as dificuldades conceptuais encontradas pelos alunos do nível secundário na aprendizagem de Electroquímica, nomeadamente em células electroquímicas, galvânicas e electrolíticas. O estudo tem como objectivo específico a electroquímica, aprendida por estudantes do ensino secundário após a frequência de 7 a 9 semanas de aula. O método de investigação utilizado foi o de entrevista semi-estruturada e fornece descrições ricas, do ponto de vista da compreensão conceptual e das dificuldades, dos estudantes. O estudo heurístico oferece percepções das explicações dos fenómenos pelos estudantes e identifica causas plausíveis para as essas explicações.

Três concepções alternativas foram identificadas e incorporadas juntamente com outras cinco, previamente assinaladas numa base de trabalho alternativo acerca da corrente eléctrica que envolve o fluxo de electrões. Foi também detectada, nos estudantes, a tendência para gerar os seus próprios conceitos acerca da linguagem científica e da sua generalização.

Cada estudante foi entrevistado durante 40-50 minutos, aproximadamente, depois de completar o estudo de Electroquímica, durante 7 a 9 semanas, com um total de 200 minutos de tempo de aula semanal. Segundo os autores, não foi feita nenhuma tentativa para monitorizar o ensino, ou seja, todos os estudantes usufruíam de igual preparação inicial. Para evitar que desentendimentos ou concepções alternativas, por parte dos professores, pudessem afectar o estudo, a amostra foi seleccionada a partir de diferentes classes, em vez de uma classe ou escola específica. Uma amostra de

aproximadamente 30 foi considerada razoável, porque este número forneceria um alargado âmbito de respostas por parte dos alunos e um número manuseável de entrevistas a serem conduzidas, analisadas e interpretadas.

Os autores, pormenorizando a técnica de dissecação dos dados, dizem que as entrevistas foram gravadas em fita de áudio e analisadas alguns dias após o evento. Por poder vir a ser considerada útil, documentação anedótica foi transcrita na íntegra; as respostas dos estudantes para cada questão foram agrupadas e escritas numa única página. Os critérios de selecção para classificar os erros dos estudantes, como concepções alternativas, foram dois:

I – Em primeiro lugar, o erro considerado era apresentado por dois ou mais estudantes, ensinados por diferentes professores.

II – Segundo, o erro afectava o conhecimento conceptual, em vez do conhecimento factual. Acreditava-se que a listagem dos erros de todos os estudantes produziria uma lista de informação impossível de tratar e sem sentido.

Os resultados obtidos neste trabalho são concentrados em seis questões de dificuldade para os alunos:

- a) Identificação do ânodo e cátodo de células electroquímicas – galvânicas
- b) Compreender a necessidade de uma semicélula-padrão
- c) Compreender o fluxo de corrente em células galvânicas
- d) Compreender a carga sobre o ânodo e o cátodo
- e) Identificar o ânodo e o cátodo em células electrolíticas
- f) Prever os produtos da electrólise e a magnitude da f.e.m. aplicada

Aconteceu ainda que alguns alunos entrevistados empregaram, generalizando, afirmações de carácter factual, parecendo ter uma construção limitada do significado cientificamente aceite e não eram capazes de construir frases para aplicar de acordo com a informação gerada.

Neste trabalho de investigação, os autores, consideram que o mais importante foi a identificação de uma nova base de trabalho alternativa sustentada na noção de que uma corrente eléctrica implica somente electrões em movimento. Outras concepções alternativas importantes, no âmbito da Electroquímica, estavam associadas à noção de que o ânodo e o cátodo possuem cargas e assim não conseguiam explicar correctamente o movimento de carga em células.

Investigadores experientes nesta área debatem que a possibilidade da formação destas, e de outras concepções alternativas associadas, pode ser minimizada com um ensino apropriado e mais cuidadoso. Porque a construção de conhecimento é ainda um fenómeno individual, não se pode nunca garantir que os alunos construirão o sentido conceptual pretendido pelo professor. Sugerem assim os autores que pesquisas futuras podiam concentrar mais os seus esforços na produção de métodos de ensino que minimizassem as concepções alternativas de alunos em Electroquímica.

Sanger e Greenbowe [1997 a)] ⁽⁴⁾ referem, no trabalho de investigação apresentado, a existência e aplicação de concepções alternativas entre os estudantes de Electroquímica e, apesar disso, uma grande maioria dos alunos que demonstravam concepções alternativas eram, no entanto, capazes de calcular potenciais de célula correctamente. Os autores dizem ainda que tal facto é consistente com a investigação que sugere que alguns dos estudantes capazes de resolver problemas quantitativos de investigação revelam, muitas das vezes, falta de entendimento dos conceitos subjacentes. O trabalho resultante da pesquisa efectuada permite discutir as concepções alternativas mais comuns e a origem das mesmas.

Os autores apontam como prováveis origens dessas concepções alternativas o facto de os estudantes não estarem ao corrente da natureza relativa dos potenciais electroquímicos e às afirmações incorrectas e enganosas contidas em alguns manuais de Química. Uma falha técnica menor, decorrente da intervenção ou não da água num processo electrolítico de brometo de alumínio em solução aquosa, é também reconhecida pelo autor como uma potencial origem de uma concepção alternativa. Salientam ainda a importância que algumas concepções alternativas dos estudantes, quando são capazes de explicar de forma adequada as experiências e observações

que eles fazem, parecem lógicas para eles, e são consistentes com a sua compreensão do mundo. Nestes casos, as concepções alternativas dos alunos são muito resistentes à mudança.

Neste trabalho de investigação, a amostra integrou 16 estudantes do estado de Iowa, EUA a frequentar cursos universitários de iniciação em química, após uma formação em electroquímica, e que se ofereceram para este estudo. Os cursos continham estudantes com antecedentes e interesses diversos em química. Não foi feita qualquer tentativa para assegurar que todos eles recebiam igual instrução, mas, de facto, os autores referem que os estudantes de engenharia não estudaram células de concentração, portanto, não foram entrevistados sobre o assunto. Cada estudante foi entrevistado individualmente, durante 40-50 minutos.

Decorrentes deste trabalho, os resultados das entrevistas são discutidos em termos de nove temas de dificuldades dos estudantes:

1. Identificar o ânodo e cátodo de células galvânicas
2. Compreender a necessidade de uma semicélula-padrão
3. Compreender o fluxo de corrente em células galvânicas, electrolíticas e de concentração
4. Identificar a carga no ânodo e no cátodo
5. Prever os produtos e a força electromotriz das células galvânicas
6. Identificar o ânodo e cátodo em células electrolíticas
7. Prever os produtos da electrólise e a aplicação necessária de força electromotriz
8. Identificar o ânodo e o cátodo em células de concentração
9. Prever os produtos e a força electromotriz de células de concentração

Os autores dizem que, agora que foi alargada a lista de concepções alternativas em electroquímica, os investigadores que intervieram neste trabalho debatem que é tempo de concentrar esforços em identificar as fontes destas concepções alternativas e trabalhar na prevenção e reversão das mesmas. Numa tentativa de invocar a primeira preocupação, os autores deste estudo referem que têm examinado vários manuais de Química para iniciação em cursos universitários e verificado que os mesmos constituem-se como possíveis fontes das concepções alternativas dos alunos que estudam Electroquímica. Dizem que talvez seja preciso desenvolver apresentações escritas mais precisas, para evitar o uso de afirmações vagas ou enganosas quando se transmite conhecimento.

No fim do artigo publicado sobre este trabalho de investigação, destaca-se o avanço que se vem sentindo na aprendizagem da electroquímica por via do desenvolvimento do método construtivista. No entanto, referem que é provável que o desenvolvimento de programas neste sentido seja de uso limitado para os estudantes que são actualmente avaliados só por métodos tradicionais.

Sanger e Greenbowe [1997 b)] ⁽⁵⁾ realizaram um estudo no sentido de confirmarem a existência de concepções alternativas dos estudantes relativas ao fluxo da corrente em electrólitos e através da ponte salina. O trabalho permitiu constatar a existência de concepções alternativas já investigadas, acabando por identificar outras, naturalmente mais recentes. Os autores propõem novos métodos que relatem o assunto, de forma a contribuir para eliminar as concepções alternativas no estudo da Electroquímica.

Os autores referem que já vários investigadores têm documentado concepções alternativas dos estudantes, em electroquímica e dizem que uma razão para o interesse neste tema é a de que a opinião dos estudantes e dos professores sugere que a electroquímica é um tema difícil. A investigação em educação em electroquímica confirma a crença dos estudantes acerca da complexidade do problema que naturalmente afecta a sua performance na aprendizagem. Os autores salientam, com alguma mágoa, a existência de vários artigos publicados, apresentando sugestões pedagógicas ou opiniões concretas acerca de métodos mais efectivos de ensinar electroquímica, mas é sua opinião que poucas ou nenhuma delas têm sido testadas.

Como temos visto, são muitos os autores que fizeram investigação nesta área e tal como sugerem existe já um certo consenso sobre as concepções alternativas identificadas no ensino/aprendizagem da electroquímica que, pela sua maior ou menor coincidência, constituem já um dado adquirido.

Os autores referem que as concepções alternativas acerca do fluxo de corrente em soluções de electrólito e na ponte salina, resultantes de uma opinião comum aos investigadores, incluíam noções de que:

- (I) *Os electrões movem-se através de electrólito e da ponte salina, transportados ou transferidos por catiões ou aniões;*
- (II) *Os protões movem-se através de electrólito e a ponte salina, mesmo em soluções neutras ou básicas;*
- (III) *O movimento de iões em soluções não constitui corrente eléctrica.*

Num primeiro momento, o artigo começa com as concepções alternativas dos estudantes e mecanismos propostos relacionados com o movimento de corrente em soluções de electrólito e na ponte salina. Identifica ainda origens prováveis destas concepções alternativas. Este é o tal trabalho que confirma em certa medida o senso comum.

Na segunda parte do artigo, os autores apresentam os resultados de um estudo feito para determinar se ensinar a confrontar activamente a concepção alternativa de que os electrões flúem em solução, recorrendo a animações de computador, fará diminuir o número de estudantes que consistentemente mantêm a concepção alternativa.

Pretendendo assim contribuir para uma efectiva aprendizagem da electroquímica, sugerem entre alguns métodos para prevenir as concepções alternativas um que, no seu entender, tem vindo a aumentar de interesse, o uso de animações em computador. Entendem ser esta uma ferramenta de discurso importante para melhorar a capacidade dos alunos visualizarem e compreenderem conceitos químicos ao nível molecular.

Os autores apresentam no seu trabalho uma tabela com a descrição da animação e do tema em foco na animação em computador. Na prática, cada uma passou três vezes sucessivas, enquanto o professor fornecia uma narração dos acontecimentos.

Concluindo, os autores referem que muitos dos estudantes disseram que as animações de computador são úteis, pois entendem ser difícil captar os aspectos dinâmicos no papel. Dizem ainda que precisam de mais tempo para visualizar as animações, ver-lhes um sentido e copiar a informação importante para os seus blocos de notas. Finalmente, perante as questões pertinentes levantadas pelos alunos, os autores propõem-se colocar as demonstrações por computador num ficheiro de química *on-line*, bem como fornecer fotocópias da palestra de forma a reduzir o tempo que os alunos gastam a copiar as animações nas suas notas.

Ogude e Bradley (1998) ⁽⁶⁾ argumentam que a existência de um mal-entendido sobre a finalidade da ponte salina nas células electroquímicas vem provavelmente da falta de informação explícita e adequada nos manuais. No artigo, referem que, nenhum dos manuais do Ensino Secundário ou mesmo os de Química do 1.º ano do Ensino Universitário em uso na África do Sul continham informação detalhada sobre os processos microscópicos que ocorrem na ponte salina.

O objectivo desta nota científica é sugerir uma abordagem de ensino detalhada, mas simples, apropriada para alunos de química com idade superior a 16 anos, descrevendo a finalidade de uma ponte salina à escala microscópica. Foi sugerida uma demonstração que investigue as células galvânicas, feita durante uma sessão acompanhada no laboratório. A abordagem do tema foi feita através de protocolo, onde constavam representações esquemáticas de células electroquímicas e se encontram assinalados os iões presentes. Foi referido que o movimento dos iões através da ponte salina é muito lento e o objectivo do trabalho era então convencer os alunos que a reacção química desejada não ocorreria se:

- não existir a ponte salina;
- a ponte salina for substituída por um condutor eléctrico, como a grafite ou um fio de cobre.

Foram distribuídas as fichas de trabalho, foram dados 10 a 15 minutos para ler o protocolo e fazer as suas previsões individuais. Em grupo, os alunos realizaram o trabalho prático e foram orientados para encontrar uma explicação aceitável.

As conclusões deste trabalho de investigação, numa base metodológica, sustentada na realização de trabalho laboratorial, resultaram nas seguintes constatações:

- Os alunos de química do 1.º ano da universidade com sucesso em electroquímica foram capazes de explicar a função de uma ponte salina numa célula galvânica.
- Os professores do Ensino Secundário e alguns universitários exprimiram o ponto de vista segundo o qual ensinar aos estudantes a função de uma ponte salina pode ser um processo complexo.

Os autores pensam que a abordagem sugerida é simples e explícita quer para os alunos do secundário ou da universidade. Os autores referem que, numa avaliação desta abordagem de ensino com um grupo experimental e outro de controlo, demonstrou-se que os alunos que foram ensinados na base desta metodologia adquiriram uma melhor compreensão dos processos microscópicos que têm lugar numa ponte salina.

Sanger e Greenbowe (1999) ⁽⁷⁾ realizam neste trabalho uma análise a manuais escolares de química para o ensino secundário no intuito de detectar nos mesmos a existência de pressupostos que conduzam os alunos ao despiste, a conceitos errados, quando não a uma aprendizagem orientada na construção de concepções alternativas. O objectivo deste trabalho de investigação é então o de encontrar, nos manuais escolares, fontes geradoras de concepções alternativas na área da electroquímica.

A metodologia utilizada pelos autores consistiu na escolha de livros escolares de química (dez) de nível universitário, efectuar uma análise exhaustiva dos mesmos, através dos exemplos que eram apresentados em texto, depoimentos ou mesmo desenhos, que naturalmente poderiam conduzir os estudantes à construção de concepções alternativas em electroquímica. A lista dos livros analisados, que na realidade representa a amostra a ser investigada, é referenciada na bibliografia.

O resultado do estudo efectuado é apresentado na forma de uma lista de sugestões gerais acerca do ensino de electroquímica. Os autores referem que as sugestões servem tanto os professores de cursos de química de nível universitário, inicial, bem como aos autores de manuais escolares usados nesses cursos. Assim os autores dos manuais deviam:

1. Evitar o uso de simplificações, tais como desenhar o ânodo como a semicélula da esquerda, ou descrever somente o movimento de aniões em soluções de electrólito e na ponte salina.
2. Evitar usar depoimentos vagos ou enganosos e terminologia (tal como “circuito externo” ou “carregados de carga iónica”), em favor de simples e directas descrições dos processos que ocorrem nas células electroquímicas.
3. Calcular potenciais de células usando o método diferencial:
($E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ânodo}}$) em vez do aditivo ($E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{oxid}} + E^{\circ}_{\text{red}}$).
4. Evitar o uso de argumentos electrostáticos simples para prever o movimento de iões e electrões em células electroquímicas.
5. Ter sempre em conta todas as semi-reacções possíveis de oxidação e redução, quando prevêem os produtos de electrólise, incluindo as reacções dos eléctrodos, água e iões em solução aquosa.

Estas implicações para os autores de manuais não são certamente novas; a maior parte destas sugestões foram já previamente dirigidas pelos autores da investigação.

Porque se entende poder ser útil, a conclusão final dos investigadores dos dez manuais revistos neste estudo diz que os mesmos variam na quantidade de afirmações contidas e ilustrações que poderiam ser mal entendidas pelos alunos.

Dois manuais ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ contêm afirmações vagas, enganosas ou incorrectas que poderiam ser interpretadas como corroborando todas as 10 concepções alternativas já conhecidas nesta área.

Por outro lado, 3 manuais ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ contêm afirmações corroborando somente 5 dos 10 conceitos alternativos já conhecidos nesta área.

Sugerem ainda os autores que o montante de afirmações vagas, enganosas e incorrectas contidas nos capítulos de “oxidação-redução” e “electroquímica” destes manuais poderia ser usado como critério base para uma efectiva selecção de manuais escolares.

Huddle, White e Rogers (2000) ⁽¹⁷⁾ apresentam uma descrição dum modelo de ensino a ser usado no estudo do fluxo de corrente em electroquímica. O objectivo é o de procurar uma forma de acabar com conceitos alternativos construídos pelos alunos que estudam electroquímica. O modelo usado na demonstração é constituído por uma célula de membrana semipermeável (em vez da tradicional ponte salina), para completar o circuito e demonstrar a permanência da neutralidade de carga iónica na célula. O uso deste modelo traduziu-se numa melhoria da compreensão dos estudantes de electroquímica quer ao nível do ensino secundário quer mesmo do ensino universitário.

Os autores do artigo tentaram durante vários anos estabelecer um modelo concreto para o ensino de electroquímica que tivesse em conta especialmente as concepções alternativas, igualmente comuns aos alunos que estudam electroquímica na África do Sul. Esse modelo tinha que ser simples e barato, fácil de construir e que não recorresse à electricidade para funcionar. O modelo era constituído por caixas de cartão a fazer de célula, bolas de poliestireno com pionés de cores diferentes, a fazer de iões, bolinhas a fazer de electrões e tubo plástico a fazer de fio condutor.

O trabalho de investigação foi realizado por uma amostra-piloto e uma amostra universitária. Vinte e oito alunas com a nota 12 estudando ciência física numa escola secundária feminina privada de Joanesburgo, África do Sul, foram escolhidas para conduzir o modelo. As alunas reconheceram as limitações do modelo, nomeadamente

a falta de moléculas de água, tamanho, cor e número de partículas e a falta da ponte salina. No entanto, em relação a anos anteriores, a professora encontrou interesse aumentado na aprendizagem da electroquímica, especialmente alunas mais fracas.

Três turmas do 1.º ano de química de 1996 da Universidade de Witwatersrand, Joanesburgo, foram escolhidas para este estudo.

- A turma I consistia de 67 estudantes de química que tiveram notas de pelo menos 60% em matemática e ciências físicas, nos exames finais.
- A turma II era constituída por 45 estudantes do segundo ano do Colégio de Ciência, que estavam a estudar química I durante dois anos num programa de apoio, para os preparar para entrar no ciclo principal da universidade. Os alunos no Colégio da Ciência não possuem os requisitos mínimos, obtidos no exame final, que lhes permitam entrada directa na faculdade. Eles são, na maioria negros que experimentaram anos de escola insuficiente ou difícil, durante os últimos anos de "apartheid" na África do Sul.
- Turma III, o grupo de controlo era composto de 75 estudantes de química (Eng. Química) de capacidade comparável aos da turma I. (Os resultados de testes e exames, para as duas classes principais, não tinham variado mais de 3%, nos últimos dez anos.)

A turma III fez o pré-teste e assistiu a palestras de electroquímica dadas por um conferencista, que, como Sanger e Greenbowe, ensinou a confrontar activamente e, por isso, prevenir ou afastar concepções alternativas neste tópico. A esta turma nunca foi mostrado o modelo. Foi dado um pré-teste a todas as turmas envolvendo 8 tarefas que testavam a compreensão, em vez de conhecimentos dos conceitos de electroquímica. Não foi permitida nenhuma troca de ideias entre os alunos.

O modelo para ensinar electroquímica que é apresentado conseguiu fazer uma escola secundária reduzir concepções alternativas, ajudou os alunos a visualizar o que ocorria ao nível microscópico na célula electroquímica e habilitou-os mais na electroquímica.

Esta pesquisa mostrou também que alunos de química numa universidade sul-africana manifestam muitas das concepções alternativas em electroquímica encontradas por outros investigadores em estudantes australianos e americanos.

O uso do modelo levou a um melhoramento significativo no entendimento dos estudantes do que ocorria ao nível microscópico numa célula electroquímica e ajudou a identificar as já conhecidas concepções alternativas

Os autores terminam dizendo que, se esperarmos que toda a mudança conceptual seja de natureza radical, é equivalente a esperar que toda a ciência válida seja revolucionária. É por isso improvável que a demonstração do modelo levasse a uma total erradicação das concepções alternativas apontadas numa turma de alunos.

Sanger e Greenbowe (2000) ⁽¹⁾ investigaram os efeitos resultantes da conjugação de duas estratégias baseadas em animações por computador de processos químicos microscópicos que ocorrem numa célula galvânica e ensino de mudança conceptual baseada em demonstrações químicas sobre concepções dos estudantes quanto ao fluxo de corrente em soluções de electrólito. Tal como referem os autores no artigo, já vários investigadores têm relatado concepções alternativas dos estudantes em electroquímica, que derivam das suas respostas a questões conceptuais de escolha múltipla (*Allsop e George, 1982* ⁽¹⁰⁾, *Ogude e Bradley, 1994* ⁽¹⁸⁾), ou entrevistas de estudantes [*Garrett e Treagust 1992 a)* ⁽²⁾, *1992 b)* ⁽³⁾, *Sanger e Greenbowe, 1997 a)* ⁽⁴⁾]. A concepção alternativa de que “os electrões fluem em soluções de electrólito” é onnipresente em electroquímica e, de facto, foi a única concepção alternativa comum referida por cada um destes investigadores.

A possibilidade de contribuir para a erradicação total ou parcial desta concepção alternativa constituiu-se assim como um grande objectivo na realização deste estudo investigativo. O estudo foi realizado com estudantes matriculados numa única secção, num curso universitário de introdução à química, entendido necessário para a preparação dos estudantes nos níveis seguintes. Os estudantes pertenciam a uma universidade americana do Centro-Oeste. A amostra foi de 135 dos 190 estudantes matriculados.

Os autores referem que este estudo de investigação efectuado é quase experimental na sua natureza, fazendo uso de dois factores:

- os estudantes foram escolhidos aleatoriamente, por secção de recitação, para o tratamento de grupos, e cada tratamento durante um período de recitação único de 50 minutos;
- cada grupo de tratamento recebeu instrução equivalente, quanto ao cálculo de potenciais de célula, com uso do método da diferença de potencial e sobre fluxo de corrente nos circuitos de uma célula galvânica.

As duas variáveis independentes investigadas foram o uso de animações de computador e a educação na mudança conceptual.

As animações de computador usadas neste estudo retratam os processos electroquímicos ocorrentes numa célula galvânica de cobre/zinco, ao nível microscópico, e centra-se nas semi-reacções que ocorrem em cada eléctrodo metálico e a transferência de iões da ponte salina para os 2 compartimentos das semicélulas. Os estudantes que não visualizaram as animações de computador receberam instrução similar, usando desenhos a giz de quadro, na sala de aula.

Esta experiência usou instrução de mudança conceptual, baseada em demonstrações químicas, para confrontar a concepção alternativa em debate. Entre as conclusões que os autores fazem deste estudo, destacam-se:

- os estudantes que participaram nesta experiência, e que frequentaram palestras e recitações, que enfatizavam a relação entre as representações microscópicas, macroscópicas e simbólicas e a importância de se ser capaz de responder questões conceptuais visuais, foram mais capazes de responder às questões visuais correctamente que os estudantes que não participaram, mas não houve efeito para as questões verbais, corroborando assim uma investigação já efectuada por outros autores sugerindo que uma educação apropriada, incluindo o uso de animações, pode melhorar a compreensão conceptual.

- Importância que deve ser dada pelos educadores em química no planeamento e implementação de métodos educacionais que promovam a aprendizagem de química, como oposto a simplesmente ensinar os estudantes a como fazerem os testes de química.

Concluem ainda que é preciso realizar mais pesquisa investigativa para determinar o efeito que as acções e a educação de mudança conceptual têm nas concepções alternativas dos estudantes em electroquímica.

Vasini e Donati (2001) ⁽¹⁹⁾ propõem, num artigo de investigação sobre a compreensão dos fenómenos electroquímicos, uma estratégia complementar para a introdução de conceitos sobre células electroquímicas em cursos de química de iniciação na universidade. Referem os autores que frequentemente alguns dos conceitos descritos dos processos electroquímicos, tais como trabalho eléctrico, alteração do sentido das reacções, trabalho máximo, diferenças e semelhanças entre células galvânicas e electrolíticas entre outros, são pouco desenvolvidos neste tipo de cursos.

A estratégia que conceberam assenta num tratamento introdutório destes conceitos, na base de uma analogia entre a expansão isotérmica de um gás perfeito e um processo electroquímico. Tal analogia foi assim discutida, quer do ponto de vista qualitativo quer quantitativo. Na defesa desta estratégia dizem que *“a função de uma analogia adequada é facilitar a aprendizagem e a sua importância é tanto maior, quanto menos ideias pré-concebidas existam nos alunos do domínio considerado”*. Também referem que, *“quando se atinge um determinado desenvolvimento cognitivo num tema, geram-se de uma forma consciente ou não analogias e relações com os conhecimentos previamente existentes”*.

Tal como outros autores já o afirmaram, relativamente a estudantes dos Estados Unidos, Austrália, África do Sul e outros, Vasini e Donati, confirmam que na Argentina muitos estudantes e docentes de química coincidem na existência de dificuldades associadas à aprendizagem do tema Electroquímica.

Os autores apresentam assim todo um desenvolvimento da analogia proposta no objectivo do trabalho *“analogia entre expansão isotérmica de um gás perfeito e um*

processo electroquímico", qualitativa e quantitativamente. Referem que a analogia demonstrada com êxito neste trabalho ainda não foi testada de forma sistemática a fim de confirmar as suas potenciais vantagens, relativamente a outras estratégias, do ensino de Electroquímica.

Por último, como uma continuação deste trabalho de investigação, invocam a importância que o mesmo pode ter no fomento, "*geração espontânea*", de outras analogias adequadas, privilegiando sempre uma discussão aprofundada entre professores e alunos com outras semelhanças e diferenças.

2.3 TRABALHOS EXPERIMENTAIS SOBRE APRENDIZAGEM EM ELECTROQUÍMICA

Elving; Hayes e Mellon (1953) ⁽²⁰⁾ começam por dizer que existem boas razões pedagógicas para incluir nos métodos de análise quantitativa uma determinação por electrodeposição, geralmente de cobre sobre cobre. Referem que este importante método de quantificação gravimétrica é o mais adequado ao estudo/aprendizagem do processo electroquímico e excelente para introdução ao tópico da oxidação-redução. Apresentam assim um aparelho fácil de transportar e que opera directamente com corrente eléctrica 115 V AC. Apresentam os detalhes da construção do aparelho, referem os componentes necessários e apresentam um diagrama completo do circuito eléctrico.

Weinberg (1972) ⁽²¹⁾ sugere uma construção simples de células electroquímicas baseadas numa placa porosa de separação entre a área anódica e catódica de forma a evitar a ponte salina. Sugere material poroso como por exemplo porcelana do cadinho de alundum, disco de vidro sinterizado e um terceiro em membrana de permutação iónica em polietileno ou polipropileno.

Blatt (1979) ⁽²²⁾ refere o electroprocessamento como um processo frequentemente descrito em capítulos que se referem a reacções de oxidação e redução, corrosão e electroquímica. Faz a demonstração de uma experiência de anodização envolvida num processo electrolítico onde a superfície do ânodo de alumínio é convertida numa capa de óxido. Descreve também as condições de operação para fazer a anodização de uma pequena placa de alumínio. No final sugere ainda a colmatagem da capa de oxido formada com um corante aquoso para melhorar o acabamento e realçar a zona anodizada.

Skinner e Franz (1981) ⁽²³⁾ apresentam uma experiência simples que envolve, além da electroquímica, ácido-base. Sugere a extracção de uma solução indicador por fervura de uma porção de couve roxa em água. Filtra-se e temos um indicador rico em antocianinas: vermelhas em solução ácida e verde amarelado em meio alcalino. Faz-se uma montagem numa tina, para a electrólise da água com eléctrodos inertes (grafite) e uma solução de nitrato de sódio com o indicador. Aplicando um potencial torna-se evidente as alterações de cor junto dos eléctrodos. O autor sugere que se

faça o mesmo ensaio com solução de iodeto de potássio e como indicador a fenolftaleína e se contactem resultados similares.

Hendricks *et al.* (1982) ⁽²⁴⁾ fazem uma demonstração de uma electrólise e descrevem a metodologia usada de forma a permitir colorir a reacção. A experiência foi feita na Escola de Minas do Colorado, para apresentação a um congresso aberto de engenharia. O efeito causou grande popularidade. Na experiência, a cor de uma solução de nitrato de sódio com indicador universal perto do eléctrodo é mudada da cor da restante solução, para ambas as duas cores contrastantes, dependendo da reacção do eléctrodo ser a oxidação ou a redução. As duas cores diferentes que se apresentam nos dois eléctrodos da célula pode então ser trocada nas duas direcções repetidamente, ao inverter-se a polaridade dos eléctrodos.

Doeltz; Tharaud e Sheehan (1983) ⁽²⁵⁾ Propõem um trabalho de anodização do alumínio em tiras. Três tiras similares de alumínio são colocadas no ânodo, com ajuda de um clipe que não fica imerso no electrólito de ácido sulfúrico. No fim da electrólise estas 3 tiras são lavadas com água e as suas áreas anodizadas totais são medidas para permitir avaliação consequente da espessura média da cobertura Al_2O_3 . Uma delas é corada com corante aquoso em água fervente. As outras duas vão para tubos de ensaio contendo NaOH e HCl 1 mol dm^{-3} , para comparar as reactividades químicas com as do alumínio limpo e anodizado. Os autores apresentam umas breves explicações das reacções e da forma que apresenta a capa de óxido de alumínio formada. Sugerem ainda um método de cálculo para a determinação da espessura da camada.

Howell *et al.* (1983) ⁽²⁶⁾ apresentam um curto trabalho sobre a preparação de uma ponte salina para trabalhos de electroquímica. Sugerem tubo de látex de pequenas dimensões e o enchimento é feito com solução ligeiramente aquecida de nitrato de potássio com 3% de agar-agar. Basta esfriar e a solução fica gelificada em poucos minutos. Recomenda uma dimensão máxima de 20 cm.

Kelsh (1985) ⁽²⁷⁾ sugere uma experiência surpresa para a electrólise da água. Refere a importância do estudo da electrólise da água no conhecimento dos mais variados aspectos de química, mas sugere que na tradicional montagem da electrólise se faça a substituição do cátodo, normalmente fio de platina, por fio de alumínio e realizar a

electrólise da mesma maneira. Os resultados obtidos mudam radicalmente passando a relação H_2/O_2 para valores próximos do 3:1. Assegurando-se de que não há fugas na bureta do O_2 , os estudantes têm de explicar como devem “consertar” esta experiência simples. Os alunos apresentam várias hipóteses mas só com a remoção da camada de óxido de alumínio formada e uma nova exposição do metal é que se aproximam da resolução do dilema.

Manjkow e Levine (1986) ⁽²⁸⁾ apresentam uma proposta de experiência para a electrodeposição de níquel em cobre. Referem a importância da electrodeposição no combate à corrosão. Os autores dizem que a demonstração é simples, rápida e pouco dispendiosa, sendo bastante importante do ponto de vista da aprendizagem em electroquímica, com visibilidade da ocorrência. Sugerem ainda que se façam outras variações neste trabalho, nomeadamente substituir a fonte de alimentação por uma célula solar (fotovoltaica).

Heideman e Wollaston (1986) ⁽²⁹⁾ apresentam uma sugestão de alteração do electrólito, inerte a usar na electrólise da água, com vista a permitir a visualização da alteração de cor na área catódica e anódica com o indicador verde de bromocresol. O ajuste de acidez a pH 4,5 é feito com umas gotas de ácido acético. O sal usado na água do electrolisador é o sulfato de sódio a 1 mol dm^{-3} . Observa-se no ânodo uma unidade de volume de gás contratando com o electrólito amarelado. No cátodo observa-se duas unidades de volume e o electrólito apresenta a cor azulada. No final, lançando toda a solução do electrolisador num gobelé, surgirá uma solução com uma única cor, verde.

Habich e Häusermann (1987) ⁽³⁰⁾ apresentam um teste de demonstração sobre as variações do pH da água durante o processo electrolítico. Mostra assim que a região anódica fica acidificada e a região catódica alcalinizada. O teste consta em embeber uma pequena mecha de algodão hidrófilo com umas gotas de indicador, colocar numa placa de Petri, introduzir dois eléctrodos inertes (grafite) e deixar a electrólise a decorrer. Junto dos eléctrodos respectivos verificar-se-á a mudança de cor. Sugere o autor o uso de azul de bromotimol, pois o efeito é mais apelativo e relata um caso na Suíça em que a região entre os eléctrodos ficou com a cor verde.

Worley e Fournier (1988) ⁽³¹⁾ realizam uma experiência, decorrente de estudos de corrosão electroquímica, onde encaixam em cada limão uma moeda de cobre e um prego. Com alguns limões assim, e uma vez ligados em série, conseguem manter durante alguns segundos uma pequena corrente eléctrica que permite acender uma pequena lâmpada. Com um limão apenas consegue acender um *led*.

Roffia; Concilialini e Paradisi (1988) ⁽³²⁾ realizaram uma experiência (novamente publicada em Agosto na forma de um teste de demonstração), com o intuito de relacionar a interconversão de energia química em energia eléctrica. O trabalho publicado apresenta a figura completa de um sistema constituído por um electrolisador de água a produzir oxigénio e hidrogénio à custa de uma pilha seca e de seguida uma célula de combustível a receber os gases produzidos e a converter os mesmos em corrente eléctrica usada para mover um pequeno relógio. O sistema, aparentemente perfeito, serviu unicamente para mostrar o funcionamento da pilha de hidrogénio.

Birss e Truax (1990) ⁽³³⁾ referem no artigo que os estudantes que aprendem electroquímica a partir dos manuais do secundário e do primeiro ano de faculdade, experimentam dificuldades com tópicos mais avançados sobre electroquímica. Esperam que a abordagem adoptada na montagem experimental para medição do potencial de uma célula electroquímica satisfaça os alunos. Os autores têm ouvido numerosas explicações de alunos dos benefícios substanciais ganhos pela exposição de representações esquemáticas. Os alunos aparentemente acham mais fácil lembrar que espécies são mais rapidamente reduzidas ou oxidadas quando os potenciais são colocados em forma gráfica, como sugere o artigo. É feita uma recomendação aos professores dizendo que não é pretendido necessariamente que toda a teoria apresentada no artigo seja transmitida aos alunos.

Tanis (1990) ⁽³⁴⁾ realizou uma experiência para iniciação de estudantes do ensino secundário na determinação de potenciais de eléctrodo e inferir a necessidade de existir um potencial-padrão. Só era requerido aos estudantes uns conhecimentos prévios de oxidação-redução. A montagem é simples e consta de um conjunto de 5 tubos de vidro afilado colocados num gobelé com cerca de 1 cm de altura de um electrólito salino em gel de agar-agar. Em cada tubo é colocada uma solução com o catião comum ao fio do metal (Cu, Pb, Mg, Ag, e Zn), que nela mergulha. Fazendo

ligações alternadas a um voltímetro entre um par de metais, é possível estabelecer uma escala relativa de potenciais. De salientar que o trabalho descrito é acompanhado de um protocolo interactivo.

Barral *et al.* (1992) ⁽³⁵⁾ apresentaram os resultados, das respostas dadas pelos alunos em relação a uma questão colocada da seguinte forma: “Escreve o que observas e o que pensas que aconteceu”. No final foi feita uma discussão dos mesmos. Assim, realizou-se a experiência mergulhando uma tira de zinco em HCl diluído e verificou-se a libertação de hidrogénio. Fez-se o mesmo com uma outra de cobre e não houve libertação de bolhas de hidrogénio. Depois foi feito o ensaio com as duas tiras ligadas entre si. Os alunos espanhóis, em número de 29, pertencem ao ensino secundário e têm entre 15 e 16 anos de idade. As respostas foram classificadas em três categorias, de acordo com: interpretação em termos eléctricos e estrutura electrónica (15); interpretações alternativas (11); Repetição da descrição pura (3). Para reflexão ressalta o facto de só dois alunos interpretaram correctamente o processo bem como a direcção do fluxo de electrões.

Yochum e Luoma (1995) ⁽³⁶⁾ realizaram uma experiência aumentada da que tinha sido realizada por Barral; Fernandez e Rodeja, em 1992, com o objectivo de permitir aos alunos ver com clareza a ocorrência das reacções que acontecem, ou não, quando: uma tira de magnésio é colocada em HCl diluído; uma outra de cobre é submetida ao mesmo e não há libertação de bolhas de hidrogénio. Porém, quando os dois metais ligados entre si são mergulhados, em ambos os eléctrodos se verifica a libertação de gás. Outras situações são criadas como mudança na superfície dos eléctrodos mergulhada no electrólito. Os resultados foram da mesma forma compilados em três categorias resultantes da forma de interpretação das reacções que ocorrem. O acrescento à experiência foi uma apresentação em animação vídeo de modelos à escala microscópica. Os estudantes assistiram ao vídeo e consideraram que a demonstração os ajudou bastante a visualizar o processo e a consolidar o modelo mental.

Suzuki (1995) ⁽³⁷⁾ sugere um equipamento simples a utilizar numa montagem de estudo da electrólise da água como substituto do electrolisador de Hoffmann, que, segundo opinião do autor, é caro, frágil e acarreta algumas dificuldades aos

estudantes na leitura dos volumes dos gases libertados. Assim, o artigo refere os materiais necessários, como se trabalham e a forma de os montar no sentido de construir um aparelho similar ao electrolisador de Hoffmann a baixo custo. No artigo refere que este equipamento é para o estudo de electroquímica no ensino secundário. Apresenta figuras em esquema, suficientemente elucidativas, sobre as peças e a montagem final do aparelho. Apresenta ainda resultados de ensaios laboratoriais sobre a electrólise da água, realizados com o referido aparelho de baixo custo.

Zhou (1996) ⁽³⁸⁾ apresenta um trabalho de electrólise da água com o electrolisador Hoffman de forma a permitir fazer uma leitura correcta da proporção estequiométrica dos volumes de O_2 e H_2 libertados. Faz uso do princípio da electrólise efectuando ensaios com diferentes electrólitos inertes, H_2SO_4 , $NaHO$, Na_2SO_4 . Os resultados obtidos eram estudados de forma a minimizar a solubilidade do oxigénio na água (electrólito), para uma gama de voltagem de 18 a 24 VDC.

Swarteling e Morgan (1998) ⁽³⁹⁾ descrevem a realização de uma experiência que consta da montagem em série de limões cravados com eléctrodos de zinco e cobre e/ou magnésio e cobre. A montagem em série é avaliada em função da diferença de potencial criada e aproveitada a corrente da pilha galvânica para fazer trabalhar uma pequena máquina de calcular. É ainda feita uma avaliação da tensão obtida em função do pK_a do ácido cítrico que existe no sumo do limão com uma concentração de 5 a 8%, exteriormente e comparar o valor com aquele que é obtido quando as membranas de fibra no limão constituem uma natural barreira à migração de iões.

Hoffman *et al.* (2000) ⁽⁴⁰⁾ realizaram um trabalho experimental para determinação da carga eléctrica do electrão por via electroquímica. Para tal descrevem a electrólise da água feita no laboratório com um electrolisador Hoffman. A água é acidulada com ácido sulfúrico e aplicada uma corrente contínua de baixa voltagem que garanta uma intensidade de corrente próxima dos 25 mA. O controlo do tempo e de outros parâmetros processuais permite uma análise mais correcta dos resultados. A utilização de uma expressão matemática que relaciona o volume de hidrogénio libertado, o tempo de ensaio, a intensidade de corrente aplicada e a pressão atmosférica local permitem encontrar o valor experimental da carga eléctrica do electrão.

Goodisman (2001) ⁽⁴¹⁾ apresenta uma experiência clássica de construção de células com limão ou outros frutos, através da incrustação de pequenas peças de diferentes metais. Descreve assim experiências simples que servem para elucidar como funciona este tipo de células electroquímicas, procurando eliminar concepções alternativas nos alunos. Pretende mostrar que: a célula não é formada por dois iões metálicos em cada semicélula; a reacção da célula envolve dissolução do metal mais activo e libertação de hidrogénio junto do metal menos activo. Esta experiência simples é assim a forma de responder à questão que historicamente é discutida: "porque as células electroquímicas funcionam?".

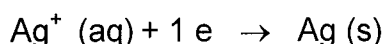
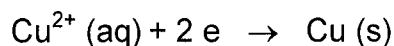
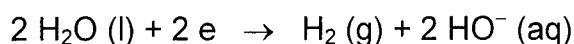
3. DESENVOLVIMENTO DE TRABALHOS

3. DESENVOLVIMENTO DE TRABALHOS

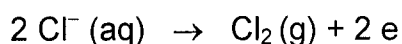
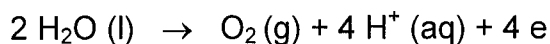
3.1 INTRODUÇÃO A CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE ELECTROQUÍMICA

3.1.1 REACÇÕES DE ELÉCTRODO

Um reacção electroquímica é um processo heterogéneo em que ocorre transferência de carga de ou para um eléctrodo, geralmente um metal, carbono (grafite) ou um semiconductor. A transferência de carga pode ser um processo catódico em que uma espécie é reduzida pela transferência de electrões de um eléctrodo. Exemplos destas reacções, importantes em tecnologia electroquímica, são:



De forma análoga, a transferência de carga pode ser um processo anódico onde uma espécie é oxidada pela remoção de electrões para o eléctrodo. Exemplos relevantes são:



Obviamente, a electroquímica é possível apenas numa célula contendo um ânodo e um cátodo e, uma vez que não é possível a acumulação de cargas positivas ou negativas na célula, a quantidade de electrões que participa na redução no cátodo e na oxidação no ânodo, tem de ser igual. Além do mais, a necessidade de manter o balanço de carga em todo o sistema acarreta outras consequências importantes:

1. Para que ocorra a electrólise, os electrões têm de passar do ânodo para o cátodo através do circuito eléctrico externo que liga os dois eléctrodos.

2. Tem de haver um mecanismo que garanta o transporte de carga entre os eléctrodos no interior da célula.

Com efeito, o movimento de iões através da solução, e de um qualquer separador permeável ao fluxo iónico entre os eléctrodos, é responsável por manter a neutralidade de carga no interior do electrólito; os aniões movimentam-se em direcção ao ânodo e os catiões em direcção ao cátodo, em quantidade suficiente para manter o balanço de cargas. Na prática, a carga pode não ser transportada pelos mesmos iões através do electrólito entre os eléctrodos.

O igual número de electrões que atravessa a superfície de cada eléctrodo e consequentemente o circuito eléctrico externo determina em larga medida o caminho que procuramos para compreender ou estudar as reacções de eléctrodo e as células electroquímicas. A intensidade de corrente, i , constitui um indicador da quantidade de electrões que se movimentam através do circuito externo. É também um indicador adequado da velocidade das reacções de eléctrodo e também das alterações químicas em toda a célula.

Além disso, a carga, q , que passa através do circuito eléctrico externo, serve como indicador da extensão da transformação química em cada eléctrodo. A carga necessária para converter m mol de espécie reagente em produto, numa reacção de eléctrodo em que há transferência de n electrões, pode ser calculada pela aplicação das leis da electrólise de Faraday:

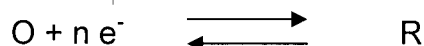
$$q = \int i \, dt = m n F \quad (3.1)$$

onde F representa a constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$).

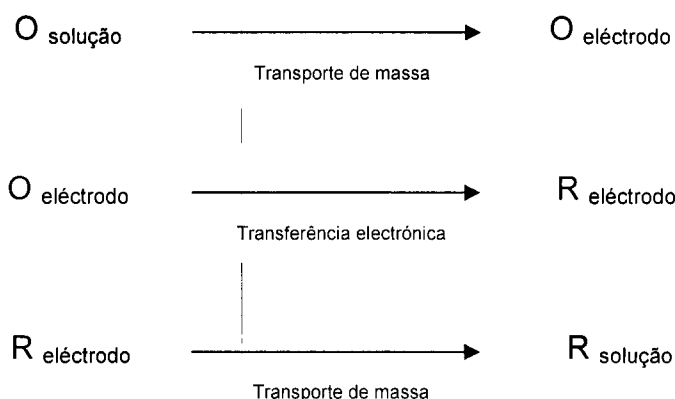
A reacção global que ocorre na célula electroquímica resulta da adição das reacções anódica e catódica.

3.1.2 NATUREZA DAS REACÇÕES DE ELÉCTRODO

A mais simples das reacções de eléctrodo é talvez a que interconverte, numa superfície inerte, duas espécies, Oxidante (O) e Redutor (R), que são completamente estáveis e solúveis num meio que contém um excesso de electrólito inerte:



Mesmo neste caso, a reacção de eléctrodo resulta de uma sequência de passos elementares; para manter uma corrente é necessário fornecer um reagente à superfície do eléctrodo e remover deste o produto formado e ainda que ocorra transferência electrónica à superfície do eléctrodo. Por exemplo, em condições experimentais onde a espécie oxidante é reduzida a uma espécie redutora, a reacção do eléctrodo ocorre, pelo menos, em três passos:



Uma vez que a velocidade de redução e, consequentemente, a densidade de corrente catódica é determinada pela velocidade do processo global, ela depende do valor do passo mais lento (passo limitante). Assim, para compreender as características de uma reacção de eléctrodo, precisamos de conhecer quer o mecanismo de transporte de massa quer o de transferência electrónica. As reacções de eléctrodo com interesse em tecnologia electroquímica raramente são assim tão simples. Quase sempre envolvem transferência de múltiplos electrões e pelo menos três outros tipos de processos: reacções químicas, adsorção e formação de fase ⁽⁴²⁾.

Nas reacções químicas ocorrem alterações de composição para dar origem à formação duma nova espécie, produto. Em condições favoráveis, pode haver um único passo de reacção conduzindo a um produto, mas, com a formação de intermediários, é comum haver reacções competitivas que conduzem a uma mistura de produtos. Geralmente, a reacção química pode ser um processo homogéneo quando a espécie R é removida da superfície ou um processo heterogéneo que ocorre quando a espécie R é adsorvida à superfície. Com menos frequência, verifica-se que a espécie electroactiva, O, não é a espécie principal em solução mas é apenas formada por um processo químico, isto é, a reacção de eléctrodo perturba um equilíbrio em solução homogénea.

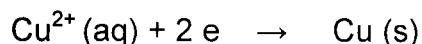
A adsorção traduz uma sequência de reacções onde se pressupõe que a transferência electrónica ocorre na superfície do eléctrodo, sem formação de ligação química entre a superfície e O ou R. Pode não ser este o caso e para a reacção prosseguir ser necessário os reagentes, ou intermediários ou o produto, serem adsorvidos no eléctrodo. Além disso, a adsorção tem outro papel fundamental em tecnologia electroquímica. Nas reacções electrocatalíticas (ex. libertação de H_2 em Pt), a adsorção de intermediários é um passo decisivo, pois a presença destes na superfície permite passos alternativos de mais baixas energias de activação. Além disso, a adsorção de espécies não envolvidas directamente no processo de transferência electrónica é usada para modificar a reacção global de eléctrodo (ex: aditivos usados em electrodeposição).

Na formação de fase, a reacção de eléctrodo pode implicar a formação de uma nova fase (ex: electrodeposição de metais), ou a transformação de uma fase sólida impura noutra nova fase purificada. A formação de uma nova fase é ela própria um processo de múltiplos passos que exige a nucleação e o crescimento subsequente.

Uma vez que as reacções de eléctrodo normalmente implicam a transferência de vários electrões, as complicações atrás referidas acontecem intercaladas de forma aleatória, assim como precedendo ou seguindo uma transferência de electrões. Além disso, podem surgir situações muito complexas. Por exemplo, é possível que uma reacção de eléctrodo envolva transferência electrónica, difusão, outras reacções químicas, transformação de fase e adsorção de intermediários.

3.1.3 DEFINIÇÃO CONVENCIONAL DE POTENCIAL DE ELÉCTRODO

Os processos de eléctrodo envolvem naturalmente a transferência de carga entre fases. Por exemplo a equação



representa uma reacção de redução pois a mesma ocorre com consumo de electrões.

Uma reacção de oxidação ocorrerá então com libertação de electrões e a reacção global de oxidação-redução traduz-se pelo balanço dos electrões libertados na oxidação e consumidos na redução. Os electrões movimentam-se entre os eléctrodos através do circuito externo de condutores eléctricos metálicos onde passa a existir uma diferença de potencial. É sempre possível, e mais fácil de interpretar, a representação química da reacção de oxidação e de redução como reacções de eléctrodo que sabemos ocorrerem em simultâneo. Semi-reacções ou meias-reacções são termos correntes em electroquímica que mais não significam do que uma reacção de eléctrodo, de oxidação ou de redução.

Exemplos práticos de reacções de eléctrodo:

Equação da reacção de eléctrodo	Eléctrodo
$2 \text{H}^+(\text{g}) + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	$\text{Pt} \text{H}_2(\text{g}) \text{H}^+(\text{aq})$
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e} \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	$\text{Zn}(\text{s}) \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
$2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}$	$\text{Pt} \text{Cl}^-(\text{aq}) \text{Cl}_2(\text{g})$
$2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}$	$\text{Al}(\text{s}) \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$

A diferença de potencial criada entre os eléctrodos, por força da passagem dos electrões, é determinada pela intensidade de corrente que atravessa o condutor metálico e como tal foi necessário definir uma quantidade que seja característica do sistema, designada por força electromotriz de uma célula electroquímica. Por convenção da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a força

electromotriz de uma célula galvânica é igual ao valor limite da diferença de potencial eléctrico entre dois condutores metálicos idênticos, ligados a cada um dos eléctrodos quando é nula a corrente que passa na célula. A medição da força electromotriz de uma célula pode ser feita por interposição de um potenciómetro entre os eléctrodos da célula.

A definição termodinâmica de potencial de eléctrodo é determinada pela diferença de potencial Galvani entre duas fases e não é passível de ser medida directamente. A medida da diferença de potencial Galvani entre duas fases obriga à introdução no circuito de pelo menos uma outra interfase. Este motivo conduziu à definição convencional de potencial de eléctrodo, em termos de diferença de potencial Galvani entre duas fases quimicamente semelhantes, usando a medição de força electromotriz.

3.1.4 TERMODINÂMICA DE CÉLULAS REVERSÍVEIS

Compreensivelmente as reacções electroquímicas só ocorrem quando no sistema estão presentes os dois eléctrodos, o cátodo, onde ocorre a redução e o ânodo onde ocorre a oxidação. Oxidação e redução são assim as duas semi-reacções que se completam com uma transferência de igual número de electrões. É este conjunto de dois eléctrodos postos em contacto através de um electrólito que se designa por célula electroquímica. A notação de meia-célula ou semi-célula corresponde a um único eléctrodo, cátodo ou ânodo.

Diz-se que uma célula assim formada é reversível quando a direcção da reacção da célula pode ser invertida variando, de uma quantidade infinitamente pequena, o potencial aplicado por um potenciómetro, acima ou abaixo do valor de equilíbrio, de forma a anular a intensidade de corrente. O sentido da passagem de corrente depende do sentido da variação de potencial aplicado: se a variação de potencial aplicado conduzir a um valor inferior ao da força electromotriz, o processo espontâneo corresponderá a uma redução no eléctrodo ligado externamente ao terminal negativo e no outro eléctrodo, positivo, ocorrerá uma oxidação. Se a variação de potencial for de tal forma elevada que dê origem a um potencial superior à força electromotriz,

verificar-se-ão os fenómenos de eléctrodo inversos. Em células de reacções irreversíveis, inverter o sentido da passagem da corrente pode dar origem a reacções totalmente diferentes das que ocorrem de forma espontânea.

A variação da função de Gibbs para a reacção da célula está relacionada com o valor da força electromotriz de células reversíveis, E , através da relação:

$$\Delta G = - n F E \quad (3.2)$$

em que n , representa o menor múltiplo comum dos números de electrões envolvidos na oxidação e na redução.

A variação da função de Gibbs tem um sinal associado à direcção da reacção de célula e como esta é reversível, a inversão deste corresponde à inversão da direcção da reacção. O sinal de ΔG , propriedade extensiva do sistema, pode relacionar-se com o sinal de E , propriedade intensiva do sistema, de modo a conhecer-se a direcção espontânea da reacção de célula. Assim, se o sinal de E for positivo, isso significa que o sinal de ΔG é negativo e a direcção da reacção espontânea é a que corresponde à representação esquemática em que o eléctrodo catódico se situa à direita e o anódico à esquerda. Se o valor de E for negativo, significa que ΔG é positivo e a direcção espontânea da reacção de célula é a inversa.

No primeiro caso em que se verifica uma variação da função de Gibbs com um valor menor que zero, o sistema gera energia útil e dizemos estar na presença de uma célula galvânica ou pilha. Quando a variação da função de Gibbs é maior que zero, o processo electroquímico só ocorre com o fornecimento de energia ao sistema. Estamos na presença de uma célula electrolítica.

Não deixa de ser importante salientar que o trabalho útil de uma célula galvânica, ou pilha, será traduzido pela capacidade que a mesma terá para produzir trabalho eléctrico, portanto $|\Delta G| = |W|$. Considerando agora que o trabalho eléctrico, realizado pela pilha, W , é positivo e portanto a reacção decorre com perda contínua de energia útil:

$$\Delta G = - W \quad (3.3)$$

Sabemos ainda que o trabalho eléctrico se traduz por:

$$W = q E \quad (3.4)$$

Onde:

W – trabalho eléctrico (Joule)

q – carga total transferida no sistema (Coulomb)

E – potencial da pilha (Volt)

Como a carga correspondente a uma mole de electrões é 96485 Coulomb (1 Faraday), é possível converter a equação (3.4) em:

$$W = n F E \quad (3.5)$$

em que n representa o número de electrões transferidos no processo electroquímico e F é a constante de Faraday. O potencial da célula indica-nos assim a energia máxima que a célula fornece para poder ser convertida em trabalho.

3.1.5 TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE PROCESSOS ELECTROQUÍMICOS

O potencial de uma célula electroquímica, E , é calculado a partir dos potenciais de eléctrodo das semi-reacções anódica e catódica.

Conforme já foi dito, cada uma das reacções de eléctrodo são descritas como meias-reacções e na forma convencional escrevem-se como reacções de redução. A cada uma das reacções encontra-se associado um potencial de eléctrodo padrão, E^0 , medido relativamente ao eléctrodo de hidrogénio padrão quando todas as espécies presentes na célula têm actividade unitária ($a = 1$) ⁽⁴³⁾. Para as semi-reacções, em equilíbrio, o potencial é dado pela equação de Nernst:

$$E = E^0 - R T / n F \sum \gamma_i \ln a_i \quad (3.6)$$

em que γ_i , representa os coeficientes estequiométricos, positivos para os produtos (espécies reduzidas) e negativos para os reagentes (espécies oxidadas).

A equação de Nernst relaciona o potencial de eléctrodo, E , com as actividades das espécies envolvidas na reacção de eléctrodo e com o respectivo potencial de eléctrodo padrão, E° .

Na prática, é mais útil o emprego de concentrações das espécies, c_i , em vez de actividades, a_i . Como, $a_i = \gamma_i c_i$, sendo γ_i o coeficiente de actividade da espécie i , a equação de Nernst pode ser escrita na forma:

$$E = E^\circ - R T / n F \sum \gamma_i \ln c_i \quad (3.7)$$

em que E° representa o potencial formal, dependente do meio, porque inclui o termo do logaritmo do coeficiente de actividade além de E° .

Para uma semi-reacção de redução genérica, será:



onde n é o número de electrões transferidos por cada espécie. Como já vimos, a equação de Nernst

$$E = E^\circ - R T / n F \sum \gamma_i \ln a_i \quad (3.8)$$

apresenta valores positivos de γ_i para os produtos formados (espécies reduzidas) e valores negativos para os reagentes consumidos (espécies oxidadas). A forma mais completa da equação de Nernst passa a ser:

$$E = E^\circ - R T / n F \ln (\prod a_{O_i}^{\gamma_i} / \prod a_{R_i}^{\gamma_i}) \quad (3.9)$$

A concentração das espécies (oxidada e reduzida), na interface depende do mecanismo de transporte de massa das espécies iónicas do interior da solução, normalmente regulado por um coeficiente de transferência de massa, k_d .

Uma reacção reversível decorre do facto de a cinética da reacção de eléctrodo ser muito mais rápida do que o transporte de massa até à interface do eléctrodo. A cinética de uma reacção de eléctrodo é expressa pela constante de velocidade padrão, k_o , correspondente à velocidade da reacção quando $E = E^o$. Daqui podemos concluir que o critério para uma reacção de eléctrodo ser reversível será:

$$k_o \gg k_d$$

Decorre, por analogia com o processo de reversibilidade, que uma reacção de eléctrodo é irreversível quando tem de ser ultrapassada uma barreira cinética, o que só se consegue à custa do fornecimento de uma energia extra designada por "sobretensão", η . Teremos neste caso:

$$k_o \ll k_d$$

A expressão que relaciona o potencial com a constante de velocidade de uma reacção de eléctrodo é:

$$k_c = k_o \exp [- \alpha_c n F (E - E^o) / R T] \quad (3.10)$$

para a redução

e

$$k_a = k_o \exp [\alpha_a n F (E - E^o) / R T] \quad (3.11)$$

para a oxidação.

Onde α_a e α_c representam os coeficientes de transferência de carga, anódico e catódico. Estes constituem um indicador da barreira de activação a vencer na reacção de eléctrodo. No caso de um condutor metálico e para um processo simples de transferência electrónica o valor dos coeficientes é próximo de 0,5.

Uma forma alternativa de representação das velocidades de reacção de eléctrodo consiste na utilização da intensidade de corrente de permuta, i_0 . Esta grandeza está relacionada com a corrente parcial anódica ou catódica no potencial de equilíbrio, E_{eq} , e com a constante de velocidade, k_0 .

As velocidades das reacções de eléctrodo são medidas experimentalmente em relação à corrente que passa, verificando-se que estas grandezas são directamente proporcionais. A dependência da densidade de corrente, j , no potencial é uma exponencial, pelo que a relação entre $\log j$ e o potencial é linear, conhecida por “equação de Tafel”.

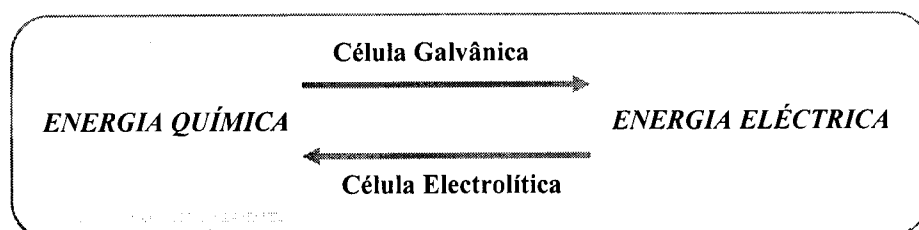
Se nas reacções reversíveis só os parâmetros termodinâmicos e de transporte de massa podem ser determinados, para as reacções quasi-reversíveis e irreversíveis ambos os parâmetros podem ser quantificados. Não podemos deixar de ter em linha de conta o material que constitui o eléctrodo pois o mesmo pode afectar a cinética da reacção de eléctrodo.

3.2 TRABALHOS PRÁTICOS DESENVOLVIDOS

3.2.1 ELECTRÓLISE DA ÁGUA – Determinação da Carga Eléctrica Fundamental ⁽⁴⁰⁾

3.2.1.1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

Sendo a electrólise um processo electroquímico resultante de uma reacção de oxidação-redução ocorrida no seio de um electrólito, esta só ocorre à custa da energia eléctrica fornecida a partir de uma fonte exterior.



A água pura, destilada ou desmineralizada, normalmente utilizada nos laboratórios, devido à sua muito baixa concentração iónica ($[H^+] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ e $[HO^-] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$), apresenta-se com baixa condutividade eléctrica, k , e é classificada, de acordo com P. G. Nelson ⁽⁴⁴⁾, como um "semi-electrólito" (figura 7), próximo de um isolador, não podendo assim ser usada, tal qual, no processo electrolítico.

Electrólitos: $k > 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$

Semi-electrólitos: $10^{-2} \text{ S m}^{-1} > k > 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$

Isoladores: $k < 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$.

No caso da água, a sua condutividade apresenta o valor de $1,2 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$; já para o ácido sulfúrico puro a condutividade apresenta o valor de $5,9 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$.

Para podermos proceder à electrólise da água recorreremos à adição de uma espécie química que em água se torne uma fonte de iões e que sem intervir no processo electrolítico seja capaz de dotar o meio aquoso de uma condutividade eléctrica adequada. O ácido sulfúrico em água, mesmo em pequenas quantidades, é por

excelência um electrólito com características de dissociação, capaz de tornar a solução num electrólito suficientemente condutor, sem que os seus iões (SO_4^{2-} e H^+) tenham qualquer interferência química no processo electrolítico. Os gases produzidos, O_2 e H_2 , são assim resultantes das reacções de oxidação e redução ocorridas nos ânodo e cátodo, respectivamente, por via da energia eléctrica fornecida no processo.

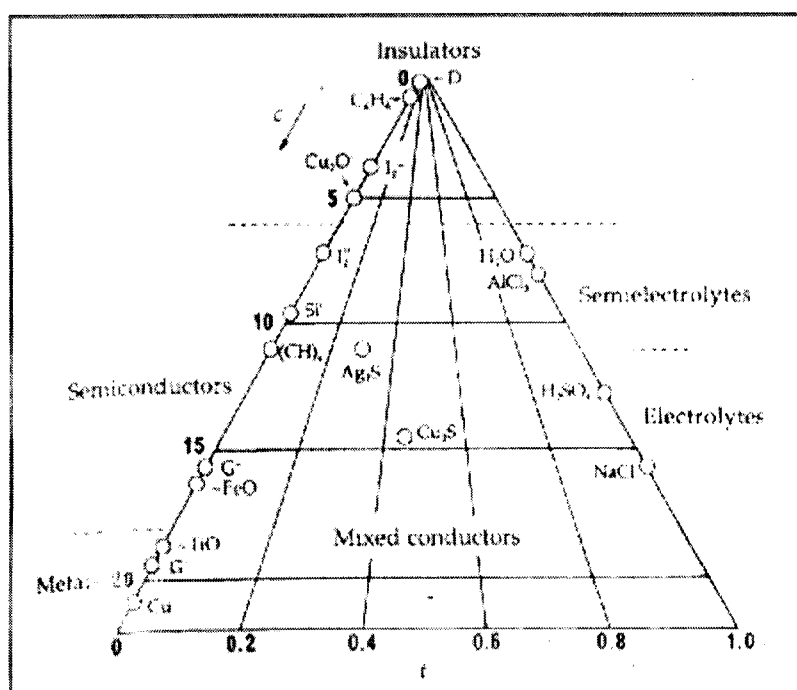


Figura 7 – Gráfico na forma de um diagrama triangular, onde se podem encontrar as posições relativas dos metais, electrólitos e isoladores em função das suas condutividades. ⁽⁴⁴⁾

O vaso reactor onde ocorre a electrólise, designado por “célula electrolítica”, pode ter as formas mais diversas, resultantes de uma adaptação ao estudo concreto que está a ser realizado. O electrolisador de Hoffman (figura 8) caracteriza-se pela facilidade de leitura directa do volume do gás libertado, recolhido nas buretas. ⁽⁴⁵⁾

Os locais onde ocorrem efectivamente as reacções de oxidação e de redução, eléctrodos, são constituídos por materiais sujeitos a uma escolha que tem a ver, essencialmente, com a possibilidade de estes poderem ou não intervir nas reacções que neles ocorrem. O recurso a eléctrodos quimicamente inertes é fundamental para o estudo da electrólise da água. No caso do electrolisador de Hoffman são usados

eléctrodos em fio de platina, enrolado de forma helicoidal, podendo também ser usados eléctrodos em grafite.

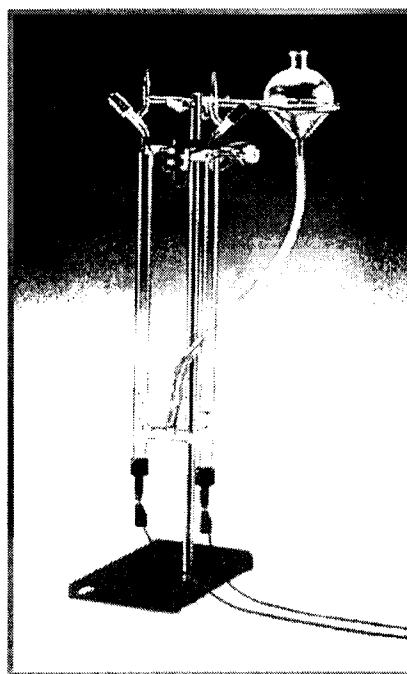
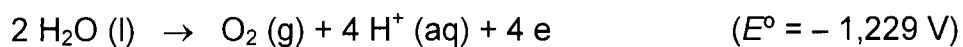


Figura 8 – Electrolisador de Hoffman. ⁽⁴⁵⁾

As reacções de eléctrodo que ocorrem durante o processo electrolítico representam-se pelas seguintes equações químicas:

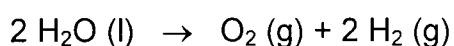
Semi-reacção anódica (oxidação):



Semi-reacção catódica (redução):



Equação global da electrólise:



A reacção de síntese da água líquida por combustão do hidrogénio no seio do oxigénio, no estado gasoso e nas condições padrão, traduz-se numa libertação de energia de acordo com a seguinte equação: ⁽⁴⁶⁾



Para que ocorra a electrólise da água terá de ser fornecida ao electrólito aquela energia, pelo menos. Na prática sabemos que a energia necessária para o processo electrolítico terá de ser superior, tendo em conta perdas de energia por razões de carácter termodinâmico.

O trabalho experimental que é proposto consiste na determinação experimental da carga eléctrica do electrão, através da medição do volume de hidrogénio produzido durante uma electrólise de água acidulada [$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$] e do correspondente consumo de energia durante o processo. O valor da carga do electrão foi cientificamente determinado e o valor aceite como uma constante física universal, dada a sua importância em aplicações no cálculo científico, é:

$$e = 1,60217733 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$$

Se teoricamente o volume de hidrogénio é o dobro do volume de oxigénio, na prática tal não se verifica devido à solubilidade do oxigénio no electrólito que, ainda que baixa, é significativa nos primeiros volumes de gás libertado.

A quantidade de $\text{H}_2 (\text{g})$ libertado é dado por:

$$p V = n_{\text{H}_2} R T \quad (1)$$

$$n_{\text{H}_2} = p V / R T \quad (2)$$

p , V e T representam, respectivamente, pressão, volume e temperatura absoluta do hidrogénio recolhido na bureta do cátodo.

O quantidade de electrões que é consumido na electrólise, num determinado período de tempo, é calculado a partir das leis de Faraday, combinadas na seguinte expressão:

$$n e = i t / N e \quad (3)$$

i , t , N e e representam, respectivamente, a intensidade da corrente que percorre o circuito, o tempo durante o qual se processou a electrólise, a constante de Avogadro e a carga eléctrica do electrão. Da estequiometria da reacção sabemos que:

$$n e = 2 n H_2 \quad (4)$$

Substituindo as equações (2) e (3) na equação (4), resulta:

$$e = (i t R T) / (2 N p V) \quad (5)$$

que permite obter o valor da carga eléctrica do electrão, e , determinada experimentalmente por medição do volume de hidrogénio e da intensidade de corrente eléctrica no processo da electrólise da água.

3.2.1.2 RECURSOS MATERIAIS PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTO: - Fonte de alimentação 12 V DC (PHYWE) ⁽⁴⁵⁾
- Electrolisador Hoffman

INSTRUMENTOS DE MEDIDA: - Barómetro (p / mb)
- Termómetro (t / ° C)
- Régua graduada (h / mm)
- Voltímetro (E / V)
- Amperímetro (i / mA)
- Cronómetro (t / s)

ACESSÓRIOS: - Cabos eléctricos (terminais em pinça crocodilo e/ou banana)
- Gobelé (250 cm³)
- Vareta de vidro (+/- 20 cm)

REAGENTES: - Água desmineralizada
- Ácido Sulfúrico a 97 % p.a.

3.2.1.3 PREPARAÇÃO E MONTAGEM DO TRABALHO EXPERIMENTAL

O electrolisador de Hoffman usado (figura 9) é basicamente constituído por duas buretas de vidro invertidas, interligadas por uma ponte. Esta comunica ainda com uma ampola de carga para restabelecimento de equilíbrio de pressões dos níveis do electrólito. Na base das buretas encontram-se os eléctrodos de fio de platina em espiral, fixados por vareta de vidro em rolhas de borracha e terminando em alvéolos de ligação.

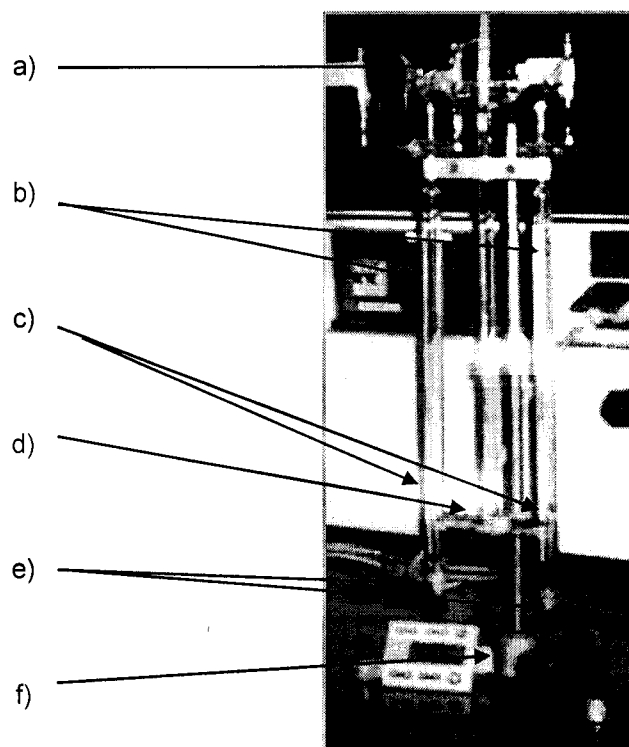


Figura 9 – Fotografia do electrolisador usado no trabalho. a) ampola de carga; b) buretas; c) eléctrodos; d) ponte; e) alvéolos de ligação; f) suporte.

Tendo em atenção o tempo previsto para o ensaio (cerca de 30 minutos) e o valor da intensidade da corrente proposto na referência original ⁽⁴⁰⁾ para a realização experimental, 25 mA, com uma voltagem de 12 V, foram realizados vários ensaios com diferentes concentrações de ácido sulfúrico, tendo-se chegado à conclusão que

no aparelho de Hoffman usado a concentração otimizada de H_2SO_4 seria $0,08 \text{ mol dm}^{-3}$.

Sabemos que o volume de hidrogénio libertado é directamente proporcional ao tempo de electrólise e ao número de electrões gastos na formação desse hidrogénio. A carga eléctrica fundamental pode assim ser deduzida por aplicação da lei dos gases perfeitos com base nos cálculos estequiométricos.

3.2.1.4 EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

Através do vaso central, procede-se à carga do electrolisador de Hoffman com 200 cm^3 de H_2SO_4 $0,08 \text{ mol dm}^{-3}$, lentamente até se restabelecerem os níveis de electrólito nas buretas acima das torneiras de vidro, que devem estar abertas. Verifica-se a não existência de bolhas gasosas nas paredes internas das buretas, fechando-se de seguida as respectivas torneiras de vidro (figura 10).

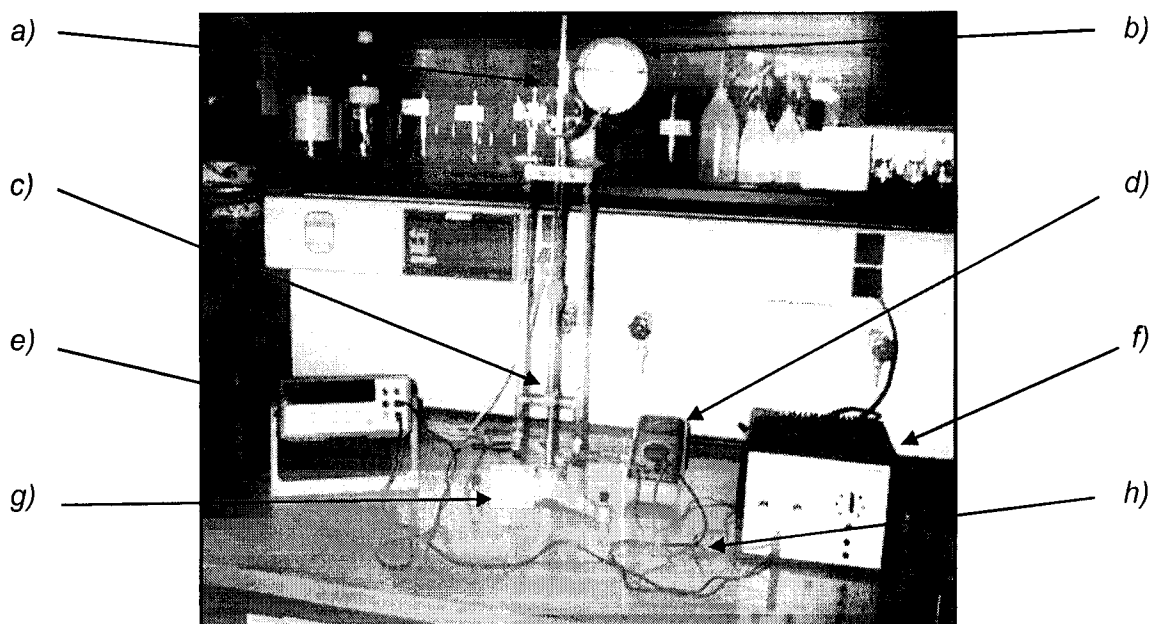


Figura 10 – Foto da montagem usada na realização do trabalho experimental.

a) termómetro; b) barómetro; c) electrolisador; d) voltímetro; e) amperímetro; f) fonte de alimentação; g) cronómetro; h) cabos de ligação eléctrica.

Procede-se às ligações dos cabos com terminais de pinça/crocodilo e banana à fonte de corrente, ao voltímetro em paralelo e ao amperímetro em série. Deixa-se para o final a ligação aos terminais dos eléctrodos do electrolisador. Antes de fazer a ligação final, coloca-se um termómetro no electrólito a partir do vaso central e um barómetro na vizinhança da banca de trabalho. Faz-se a ligação final dos terminais e em simultâneo inicia-se a contagem do tempo, ligando o cronómetro.

É necessário ter em atenção o ajuste das flutuações de corrente a ser feito na fonte de alimentação DC, através do botão de regulação da voltagem de saída, de forma a procurar manter constante a intensidade de 25 mA no circuito. A voltagem deverá ser de 12 V DC, ajustando-se a ± 2 V.

Na conclusão de cada ensaio, a pressão de hidrogénio na bolsa gasosa da bureta catódica é ligeiramente inferior à pressão atmosférica, dada a elevação do nível do electrólito no vaso central acima do nível da bureta e a pressão do vapor de água no interior da bureta. Este diferencial de alturas tem a sua importância no cálculo da pressão de H_2 (g), feito a partir da seguinte expressão:

$$p_{H_2} + p_{H_2O \text{ (electrólito)}} = \rho g h + p \quad (6)$$

Onde: p_{H_2} – pressão do hidrogénio no interior da bureta

$p_{H_2O \text{ (electrólito)}}$ – pressão de vapor da água

ρ – massa volúmica do electrólito

g – aceleração gravítica do local

h – diferença de alturas dos níveis de água (electrólito), na bureta e na ampola

p – pressão atmosférica local

3.2.1.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram efectuadas cinco experiências independentes, durante as quais foram testadas diferentes condições experimentais, tendo em vista uma optimização dos parâmetros propostos no artigo científico de base ⁽⁴⁰⁾. Nas tabelas 1 a 5 são apresentados os resultados obtidos nos trabalhos efectuados.

Tabela 1 – Valores obtidos com diferentes concentrações de electrólito.

$[H_2SO_4] / \text{mol dm}^{-3}$	p / mb	$t / ^\circ\text{C}$	i / mA	t / s	V_{H_2} / cm^3	$\Delta h_{H_2} / \text{mm}$
0,10	1011	25,0	40	600	3,1	110
0,10	1011	25,0	40	900	4,5	195
0,10	1011	25,0	40	1200	6,6	133
1,00	1010	24,5	235	300	9,0	151
1,00	1010	25,0	190	600	14,5	196
0,20	1010	25,0	80	780	8,5	143

Tabela 2 – Valores obtidos nos ensaios com solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ permitindo-se flutuações na corrente para uma pressão local de 986 mb.

p / mb	$t / ^\circ\text{C}$	i / mA	t / s	V_{H_2} / cm^3	$\Delta h_{H_2} / \text{mm}$
986	22,0	21,2	1800	3,7	127
986	22,0	21,0	1800	6,3	148

Tabela 3 – Valores obtidos nos ensaios com solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ permitindo-se flutuações na corrente para uma pressão local de 985 mb.

p / mb	$t / ^\circ\text{C}$	i / mA	t / s	V_{H_2} / cm^3	$\Delta h_{H_2} / \text{mm}$
985	22,5	20,5	1200	3,5	127
985	23,0	20,0	1200	3,4	127
985	24,0	20,0	1800	3,1	118
985	25,0	20,3	1800	4,4	151
985	25,5	20,0	1320	3,1	174
985	24,0	19,0	1680	2,9	115

Tabela 4 – Valores obtidos nos ensaios com solução de H_2SO_4 $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, pressão atmosférica constante, 1007 mb, temperatura constante, $24,5 ^\circ\text{C}$, efectuados com ajuste da corrente a 25 mA.

t / s	V_{H_2} / cm^3	$\Delta h_{H_2} / \text{mm}$
1200	3,5	122
1800	5,3	133
1920	6,6	142
1800	6,1	140
1800	6,1	140

Tabela 5 – Valores obtidos nos ensaios com solução de H_2SO_4 $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$, pressão atmosférica constante, 1007 mb, temperatura constante, $24,5 ^\circ\text{C}$, efectuados com o ajuste continuado da corrente a 25 mA.

t / s	V_{H_2} / cm^3	$\Delta h_{H_2} / \text{mm}$
1860	5,6	137
1200	4,1	125
1200	4,2	126
1800	6,1	138

3.2.1.6 CÁLCULOS EFECTUADOS

A partir da equação (6), é possível calcular a pressão do hidrogénio recolhido no interior da bureta:

$$p_{H_2} = \rho \cdot g \cdot h + p - p_{H_2O} \quad (7)$$

Tendo em atenção que a adição de ácido sulfúrico à água é feita em pequena quantidade (a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ o $\rho = 1\,005 \text{ kg m}^{-3}$ e a 1 mol dm^{-3} o $\rho = 1\,050 \text{ kg m}^{-3}$) podemos considerar sem grande erro que a massa volúmica do electrólito é a mesma que a da água, neste caso 1000 kg m^{-3} :

$$\rho = 1\,000 \text{ kg m}^{-3} \quad (8)$$

O valor da aceleração da gravidade no local pode-se considerar:

$$g = 9,807 \text{ m s}^{-2} \quad (9)$$

A pressão atmosférica local foi medida em milibar e convertida em Pascal, de acordo com a equivalência:

$$1 \text{ bar} = 0,9869 \text{ atm} \text{ e } 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pascal} \quad (10)$$

A pressão do vapor de água, p_{H_2O} , considerou-se em vez da pressão de vapor do electrólito, que não seria, de qualquer forma, um valor com uma diferença significativa. Esta é função da temperatura a que se encontra o electrólito, de acordo com os valores apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Valores de pressão de vapor da água a diferentes temperaturas. ⁽⁴⁷⁾

$t / ^\circ\text{C}$	p_{H_2O} / Pa
22,0	2640
22,5	2720
23,0	2810
23,5	2900
24,0	2980
24,5	3070
25,0	3170

As tabelas de valores que se seguem, foram construídas na base de cálculos efectuados a partir das expressões de (1) a (6), com os valores obtidos experimentalmente apresentados nas tabelas 1 a 6.

Tabela 7 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 1.

i / mA	t / s	$t / ^\circ\text{C}$	$10^{-5} p_{\text{H}_2} / \text{Pa}$	$V_{\text{H}_2} / \text{cm}^3$	$10^{19} e / \text{C}$
40	600	25,0	0,9768	3,1	1,63
40	900	25,0	0,9852	4,5	1,67
40	1200	25,0	0,9790	6,6	1,53
235	300	24,5	0,9816	9,0	1,64
190	600	25,0	0,9853	14,5	1,64
80	780	25,0	0,9791	8,5	1,54

Tabela 8 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 2.

i / mA	t / s	$t / ^\circ\text{C}$	$10^{-5} p_{\text{H}_2} / \text{Pa}$	$V_{\text{H}_2} / \text{cm}^3$	$10^{19} e / \text{C}$
21,2	1800	22,0	0,9591	3,7	2,19
21,0	1800	22,5	0,9612	6,3	1,27
20,5	1200	22,0	0,9574	3,5	1,50
20,0	1200	23,0	0,9574	3,4	1,51

Tabela 9 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 3.

i / mA	t / s	$t / ^\circ\text{C}$	$10^{-5} p_{\text{H}_2} / \text{Pa}$	$V_{\text{H}_2} / \text{cm}^3$	$10^{19} e / \text{C}$
20,0	1800	24,0	0,9539	3,1	2,50
20,3	1800	25,5	0,9552	4,4	1,79
20,0	1320	25,0	0,9575	3,1	1,83
19,0	1680	24,0	0,9536	2,9	2,37

Tabela 10 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 4.

i / mA	t / s	$t / ^\circ\text{C}$	$10^{-5} p_{\text{H}_2} / \text{Pa}$	$V_{\text{H}_2} / \text{cm}^3$	$10^{19} e / \text{C}$
25,0	1200	24,5	0,9751	3,5	1,80
25,0	1800	24,5	0,9762	5,3	1,79
25,0	1920	24,5	0,9770	6,6	1,53
25,0	1800	24,5	0,9768	6,1	1,55
25,0	1800	24,5	0,9768	6,1	1,55

Tabela 11 – Valores calculados com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados na tabela 5.

i / mA	t / s	$t / ^\circ\text{C}$	$10^{-5} p_{\text{H}_2} / \text{Pa}$	$V_{\text{H}_2} / \text{cm}^3$	$10^{19} \text{ e} / \text{C}$
25,0	1860	24,5	0,9765	5,6	1,75
25,0	1200	24,5	0,9754	4,1	1,54
25,0	1200	24,5	0,9755	4,2	1,54
25,0	1800	24,5	0,9766	6,1	1,55

3.2.1.7 CONCLUSÕES

Uma vez que os valores obtidos para a carga do electrão resultaram de trabalho experimental, é aceitável que os mesmos apresentem um desvio relativamente ao valor cientificamente aceite, $1,60 \times 10^{-19}$ Coulomb. O facto de não ser possível eliminar todos os erros com probabilidade de ser cometidos no decorrer do trabalho experimental é só por si um argumento válido para justificar muitos dos resultados menos bons que foram obtidos.

De todos os ensaios efectuados, só aqueles em que se fez o ajuste da intensidade de corrente no decorrer do processo electrolítico, actuando na tensão à saída da fonte de corrente, é que permitiram obter valores mais próximos do valor científico.

Aconteceu assim, nos trabalhos realizados, seleccionarmos dois conjuntos de resultados que serviram de base para o cálculo de um valor médio do resultado experimental da carga eléctrica do electrão determinada por electrólise da água, acidulada com ácido sulfúrico. Os valores da tabela 10 permitem encontrar como valor médio experimental da carga do electrão $1,64 \times 10^{-19}$ Coulomb, para um desvio padrão de 0,14. Os valores da tabela 11 permitem encontrar como valor médio experimental da carga do electrão $1,60 \times 10^{-19}$ Coulomb, para um desvio padrão de 0,10.

Ambos os valores médios experimentais obtidos, afectados do correspondente desvio padrão, contemplam o valor científico; no entanto, o ajuste da concentração do electrólito a $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$ em H_2SO_4 apresenta-se como o mais adequado.

O enriquecimento de conhecimentos em química e particularmente o aperfeiçoamento das práticas laboratoriais constituem também um objectivo alcançado.

3.2.2 ELECTRÓLISE DA ÁGUA DO MAR – Determinação experimental da constante do produto de solubilidade do hidróxido de magnésio

3.2.2.1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

Uma área aproximada de 70 % da superfície do planeta encontra-se coberta por água dos oceanos, representando estes 97,4 % da água do planeta terra ⁽⁴⁸⁾. Os restantes 2,6 % correspondem a lençóis de água e gelo. Somente 0,014 % se encontra disponível para o Homem em lagos, rios, etc. A água do mar é conhecida por água salgada, solução que apresenta em média 33 % de sais dissolvidos, representando o cloreto de sódio a sua grande maioria.

Assim, aquilo a que nós vulgarmente chamamos “*água do mar*” é uma matriz muito complexa do ponto de vista bioinorgânico e que se apresenta com as mais diferentes composições, de acordo com a sua origem ou localização no planeta. É nos seus aspectos inorgânicos que a água do mar revela a sua importância como objecto de trabalho no estudo da electroquímica.

A electrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio vem sempre referenciada nos mais diversos livros de Química Geral como exemplo de comparação com o da electrólise do cloreto de sódio fundido. Na realidade o processo electrolítico ocorre de maneira diferente tratando-se de cloreto de sódio fundido ou em solução aquosa e em particular se a solução aquosa for uma matriz tão complexa como é a água do mar.

De acordo com uma publicação da Universidade de Stanford ⁽⁴⁹⁾, para a preparação laboratorial de água do mar são necessários os sais e respectivas quantidades apresentados na tabela 12, devendo ter-se em conta o ajuste do pH da solução a 8,0.

Tabela 12 – Quantidades para a produção de água do mar no laboratório.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	Sal	$c / \text{g L}^{-1}$
0,425	NaCl	24,6
0,009	KCl	0,67
0,0093	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,36
0,0255	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6,29
0,023	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,66
0,002	NaHCO_3	0,18

Estabelecendo três níveis ou escalões de concentração, podemos dizer que a água do mar apresenta em solução, os valores médios de elementos químicos ⁽⁶²⁾ apresentados na tabela 13. Além destes, foram já detectados muitos outros elementos presentes na água do mar, mesmo que em quantidades vestigiais.

Tabela 13 – Elementos presentes na água do mar. ⁽⁵⁰⁾

1º Escalão

Elemento		c / g L ⁻¹
Cloro	Cl	19,500
Sódio	Na	10,770
Magnésio	Mg	1,290

2º Escalão

Elemento		c / mg L ⁻¹
Enxofre	(SO ₄ ²⁻)	905,00
Cálcio	Ca	412,00
Potássio	K	380,00
Bromo	Br	67,00
Carbono	(HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻)	28,00
Azoto	(NO ₃ ⁻)	11,50
Estrôncio	Sr	8,00
Oxigénio	(O ₂)	6,00
Boro	(H ₃ BO ₃)	4,40
Silício	(SiO ₂)	2,00
Fluor	F	1,30

3º Escalão

Elemento		c / µg L ⁻¹
Árgon	Ar	430,0
Lítio	Li	180,0
Rubídio	Rb	120,0
Fósforo	P	60,0
Iodo	I	60,0
Bário	Ba	20,0
Molibdénio	Mo	10,0

Outros autores ⁽⁴⁸⁾ apresentam ainda os valores em percentagem em massa, na forma de um gráfico, sugestivo, como aquele que se apresenta na figura 11.

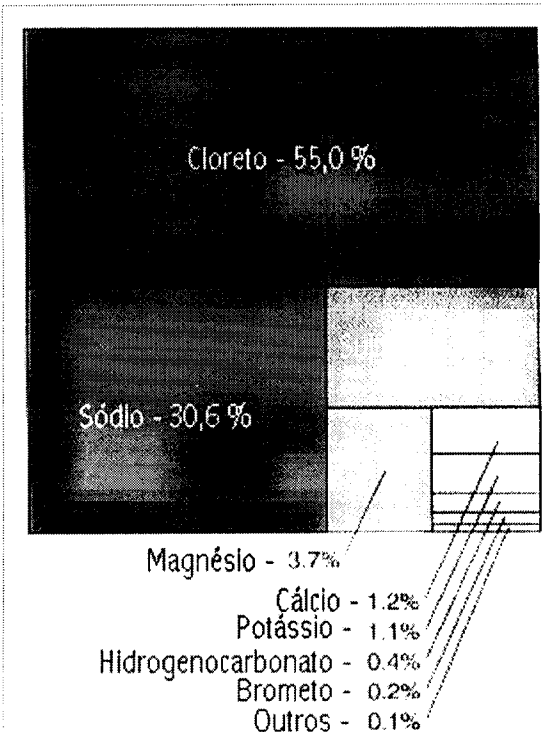


Figura 11 – Apresentação, na forma de um gráfico de áreas (% em massa), das espécies mais relevantes presentes na água do mar.

Outra forma de quantificar as espécies químicas mais significativas presentes na água do mar é a que se apresenta na tabela 14.

Tabela 14 – Valores médios de concentração das espécies mais relevantes, presentes na água do mar.⁽⁵¹⁾

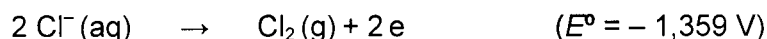
Espécie Química		Concentração	
Elemento	Ião	Do elemento	Do Ião
(metal ou não metal)	(anião ou catião)	(mg/L)	(mol/L)
Cl	Cl ⁻	19 350	0,55
Na	Na ⁺	10 760	0,47
Mg	Mg ²⁺	1 290	0,054
S	SO ₄ ²⁻	903	0,028
Ca	Ca ²⁺	412	0,010
K	K ⁺	400	0,010
Br	Br ⁻	67	0,00083
C	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	29	0,0023
Sr	Sr ²⁺	8	0,000091
B	H ₃ BO ₃	5	0,00043
F	F ⁻	1	0,00007

São estas espécies químicas, na forma iónica, presentes na água do mar que quando esta é submetida a uma electrólise, concorrem para as reacções de eléctrodo.

- No cátodo, dado que os potenciais de redução padrão dos catiões metálicos presentes são superiores ao da água, dá-se a redução da própria molécula de água, com a consequente libertação de hidrogénio gasoso.



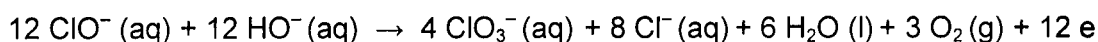
- No ânodo, para além da molécula de água, duas espécies iónicas concorrem para a oxidação, os iões cloreto presentes e os iões hidróxido também presentes em muito baixa concentração ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), juntamente com os que se formam em simultâneo como resultado da reacção catódica. Preferencialmente iria ocorrer a oxidação dos iões hidróxido com a consequente libertação de oxigénio, mas a necessidade de uma sobretensão significativa ⁽⁵²⁾ ⁽⁵³⁾ coloca esta em segundo plano, sendo então a libertação de cloro gasoso no ânodo o produto da electrólise.



Acontece ainda que o cloro apresenta uma solubilidade apreciável no electrólito com pH alcalino, ocasionando a formação de iões cloreto e hipoclorito ⁽⁵⁴⁾.



O ácido clorídrico facilmente se dissocia, originando novamente Cl^- e $\text{H}^+ \text{(aq)}$; o ácido hipocloroso é fraco e o seu comportamento passa por uma reacção com Na^+ e HO^- , formando hipoclorito de sódio em solução, que de imediato origina o ião $\text{ClO}^- \text{(aq)}$. O potencial de redução do hipoclorito é superior ao do cloreto, pelo que ocorre uma reacção anódica conjunta destes iões resultando na formação do ião clorato, ClO_3^- e oxigénio, segundo a reacção traduzida pela seguinte equação química:



Os iões clorato e cloreto podem igualmente formar-se no anólito por dismutação dos iões hipoclorito, em meio básico, segundo a reacção traduzida pela seguinte equação química:



Do que já foi descrito, conclui-se que o processo electrolítico de soluções aquosas de NaCl pode resultar em três caminhos distintos:

- ✓ formação de H_2 , O_2 e solução de NaHO;
 - ✓ formação de H_2 , Cl_2 e solução de NaHO;
 - ✓ formação de H_2 , e solução de NaClO.
- No primeiro caso, a libertação de oxigénio no ânodo só é possível com uma baixa densidade de corrente.
 - No segundo caso, o hidrogénio, o cloro e a alcalinização da solução traduz a situação mais corrente.
 - No terceiro caso, produz-se hipoclorito de sódio de propriedades bactericidas sobejamente conhecidas no tratamento de águas.

Em qualquer uma das situações, no cátodo ocorre sempre a libertação de hidrogénio e a consequente formação de iões hidróxido.

As equações de eléctrodo e os correspondentes potenciais de redução ⁽⁵²⁾, para as espécies que poderão desempenhar um papel preponderante no processo electrolítico apresentam-se na tabela 15.

Tabela 15 – Potenciais padrão e respectiva equação de oxi-redução.

Equação química			E° / V
$\text{K}^{+}(\text{aq.}) + \text{e}$	$\rightarrow$	$\text{K}(\text{s})$	- 2,936
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}$	$\rightarrow$	$\text{Ca}(\text{s})$	- 2,868
$\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{e}$	$\rightarrow$	$\text{Na}(\text{s})$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}$	$\rightarrow$	$\text{Mg}(\text{s})$	- 2,360
$6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightarrow$	$4\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{e}$	- 1,229
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^{-}(\text{aq})$	- 0,828
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6 \text{e}$	$\rightarrow$	$\text{S}(\text{s}) + 8 \text{HO}^{-}(\text{aq})$	- 0,751
$2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}$	$\rightarrow$	$4 \text{HO}^{-}(\text{aq})$	0,401
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}$	$\rightarrow$	$2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	1,359

A água do mar, dada a sua apreciável concentração salina, apresenta uma elevada condutância eléctrica o que faz dela, do ponto de vista electroquímico, um bom electrólito, para além de ser uma solução ligeiramente alcalina com pH próximo de 8,0.

Com o evoluir do processo electrolítico, resulta inicialmente na área catódica um aumento da concentração dos iões HO^- em solução, resultante da redução da água. Este aumento de concentração de HO^- levará, a seu tempo, à formação de um precipitado de hidróxido de magnésio, no momento em que for atingida a concentração limite, determinada pela solubilidade do hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{HO})_2$, à temperatura de trabalho. Aparece assim um precipitado branco de $\text{Mg}(\text{HO})_2$, inicialmente localizado no católito e depois alastrando para o seio da solução, conferindo um aspecto turvo à água do mar contida no electrolisador.

A precipitação completa do $\text{Mg}(\text{HO})_2$ só acontecerá quando a concentração dos iões HO^- for suficientemente elevada para tal. Teoricamente estes valores podem ser determinados, a 25 °C, tendo em conta o teor de magnésio médio existente na água do mar e a correspondente constante de solubilidade à temperatura considerada.

$$K_{\text{PS}} [\text{Mg}(\text{HO})_2] = 9,0 \times 10^{-12}$$

Considerando a água do mar com um pH = 8,0, a concentração inicial de iões hidróxido será : $[\text{HO}^-] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Em média, a água do mar apresenta $[\text{Mg}^{2+}] = 5,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

O início da precipitação ocorrerá então a um pH muito próximo de 10,4.

A quantidade de iões HO^- produzidos na reacção catódica, necessária para a precipitação, é $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

$$[\text{HO}^-]_{(\text{necessário})} = \{ [\text{HO}^-]_{(\text{pp.})} - [\text{HO}^-]_{(\text{inicial})} \}$$

$$[\text{HO}^-]_{(\text{necessário})} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ (teoricamente necessário a pH 8)}$$

Considerando o volume de água do mar em electrólise 1 L, podemos calcular nas condições PTN, o volume de hidrogénio libertado no cátodo para os necessários HO^- , no início da precipitação, $2,9 \text{ cm}^3$.



Para que ocorra a precipitação completa do $\text{Mg}(\text{HO})_2$, o volume de hidrogénio libertado no cátodo terá de ser $1\,209,6 \text{ cm}^3$. A quantidade de magnésio que permanecerá em solução ($1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$) é muito pequena em relação à quantidade média deste ($5,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$), que existe em 1 L de água do mar.

3.2.2.2 RECURSOS MATERIAIS PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTO: - Fonte de alimentação 12 V DC 500 mA (Painel de células fotovoltaicas)

INSTRUMENTOS DE MEDIDA: - Barómetro (p_{atm})

- Termómetro (0° a 100° C)
- Régua graduada (20 a 25 cm)
- Proveta graduada 1L

ACESSÓRIOS: - Cabos eléctricos (terminais de pinça crocodilo e/ou banana)

- Tina de vidro (2 L)
- Suporte universal
- Tubo de vidro (dobrado em cachimbo)
- Rolha de borracha, pequena, $\varnothing$ 5 a 6 mm
- Eléctrodos de grafite, 50 mm, $\varnothing$ = 3 mm (pilha seca)
- Buretas de 25 mL (2)
- Suporte de buretas
- Garras (2)
- Gobelé de 100 mL

REAGENTE: - Água do mar

3.2.2.3 PREPARAÇÃO E MONTAGEM DO TRABALHO EXPERIMENTAL

A preparação deste trabalho prático requer disponibilidade de meios materiais e ainda alguma destreza manual para a construção dos eléctrodos de acordo com o representado na figura 12.

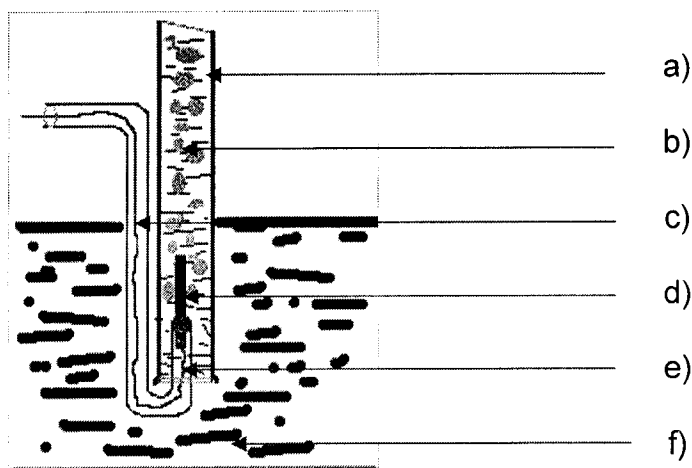


Figura 12 – Representação esquemática (em corte), de um eléctrodo de grafite encastrado num tubo em forma de cachimbo. a) bureta; b) hidrogénio (bolhas); c) fio condutor (cabo eléctrico); d) eléctrodo de grafite; e) tubo de vidro (cachimbo); f) água do mar.

Os eléctrodos de grafite atravessam as pequenas rolhas de borracha perfuradas e ligam ao cabo eléctrico por aperto num orifício, previamente aberto, no bastão de grafite.

Numa tina de vidro de 2 L, colocar 1 000 mL de água do mar, previamente filtrada por papel de filtro a fim de eliminar pequenos resíduos sólidos que por vezes acompanham a água do mar. Registar o pH e a temperatura inicial da água do mar.

3.2.2.4 EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

Procede-se à montagem, de acordo com o esquema, dos tubos dos eléctrodos fixados ao suporte universal por garras (figura 13). Enchem-se completamente as buretas com água do mar, contida na tina, com o auxílio de um pequeno gobelé. Invertem-se, uma a uma, as buretas tapadas com uma pequena rolha de borracha sobre o respectivo

eléctrodo, de forma a manter em equilíbrio hidrostático a água do mar. Retiram-se as rolhas de borracha. Procede-se de tal forma que não fique qualquer bolha de ar no interior das buretas.

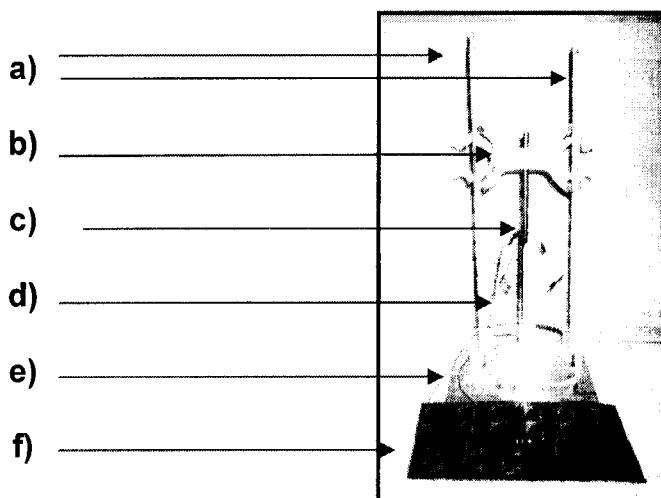


Figura 13 – Foto da montagem realizada no laboratório com fonte de alimentação por um pequeno painel de células fotovoltaicas. a) buretas; b) garra para buretas; c) suporte universal; d) cabos eléctricos de ligação; e) tina de vidro com água do mar; f) fonte de corrente DC (painel fotovoltaico).

Fazem-se as ligações à fonte de alimentação, DC, interpondo um amperímetro e inicia-se a contagem do tempo. Observa-se a formação de hidrogénio no cátodo (eléctrodo inerte de grafite). No momento em que se inicia a precipitação do hidróxido de magnésio, no seio do electrólito, junto do cátodo surgem pequenos flocos brancos que com o desprendimento do gás, se elevam no electrólito contido no interior da bureta. Com a continuidade da precipitação, surge uma abundante turvação branca na água do mar devido à formação do hidróxido de magnésio (figura 14).

A leitura do volume de hidrogénio libertado nas condições experimentais é feita no primeiro momento em que se observa a formação do precipitado, pelo registo do tempo de electrólise. Procede-se à medição da altura de coluna de água no interior da bureta. Faz-se ainda a leitura da temperatura da água na tina e da pressão atmosférica no local. Os ensaios repetem-se até se obter concordância nos volumes de hidrogénio libertado.

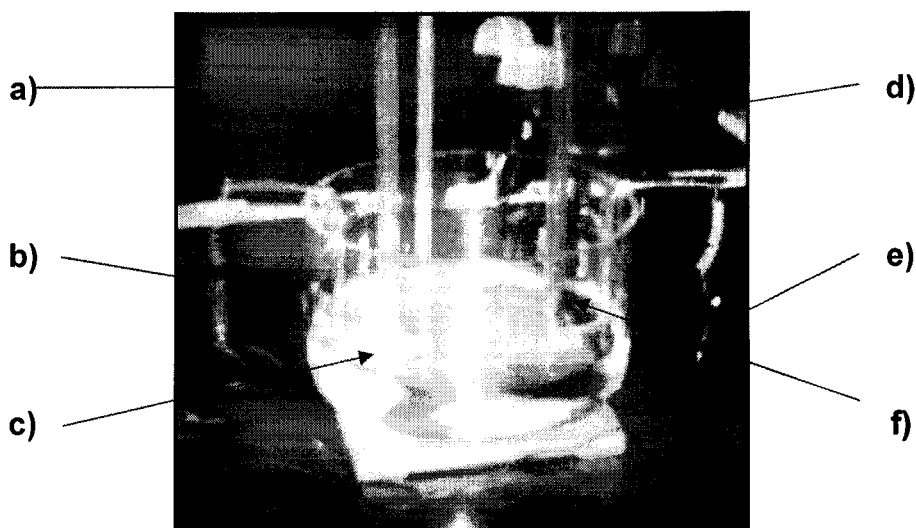


Figura 14 – Pormenor da precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. a) bureta catódica; b) ligação catódica; c) precipitado branco de hidróxido de magnésio; d) bureta anódica; e) ligação anódica; f) coloração amarelada devida ao cloro.

Concluídos os ensaios, a pressão do H_2 (g), do vapor de água e da coluna de água do mar na bureta catódica é igual à pressão exterior dado a recolha ser feita por deslocação de água em tina hidropneumática.

3.2.2.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram efectuadas três ensaios experimentais independentes, com água do mar com pH inicial próximo de 8,1. Foi usado um conjunto de células fotovoltaicas de 12 V DC e 500 mA, colocado junto a uma janela do laboratório. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 16.

Tabela 16 – Resultados obtidos nos ensaios da electrólise da água do mar.

Dados	1º ensaio	2º ensaio	3º ensaio
t (inicial água do mar) / ° C	20	20	25
pH da água do mar	8,1	8,0	8,2
i (média) / A	0,047	0,061	0,087
t (electrólise) / s	1 020	740	507
V (hidrogénio) / m^3	$5,30 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-6}$
h (coluna de água) / mm	266	272	265
p (atmosférica) / Pa	104 200	104 200	104 200
t (final água do mar) / ° C	20	20	25

3.2.2.6 CÁLCULOS EFECTUADOS

O cálculo da pressão do hidrogénio recolhido no interior da bureta é feito a partir da seguinte expressão:

$$p_{H_2 \text{ (libertado)}} + p_{H_2O \text{ mar (hidrostática)}} = p_{atm}$$

onde:

- p_{H_2} - pressão do hidrogénio retido no interior da bureta
- $p_{H_2O \text{ mar}}$ - pressão da coluna de água do mar no interior da bureta em equilíbrio hidrostático com a pressão local
- p_{atm} - pressão atmosférica no local

Com o valor inicial do pH da água do mar, calculamos a concentração inicial de iões hidróxido, $[HO^-]$ presentes antes de se iniciar a electrólise. Partindo do volume de hidrogénio libertado até ao momento em que ocorre a precipitação, é possível calcular a constante do produto de solubilidade do hidróxido de magnésio. Os valores obtidos nos ensaios são apresentados na tabela 17.

Com base na carga eléctrica consumida durante o tempo de electrólise, é possível calcular o rendimento da electrólise, tendo por base o volume de hidrogénio teoricamente formado. Os diferentes rendimentos para os ensaios efectuados podem igualmente ser consultados na tabela 17.

Tabela 17 – Valores calculados com base nos três ensaios da electrólise da água do mar.

Grandezas	1º ensaio	2º ensaio	3º ensaio
q (consumida) / C	47,94	45,14	44,11
n_{H_2} (teoricamente libertado) / mol	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$
p_{H_2} (interior da bureta)/ Pa	104197	104197	104197
n_{H_2} [início da precipitação do $Mg(OH)_2$]	$2,3 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$
n_{HO^-} (inicial)/mol dm ⁻³	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$
n_{HO^-} [início da precipitação do $Mg(OH)_2$]	$4,6 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$
K_{PS} (experimental) $[Mg(OH)_2]$	$4,9 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-11}$
η (electrólise)/%	92,00	91,30	91,30

3.2.2.7 CONCLUSÕES

O trabalho proposto pretende servir para demonstrar que a electroquímica pode ter um alcance mais profundo no domínio da aprendizagem da Química.

Determinar experimentalmente, a uma dada temperatura, o valor da constante de produto de solubilidade do hidróxido de magnésio por electrólise da água do mar pode constituir um momento de interesse para os alunos e tornar a água do mar um objecto de estudo no processo de ensino/aprendizagem.

Os valores encontrados experimentalmente são significativamente diferentes do valor tabelado no entanto este facto não invalida o interesse pedagógico do trabalho.

Um outro aspecto não menos importante neste trabalho é o facto de ele poder ser posto em prática com recurso a meios materiais simples e de baixo custo. ⁽⁴⁹⁾ Um carregador de telemóvel, sem uso por antiguidade pode servir como fonte de corrente contínua. O desmanche de duas pequenas pilhas secas de 1,5 V pode servir para retirar os eléctrodos de grafite do seu interior.

Um outro aspecto interessante é a utilização das células fotovoltaicas como fonte de corrente e assim poder dizer-se que com a luz solar se pode produzir hidrogénio, cloro e retirar o magnésio da água do mar.

3.2.3 PRODUÇÃO DE Cl_2 , Br_2 e I_2 POR ELECTRÓLISE DE HALOGENETOS ALCALINOS EM SOLUÇÃO AQUOSA – Identificação de algumas das suas características físico-químicas. ⁽⁵⁵⁾ ⁽⁵⁶⁾ ⁽⁵⁷⁾

3.2.3.1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

O estudo dos halogéneos, nomeadamente, cloro, bromo e iodo, constitui quase um tema obrigatório em qualquer currículo de Química, nomeadamente no do Ensino Secundário. Esta família de elementos revela-se de grande importância no nosso dia-a-dia pelas inúmeras aplicações que eles e/ou seus compostos têm em domínios tão diversos como por exemplo a produção de polímeros, no tratamento de águas, produção de fotografia e imagem, no fabrico de biocidas, medicamentos e outros.

A configuração electrónica dos halogéneos, próxima da configuração dum gás raro, faz com que eles sejam os elementos mais oxidantes em cada período da tabela periódica. A necessidade de completar a última camada de electrões faz com que as suas moléculas sejam diatómicas, resultando assim de uma ligação covalente pura.⁽¹⁶⁾

O seu número atómico e massa atómica são:

$_{17}\text{Cl} = 35,4530$

$_{35}\text{Br} = 79,9040$

$_{53}\text{I} = 126,9045$

Estes valores nada nos dizem sobre o seu estado físico ou mesmo sobre as suas propriedades físico-químicas, no entanto sabe-se que nas condições ambientais o dicloro, Cl_2 é um gás amarelo esverdeado, moderadamente solúvel em água, o dibromo, Br_2 é um líquido vermelho acastanhado, fracamente solúvel em água e o diiodo, I_2 é um sólido cinzento cristalino com brilho metálico e insolúvel em água (figura 15).

Apesar de ser fácil uma identificação visual nestas condições, o mesmo não acontece com os seus sais no estado sólido - cristais brancos, ou em solução aquosa, incolor. Na natureza predominam na água do mar ⁽⁴⁸⁾ ou em minerais, como no sal-gema, na forma de NaCl , NaBr e NaIO_3 .

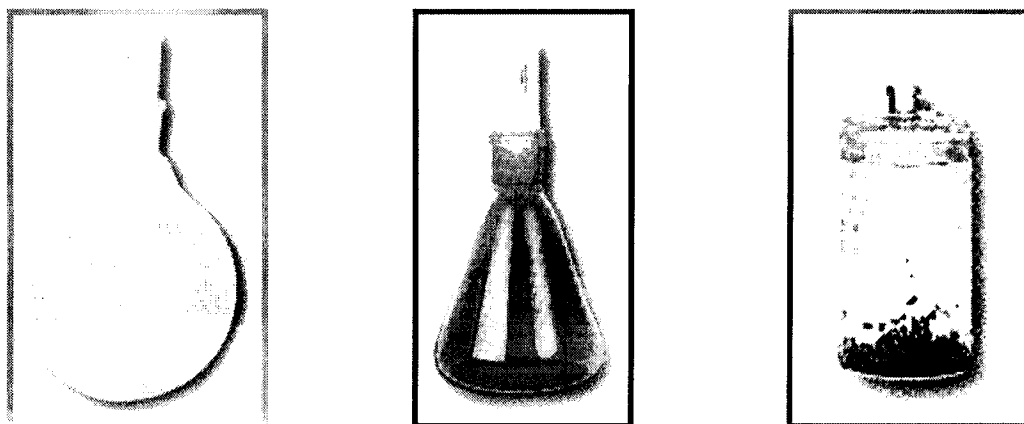


Figura 15 – Recipientes contendo cloro, bromo e iodo, nas condições ambientais.⁽⁵⁸⁾

Quando isolados, a sua perigosidade advém da sua toxicidade e elevada reactividade, o que torna delicado o seu processo de preparação e manuseamento, nomeadamente nos laboratórios escolares. Talvez tenha sido este o principal motivo que levou ao abandono do contacto experimental dos alunos com estes elementos químicos. Apesar de tudo, os programas e manuais escolares de química não deixam de abordar a química dos halogéneos, certamente devido à sua importância industrial.

O processo electroquímico aqui apresentado permite ao aluno, sem qualquer perigosidade acrescida, uma aprendizagem efectiva na obtenção destes halogéneos por via electrolítica e na verificação de algumas das suas principais propriedades físico-químicas. O nosso objecto de estudo vão ser as soluções alcalinas, nomeadamente de sódio, que contenham as espécies iónicas correspondentes: Cl^- , Br^- e I^- .

Tratando-se de sais predominantemente iónicos, as suas soluções aquosas apresentam uma elevada condutividade eléctrica sendo assim classificados como electrólitos fortes.⁽⁴⁴⁾ Quando a solução aquosa, dos sais de NaCl, NaBr e NaI, é submetida a um processo electrolítico, a reacção catódica comum a todos eles resulta na redução da molécula da água por a mesma ocorrer a um potencial inferior ao requerido para uma hipotética formação do metal alcalino presente, sódio, esse muito mais redutor do que o hidrogénio.

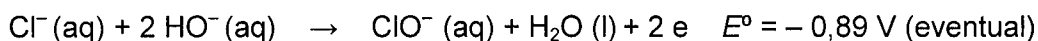
As reacções catódicas podem ser representadas pelas seguintes equações químicas:



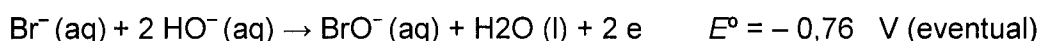
Na reacção anódica verifica-se a libertação do correspondente halogéneo, podendo, em cada caso, ocorrer mais do que uma reacção, em paralelo, de acordo com a concentração e o potencial aplicado.

As reacções anódicas podem ser representadas pelas seguintes equações químicas:

Para o cloreto, Cl^-



Para o brometo, Br^-



Para o iodeto, I^-



3.2.3.2 RECURSOS MATERIAIS

EQUIPAMENTO: - Fonte de alimentação 12 V DC - 500 mA (painel de células fotovoltaicas)

ACESSÓRIOS: - Cabos eléctricos (terminais de pinça crocodilo e/ou banana)

- Tubos de vidro em "U", com tubuladuras laterais (3)
- Suporte universal
- Rolha de borracha, pequena, $\varnothing$ 10/15 mm (6)
- Eléctrodo de grafite, 50 mm, $\varnothing$ = 3 mm (pilhas 1,5 V) (6)
- Garras (3)
- Noz (3)
- Gobelé de 100 mL (3)
- Pipetas Pasteur
- Suporte de tubos de ensaio
- Tubos de ensaio (6)

REAGENTES: - Cloreto de sódio $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$

- Brometo de sódio $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$
- Iodeto de sódio $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$
- Fenolftaleína (solução hidroalcoólica a 1%)

3.2.3.3 PREPARAÇÃO E MONTAGEM

Num mesmo suporte universal, apertam-se por meio de noz cada uma das garras que fixará, por sua vez, os tubos em "U" usados como electrolisadores (figura 16).

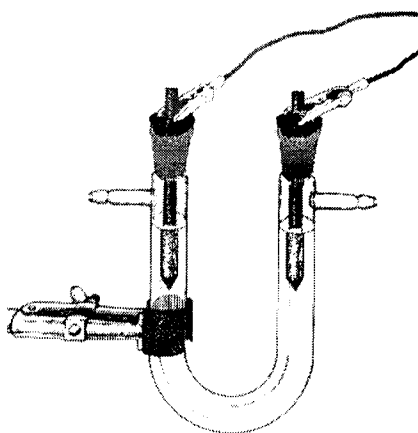


Figura 16 – Pormenor de um tubo em "U" com tubuladuras laterais a ser usado como vaso electrolítico.

Nos tubos, em “U” encontram-se as respectivas soluções a submeter à electrólise ⁽⁵⁵⁾. Em cada uma das aberturas superiores do tubo serão apertadas as rolhas com os respectivos eléctrodos.

As rolhas são perfuradas e atravessadas pelos pequenos eléctrodos de grafite, retirados de pequenas pilhas secas (já usadas), de 1,5 V (figura 17).



Figura 17 – Pormenor da rolha de borracha atravessada pelo eléctrodo de grafite.

As ligações dos cabos eléctricos por terminais de pinça/crocodilo, são feitas em série e só no final, uma vez estabelecido o circuito, os terminais são ligados à fonte de alimentação (poderá ser mesmo um carregador de telemóvel já ultrapassado).

3.2.3.4 EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

Num suporte universal, fixar os tubos em “U”, por meio de garras e noz.

Com auxílio de um gobelé de 100 mL, para cada solução, colocar no interior dos tubos respectivamente: a solução de NaCl, a de NaBr e a de NaI. Ajustar as rolhas perfuradas pelos pequenos eléctrodos de grafite a cada terminal dos tubos (figura 18). Fazer as correspondentes ligações por pinças crocodilo em série e no final ligar aos terminais da fonte de corrente.

Observam-se as alterações produzidas em cada um dos tubos durante um certo tempo, por exemplo 20 minutos.

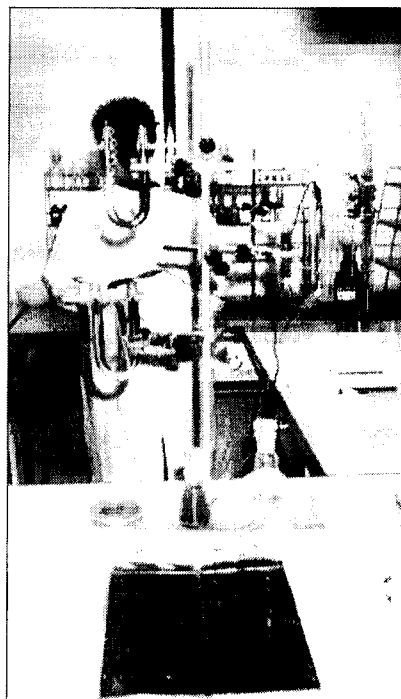


Figura 18 – Foto da montagem para obtenção de Cl₂, Br₂ e I₂ por electrólise.

3.2.3.5 RESULTADOS OBTIDOS

Com o decorrer do tempo, vão ocorrendo nas soluções dos tubos electrolisadores alterações a registar:

- ✓ Nas áreas catódicas de todos os tubos, verifica-se a libertação junto ao eléctrodo de pequenas bolhas de gás correspondentes ao hidrogénio libertado na reacção de redução da água.
- ✓ Na área anódica do eléctrodo mergulhado na solução de cloreto observa-se pequena libertação de bolhas de gás cloro e a solução envolvente ao ânodo vai ganhando uma cor amarela esverdeada muito ténue.
- ✓ Na área anódica do eléctrodo mergulhado na solução de brometo observa-se a formação de uma pequena mancha amarelo acastanhada devido à formação de bromo junto ao eléctrodo. A solução envolvente ao ânodo vai ganhando, cada vez mais, uma maior intensidade de cor que em simultâneo vai descendo em direcção ao fundo do tubo e aí se concentra.
- ✓ Na área anódica do eléctrodo mergulhado na solução de iodeto observa-se a formação de uma mancha acastanhada devida à formação de iodo junto ao eléctrodo. A solução envolvente ao ânodo vai ganhando cada vez mais uma maior intensidade de cor que em simultâneo vai descendo em direcção ao fundo do tubo e aí se concentra.

3.2.3.6 VERIFICAÇÕES EFECTUADAS

Uma vez dado por concluído o processo electrolítico, procede-se a uma identificação das espécies químicas resultantes da electrólise, presentes em solução.

- Para a identificação da presença de iões HO^- na área catódica, retirar com auxílio de uma pipeta de Pasteur 20 gotas de solução do 1º tubo em "U", para um tubo de ensaio e adicionar 1 a 2 gotas de fenolftaleína. Verifica-se a formação de uma cor vermelho carmim que confirma que a solução é alcalina.

Repetir o teste nas soluções dos outros dois tubos e confirmar a presença da espécie HO^- .

- Para a identificação dos halogéneos libertados na área anódica, figura 19, e hierarquização do seu poder oxidante, recorre-se a reacções conhecidas pelo nome de “deslocamento de halogéneos”: ⁽⁵⁷⁾

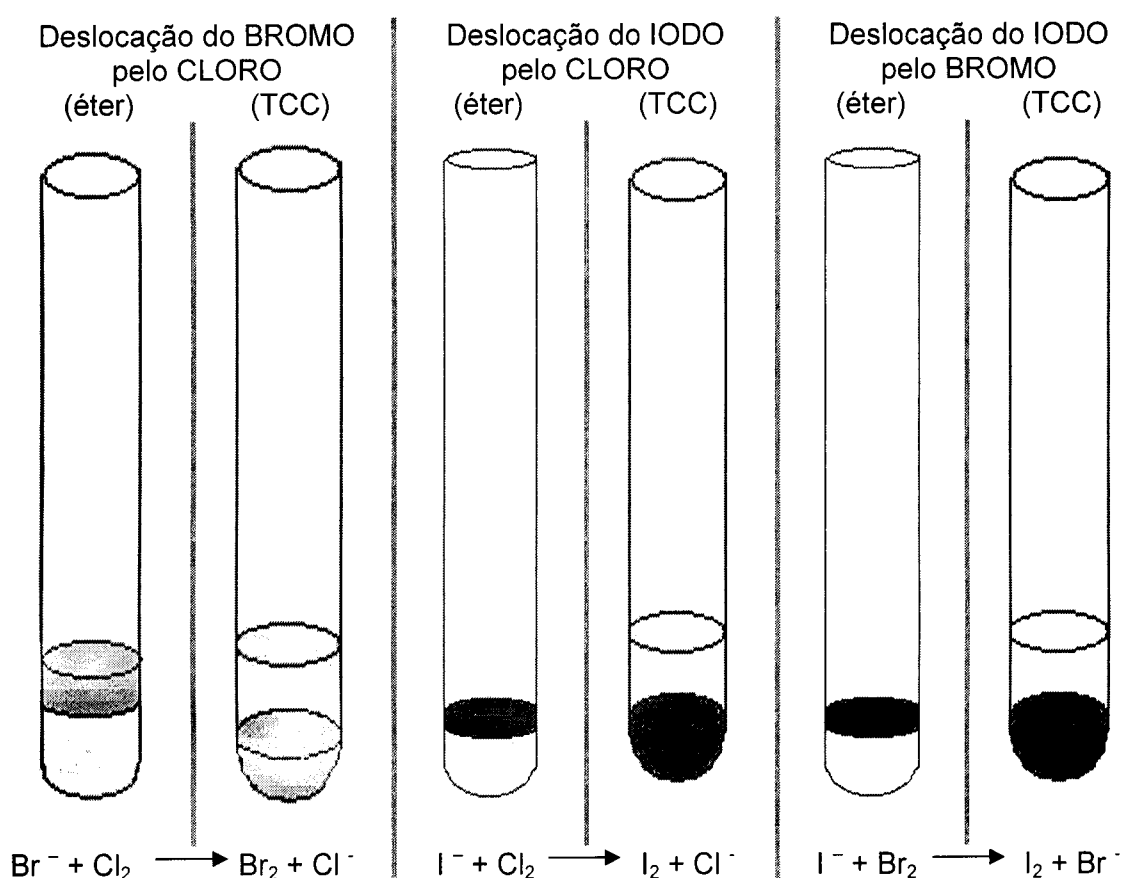


Figura 19 – Representação das reacções de deslocamento de halogéneos e dos efeitos e as cores obtidas nas fases orgânicas.

○ LIBERTAÇÃO DO IODO DE UMA SOLUÇÃO DE IODETO

Colocar 20 gotas da solução inicial de iodeto num tubo de ensaio com uma pipeta Pasteur e adicionar outras 20 gotas de solução retirada da área anódica onde se verificou a libertação do bromo, agitar. Adicionar 20 gotas

de éter etílico, agitar novamente e deixar repousar. Verifica-se a formação de uma fase etérea à superfície com uma coloração violácea devido ao iodo que se dissolveu no éter etílico.

Repetir toda a operação inicial e agora adicionar tetracloreto de carbono como solvente substituto de éter etílico. A fase orgânica, violeta devido ao iodo dissolvido no tetracloreto de carbono é agora mais densa e desloca-se para o fundo do tubo de ensaio.

Repetir todo o procedimento usando agora solução retirada da área anódica do tubo em "U" da electrólise do cloreto, contendo cloro.

○ LIBERTAÇÃO DO BROMO NUMA SOLUÇÃO DE BROMETO

Colocar 20 gotas da solução inicial de brometo num tubo de ensaio com uma pipeta de Pasteur e adicionar outras 20 gotas de solução retirada da área anódica onde se verificou a libertação do cloro, agitar. Adicionar 20 gotas de éter etílico, agitar novamente e deixar repousar. Verifica-se a formação de uma fase etérea à superfície com uma coloração amarelo acastanhado devido ao bromo que se dissolveu no éter etílico.

Repetir toda a operação inicial e agora adicionar tetracloreto de carbono como solvente substituto de éter etílico. A fase orgânica amarelo acastanhada, devido ao bromo dissolvido no tetracloreto de carbono é agora mais densa e desloca-se para o fundo do tubo de ensaio.

3.2.3.7 CONCLUSÕES

A demonstração da produção dos halogéneos por via electrolítica bem como a avaliação do seu poder oxidante, resultante da capacidade de converter halogenetos em solução aquosa em halogéneo livre, resulta aqui numa experimentação laboratorial de múltipla aprendizagem.

As cores que as soluções apresentam inicialmente e no decorrer do processo electrolítico tornam-se de tal forma evidentes que facilmente os alunos se sentirão atraídos por este trabalho experimental baseado na electroquímica.

Os ensaios de deslocamento de iodo de uma solução de iodeto pelo bromo e pelo cloro, formados e solubilizados na solução anódica durante o processo electrolítico, permite fixar a supremacia oxidante do cloro e do bromo sobre o iodo. O mesmo acontece com o ensaio de deslocamento do bromo de uma solução de brometo pelo cloro em solução aquosa, mostrando ser este mais oxidante do que o bromo.

A facilidade com que os solventes orgânicos usados, éter etílico e tetracloreto de carbono, dissolvem os halogéneos livres em solução aquosa, associada à sua imiscibilidade com a água e ainda à sua diferença de densidades, resulta mais uma vez numa oportunidade de observação das cores, em fase orgânica, associadas aos halogéneos em estudo. É de salientar os cuidados a ter com o manuseamento do éter etílico e do tetracloreto de carbono, nomeadamente a volatilidade e inflamabilidade do éter e a toxicidade do tetracloreto.

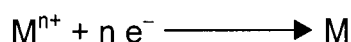
O trabalho realizado, embora de carácter qualitativo, serve assim para demonstrar que a electroquímica pode ter um alcance mais profundo no domínio da aprendizagem em química.

3.2.4 ELECTRÓLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAIS METÁLICOS.

Electrodeposição dos metais moeda, Cu, Ni e Ag. ^{(55) (59) (60) (61)}

3.2.4.1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

A electrodeposição de metais resulta de um processo electroquímico onde se provoca a redução de um ião metálico em solução, levando à deposição do respectivo metal, no cátodo.



Michael Faraday (1791-1867), nos estudos que efectuou sobre o processo químico da electrólise, verificou a existência de uma relação directa entre a quantidade de electrões consumidos na semi-reacção de redução e a massa de metal depositada no cátodo. Nesta constatação estavam ainda envolvidos outros parâmetros tais como a carga do ião e a massa atómica do elemento químico correspondente.

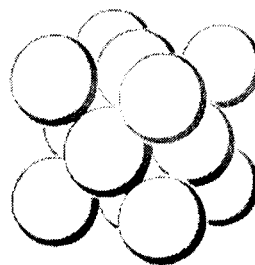
Uma vez que a intensidade de corrente que percorre o circuito traduz a quantidade de carga eléctrica que é transportada por unidade de tempo, a massa da espécie depositada vai ainda ser função do tempo durante o qual decorre o processo de electrodeposição. No decorrer da electrólise procede-se assim à medição destes parâmetros. Conhecendo o estado de oxidação do ião metálico podemos facilmente comparar a quantidade de electrões consumidos com a quantidade de metal depositado.

Nas várias electrodeposições efectuadas experimentalmente no trabalho realizado, foram utilizados os metais, prata, cobre e níquel e os seus sais em solução aquosa, nomeadamente, nitrato de prata, nitrato de cobre (II) e cloreto de níquel (II). Na tabela 18 são apresentados os valores dos potenciais de redução padrão para as espécies químicas consideradas. Todos estes metais são usados na composição de ligas destinadas à produção de moedas e, por isso, chamados "metal - moeda".

Tabela 18 – Potenciais de redução padrão dos metais moeda. ⁽⁵²⁾

$M^{n+} + n e \longrightarrow M$	E° / V
$Ag^{+} + 1 e \longrightarrow Ag$	+ 0,799
$Cu^{2+} + 2 e \longrightarrow Cu$	+ 0,339
$Ni^{2+} + 2 e \longrightarrow Ni$	- 0,250

Uma particularidade comum a todos estes metais, níquel, cobre e prata é o arranjo atómico que apresentam, correspondente a um empacotamento denso com a estrutura de um cubo de faces centradas (cfc) ⁽⁶²⁾.



Esta forma corresponde a 14 átomos agrupados em três camadas planas, paralelas, com apenas 4 átomos na camada do meio de cada célula cristalina, de acordo com a representação da figura 20.

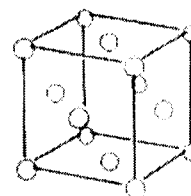


Figura 20 – Distribuição dos átomos na estrutura cúbica de faces centradas (cfc).

Para ser possível realizar a electrodeposição dos metais estudados sem recorrer a soluções de sais complexantes, com melhores resultados práticos mas com riscos acrescidos, tal como acontece nos processos industriais, foi necessário estudar o parâmetro de densidade de corrente ajustado à electrodeposição nas placas em estudo. A possibilidade de formação nos respectivos cátodos de espécies químicas, que não os metais puros, nomeadamente óxidos ou complexos hidratados, ou ainda o facto de que a fixação do metal ao cátodo não seja firme, o que por vezes acontece, são a razão principal deste estudo.

Merece ainda um especial destaque a importância que deve ser dada à operação de limpeza da superfície metálica (placa), que vai ser usada no cátodo para a electrodeposição. O tratamento para limpeza química é feito com um ácido forte e o desengorduramento com uma base forte. Por último, a lavagem com água desmineralizada e secagem com acetona garantem a superfície metálica limpa e em condições de suportar uma deposição metálica bem aderente.

3.2.4.2 RECURSOS MATERIAIS

EQUIPAMENTO – Fonte de alimentação 12 V DC (PHYWE, Power Supply Universal) ⁽⁶³⁾

- Exsicador

INSTRUMENTOS DE MEDIDA – Voltímetro (12 V DC)

- Amperímetro (0 a 200 mA DC)

- Cronómetro (s)

- Balança analítica (0,0001 g)

ACESSÓRIOS – Cabos eléctricos (terminais de pinça crocodilo e/ou banana)

- Gobelé de vidro 400 mL, forma alta (3)

- Vareta de vidro (+/- 20 cm)

- Eléctrodo de grafite, 50 mm com 3 mm de $\varnothing$ (pilhas 1,5 V)

REAGENTES – Água desmineralizada, (esguicho)

- Cobre em placa (+/- 60 x 10 x 0,5 mm)

- Prata em placa (+/- 60 x 10 x 0,5 mm)

- Hidróxido de sódio a 30%

- Ácido nítrico 1:1

- Álcool Etílico a 96°

- Acetona (esguicho)

- Nitrato de Cobre - 0,1 mol/dm³

- Nitrato de Prata – 0,1 mol/ dm³

- Cloreto de Cobre - 0,1 mol/dm³

- Cloreto de Níquel - 0,1 mol/dm³

3.2.4.3 PREPARAÇÃO E MONTAGEM

Entre os recursos usados, procedeu-se à construção de uma pequena placa de suporte com alvéolos de ligação para terminais de banana em cima e, por baixo, pinças crocodilo para fixação das placas ou barras de grafite. Uma vez apoiada no bocal do gobelé é capaz de tornar as peças numa montagem consolidada. As duas

peças são construídas em “vidro acrílico” e fixadas por um parafuso de acordo com o esquema apresentado na figura 21.

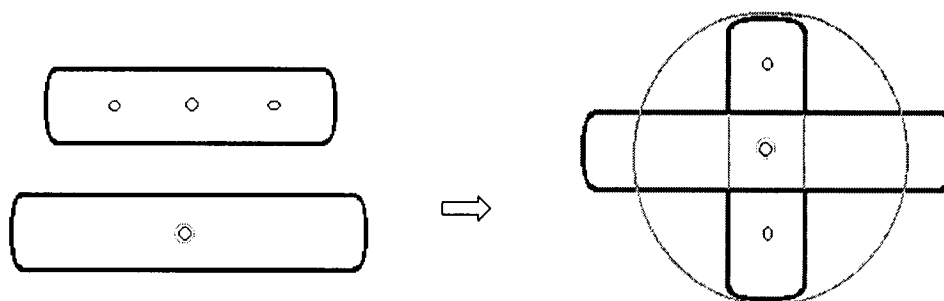


Figura 21 – Pormenor das peças construídas em “vidro acrílico” para apoio e suporte dos eléctrodos.

O corte das peças é feito com uma pequena serra de corte e biselado numa pedra de esmeril. Os furos são fáceis de fazer com uma pequena broca de aço. A aplicação dos alvéolos e das pinças de crocodilo é feita pelo parafuso do próprio alvéolo.

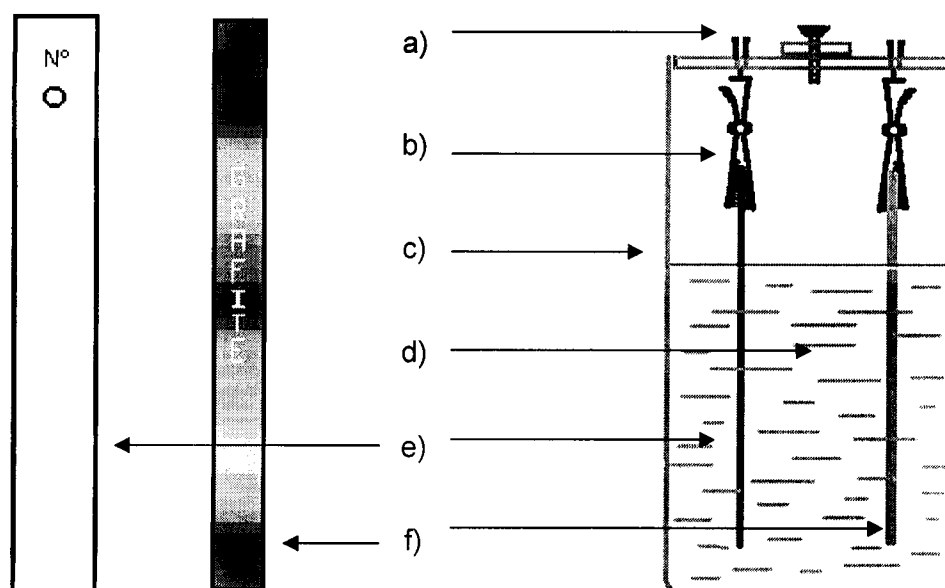


Figura 22 – Esquema da montagem modelo para a electrodeposição de metais. a) alvéolo de ligação à banana por encaixe; b) pinça crocodilo para fixação dos eléctrodos; c) gobelé (vaso electrolítico); d) electrólito; e) placa metálica; f) barra de grafite.



O esquema da montagem representado na figura 22 foi usado nos trabalhos de electrodeposição estudados.

3.2.4.4 EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

3.2.4.4.1 RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE QUANTIDADE DE COBRE E QUANTIDADE DE ELECTRÕES, NUM PROCESSO DE ELECTRODEPOSIÇÃO DE COBRE

Na realização deste trabalho foram efectuados os procedimentos requeridos à montagem do sistema. Fonte de alimentação DC, voltímetro ligado à saída, ligação ao ânodo, saída do cátodo, passagem pelo amperímetro e fecho do circuito com a ligação à fonte.

O ânodo e o cátodo foram constituídos por placas de cobre, convenientemente tratadas (despolidas, desengorduradas, lavadas secas e pesadas). O electrólito foi uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, à temperatura ambiente, 25°C . A distância entre as placas (cátodo e ânodo) foi de 35 mm.

Só dois ensaios foram considerados para tratamento de dados, correspondentes às seguintes condições de trabalho:

Placa de Cu – 3

- ✓ Voltagem da fonte em circuito aberto: 3,80 V DC
- ✓ Voltagem em circuito fechado: 1,05 V DC
- ✓ Área exposta no cátodo: $52 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}$

Placa de Cu – 4

- ✓ Voltagem da fonte em circuito aberto: 12,00 V DC
- ✓ Voltagem em circuito fechado: 1,52 V DC
- ✓ Área exposta no cátodo: $55 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}$

3.2.4.4.2 RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE QUANTIDADE DE COBRE, QUANTIDADE DE PRATA E QUANTIDADE DE ELECTRÕES, NUM PROCESSO DE ELECTRODEPOSIÇÃO EM SÉRIE DE COBRE E PRATA

Na realização deste trabalho foram efectuados os procedimentos requeridos à montagem do sistema electrolítico em série, de acordo com a figura 23. Fonte de alimentação DC, voltímetro ligado à saída, ligação ao ânodo do electrolisador com o electrólito de cobre, saída do cátodo, novamente ligação ao ânodo do electrolisador com o electrólito de prata, saída do cátodo, passagem pelo amperímetro e fecho do circuito com a ligação à fonte de corrente DC.

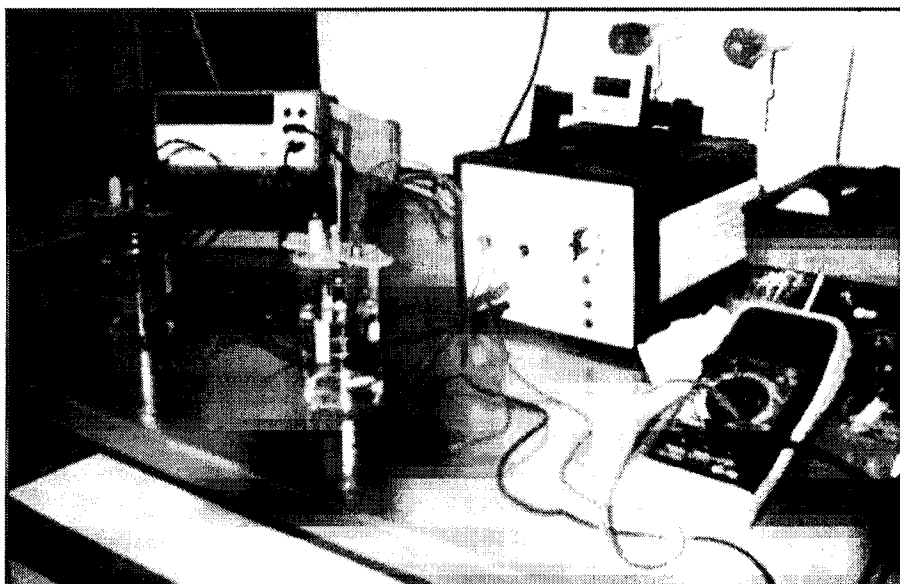


Figura 23 – Foto da montagem efectuada para electrodeposição em série de Cu e Ag.

O ânodo e o cátodo foram constituídos respectivamente por placas de cobre e de prata, convenientemente tratadas (despolidas, desengorduradas, lavadas secas e pesadas). Os electrólitos eram respectivamente soluções de nitrato de cobre $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ e de AgNO_3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, à temperatura ambiente, 25°C . A distância entre as placas (cátodo e ânodo), era de 35 mm.

Quatro ensaios foram considerados para tratamento de dados, correspondentes às condições de trabalho apresentadas na tabela 19.

Tabela 19 – Valores de imersão das placas catódicas de prata e cobre.

Ensaio	E / V	Ânodo	Dimensão imersa da placa de cobre / mm	Dimensão imersa da placa de prata / mm
1	1,10	metal	50 x 10 x 0,5	40 x 9 x 0,5
2	3,11	grafite	62 x 10 x 0,5	41 x 9 x 0,5
3	3,11	grafite	65 x 10 x 0,5	45 x 9 x 0,5
4	1,75	metal	60 x 10 x 0,5	48 x 7 x 0,5

3.2.4.4.3 RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE QUANTIDADE DE NÍQUEL, DE COBRE E DE ELECTRÕES, NUM PROCESSO DE ELECTRODEPOSIÇÃO EM SÉRIE DE NÍQUEL E COBRE

Na realização deste trabalho foram efectuados os procedimentos requeridos à montagem do sistema electrolítico em série, de acordo com a figura 24. Fonte de alimentação DC, voltímetro ligado à saída, ligação ao ânodo do electrolisador com o eléctrodo de cobre, saída do cátodo, novamente ligação ao ânodo do electrolisador com o eléctrodo de níquel, saída do cátodo, passagem pelo amperímetro e fecho do circuito com a ligação à fonte de corrente DC.

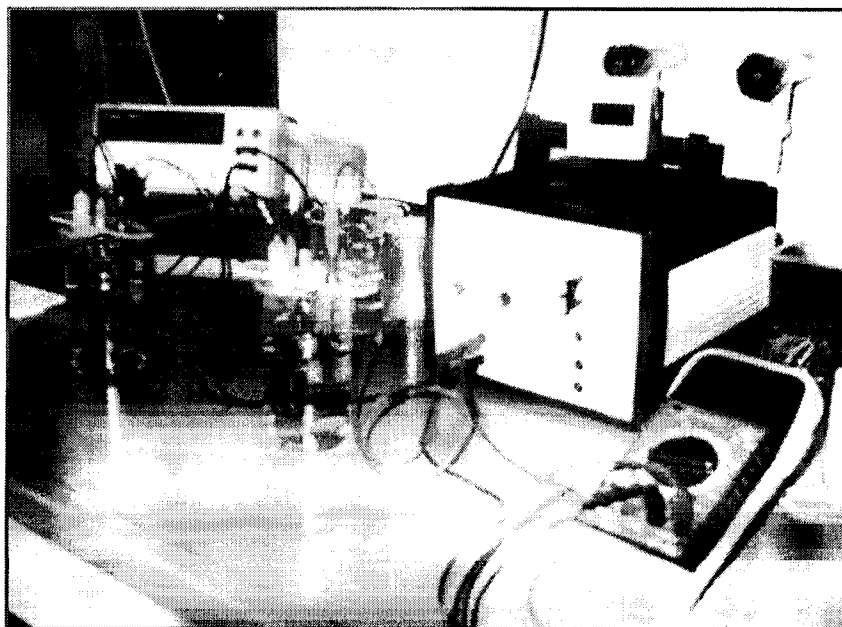


Figura 24 – Foto da montagem efectuada para electrodeposição em série de Ni e Cu.

O ânodo e o cátodo foram constituídos respectivamente por placa de cobre no electrolisador de solução de Cu^{2+} e de grafite, convenientemente tratados (despolidas,

desengorduradas, lavadas secas e pesadas). Os electrólitos eram respectivamente soluções de nitrato de cobre $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ e de cloreto de níquel $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ acidulado com HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ à temperatura ambiente. A distância entre as placas (cátodo e ânodo) era de 35 mm. Apenas um ensaio foi utilizado para tratamento de dados, correspondente às condições apresentadas na tabela 20.

Tabela 20 – Valores de imersão das placas catódicas de cobre.

Ensaio	E / V	Ânodo	Dimensão imersa da placa de Cu / mm	Dimensão imersa da placa de Cu (Ni) / mm
Único	4,00	metal/grafite	55 x 10 x 0,5	62 x 9 x 0,5

3.2.4.4.4 RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE QUANTIDADE DE NÍQUEL, COBRE, PRATA E ELECTRÕES, NUM PROCESSO DE ELECTRODEPOSIÇÃO EM SÉRIE

Na realização deste trabalho foram efectuados os procedimentos requeridos à montagem do sistema com três vasos de electrólise em série, de acordo com a figura 25. Fonte de alimentação DC, voltímetro ligado à saída, ligação ao ânodo do electrolisador - 1 com o electrólito de cobre, saída do cátodo, novamente ligação ao ânodo do electrolisador - 2 com o electrólito de níquel, saída do cátodo, novamente ligação ao ânodo do electrolisador - 3 com o electrólito de prata saída do cátodo, passagem pelo amperímetro e fecho do circuito com a ligação à fonte de corrente DC.

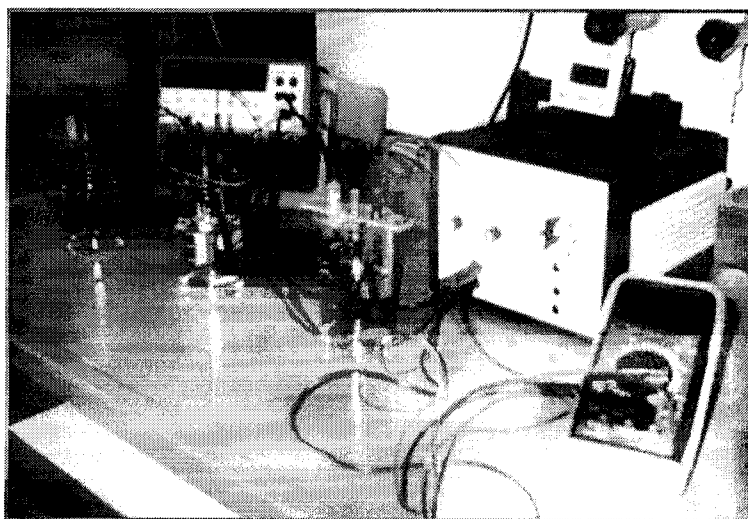


Figura 25 – Foto da montagem efectuada para electrodeposição em série de Ni, Cu e Ag.

Os cátodos e os ânodos foram constituídos respectivamente por placa de cobre no electrolisador de solução de Cu^{2+} e de cobre ou grafite, placa de prata no electrolisador de solução de Ag^+ e de grafite ou prata, placa de cobre no electrolisador de solução de Ni^{2+} e de grafite ou níquel suportado em cobre, convenientemente tratadas (despolidas, desengorduradas, lavadas secas e pesadas). Os electrólitos eram respectivamente soluções de nitrato de cobre $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, de cloreto de níquel $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ acidulado com HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ e de nitrato de prata $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ à temperatura ambiente. A distância entre as placas (cátodo e ânodo) era de 35 mm.

Foram efectuados três ensaios para tratamento de dados, correspondentes às condições de trabalho apresentadas na tabela 21.

Tabela 21 – Valores de imersão das placas catódicas dos metais de suporte, prata e cobre.

Ensaio	E / V	Ânodo	Dimensão imersa da placa de Cu / mm	Dimensão imersa da placa de Ag / mm	Dimensão imersa da placa de Cu (Ni) / mm
1	4,00	metal/grafite	60 x 10 x 0,5	50 x 9 x 0,5	57 x 10 x 0,5
2	6,00	grafite	55 x 10 x 0,5	41 x 10 x 0,5	58 x 10 x 0,5
3	2,02	metal	55 x 10 x 0,5	42 x 10 x 0,5	56 x 10 x 0,5

3.2.4.4.5 VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL DA ADITIVIDADE DAS MASSAS DE COBRE FORMADO NOS ELECTROLISADORES EM PARALELO COMPARADA COM A CARGA TOTAL DO CIRCUITO

A realização deste trabalho tem por base os procedimentos requeridos à montagem do sistema com três vasos de electrólise, um onde passa a intensidade de corrente total e dois outros em paralelo, de acordo com a figura 26. Fonte de alimentação DC, voltímetro ligado à saída, ligação ao ânodo do electrolisador - 1 com o electrólito de cobre, saída do cátodo, distribuição por dois circuitos em paralelo, cada um com um electrolisador, 2-A e 2-B contendo o electrólito de cobre, ligação ao ânodo do electrolisador 2-A e 2-B, saídas dos respectivos cátodos e novamente ligação ao circuito principal, passagem pelo amperímetro e fecho do circuito com a ligação à fonte de corrente DC.

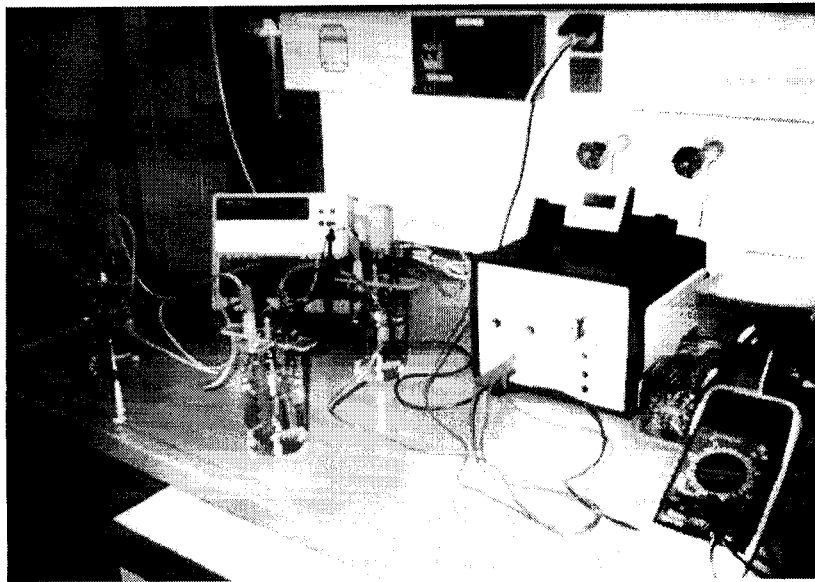


Figura 26 – Foto da montagem efectuada para electrodeposição em paralelo em placas de Cu.

Os cátodos e os ânodos foram constituídos por placas de cobre em todos os vasos electrolíticos, convenientemente tratadas (despolidas, desengorduradas, lavadas secas e pesadas).

Os electrólitos eram solução de nitrato de cobre $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ à temperatura ambiente. A distância entre as placas (cátodo e ânodo) era de 35 mm.

Apenas um ensaio foi efectuado para tratamento de dados, correspondente às condições apresentadas na tabela 22.

Tabela 22 – Valores de imersão das placas catódicas de cobre (1), (2) e (3).

Ensaio	E / V	Ânodo	Dimensão imersa da placa de Cu (1) / mm	Dimensão imersa da placa de Cu (2) / mm	Dimensão imersa da placa de Cu (3) / mm
Único	2,01	Cu	62 x 10 x 0,5	55 x 10 x 0,5	60 x 10 x 0,5

3.2.4.4.6 VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL DA ADITIVIDADE DAS QUANTIDADES DE PRATA FORMADA NOS ELECTROLISADORES EM PARALELO COMPARADA COM A QUANTIDADE DE COBRE FORMADA NO CIRCUITO PRINCIPAL

A realização deste trabalho tem por base os procedimentos requeridos à montagem do sistema com três vasos de electrólise, um onde passa a intensidade de corrente do

circuito principal e dois outros em paralelo, de acordo com a figura 27. Fonte de alimentação DC, Voltímetro ligado à saída, ligação ao ânodo do electrolisador - 1 com o electrólito de cobre, saída do cátodo, distribuição por dois circuitos em paralelo, cada um com um electrolisador, 2 - A e 2 - B contendo o electrólito de prata, ligação ao ânodo do electrolisador 2 - A e 2 - B, saídas dos respectivos cátodos, e novamente ligação ao circuito principal, passagem pelo amperímetro e fecho do circuito com a ligação à fonte de corrente DC.

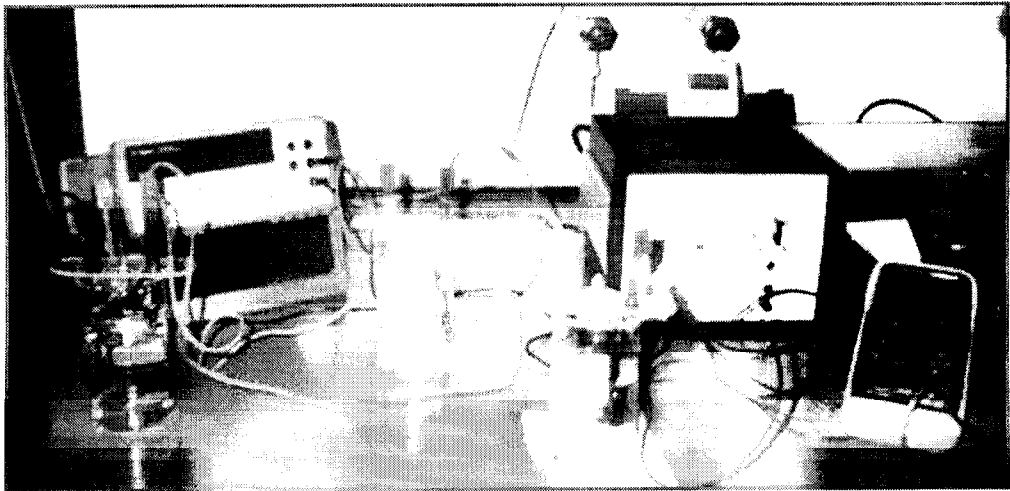


Figura 27 – Montagem para electrodeposição de Cu e de Ag

O cátodo e o ânodo no circuito principal, electrolisador-1 eram constituídos por placa de cobre, convenientemente tratadas (despolidas, desengorduradas, lavadas secas e pesadas). Nos electrolisadores em paralelo, 2 - A e 2 - B o electrólito era uma solução de Nitrato de Prata $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ à temperatura ambiente e os cátodos eram de placa de prata e os ânodos de grafite, no 1º ensaio e de prata no 2º ensaio. A distância entre as placas (cátodo e ânodo), era de 35 mm. Foram efectuados dois ensaios para tratamento de dados, correspondentes às condições de trabalho apresentadas na tabela 23.

Tabela 23 – Valores de imersão das placas catódicas de cobre (1) e prata (2A) e (2B).

Ensaio	E / V	Ânodo	Dimensão imersa da placa de Cu (1) / mm	Dimensão imersa da placa de Ag (2A) / mm	Dimensão imersa da placa de Ag (2B) / mm
1	2,01	Cu / grafite	63 x 10 x 0,5	45 x 10 x 0,5	42 x 7 x 0,5
2	1,00	Cu / Ag	58 x 10 x 0,5	45 x 10 x 0,5	41 x 10 x 0,5

3.2.4.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas tabelas 24 a 29 são apresentados os resultados obtidos nas experiências efectuadas com os diferentes metais em diferentes combinações.

Tabela 24 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição de cobre.

Ensaio	Placa	m_i / g	m_f / g	i / A	t / s
1	Cobre / 3	3,6068	3,6366	0,076	1200
2	Cobre / 4	3,6831	3,7443	0,100	1800

Tabela 25 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre quantidade de prata e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição em série.

Ensaio	Placa	m_i / g	m_f / g	i / A	t / s
1	Cobre / 4	3,7529	3,7657	0,020	1800
1	Prata / 2	3,1665	3,2071	0,020	1800
2	Cobre / 4	3,7657	3,7782	0,020	1800
2	Prata / 2	3,2071	3,2472	0,020	1800
3	Cobre / 4	3,7782	3,7902	0,020	1800
3	Prata / 2	3,2472	3,2886	0,020	1800
4	Cobre / 4	3,8112	3,8266	0,026	1800
4	Prata / 0	1,5935	1,6460	0,026	1800

Tabela 26 – Relação estequiométrica entre quantidade de níquel, de cobre e de electrões, num processo de electrodeposição em série.

Placa	m_i / g	m_f / g	i / A	t / s
Cobre / 9	3,2683	3,3098	0,075	1800
Cobre (Ni) / 6	3,2568	3,2820	0,075	1800

Tabela 27 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre, níquel e prata e de electrões, num processo de electrodeposição em série.

Ensaio	Placa	m_i / g	m_f / g	i / A	t / s
1	Cobre / 1	2,6546	2,6686	0,025	1800
1	Cobre (Ni) / 7	2,6324	2,6389	0,025	1800
1	Prata / 4	3,3242	2,3739	0,025	1800
2	Cobre / 1	2,8036	2,8165	0,022	1800
2	Cobre (Ni) / 6	3,2816	3,2900	0,022	1800
2	Prata / 3	3,3646	3,4071	0,022	1800
3	Cobre / 2	2,6065	2,6212	0,025	1800
3	Cobre (Ni) / 8	3,4720	3,4822	0,025	1800
3	Prata / 4	2,3719	2,4203	0,025	1800

Tabela 28 – Verificação experimental da aditividade das massas de cobre formado nos electrolisadores em paralelo comparada com a carga total do circuito.

Placa	m_i / g	m_f / g	i / A	t / s
Cobre / 1	2,6688	2,7394	0,117	1800
Cobre / 3	3,2016	3,2352	0,059*	1800
Cobre / 5	3,3269	3,3058	0,058*	1800

* Valores considerados na base de igual distribuição de corrente aos electrolisadores em paralelo.

Tabela 29 – Verificação experimental da aditividade das quantidades de prata formada nos electrolisadores em paralelo comparada com a quantidade de cobre formada no circuito principal.

Ensaio	Placa	m_i / g	m_f / g	i / A	t / s
1	Cobre / 9	3,1832	3,2145	0,054	1800
1	Prata / 3	3,3071	3,3660	0,027*	1800
1	Prata / 0	1,6459	1,6873	0,027*	1800
2	Cobre / 2	2,6212	2,6436	0,038	1800
2	Prata / 3	3,4071	3,4464	0,019*	1800
2	Prata / 4	2,4203	2,4550	0,019*	1800

* Valores considerados na base de igual distribuição de corrente aos electrolisadores em paralelo.

3.2.4.6 CÁLCULOS EFECTUADOS

Nas tabelas 30 a 35 são apresentados os valores obtidos com base nos resultados experimentais.

Tabela 30 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição de cobre.

Placa	$m_{\text{depositada}} / g$	$n_{\text{Cu}} / \text{mol}$	q / C	n_e / mol	$A_{\text{catódica}} / \text{dm}^2$	$j / A \text{ dm}^{-2}$
Cu / 3	0,0298	0,000469	91,2	0,000945	0,1207	0,630
Cu / 4	0,0612	0,000963	180	0,001860	0,1165	0,858

Tabela 31 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre quantidade de Prata e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição em série.

ENSAIO	Placa	$m_{\text{depositada}} / g$	$n_{\text{Cu}} / \text{mol}$	q / C	n_e / mol	$A_{\text{catódica}} / \text{dm}^2$	$j / A \text{ dm}^{-2}$
1	Cu / 4	0,0128	0,00020	36,0	0,00037	0,1055	0,341
1	Ag / 2	0,0406	0,00038	36,0	0,00037	0,0764	0,471
2	Cu / 4	0,0125	0,00020	36,0	0,00037	0,1307	0,275
2	Ag / 2	0,0401	0,00037	36,0	0,00037	0,0783	0,460
3	Cu / 4	0,0120	0,00019	36,0	0,00037	0,1370	0,270
3	Ag / 2	0,0414	0,00038	36,0	0,00037	0,0784	0,472
4	Cu / 4	0,0154	0,00024	46,8	0,00048	0,1265	0,369
4	Ag / 0	0,0525	0,00049	46,8	0,00048	0,0724	0,646

Tabela 32 – Relação estequiométrica entre quantidade de níquel, cobre e de electrões, num processo de electrodeposição em série.

Placa	$m_{\text{depositada}} / \text{g}$	$n_{\text{Me}} / \text{mol}$	q / C	n_e / mol	$A_{\text{catódica}} / \text{dm}^2$	$j / \text{A dm}^{-2}$
Cu / 9	0,0415	0,00065	135,0	0,00040	0,1215	0,111
Cu (Ni) / 6	0,0252	0,00043	135,0	0,00040	0,1245	0,108

Tabela 33 – Relação estequiométrica entre quantidade de cobre, níquel, prata e de electrões, num processo de electrodeposição em série.

ENSAIO	Placa	$m_{\text{depositada}} / \text{g}$	$n_{\text{Cu}} / \text{mol}$	q / C	n_e / mol	$A_{\text{catódica}} / \text{dm}^2$	$j / \text{A dm}^{-2}$
1	Cu / 1	0,0140	0,00022	45,0	0,00047	0,1265	0,356
1	Cu(Ni) / 7	0,0065	0,00011	45,0	0,00047	0,1242	0,362
1	Ag / 4	0,0497	0,00046	45,0	0,00047	0,0955	0,471
2	Cu / 1	0,0129	0,00020	39,6	0,00041	0,1160	0,190
2	Cu(Ni) / 6	0,0084	0,00014	39,6	0,00041	0,1223	0,180
2	Ag / 3	0,0420	0,00039	39,6	0,00041	0,0866	0,254
3	Cu / 2	0,0147	0,00023	45,0	0,00047	0,1160	0,216
3	Cu(Ni) / 8	0,0102	0,00017	45,0	0,00047	0,1181	0,212
3	Ag / 4	0,0484	0,00045	45,0	0,00047	0,0887	0,284

Tabela 34 – Verificação experimental da aditividade das massas de cobre formado nos electrolisadores em paralelo comparada com a carga total do circuito.

Placa	$m_{\text{depositada}} / \text{g}$	$n_{\text{Cu}} / \text{mol}$	q / C	n_e / mol	$A_{\text{catódica}} / \text{dm}^2$	$j / \text{A dm}^{-2}$
Cu / 1	0,0706	0,00111	210,6	0,00218	0,1307	0,895
Cu / 3	0,0336	0,00053	105,3*	0,00109	0,1160	0,965
Cu / 5	0,0367	0,00058	105,3*	0,00109	0,1265	0,965

* Valores considerados na base de igual distribuição de corrente aos electrolisadores em paralelo.

Tabela 35 – Verificação experimental da aditividade das quantidades de prata formada nos electrolisadores em paralelo comparada com a quantidade de cobre formada no circuito principal.

ENSAIO	Placa	$m_{\text{depositada}} / \text{g}$	$n_{\text{Me}} / \text{mol}$	q / C	n_e / mol	$A_{\text{catódica}} / \text{dm}^2$	$j / \text{A dm}^{-2}$
1	Cu / 9	0,0313	0,00049	97,2	0,00101	0,1328	0,407
1	Ag / 3	0,0589	0,00055	48,6*	0,00050	0,0950	0,284
1	Ag / 0	0,0414	0,00038	48,6*	0,00050	0,0634	0,426
1	Ag ₍₃₊₀₎	0,1003	0,00093	97,2	0,00100	0,1584	0,340
2	Cu / 2	0,0224	0,00035	68,8	0,00072	0,1223	0,313
2	Ag / 3	0,0393	0,00036	34,4*	0,00036	0,0950	0,202
2	Ag / 4	0,0347	0,00032	34,4*	0,00036	0,0866	0,221
2	Ag ₍₃₊₄₎	0,0740	0,00068	68,8	0,00072	0,1816	0,340

* Valores considerados na base de igual distribuição de corrente aos electrolisadores em paralelo.

3.2.4.7 CONCLUSÕES

Os diferentes ensaios efectuados permitem, mostrar ser possível a deposição de metais por via electrolítica, em trabalhos práticos de laboratório sem recorrer a banhos constituídos à base de compostos complexantes que envolvem reagentes químicos de grande toxicidade entre outros destinados a melhorar os acabamentos das peças e que se empregam com o objectivo de rentabilizar os processos electroquímicos na indústria.

As relações molares encontradas por via experimental, confirmaram as leis de Faraday, também conhecidas por leis da electrólise. Quer na relação entre as massas de metal formadas no cátodo e a corrente usada no processo electrolítico, quer na relação entre a quantidade de metal formado e a quantidade de electrões transferidos, os valores encontrados experimentalmente encontram-se muito próximos das relações estequiométricas conhecidas para os elementos metálicos em estudo.

Nos ensaios em que se fazem montagens em paralelo os “Jogos de Faraday”, como podem ser designados, confirmam-se as leis fundamentais da corrente eléctrica, permitindo aos alunos uma consolidação de conhecimentos adquiridos na disciplina de Física e Química.

Acima de tudo, este trabalho, permite aos alunos propor diferentes formas de ligação nos circuitos da electrólise, como exercício experimental, e recolher muitas das respostas que habitualmente só conseguem por via do cálculo matemático de aplicação das leis de Faraday.

3.2.5 ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO. Colmatagem e coloração da camada de óxido formada. ^{(22) (25)}

3.2.5.1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

O processo electroquímico de anodização do alumínio é, nos nossos dias, para além da refinação electroquímica de metais, um daqueles que mais contribui para a aplicação da electrólise na actividade industrial.

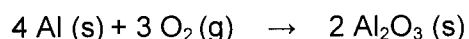
Uma escala de corrosão de materiais ⁽⁶⁴⁾ é apresentada na tabela 36. O alumínio vem referenciado com um índice de corrosão 10, o que significa que se trata de um dos metais mais vulneráveis à oxidação (à frente do ferro), quando exposto ao ar atmosférico.

Tabela 36 – Escala de referência do índice de corrosão de materiais comuns

MATERIAL	ÍNDICE DE CORROSÃO
Ouro	1
Grafite	2
Prata	3
Aço inox	4
Cobre, bronze e latão	5
Estanho	6
Chumbo	7
Solda (Pb/Sn)	8
Ferro e aço	9
Alumínio	10
Zinco	11
Magnésio	12

O óxido de alumínio, Al_2O_3 , aparece puro na natureza na forma mineral denominado corindo. As suas variedades de pedras preciosas, ou gemas hialinas, mais valiosas são a safira (azul) e o rubi (púrpura) ⁽⁶⁵⁾. O óxido de alumínio quando hidratado com duas moléculas de água é o mineral constituinte do minério designado por bauxite, matéria-prima recurso natural a partir do qual se obtém o alumínio que é o metal mais abundante na superfície terrestre (7,85 %).

O alumínio quando oxidado apresenta uma grande resistência à corrosão atmosférica devido à película de óxido, Al_2O_3 (também designado por alumina), que cobre o metal, logo que o mesmo é exposto ao ar atmosférico.



Entre outras características, esta película protectora apresenta uma grande aderência e elevada dureza, 7 a 8 na escala de Mohs ⁽⁶⁶⁾, constituindo-se como um verdadeiro escudo protector da corrosão do metal interior.

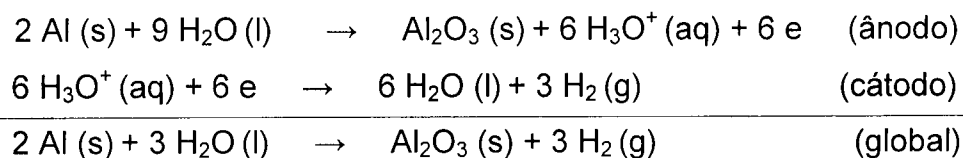
A espessura da película de óxido de alumínio formada naturalmente por exposição ao ar atmosférico é função do tempo de exposição da superfície do metal. Ao fim de um mês poderá ser 0,003 μm e num ano pode atingir 0,030 μm .

Estes valores são aproximados pois as condições atmosféricas tais como humidade, temperatura, gases e poeiras contaminantes, entre outras, num período de 24 horas poderão não apresentar grande variação da sua composição no ar, mas durante um mês e mais ainda durante um ano apresentam com certeza.

Um método químico de oxidação do alumínio recorre ao tratamento de peças de alumínio com soluções de cromatos ou dicromatos na presença de carbonatos alcalinos, a quente. A camada de óxido assim formada apresenta uma espessura de 1 a 2 μm , é de grande aderência e pouca elasticidade, serve sobretudo como base de suporte à pintura sobre o alumínio. Esta técnica é usada para o tratamento de materiais para a indústria aeronáutica, servindo como base à aplicação dum primário à base de cromato de zinco, quer em estruturas de alumínio quer nas das suas ligas.

O tratamento electrolítico do alumínio por anodização visa uma protecção uniforme, mais duradoura, procurando-se a obtenção de uma camada de óxido com uma maior espessura do que aquela que seria produzida naturalmente, para além da possibilidade de proporcionar ainda um melhor acabamento e efeitos decorativos coloridos na peça anodizada.

As reacções químicas que ocorrem durante o processo da anodização são traduzidas pelas seguintes equações:



A estrutura real do Al_2O_3 na natureza, assumido ser corindo, ⁽⁶⁷⁾ é romboédrica onde os iões do óxido estão firmemente compactados em geometria hexagonal.

É sem dúvida o alumínio, o metal que mais é tratado por anodização no entanto, em menor escala, também se procede à anodização do magnésio, titânio, zircónio, tântalo e vanádio.

A anodização, tal como é designada a oxidação anódica, consiste num processo electrolítico realizado em meio ácido (inerte), normalmente sulfúrico, no qual o metal a tratar constitui o ânodo. No processo de anodização é possível controlar a espessura da película superficial de óxido poroso, atingindo-se valores de cerca de 20 a 40 μm , podendo no entanto alcançar 100 ou 200 μm ou mais (figura 28). Factores como a temperatura, concentração e composição do banho electrolítico, densidade de corrente e tempo, constituem variáveis a estudar para se conseguir uma boa anodização.

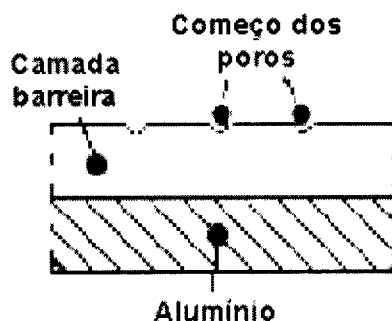


Figura 28 – Formação da camada de óxido de alumínio sobre a placa de alumínio. ⁽⁶⁸⁾

O aspecto final das peças de alumínio anodizado pode ser melhorado pela técnica de selagem ou colmatagem dos poros de óxido de alumínio resultante do processo de anodização. A figura 29 mostra um esquema dos poros de óxido de alumínio. Se a colmatagem dos poros com vapor de água ou água em ebulição é a técnica mais usada para conferir ao alumínio anodizado o aspecto metálico que caracteriza o alumínio, a técnica de colorir as peças com corantes aquosos é um meio de tratamento dos poros, após a anodização, que resulta num efeito mais atractivo. O pigmento corado fica assim depositado no interior dos poros selando-os. O alumínio

anodizado colorido evita assim o recurso ao uso de tintas para melhorar o seu aspecto visual, continuando a ter a durabilidade que lhe é conferida pela anodização.

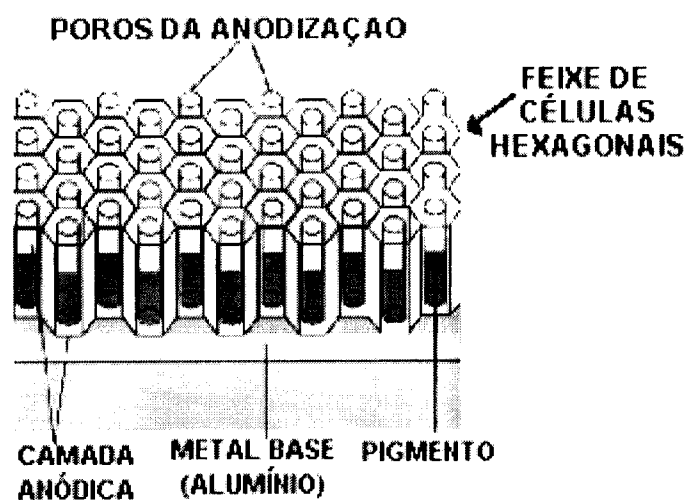


Figura 29 – Estrutura dos poros de Al_2O_3 e colmatagem dos mesmos por coloração ⁽⁶⁸⁾.

3.2.5.2 RECURSOS MATERIAIS

EQUIPAMENTO: - Fonte de alimentação 12 V DC (PHYWE, Power Supply Universal) ⁽⁶³⁾

- Exsicador

INSTRUMENTOS DE MEDIDA: - Voltímetro (12 V DC)

- Amperímetro (0 a 200 mA DC)

- Cronómetro (s)

- Balança analítica (0,0001 g)

- Termómetro

ACESSÓRIOS: - Cabos eléctricos (terminais de pinça crocodilo e/ou banana)

- Gobelé de vidro 400 mL, forma alta

- Vareta de vidro (+/- 20 cm)

- Suporte para fixação das placas

REAGENTES: - Água desmineralizada, (esguicho)

- Alumínio em placa (+/- 80 x 15 x 1 mm)

- Álcool Etílico a 96°
- Acetona (esguicho)
- Ácido sulfúrico (28 %)
- Corantes sintéticos alimentares (vermelho, verde e amarelo)

3.2.5.3 PREPARAÇÃO E MONTAGEM

Recorremos a um vaso electrolítico, constituído por um gobelé de 400 mL, forma alta, ao qual se adaptou na parte superior uma peça de acrílico (apresentada no trabalho anterior na figura 21) onde se encontram fixadas as pinças crocodilo para fixação das placas, apertadas aos alvéolos de ligação destinados ao encaixe dos terminais de banana na parte superior. Esta montagem apresentada na figura 30 foi já usada nos trabalhos de electrodeposição de metais, descritos em 3.2.4.

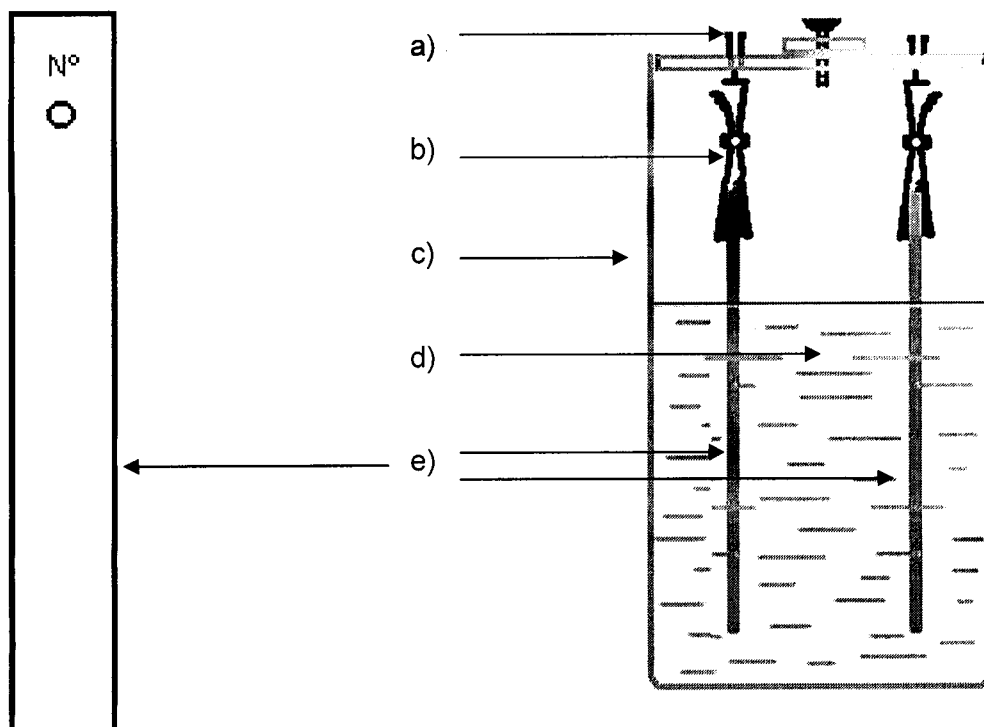


Figura 30 – Pormenor da montagem sobre o gobelé que vai servir de vaso electrolítico.
a) alvéolo de encaixe de banana de ligação; b) pinça crocodilo para fixação das placas de Al; c) gobelé (vaso de electrólise); d) electrólito (H_2SO_4 a 28 %); e) placas de Al.

3.2.5.4 EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

3.2.5.4.1 RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE A QUANTIDADE DE ELECTRÕES CONSUMIDOS NO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO E A ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO FORMADA

Uma vez feita a montagem do vaso electrolítico, tal como se apresenta na figura 31, foram realizados os procedimentos requeridos à montagem de todo o sistema. Fonte de alimentação DC, voltímetro ligado à saída, ligação ao ânodo saída do cátodo, passagem pelo amperímetro e fecho do circuito com a ligação à fonte de corrente DC.

O ânodo e o cátodo foram constituídos por placas de alumínio, convenientemente tratadas (desengorduradas com água e sabão, lavadas, secas no exsiccador e pesadas). O electrólito era constituído por uma solução de H_2SO_4 a 28%, à temperatura ambiente, 21 °C. A temperatura no electrólito durante a anodização aumentava aproximadamente 2 °C em 30 minutos, não sendo este factor significativo para o processo. A distância entre as placas de alumínio (cátodo e ânodo) foi de 35 mm.

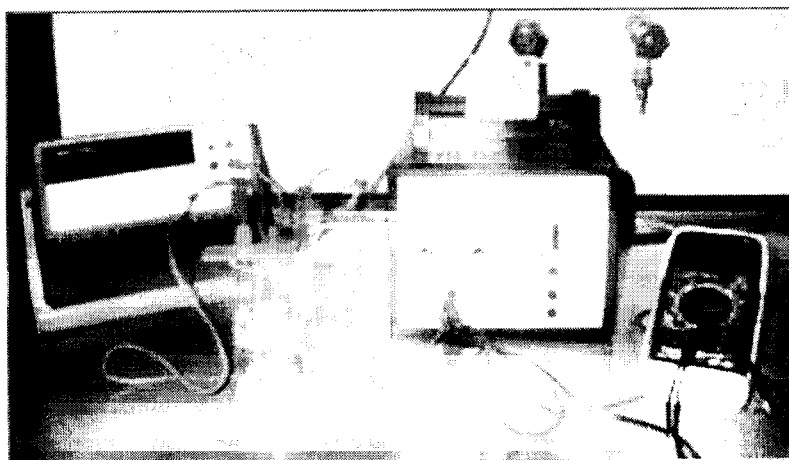


Figura 31 – Foto da montagem para a anodização de uma placa de alumínio.

Só dois ensaios foram considerados para tratamento de dados, correspondentes às seguintes condições de trabalho:

No ânodo, placa de Al nº 4

✓ Voltagem da fonte em circuito aberto: 10,03 V DC

- ✓ Amperagem em circuito aberto, ajustada a: 1,0 A
- ✓ Área exposta no ânodo: 62 x 15 x 1 mm

No ânodo, placa de Al nº 3

- ✓ Voltagem da fonte em circuito aberto: 10,01 V DC
- ✓ Amperagem em circuito aberto, ajustada a: 1,0 A
- ✓ Área exposta no ânodo: 55 x 15 x 1 mm

3.2.5.4.2 COLMATAGEM E COLORAÇÃO MONO E MULTICOLOR DE SUPERFÍCIES ANODIZADAS

Após a anodização das placas de alumínio, uma análise visual mais cuidada permitia ver com nitidez a área que tinha sido submetida à anodização. O seu aspecto superficial menos brilhante e uniforme revelava a ocorrência de uma alteração à superfície do metal como resultado do processo a que o metal tinha sido submetido.

Tal como o artigo científico que serviu de base a este trabalho sugere ⁽²²⁾, foram feitos vários trabalhos de colmatagem ou “selagem” de superfícies anodizadas. Assim, foram usados tubos de ensaio (gobelé em banho-maria), contendo soluções aquosas de corantes sintéticos (têxteis e alimentares), no interior dos quais eram colocadas as placas de alumínio anodizado, conforme se pode ver na direita da figura 32.

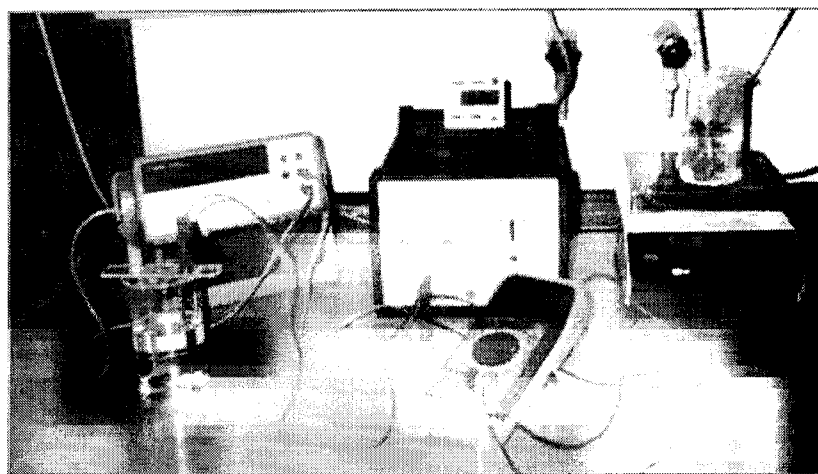


Figura 32 – Foto da montagem da anodização e do banho-maria para a colmatagem corada do óxido de alumínio formado.

Para se obter efeitos de coloração com várias cores foi usada uma técnica que consistia em proteger a superfície do alumínio que se desejava intacta à anodização (já corada ou não), com uma camada de verniz celuloso, incolor (verniz das unhas), que após a coloração da zona anodizada, era removido com acetona permitindo assim uma posterior anodização, agora, dessa superfície exposta, para posteriormente fazer uma nova colmatagem com um corante diferente (figura 33).

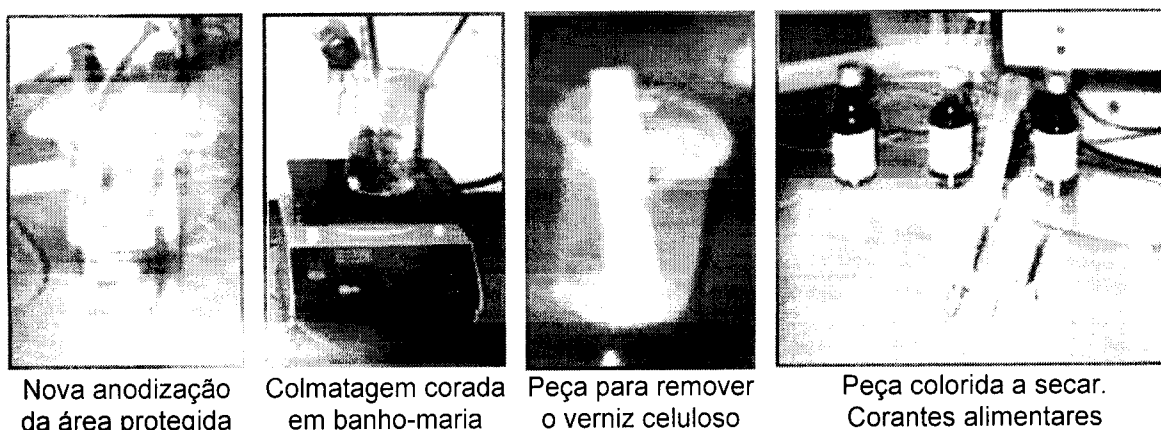


Figura 33 – Fotos de alguns dos passos seguidos na colmatagem com corante.

3.2.5.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS

3.2.5.5.1 RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE A QUANTIDADE DE ELECTRÕES CONSUMIDOS NO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO E A ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO FORMADA

Tabela 37 – Resultados obtidos nos ensaios de anodização.

Ensaio	Placa	m_i / g	m_f / g	i / A	t / s
1	Al / 4	4,2816	4,2854	0,160	1200
2	Al / 3	4,5293	4,5327	0,100	1800

3.2.5.5.2 COLMATAGEM E COLORAÇÃO MONO E MULTICOLOR DE SUPERFÍCIES ANODIZADAS

Os efeitos dos resultados experimentais podem ser observados na figura 34. Para além de placas coloridas com uma só cor, duas placas foram coloridas com as cores da bandeira de Portugal e do Brasil, respectivamente, como se pode ver em esquema.

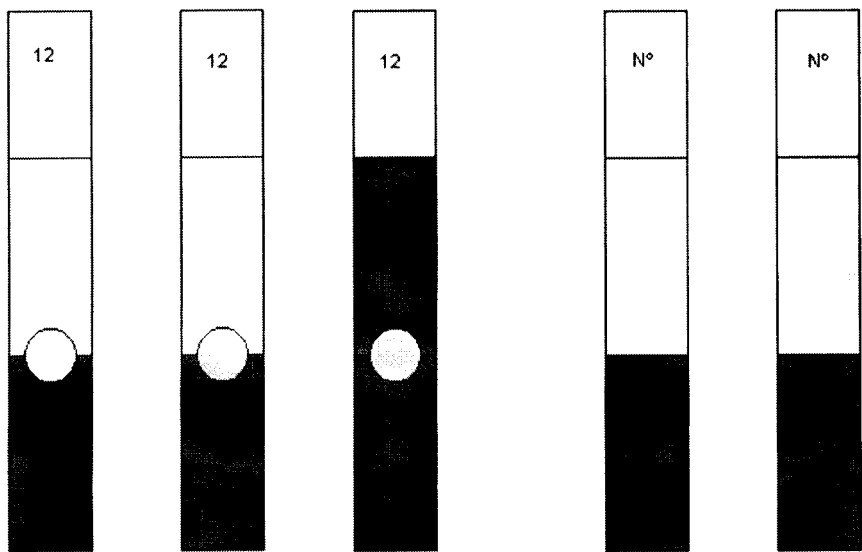


Figura 34 – Sequência de imagens a sugerir duas opções adoptadas.

Na passagem de cada placa por nova anodização, a superfície da mesma que interessava proteger era recoberta com verniz celuloso que posteriormente era removido com acetona de acordo com as conveniências de coloração.

3.2.5.6 CÁLCULOS EFECTUADOS

3.2.5.6.1 RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE A QUANTIDADE DE ELECTRÕES CONSUMIDOS NO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO E A ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO FORMADA

Tabela 38 – Valores calculados a partir dos resultados experimentais.

Placa	$\Delta m / g$	q / C	n_e / mol	n_{Al} / mol	$m_{Al(oxidado)} / g$
Al / 4	0,0038	192	0,00199	0,00066	0,0178
Al / 3	0,0034	180	0,00186	0,00062	0,0167

Tabela 39 – Valores obtidos por estequiometria e aplicação das leis de Faraday.

Placa	$m_{(Al_2O_3)} / g$	$A_{anódica} / dm^2$	$V_{(Al_2O_3)} / cm^3$	$l_{(Al_2O_3)} / \mu m$	$j / A\ dm^{-2}$
Al / 4	0,0363	0,1999	0,0310	15,5	0,800
Al / 3	0,0316	0,1775	0,0270	15,2	0,563

O valor da massa volúmica assumido para o óxido de alumínio formado no processo de anodização foi $1,170\ g\ cm^{-3}$ ⁽⁶⁹⁾.

3.2.5.6.2 COLMATAGEM E COLORAÇÃO MONO E MULTICOLOR DE SUPERFÍCIES ANODIZADAS.

Uma vez que a intenção era demonstrar a capacidade que a película de óxido de alumínio formada tinha em receber corante aquoso, por aplicação de uma técnica simples, em banho-maria e recorrendo a corantes usados para fins alimentares, não houve lugar à realização de quaisquer cálculos.

3.2.5.7 CONCLUSÕES

A anodização do alumínio tal como foi apresentada no decorrer deste trabalho prático pode despertar nos alunos um interesse particular pela aprendizagem da electroquímica, nomeadamente no que se refere às suas aplicações industriais.

A execução laboratorial simples requerida neste trabalho bem como os cálculos matemáticos exigidos, demonstram a facilidade com que o mesmo pode ser aplicado ao nível dos alunos do ensino secundário. Mais importante ainda é o facto de que o sucesso experimental está praticamente assegurado conforme se pode confirmar pelos resultados obtidos.

A técnica de colmatagem dos poros da película superficial de óxido de alumínio com corantes aquosos, usados na indústria têxtil, ou, como no nosso caso, corantes sintéticos usados na indústria alimentar, constitui só por si uma actividade apelativa para os alunos.

Outros aspectos importantes podem contribuir para o enriquecimento científico e técnico dos alunos que realizam este trabalho experimental. Por exemplo, podem confirmar o aumento da resistência da superfície anodizada e avaliar a facilidade de acabamento final das peças.

Estes e muitos outros aspectos que resultam da prática laboratorial dos alunos são só por si demonstrativos do interesse pedagógico e didáctico que este trabalho de anodização pode proporcionar.

4. CONCLUSÕES E IMPLICAÇÕES EDUCACIONAIS

4. CONCLUSÕES E IMPLICAÇÕES EDUCACIONAIS

4.1 ADAPTABILIDADE DOS TRABALHOS PRÁTICOS SELECIONADOS PARA O ENSINO DE ELECTROQUÍMICA NO ENSINO SECUNDÁRIO

Reflectindo sobre a adaptabilidade dos trabalhos práticos apresentados para os alunos que frequentam o ensino secundário, podemos dizer que os mesmos foram testados e experimentados pelo autor. Tal facto permitiu recolher informação importante para servir de suporte a essa adaptabilidade.

4.1.1 EXECUÇÃO

No que respeita à execução experimental podemos sugerir um denominador comum a todos os alunos que venham a realizar os trabalhos práticos. A realização dos trabalhos em grupo, com dois ou três alunos, permite desenvolver o espírito de entreajuda nos diferentes momentos da realização do trabalho prático: interpretação do protocolo, montagem de materiais e equipamentos, leitura e registo de parâmetros de controlo, realização de cálculos, etc.

Tudo o mais que respeita à aplicação de artes e destrezas individuais na realização do trabalho naturalmente revela-se num desempenho diferente para cada aluno, não obstante todos os alunos devem demonstrar a capacidade necessária à execução do trabalho. A execução revelou-se assim ao alcance dos alunos que frequentam o ensino secundário.

4.1.2 CONCEITOS ENVOLVIDOS

Os trabalhos práticos seleccionados apresentam um envolvimento de conceitos decorrentes da disciplina de electroquímica, de física e de química.

Os conceitos provenientes da disciplina de electroquímica decorrem da aprendizagem feita nas aulas teóricas e situam-se nos temas que se apresentam referenciados no currículo.

- **Oxidação-redução:** oxidante; redutor; oxidado; reduzido; par redox; número de oxidação; equações das semi-reacções; equação global.
- **Potencial electroquímico:** electrólito; condutividade eléctrica; condutividade iónica; potencial-padrão; célula galvânica; pilha; cátodo; ânodo.
- **Electrólise:** célula electrolítica; eléctrodos; reacção de eléctrodo.
- **Leis de Faraday:** carga eléctrica fundamental; quantidade de iões; quantidade de electrões; equivalente electroquímico; constante de Faraday.

Para além destes conceitos, são envolvidos conhecimentos na área da física, nomeadamente de electricidade.

- **Corrente eléctrica:** fonte de alimentação; corrente alterna; corrente contínua; reóstato.

Como não podia deixar de ser, o envolvimento de conceitos de química constitui um factor também importante a ter em conta.

- **Gases:** pressão; pressão atmosférica; volume; volume molar; temperatura; temperatura absoluta; solubilidade.
- **Metais:** ligação iónica; estrutura interna.
- **Soluções:** iónicas; solubilidade; limite de solubilidade.

4.1.3 MATERIAIS E EQUIPAMENTO

Uma coisa que me causava, e ainda causa, uma certa estranheza tem a ver com as representações esquemáticas apresentadas tanto em publicações de trabalhos de electroquímica como em manuais usados para o ensino, que apresentam com a maior

naturalidade as placas de eléctrodo, parcialmente mergulhadas no electrólito da célula, e os respectivos cabos de ligação, sem auxílio de algo que as fixe de uma forma consistente com a imagem. Os alunos mais atentos referem sempre essa situação. Não é fácil encontrar nos livros a forma como fazem essa fixação nos trabalhos práticos que sugerem para realizar.

Quanto mais não seja, o facto de apresentar uma peça de construção simples a baixo custo faz-me sentir mais à vontade para falar dos materiais e equipamentos usados na realização dos trabalhos seleccionados.

O uso de eléctrodos inertes de grafite, retirados de pilhas secas comerciais já gastas, o recurso a um simples carregador de telemóvel (já desactualizado) como fonte de alimentação de corrente contínua, ou mesmo a um pequeno potenciómetro recuperado de um velho rádio ou outro aparelho, fazem com que alguns dos recursos que muitas vezes tornam inviável a realização de trabalhos práticos possam assim ser substituídos por simples peças já destinadas à sucata.

Nos trabalhos também é sugerida a utilização de um painel fotovoltaico como fonte de corrente contínua; basta para isso ser usado onde existir uma boa exposição solar, por exemplo junto a uma janela do laboratório. Os alunos acolhem sempre bem estas hipóteses alternativas.

Destreza na dobragem de tubo de vidro, furos em pequenas rolhas de borracha e pequenas tarefas de montagens laboratoriais são por assim dizer o complemento desejável para levar a cabo o trabalho, sem recorrer a qualquer ciência acrescida que não seja a resultante da prática de uma certa habilidade que qualquer químico experimental adquira.

4.1.4 INOVAÇÃO PEDAGÓGICA

A realização de trabalhos práticos de laboratório para o ensino/aprendizagem de electroquímica não pode, de forma alguma, ser apelidada de uma prática pedagógica inovadora. A inovação nos trabalhos práticos seleccionados só pode ser entendida sob o ponto de vista das novas propostas que se apresentam para melhorar,

acrescentando algo mais do que já é conhecido ou mesmo algo de novo, como no caso do trabalho da electrólise da água do mar.

Também a inovação pode ser interpretada nas propostas de interpretação de outras reacções químicas colaterais à electrólise que decorrem do estudo de outros capítulos química, por exemplo, ácido-base e precipitação.

Uma inovação pedagógica importante a salientar com o desenvolvimento destes trabalhos é a solicitação contínua dos alunos à recolha de dados no decorrer do trabalho resultantes da medição com instrumentos de medida pouco usados e que oferecem sempre dificuldades na sua utilização (multímetro, barómetro). Efectuar leituras e recolher dados experimentais são atitudes científicas desejáveis nos alunos no ensino secundário, habituados que estão a resolver problemas apresentados por enunciado em texto e com valores que eles não sabem sequer como são obtidos.

4.1.5 EVIDÊNCIAS EXPERIMENTAIS

O conjunto de trabalhos práticos seleccionados para o ensino da electrólise permite evidenciar muitos aspectos importantes para a aprendizagem do aluno. Podemos apresentar por cada trabalho realizado as seguintes evidências:

1.º – ELECTRÓLISE DA ÁGUA

- ✓ Libertação de bolhas gasosas no ânodo e no cátodo
- ✓ Volumes dos gases libertados na proporção de $2 \text{ H}_2 : 1 \text{ O}_2$
- ✓ O aumento da intensidade da corrente corresponde a um aumento da velocidade de produção de gases
- ✓ Ligeiras variações da intensidade da corrente durante a electrólise
- ✓ A temperatura da água (electrólito) mantém-se durante o ensaio
- ✓ O equilíbrio hidrostático é assegurado pelo vaso central, onde o electrolito sobe de nível

2.º – ELECTRÓLISE DA ÁGUA DO MAR

- ✓ Libertação de bolhas gasosas no ânodo e no cátodo
- ✓ Volumes dos gases libertados muito desproporcionados apesar da libertação nos eléctrodos ser a mesma (1 H_2 : 1 Cl_2)
- ✓ Dissolução do cloro libertado na água do mar
- ✓ Ligeiras variações da intensidade da corrente durante a electrólise
- ✓ Precipitação do hidróxido de magnésio ao fim de algum tempo
- ✓ Cheiro a cloro nas proximidades do ânodo
- ✓ A temperatura da água do mar (electrólito) mantém-se durante o ensaio

3.º – PRODUÇÃO DE Cl_2 , Br_2 e I_2 POR ELECTRÓLISE DE HALOGENETOS ALCALINOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

- ✓ Libertação de pequenas bolhas gasosas junto do cátodo
- ✓ Dissolução do cloro, bromo e iodo libertados no ânodo nas respectivas soluções electrolíticas
- ✓ Alteração da cor da solução na região anódica
- ✓ Aumento da alcalinidade da solução junto do cátodo

4.º – ELECTRÓLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAIS METÁLICOS

- ✓ Ligeiras variações da intensidade da corrente durante a electrólise
- ✓ Alteração visual da placa catódica (brilho metálico)
- ✓ Alteração da massa das placas metálicas (do cátodo)
- ✓ Diferença de cores entre os electrólitos e os metais
- ✓ Comprovação das leis de Faraday

5.º – ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

- ✓ Libertação intensa de pequenas bolhas gasosas junto do cátodo
- ✓ Libertação de pequenas bolhas gasosas junto do ânodo
- ✓ Alteração visual da placa anódica (sem brilho)
- ✓ Alteração da massa da placa anódica

- ✓ Diferença de cores entre os corantes em solução e aplicados na camada de óxido de alumínio formada
- ✓ Comprovação das leis de Faraday

4.1.6 CONTRIBUIÇÃO PARA A INTEGRAÇÃO DE CONHECIMENTOS CIENTÍFICOS

O conjunto de trabalhos práticos seleccionados para o ensino da electrólise permite uma integração de conhecimentos científicos, numa perspectiva multidisciplinar com acréscimo da valorização pessoal do aluno. Para além da oportunidade geral de construir circuitos eléctricos, regular intensidades e fazer leituras com multímetro, podemos apresentar por cada trabalho realizado as seguintes oportunidades de integração de conhecimentos:

1.º – ELECTRÓLISE DA ÁGUA

- ✓ Confirmar a composição química da água e sua estequiometria
- ✓ Conhecer e interpretar as reacções que ocorrem na electrólise da água
- ✓ Confirmar a forte ionização do ácido sulfúrico
- ✓ Compreender o equilíbrio hidrostático
- ✓ Saber interpretar a pressão atmosférica em equilíbrio hidrostático
- ✓ Confirmar o valor da carga eléctrica do electrão

2.º – ELECTRÓLISE DA ÁGUA DO MAR

- ✓ Constatar a complexidade da matriz que é a água do mar
- ✓ Conhecer os principais sais presentes e a composição média na água do mar
- ✓ Conhecer e interpretar as reacções que ocorrem na electrólise da água do mar
- ✓ Verificar a solubilidade do cloro na água do mar à temperatura de trabalho
- ✓ Calcular o valor do K_{ps} do $Mg(OH)_2$ à temperatura considerada
- ✓ Conhecer o poder desinfectante do cloro e sua aplicação no tratamento de águas

- ✓ Conhecer a aplicação do hidrogénio em pilhas de combustível
- ✓ Conhecer as múltiplas e importantes aplicações do magnésio

3.º — PRODUÇÃO DE Cl_2 , Br_2 e I_2 POR ELECTRÓLISE DE HALOGENETOS ALCALINOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

- ✓ Conhecer e interpretar as reacções que ocorrem na electrólise
- ✓ Saber fazer a montagem dum circuito em série
- ✓ Confirmar o poder oxidante do Cl_2 sobre o Br_2 e o I_2
- ✓ Confirmar o poder oxidante do Br_2 sobre o I_2
- ✓ Verificar o poder dissolvente do éter e do CCl_4 sobre os halogéneos
- ✓ Confirmar a insolubilidade do éter e do CCl_4 em soluções aquosas

4.º — ELECTRÓLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAIS METÁLICOS

- ✓ Saber fazer a montagem dos circuitos em série e em paralelo
- ✓ Conhecer e interpretar as reacções que ocorrem na electrodeposição
- ✓ Saber como ajustar ligeiras variações da intensidade da corrente durante a electrólise
- ✓ Efectuar o cálculo de áreas e densidades de corrente
- ✓ Saber aplicar as leis da electrólise de Faraday
- ✓ Efectuar o cálculo da espessura da película catódica formada

5.º — ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

- ✓ Saber fazer a montagem do circuito
- ✓ Conhecer e interpretar as reacções que ocorrem na anodização
- ✓ Reconhecer as vantagens da anodização na protecção do alumínio
- ✓ Efectuar a coloração da área anodizada
- ✓ Efectuar o cálculo da espessura da camada de óxido formada
- ✓ Conhecer o procedimento para efectuar colorações múltiplas
- ✓ Saber aplicar as leis da electrólise de Faraday

4.2 DESEMPENHO DO AUTOR

Ao longo da minha carreira como professor, muitas vezes tenho parado para reflectir no meu desempenho como profissional da educação já com vinte anos de exercício.

Com esta investigação no desenvolvimento de trabalhos práticos num tema que, apesar da sua importância, se encontra desprezado nos currículos, tenho que referir a grande vantagem que tive na minha profissão pelo desenvolvimento deste trabalho. O enriquecimento científico e técnico decorrente da realização deste estudo contribuiu para um acréscimo à minha formação, traduzindo-se na prática num argumento que serviu para melhorar, e irá continuar a melhorar, o meu desempenho na actividade docente.

Pessoalmente, posso dizer que com este trabalho consegui superar dificuldades que sentia no ensino da disciplina de electroquímica. No futuro, sei que poderei contribuir para melhorar o ensino desta disciplina, continuando a investigar o desenvolvimento de mais trabalhos práticos, por exemplo para aprendizagem de células galvânicas.

Um grande problema que os professores enfrentam, e eu não sou excepção, é a dificuldade que existe de encontrar uma homogeneidade conceptual pré-existente na matéria-prima que nos chega às mãos. Tal como os atletas numa corrida, todos os nossos alunos deviam iniciar o percurso com igual nível de conhecimentos, e isso sabemos ser impossível. Tal como os atletas chegam ao fim da prova com diferentes tempos, também os nossos alunos vão chegar ao fim da aprendizagem com diferentes classificações. Sinto que a minha missão, tal como acontece com o melhoramento do piso da pista de atletismo ou o aperfeiçoamento de equipamentos de corrida, é a de aperfeiçoar os métodos pedagógicos, melhorar os instrumentos de aprendizagem e assim poder contribuir para um ensino melhor. É aqui que eu posso encontrar a satisfação do meu desempenho.

4.3 IMPLICAÇÕES EDUCACIONAIS

As implicações que este trabalho tem na educação podem ser apresentadas na forma de “itens proposta”, tendo em conta muitas das questões apresentadas pelos autores dos artigos constantes da revisão bibliográfica.

4.3.1 RESPEITO PELAS CONCEPÇÕES ALTERNATIVAS DOS ALUNOS

O estudo efectuado parte de situações que requerem, naturalmente, um conhecimento conceptual prévio sobre a electrólise. Com o desenvolvimento dos trabalhos facilita-se a criação de conflitos conceptuais, desejável para a consolidação ou mudança dos conceitos pré-existentes.

4.3.2 DESTAQUE DO TRABALHO LABORATORIAL

O estudo realizado pretende demonstrar que a actividade pedagógica em Ciência deve ser suportada pelo exercício efectivo de trabalho laboratorial, demonstrativo de evidências experimentais. É desejável que as experiências no laboratório permitam uma confrontação conceptual nos alunos de forma a promover a aprendizagem de procedimentos fundamentais na construção do conhecimento.

A melhor forma de iniciar os alunos na cultura de Ciência é pela realização do trabalho laboratorial. Millar (1989) ⁽⁷⁰⁾ destaca: “*O ensino da Ciência deve procurar iniciar os alunos na “arte de fazer Ciência”*”

4.3.3 UTILIZAÇÃO CUIDADOSA DA LINGUAGEM

A utilização de linguagem corrente é um importante aspecto a corrigir no decorrer da execução experimental. O uso de termos menos próprios pode levar à formação de concepções alternativas, como já foi referido por Pedrosa e Dias (2000) ⁽⁷¹⁾, e o trabalho no laboratório propicia o aparecimento desses termos.

4.3.4 ALTERAÇÃO DE CURRÍCULO

Impõe-se, neste momento, fazer uma breve reflexão sobre dois aspectos muito importantes.

- Qual deverá ser o momento mais oportuno para se iniciar a aprendizagem em Electroquímica?
- Qual deverá ser o contributo do trabalho laboratorial nessa aprendizagem?

Se quisermos, poderemos dizer que, a partir do conhecimento da realidade das nossas escolas e das nossas empresas, para ser possível encontrar as questões de base do trabalho de reflexão, é necessário, entre outras coisas, ouvir opiniões de pessoas que, pela experiência acumulada ao longo dos anos, poderão encontrar a opinião consensual desejada. A minha experiência como professor do ensino secundário, nomeadamente do ensino tecnológico, permite dizer que os alunos estão perfeitamente à altura de poder aprender electroquímica.

Outras questões podem ser colocadas: por exemplo, se essa aprendizagem só deve existir nos cursos tecnológicos ou em ambas as vias do ensino secundário. Claro que na via científico-humanística, no curso de ciências e tecnologias, praticamente não existe espaço no currículo para tal disciplina, mas a mesma poderia ser incluída na forma de uma unidade didáctica alargada que fizesse parte do currículo da disciplina de química. Na via tecnológica, dada a filosofia do mesmo e a disponibilidade de carga horária, torna-se mais fácil a sua introdução no currículo. Haja vontade para o fazer.

Então, em que ano se deve fazer o estudo de electroquímica? Claro que o currículo do curso secundário deverá ser construído na base de uma aprendizagem sequencial, não permitindo a existência de falhas nos elos de ligação entre conteúdos de aprendizagem e, aí, o programa da disciplina de Física e Química é naturalmente o escolhido. O 11.º ano, por razões que se prendem fundamentalmente com a necessidade de uma abordagem prévia às reacções de oxidação-redução e a uma iniciação prévia no trabalho laboratorial, acaba por ser o tempo e o espaço próprios para o ensino/aprendizagem da disciplina.

Por discutir ficou ainda o nome a escolher para a disciplina: Electroquímica ou Electroquímica e Corrosão? Uma das razões mais importantes para a aprendizagem da disciplina é precisamente a necessidade de interpretação dos fenómenos de corrosão. Nos dias de hoje, ninguém é alheio ao fenómeno da corrosão de materiais e, como sempre acontece nestes casos, o facto de envolver custos sociais, por vezes muito elevados, faz com que o seu estudo seja indispensável. Convém ainda assinalar um aspecto importante: os fenómenos de corrosão, pelo facto de fazerem parte das vivências quotidianas, tornam o seu estudo de grande motivação para os alunos.

Qual deverá ser então o contributo dos trabalhos práticos seleccionados para o ensino/aprendizagem de electroquímica? Num contexto de aprendizagem de ciências experimentais, como a química e a física, o trabalho laboratorial é indiscutivelmente uma metodologia indispensável na concretização dessa aprendizagem. Ao longo dos anos, constatámos, e lamentavelmente, ainda que de maneira menos acentuada, continuamos a constatar, um alheamento por parte de muitos professores de ciência no que diz respeito à realização do trabalho laboratorial. É um assunto que fez e continuará a fazer correr muita tinta, mas é certo que, se não procurarmos formas de levar até aos nossos alunos demonstrações práticas que promovam o ensino de conceitos teóricos fundamentais para o nosso desempenho em cultura científica, estamos a pactuar com a estagnação, senão retrocesso da mesma.

Os alunos no ensino secundário, ainda que por vezes de forma pouco sólida, possuem todas as capacidades necessárias à realização do trabalho experimental. Cognição, psicomotricidade e relação sócio-afectiva são todas as componentes da formação dos nossos alunos que podem potenciar o seu desenvolvimento com o estudo que os mesmos fazem nos trabalhos práticos laboratoriais. O contributo dos trabalhos práticos na aprendizagem do aluno é, de forma segura, uma forma de desenvolvimento e consolidação de conceitos.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) Sanger, M. J. and Greenbowe, T. J. Addressing Student Misconceptions Concerning Electron Flow in Aqueous Solutions with Instruction Including Computer Animations and Conceptual Change Strategies. *International Journal of Science Education*, 2000, v22, n5, p521-537.
- (2) Garnett, P. J. and Treagust, D. F. Conceptual Difficulties Experienced by Senior High School Students of Electrochemistry: Electric Circuits and Oxidation-Reduction Equations. *Journal of Research in Science Teaching*, 1992 a), v29, n2, p121-142.
- (3) Garnett, P. J. and Treagust, D. F. Conceptual Difficulties Experienced by Senior High School Students of Electrochemistry: Electrochemical (Galvanic) and Electrolytic Cells. *Journal of Research in Science Teaching*, 1992 b), v29, n10, p1079-1099.
- (4) Sanger, M. J. and Greenbowe, T. J. Common Student Misconception in Electrochemistry: Galvanic, Electrolytic, and Concentration Cells. *Journal of Research in Science Teaching*, 1997 a), v34, n4, p377-398.
- (5) Sanger, M. J. and Greenbowe, T. J. Students' Misconception in Electrochemistry: Current Flow in Electrolyte Solutions and the Salt Bridge. *Journal of Chemical Education*, 1997 b), v74, n7, p819-823.
- (6) Ogude, N. A. ; Bradley, J. D. A Simple Explanation of Salt Bridges for Post-16 Students. *School Science Review*, 1998, v80, n290, p116-119.
- (7) Sanger, M. J. and Greenbowe, T. J. An Analyses of College Chemistry Textbooks as Sources of Misconception and Errors in Electrochemistry: *Journal of Chemical Education*, 1999, v76, n6, p853-860.
- (8) Hillman, R. A. H., Hudson, M. J. and McLean, I. C. A Preliminary Study of Learning and Assessment Difficulties in Connection with O-level Electrochemistry. *School Science Review*, 1981, v63, p157-163.
- (9) Atkinson, G. F. The Parlous State of Teaching of Electrochemistry in Canadian Universities. *Education in Chemistry*, 1980, v17, n6, p169.
- (10) Allsop, R. T. and George, N. H. Redox in Nuffield advanced chemistry: *Education in Chemistry*, 1982, v19, p57-59.
- (11) Garnett, Pamela J., Garnett, Patrick J. and Treagust, D. F. Implications of Research on Students' Understanding of Electrochemistry for Improving Science Curricula and Classroom Practice. *International Journal of Science Education*, 1990, v12, n2, p147-156.
- (12) Atkins, P. W. ; Beran, J. A. General Chemistry; 2nd ed., updated version: *Scientific American*: 1992, New York.
- (13) Olmsted, J. III; Williams, G. M.. Chemistry: The Molecular Science; *Mosby*. 1994. St. Louis.

- (14) Brown, T. L.; LeMay, H. E. Jr.; Bursten, B. E. Chemistry: The Central Science, 6th ed.; Prentice Hall: 1994. Englewood Cliffs, NJ.
- (15) Chang, R.. Chemistry, 5th ed.; McGraw-Hill: 1994. New York.
- (16) Reger, D. L.; Goode, S. R.; Mercer, E. E.. Chemistry: Principles & Practice; Saunders: 1993. Fort Worth, TX.
- (17) Huddle, P. A.; White, M. D. and Rogers, F. Using a teaching model to correct known misconception electrochemistry: *Journal of Chemical Education*, 2000, v77, p104-110.
- (18) Ogude, N. A.; Bradley, J. D. Ionic conducting and electrical neutrality in operating electrochemical cells – precollege and college – student for post-16 students: *School Science Review*, 1994, v80, p116-119. Interpretation. *Journal of Chemical Education*, 1994, v 71, p 29-34.
- (19) Vasini, Enrique Julio y Donati, Edgardo Rubén. Uso de Analogías como Recurso Didáctico para la Comprensión de los Fenómenos Electroquímicos en el Nivel Universitario Inicial: *Enseñanza de las Ciencias*. 2001. v19 (3), p471-477.
- (20) Elving, P. J. ; Hayes, J. R. ; Mellon, M. G.. Electrodeposition aparatos for student laboratories. *Journal of Chemical Education*, May, 1953. p254 – 256.
- (21) Weinbert, N. L.. Simplified construction of electrochemical cells. *Journal of Chemical Education*. 1972. v49, p120.
- (22) Blatt, Rita G..Anodizing Aluminum. *Journal of Chemical Education*. 1979. v56, p268.
- (23) Skinner, James F.; Franz David A.. Red cabbage and electrolysis of water. *Journal of Chemical Education*, 1981, v58, p1017.
- (24) Hendricks, L. J.; Williams, J. T. ; Burkett, A. R.. Demonstration of electrochemical cell properties by a simple, colourful oxidation-reduction experiment. *Journal of Chemical Education*, 1982. v59, p586-87.
- (25) Doeltz, anne; Tharaud, Stanley; Sheehan, William F. Anodizing aluminium with frills. *Journal of Chemical Education*, 1983. v60, p156-57.
- (26) Howell, B. A.; Cobb, V. S.; Haaksma, R.A.. A convenient salt bridge for electrochemical experiments in the general chemistry laboratory. *Journal of Chemical Education*, 1983, v60, p273.
- (27) Kelsh, Dennis J.; Water electrolysis – A surprising experiment. *Journal of Chemical Education*, 1985, v62, p154.
- (28) Manjkow, Joseph; Levine, Dana. Electrodeposition of nickel on copper. *Journal of Chemical Education*, 1986. v63, p809.
- (29) Heideman, Stephen; Wollaston, George. The electrolysis of water: An improved demonstration procedure. *Journal of Chemical Education*, 1986. v63, p809.
- (30) Habich, A.; Häusermann, H. R. Demonstration of the pH Changes during the electrolysis of water. *Journal of Chemical Education*, 1987. v64, p171.

- (31) Worley, John D.; Fournier, James. A homemade lemon battery. *Journal of Chemical Education*, 1988, v65, p158.
- (32) Roffia, Sergio; Concilialini, Vittorio, and Paradisi, Cármen. The interconversion of electrical and chemical energy. *Journal of Chemical Education*, 1988, v65, p 272-73.
- (33) Birss, Viola I.; Truax, D. Rodney. An effective approach to teaching electrochemistry. *Journal of Chemical Education*, 1990. v67, p403-09.
- (34) Tanis, David O.. Galvanic cells and the standard reduction potential table. *Journal of Chemical Education*, 1990, v67, p602-03.
- (35) Barral, F. L.; Fernandez, E. G. R.; Otero, J. R. G.. Secondary students' interpretation of process occurring in an electrochemical cell. *Journal of Chemical Education*, 1992. v69, p665-67.
- (36) Yochum, Susan M.; Luoma, John R.. Augmenting a classical electrochemical demonstration. *Journal of Chemical Education*, 1995. v72, p55-56.
- (37) Suzuki, Chiko. A new low-cost apparatus for electrolysis of water. *Journal of Chemical Education*, 1995. v72, p912-13.
- (38) Zhou, Rei E.. How to offer the optimal demonstration of the electrolysis of water. *Journal of Chemical Education*, 1996. v73, p786-87.
- (39) Swarteling, Daniel J.; Morgan, Charlotte. Lemon cells revisited – The lemon-powered calculator. *Journal of Chemical Education*, 1998. v75, p181-82.
- (40) Brittany Hoffman, Elizabeth Mitchell, Petra Roulhac, Marc Thomes, and Vincent M. Stumpo, *Determination of Fundamental Electronic Charge via Electrolysis of Water*. *Journal of Chemical Education*, 2000. v 77, n1, p95
- (41) Goodisman, Jerry. Observations on lemon cells. *Journal of Chemical Education*, 2001. v78, p516.
- (42) Derek Pletcher, Frank C. Walsh - Industrial Electrochemistry – *Blackie Academic & Professional*. Second Edition
- (43) Brett, Ana M. O.; Brett, Christopher M. A.. Electroquímica, princípios, métodos e aplicações. *Almedina*, 1996.
- (44) Peter G. Nelson, Quantifying Electrical Character, *Journal of Chemical Education*, 1997, v74, n9, p1085
- (45) "PHYWE" - 6.0 Electrochemistry, Cod. 44518.00, Pag. 116.
- (46) Roger Peters' Home Page – Selected Principles 18 – Electrolysis (1), <http://www.wissensdrang.com>.
- (47) Olaf A. Hougen, Kenneth M. Watson E Roland A. Ragatz – Princípios dos Processos Químicos - I Parte, *Lopes da Silva* 1972 - Porto
- (48) Salters Advanced Chemistry – Chemical Storylines, Second Edition, *University of York Science Education Group* 2000. The Oceans.

- (49) Artificial Sea Water, <http://www.stanford.edu/group/Urchin/seawater.htm>.
- (50) Natural Sea Water Composition, <http://ozreef.org/reference/composition.html>.
- (51) Adélio Machado, A água – I – Estrutura e Propriedades, *Edição do C.I.Q. (U.P.)*, 1980
- (52) Ira N. Levine – Physical Chemistry. *McGraw Hill, International Editions*, Fourth Edition
- (53) P. W. Atkins – Physical Chemistry, *Oxford University Press*, Fifth Edition
- (54) Gerd Wedler – Manual de Química Física. *Fundação Calouste Gulbenkian*. 4.^a Edição, Lisboa 2001.
- (55) Lloyd E. Malm. Manual de Laboratório Para Química, uma Ciência Experimental. *Fundação Calouste Gulbenkian*. 1975
- (56) Domingo ^a Liprandi, Orlando R. Reinheimer, José F. Paredes and Pablo C. L'Argentiére. A Simple Safe Way to Prepare Halogens and Study Their. Visual Properties at a Technical Secondary School. *Journal of Chemical Education*. 1999, v76, n4, p532/533
- (57) F. Albert Cotton, Lawrence D. Lynch, Horácio Macedo. Curso Moderno de Biologia, Química e Física. Química Objectiva – Volume IV. Novo Estudo dos Halogéneos. *Livraria Editora Sul América, LTDA*.
- (58) Carlos Corrêa, Fernando Pires Basto, 12^o Química – 2^a Parte, *Porto Editora*.
- (59) R. J. Adams e J.W. J. Blaedel, Electrodeposition of Silver and Copper Without the Use of Cyanide, *Journal of Chemical Education*, 1959/Jun, v36, n6, p287
- (60) G. F. Atkinson e John H. Shaw, Apparatus for Electrodeposition Experiments, *Journal of Chemical Education*, 1969, v46, n6, p387
- (61) Dana Levine, Electrodeposition of Nickel on Copper, *Journal of Chemical Education*, 1986/Set, v63, n9, p809
- (62) Rod O' Connor. Fundamentos de Química, *Editora Harper & Row do Brasil, LDA*. 1977
- (63) Robert-Bosch-Breite, PHYWE S. GMBH, Science and Technology, Cod. 13500.93
- (64) Lawrence H. Van Vlack. Princípios de ciência e tecnologia dos materiais. *Editora Campus*, 2.^a edição 1988. Rio de Janeiro.
- (65) LABGEM – *Gemas e metais nobres*, Lda. <http://www.labgem.org/gemas.html>.
- (66) Comunidad de Madrid – Consejería de Educacion
<http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/properiodicas/dureza.html>.
- (67) Peter Korbel e Milan Novák. *Enciclopédia de Minerais*. Ed. *Livros e Livros*.
- (68) Tratamento de superfície. <http://www.brasil.terraviva.pt/magoito/1025/aluminio.html>.
- (69) *Valores de densidade da alumina*. <http://www.dynamicair.com/br/materials/a.html>.
- (70) Millar, R. Constructive criticisms". *International Journal of Science Education*, 1989. p587-595.
- (71) Pedrosa, M. A.; Dias, M. H.. "Chemistry Textbook Approaches to Chemical to Equilibrium and Student alternative Conceptions". *Chemistry Education: Research and practice in Europe*, 2000, v8 (2), p227-236.

ANEXO I



COLÉGIO INTERNATO DOS CARVALHOS

Núcleo do Ensino Secundário

Cursos Secundários Científico-Tecnológicos

**CURSO SECUNDÁRIO CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO DE
QUÍMICA, AMBIENTE E QUALIDADE**

C I C

JUNHO 2004

1. CURSO SECUNDÁRIO CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO DE QUÍMICA, AMBIENTE E QUALIDADE

A Química está presente em todo o que nos rodeia sejam seres vivos ou outros sem vida que resultaram de transformações químicas muitos milhões de anos atrás. Nos seres vivos a química está presente a cada instante no seu metabolismo biológico e acompanha-o ao longo da sua existência. Nas substâncias inorgânicas os processos de transformação química resultam de interacções destas entre si.

Na química analítica, os químicos realizam análises de muitas substâncias orgânicas e inorgânicas com o objectivo de determinar a sua composição para melhor conhecer as suas propriedades. Os investigadores, com base nas observações e conclusões dos seus trabalhos concebem novos métodos analíticos e aperfeiçoam doseamentos e processos de controlo de qualidade.

Na química orgânica, estudam-se estruturas de compostos orgânicos bem como as propriedades de substâncias complexas que, fazem ou fizeram, parte dos seres vivos no nosso planeta.

Na química inorgânica, estudam-se as estruturas e procura-se a síntese de moléculas de compostos inorgânicos ou derivados de produtos recursos naturais mineralógicos.

Na química física, estudam-se as características físicas dos átomos e moléculas, tendo em vista o conhecimento da sua estrutura, energia de formação e reacção a possíveis transformações que lhes sejam introduzidas

A tecnologia dos processos químicos, para além de permitir obter todo um universo de materiais e produtos químicos, desempenha um papel fundamental na luta contra qualquer forma de poluição, industrial urbana e ambiental. A realidade de hoje mostra que a indústria química está a converter-se num «médico da poluição».

1.1 Matriz Curricular do Curso Secundário Científico-Tecnológico de
QUÍMICA, AMBIENTE E QUALIDADE

Áreas de Formação	Disciplinas	Blocos de 90 minutos				
		10º Ano	11º Ano		12º Ano	
			Via Científica	Via Tecnológica	Via Científica	Via Tecnológica
GERAL	Língua Portuguesa	2	2	2	2	2
	Língua Estrangeira I (Inglês, nível 6)	1,5	1,5	1,5		
	Filosofia	1,5	1,5	1,5		
	Educação Física	1	1	1		
	Tecnologias da Informação e da Comunicação	1,5				
	Sub-Total	7,5	6	6	2	2
CIENTÍFICA	Matemática A	2,5	3		3,5	
	Matemática B			2		2,5
	Física e Química A	2,5	3,5			
	Física e Química B			2,5		
	Biologia e Geologia	2,5	3,5			
	Biologia / Química / Psicologia				3	
	Sub-Total	7,5	10	4,5	6,5	2,5
TECNOLÓGICA	Química Bioinorgânica	1				
	Biologia Celular	1				
	Desporto e Saúde	1				
	Operações e Processos Unitários		1	1	2	2
	Química Analítica		1	1	2	2
	Tecnologia para o Ambiente			2,5		2
	Electroquímica e Corrosão			1,5		
	Prevenção, Higiene e Segurança			1,5		
	Ética Profissional				1,5	1,5
	Processos Biológicos				1,5	1,5
	Controlo de Qualidade				1,5	1,5
	Qualimetria					2
	Sub-Total	3	2	7,5	8,5	12,5
TOTAL		18	18	18	17	17
Estágio Profissional						6 meses

1.2 Área de Formação (Portaria nº 316/2001, de 2 de Abril)

52 – ENGENHARIA E TÉCNICAS AFINS / 524 – Engenharia Química

Engloba formações que preparam para o exercício de profissões no domínio das actividades económicas compreendidas nas indústrias extractivas, indústrias transformadoras, serviços de produção água, gás, electricidade e de tratamento de resíduos.

Perfil do Técnico

No final do curso, o aluno deve ser capaz de:

1. Dominar as técnicas laboratoriais bem como os procedimentos de operação e controlo do fabrico na indústria recorrendo mesmo a meios informáticos;
2. Conhecer os princípios básicos da engenharia química e biológica de modo a compreender o funcionamento de uma unidade industrial;
3. Desenvolver capacidades de abstracção baseadas na especulação teórica de factos experimentais;
4. Interpretar as leis e os princípios fundamentais das ciências, química, física e biológica;
5. Demonstrar capacidades de coordenação e realização de trabalho em equipa, de âmbito interdisciplinar;
6. Desempenhar funções inerentes ao controlo de qualidade quer na produção quer nos métodos de análise instrumental.
7. Cumprir e fazer cumprir a legislação de higiene e segurança no trabalho.

Saídas Profissionais

No final do curso, e concluído o respectivo estágio profissional, o aluno receberá um Diploma de Nível III - UE, para exercer funções cometidas a quadros intermédios, tais como:

- Técnico de análises químicas;
- Técnico operador/controlador de fabrico;
- Técnico de controlo de qualidade;
- Técnico de ambiente;
- Técnico de higiene e segurança no trabalho.

Acesso ao Ensino Superior

No final do curso, o aluno receberá um diploma de fim de estudos secundários que lhe permitirá o acesso ao ensino superior, de acordo com a legislação em vigor.

ANEXO II



COLÉGIO INTERNATO DOS CARVALHOS

Núcleo do Ensino Secundário

Cursos Secundários Científico-Tecnológicos

ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

11º ANO

**CURSO SECUNDÁRIO CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO DE
QUÍMICA, AMBIENTE E QUALIDADE**

Autor do Programa

Engº José Manuel Pereira da Silva

1. INTRODUÇÃO

Quando o médico anatomista italiano, Luigi Galvani (1737-1798), pela primeira vez, formulou a hipótese da presença de electricidade intrínseca no corpo dos animais, ninguém imaginaria por certo que só no início do terceiro milénio este assunto fosse tão intensamente estudado como um importante ramo da electroquímica – biossensores. Hoje a possibilidade de substituir membros humanos por próteses electronicamente comandadas por estímulos sensoriais, criados a partir do organismo receptor, é um objecto de pesquisa científica permanente no cruzamento das áreas científicas de engenharia biomédica e electrónica.

O ensino da disciplina de electroquímica revela-se assim um dos mais importantes na actualidade dada a grande dependência existente da sociedade actual em relação à necessidade de ser portador de energia eléctrica acumulada nos mais diferentes tipos de equipamentos, máquinas, aparelhos e acessórios com que lidamos no nosso dia a dia. Desde o telemóvel, relógio, automóvel, rádio, etc. ao computador portátil, pacemaker, ou um qualquer vulgar comando de controlo, estamos permanentemente em contacto com a electroquímica e com aquilo que de bom ela faz por nós. Queremos ter pilhas e baterias com mais capacidade de carga, mais leves, mais duradouras e ainda mais amigas do ambiente e não pensamos sequer que tudo isto só é possível com o estudo/aprendizagem de electroquímica.

O crescente aumento do custo do petróleo e, por arrastamento dos outros combustíveis, como por exemplo o gás natural, a praticamente total dependência dos veículos de transporte relativamente aos combustíveis fósseis e a necessidade urgente de reduzir as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera e consequente diminuição do efeito de estufa, são razões válidas, nobres, e mais que suficientes para que se desenvolvam e aperfeiçoem as tecnologias que possam rapidamente converter os veículos de transporte com motores de combustão em veículos com motores a células electroquímicas, por exemplo a pilhas de hidrogénio.

O estudo da corrosão como parte integrante da disciplina de electroquímica acaba por ser um tema de extrema importância dada a implicação económica que tem subjacente toda a investigação científica que é feita na área dos novos materiais e na protecção de peças, máquinas, equipamentos e construções, que de uma forma ou doutra estão sujeitos a este fenómeno natural com o qual vamos aprendendo a viver e a controlar.

2. APRESENTAÇÃO DO PROGRAMA

2.1 Finalidades

Constituem finalidades da disciplina de Electroquímica e Corrosão de Materiais, a ministrar aos alunos do 11.º ano do Ensino Secundário:

- Criar nos alunos o interesse pela aprendizagem da electroquímica como uma área de estudos da ciência química com projecção no futuro;
- Familiarizar os alunos com as pilhas e os fenómenos electrolíticos tendo em vista facilitar a compreensão do funcionamento das células de combustível;
- Facultar aos alunos a oportunidade de identificar casos práticos de corrosão de materiais, avaliar o interesse económico do seu estudo e saber como os solucionar;
- Incrementar nos alunos a prática laboratorial como forma de contribuir para o estudo de ensaios de electroquímica e de corrosão, conduzindo à confirmação de leis e fundamentos que os regem;
- Proporcionar duma forma apelativa a integração de saberes no domínio da electricidade e da química;
- Permitir aos alunos uma maior aproximação ao mundo do trabalho pelo estudo de casos práticos reais.

2.2 Sugestões Metodológicas Gerais

A programação da disciplina de Electroquímica e Corrosão sustenta-se no desenvolvimento de trabalho laboratorial e na aprendizagem teórica das leis e interpretações daí decorrentes. A metodologia a ser seguida ajusta-se assim tanto a uma exposição teórica dos temas das unidades que constam do programa como a uma execução demonstrativa em laboratório que acompanha a programação da disciplina. Tal como em todas as disciplinas técnicas do curso, o saber, o fazer e o ser, constituem um todo da formação dos alunos que o professor ajuda a construir.

O trabalho individual, do ponto de vista da aquisição de conhecimentos teóricos, será naturalmente objecto de avaliação em regime de prova escrita. O trabalho de laboratório, que se pretende que seja realizado em grupo, será sujeito a uma avaliação baseada em critérios de saber cognitivo, comportamental e de relacionamento social que terão certamente o seu peso ajustado ao tempo lectivo dispendido.

O recurso à resolução de problemas concretos de aplicação como forma de demonstração da aplicabilidade das leis bem como o tratamento de resultados obtidos na execução do trabalho no laboratório deverá constituir um momento de alto valor pedagógico que o professor terá de promover sempre em qualquer situação. É importante que os alunos saibam efectuar cálculos baseados nas leis e constatem a aproximação que os resultados experimentais fazem aos mesmos. A falta de sucesso num trabalho laboratorial tornar-se-á enriquecedora se forem conhecidas e avaliadas as causas desse mesmo insucesso.

Assim, sugere-se uma metodologia de aula teórica baseada em:

- Apresentação expositiva como forma de introdução do assunto em estudo;
- Distribuição de material de estudo baseado em bibliografia científica;
- Resolução de exemplos teórico-práticos de aplicação.

Sugere-se uma metodologia para as aulas práticas de Laboratório baseada em:

- Breve apresentação e/ou fundamentação teórica do trabalho prático onde devem ser incluídas as observações a efectuar e os cuidados a ter no trabalho prático;
- Distribuição do protocolo experimental interactivo;
- Recolha/preparação de material, equipamento e instrumentos de medida em local destinado à realização do trabalho;
- Realização do trabalho prático e consequente obtenção de resultados;
- Arrumação de material, equipamento e instrumentos de medida no local adequado;
- Tratamento dos resultados obtidos;
- Elaboração de relatório.

Sugere-se que o professor no final de cada aula prática comente a forma como decorreram os trabalhos.

2.3 Competências essenciais

As competências essenciais que os alunos, futuros técnicos, devem desenvolver com o estudo/aprendizagem da disciplina de electroquímica e corrosão são de âmbito alargado.

Como primeiro aspecto ressalta a competência no desempenho de múltiplas tarefas nas indústrias electroquímicas e de protecção corrosiva. Reciclagem de pilhas e baterias das mais diferentes constituições, banhos electrolíticos saturados e/ou gastos, soluções de limpeza e decapagem, bem como outros resíduos resultantes de indústrias de tintas e vernizes ou de tratamento de peças e materiais contra a corrosão, constituem um campo muito vasto de actuação para um técnico com a aprovação nesta disciplina.

Num segundo aspecto relativo às competências adquiridas nesta disciplina, destacamos a realização de cálculos com vista à formulação de uma composição de solventes e/ou cargas ou ainda de um banho electrolítico e quando necessário à correcção da composição de um banho já “gasto” melhorando assim o rendimento do processo.

Salientamos ainda que esta competência está associada ao facto de o técnico, de forma autónoma, estar habilitado a realizar análises às misturas antes de proceder à correcção da sua composição.

Um terceiro aspecto de relevo das competências, diz respeito a tudo o que se refere ao controlo de condições de operacionalidade processual em instalações electroquímicas e de produção de agentes de protecção corrosiva, nomeadamente o que diz respeito a consumos energéticos e prevenção de perdas. Trata-se no fundo de uma competência inerente à optimização do processo produtivo.

Outros aspectos ainda, decorrentes da competência do técnico, são os que se traduzem numa melhoria contínua da produtividade da empresa, como por exemplo as seguintes competências:

- Observância de normas de procedimento tendentes a um aperfeiçoamento da qualidade;
- Capacidade para integrar grupos de trabalho interdisciplinar;
- Cumprir e fazer cumprir normas de higiene e segurança no seu local de trabalho e na empresa;
- Capacidade de promoção de um ambiente de trabalho socialmente saudável.

As competências salientadas, e outras, constituem no seu todo, o que se espera de um futuro técnico intermédio devidamente qualificado.

2.4 Visão Geral dos Conteúdos

Os conteúdos programáticos da disciplina de Electroquímica e Corrosão pretendem preparar o aluno para que de uma forma segura esteja habilitado a desenvolver trabalho nas mais diversas actividades relacionadas com áreas industriais associadas ao tratamento electroquímico de superfícies, reciclagem e tratamento de banhos

electroquímicos saturados / “gastos”, reciclagem de materiais constituintes das pilhas e baterias bem como na aplicação de métodos de electroanálise.

No sentido de dar resposta a indústrias de protecção corrosiva de materiais e de equipamentos, os conteúdos programáticos visam preparar o aluno para saber como diagnosticar, avaliar e propor formas de actuar em situações de manifesto descontrolo do fenómeno da corrosão.

Como um aspecto importante da visão geral dos conteúdos podemos salientar a oportunidade do aluno conhecer e ampliar os conceitos no domínio das células de combustível, nomeadamente das pilhas a hidrogénio, usadas já na actualidade como uma alternativa, integralmente ecológica, aos motores de explosão dos veículos de transporte.

Nas aulas laboratoriais, todas as actividades propostas constituem uma forma de promover a consolidação de conceitos através da oportunidade que o próprio aluno tem de realizar o trabalho prático em local adequado.

2.5 Gestão Horária

As características da disciplina de Electroquímica e Corrosão, nomeadamente a distribuição da sua carga lectiva semanal, ½ tempo lectivo teórico em sala de aula, e 1 tempo lectivo de prática laboratorial, em laboratório adequado, sugerem uma gestão de aulas teóricas e práticas, tanto quanto possível em sintonia.

As unidades programáticas, não sendo estanques, permitem que por vezes se faça como que “uma viagem ao passado” no sentido de facilitar o enquadramento de conhecimentos, o que por vezes os alunos sentem dificuldade em fazer.

2.6 Recursos

Um laboratório de Química, convenientemente equipado com materiais, equipamentos, instrumentos de medida e reagentes, são os recursos necessários à leccionação desta disciplina.

É de realçar ainda que para que seja possível recorrer a fontes de informação disponíveis através de novas tecnologias é fundamental a existência de equipamento informático multimédia no laboratório destinado à aprendizagem da Electroquímica e Corrosão.

2.7 Avaliação

No ponto 3. Desenvolvimento do Programa, referem-se os momentos de avaliação mais oportunos para tal. Nas primeiras unidades de cada período lectivo sugere-se uma avaliação formativa para motivar os alunos para os conteúdos leccionados.

Nos momentos de avaliação somativa juntam-se duas unidades lectivas que naturalmente são de continuidade. O carácter da avaliação é contínuo.

Os testes teóricos constituem só por si a principal fonte de avaliação somativa individual de conhecimentos cognitivos mas, é de dar uma importância acrescida ao desempenho psicomotor e afectivo demonstrado no trabalho laboratorial. A elaboração do relatório também serve como elemento de avaliação do grupo de trabalho.

3. DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA – AULAS TEÓRICAS

TEMAS / CONTEÚDOS	Aulas previstas (1/2 Bloco - 45 m)
1.º PERÍODO – Células galvânicas Unidade 1 – Introdução. Reacções de oxidação-redução – Caracterização de número de oxidação. Exemplos de cálculo do número de oxidação. – Transferência de electrões directa e indirecta – caracterização de espécie química oxidante e redutor. Exemplos. – Equações químicas de oxidação-redução. Acerto de equações pelo método das semi-equações. Avaliação formativa. Unidade 2 – Potencial electroquímico. Eléctrodo padrão – Metais e electrólitos. Condutividade eléctrica e iónica. Condutância e condutância específica. Unidades representativas. – Eléctrodo padrão de hidrogénio. Condições padrão e medição de potenciais padrão. Tabela de potenciais padrão. – Célula galvânica. Condições termodinâmicas. Identificação e caracterização de cada semi-célula. Notação de pilhas. – Determinação do potencial de uma pilha nas condições padrão. Cálculos e exemplos de aplicação. – Avaliação somativa das unidades 1 e 2. Unidade 3 – Equação de Nernst. Aplicações práticas – Factores que influenciam o potencial de uma pilha. Equação de Nernst. Exemplos de aplicação. – Cálculo de potenciais de pilhas e de eléctrodo. – Exemplos de pilhas comercializadas. A pilha de hidrogénio – Avaliação somativa das unidades 2 e 3.	1.º P - 12 Aulas U1 - 3 aulas 1.ª aula 2.ª aula 3.ª aula U2 - 5 aulas 4.ª aula 5.ª aula 6.ª aula 7.ª aula 8.ª aula U3 - 4 aulas 9.ª aula 10.ª aula 11.ª aula 12.ª aula
2.º PERÍODO – Células electrolíticas Unidade 4 – Caracterização do processo electrolítico – Célula electrolítica. Representação. Condições termodinâmicas. – Tipos de electrólitos - sais em fusão e em solução aquosa. Tipos de eléctrodos - eléctrodos inertes e reactivos. – Representação de electrolises por meio de equações químicas. Interpretação das reacções de eléctrodo. Sobrepotencial. – Avaliação formativa da unidade 4.	2.º P - 12 Aulas U4 - 4 aulas 13.ª aula 14.ª aula 15.ª aula 16.ª aula

Unidade 5 — Leis de Faraday	U5 - 4 aulas
— Carga eléctrica fundamental. Quantidade de iões e de electrões. Constante de Faraday. Equivalente electroquímico. — 1.^a e 2.^a lei de Faraday. Exemplos. — Exercícios de aplicação das leis da electrólise. — Avaliação somativa das unidades 4 e 5.	17. ^a aula 18. ^a aula 19. ^a aula 20. ^a aula
Unidade 6 — Aplicações industriais da electrólise.	U6 - 4 aulas
— Estudo do processo de obtenção industrial de sódio metálico e de alumínio. Reacções de eléctrodo e balanço de material. — Estudo do processo de obtenção industrial de hidrogénio, cloro e soda cáustica por electrólise da salmoura de cloreto de sódio. Reacções de eléctrodo e balanço de material. — Estudo do processo de refinação do cobre por via electrolítica. Estudo das reacções de eléctrodo e balanço de material. — Avaliação somativa da unidade 5 e 6.	21. ^a aula 22. ^a aula 23. ^a aula 24. ^a aula
3.º PERÍODO — Corrosão e seu controlo	3.º P - 12 Aulas
Unidade 7 — Corrosão. Caracterização do fenómeno.	U7 - 4 aulas
— Importância do estudo da corrosão. Factores ambientais naturais e criados pela actividade humana. Índice de corrosão. — Meios corrosivos. Mecanismos básicos e formas de corrosão. Taxa de corrosão. — Estudo das reacções do mecanismo básico da corrosão no ferro. — Avaliação formativa da unidade 6.	25. ^a aula 26. ^a aula 27. ^a aula 28. ^a aula
Unidade 8 — Cinética da corrosão	U8 - 4 aulas
— Polarização e suas causas. Controlo de corrosão por polarização. Diagramas de polarização. — Potencial de corrosão. Densidade de corrente e corrente de corrosão. — Inibidores de corrosão. Passividade. Exemplos. — Avaliação somativa da unidade 6 e 7.	29. ^a aula 30. ^a aula 31. ^a aula 32. ^a aula
Unidade 9 — Protecção da corrosão	U9 - 4 aulas
— Protecção catódica e anódica. Exemplos de aplicação. — Revestimentos metálicos, poliméricos e tintas. — Inspecção de corrosão. Diagnóstico de casos. Elaboração dum projecto de tratamento adequado. — Avaliação somativa da unidade 7 e 8.	33. ^a aula 34. ^a aula 35. ^a aula 36. ^a aula

3. DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA – PARTE PRÁTICA

TEMAS / CONTEÚDOS	Aulas previstas (Bloco de 90 m)
1.º PERÍODO – Células galvânicas <i>Unidade 1 – Introdução. Reacções de oxidação-redução</i> – Reconhecimento do laboratório de electroquímica e corrosão. Regras de conduta e segurança no laboratório. – Estudo experimental do comportamento de metais em soluções aquosas de diferentes iões. – Estudo experimental de comportamento dos halogéneos em soluções aquosas de halogenetos. <i>Unidade 2 – Potencial electroquímico. Eléctrodo padrão</i> – Reconhecimento da existência de potencial electroquímico entre diferentes metais. – Preparação de soluções. Dobragem de tubo de vidro para pontes salinas. Preparação de cabos com terminais de pinça crocodilo e/ou banana. – Montagem de uma célula galvânica com soluções aquosas 0,2 M de iões em equilíbrio com o respectivo metal. Medição da diferença de potencial entre semi-células. – Preparação laboratorial de um eléctrodo de referência de cobre. – Montagem de uma célula galvânica com soluções aquosas 0,2 M de iões em equilíbrio com o respectivo metal. Medição da diferença de potencial relativamente a um eléctrodo de referência de referência de cobre. <i>Unidade 3 – Equação de Nernst. Aplicações práticas</i> – Montagem de células galvânicas com soluções aquosas de vários sais com diferentes concentrações em equilíbrio com o respectivo metal. Medição da diferença de potencial entre semi-células. – Montagem de células galvânicas com soluções aquosas do mesmo sal com diferentes concentrações em equilíbrio com o respectivo metal. Medição da diferença de potencial entre semi-células. – Montagem de células galvânicas com soluções aquosas de vários sais com diferentes concentrações em equilíbrio com o respectivo metal. Medição da diferença de potencial entre semi-células. – Avaliação final dos relatórios dos trabalhos práticos realizados.	1.º P - 12 Aulas <i>U1 - 3 aulas</i> 1.ª aula 2.ª aula 3.ª aula <i>U2 - 5 aulas</i> 4.ª aula 5.ª aula 6.ª aula 7.ª aula 8.ª aula <i>U3 - 4 aulas</i> 9.ª aula 10.ª aula 11.ª aula 12.ª aula

2.º PERÍODO – Células electrolíticas <i>Unidade 4 – Caracterização do processo electrolítico</i> — Electrólise de soluções aquosas de halogenetos. Identificação de cátodo e ânodo. Estudo das reacções de eléctrodo. — Electrólise da água acidulada com ácido sulfúrico. Identificação do ânodo e do cátodo. Estudo das reacções de eléctrodo. — Electrólise da água do mar. Identificação do ânodo e do cátodo. Estudo das reacções de eléctrodo. — Electrólise de uma solução de cloreto de cobre usando eléctrodos inertes e de cobre alternados. Identificação de ânodo e cátodo e estudo das reacções de eléctrodo. <i>Unidade 5 – Leis de Faraday</i> — Determinação experimental da carga eléctrica do electrão por electrólise da água num electrolisador Hoffman. — Electrodeposição do cobre e verificação experimental das leis de Faraday. — Electrodeposição do cobre e da prata num circuito em série e verificação experimental dos correspondentes equivalentes electroquímicos. — Electrodeposição dos metais moeda, num circuito em série e verificação experimental das massas equivalentes depositadas. <i>Unidade 6 – Aplicações práticas da electrólise.</i> — Obtenção de hidrogénio por electrólise da água do mar e aplicação deste numa pilha. — Obtenção do magnésio por electrólise da água do mar e sua aplicação na produção de uma cerâmica. — Obtenção do cloro por electrólise da água do mar e estudo das suas principais aplicações. — Avaliação final dos relatórios dos trabalhos práticos realizados. 3.º PERÍODO – Corrosão e seu controlo <i>Unidade 7 – Corrosão. Caracterização do fenómeno.</i> — Análise e recolha fotográfica de pontos de corrosão em diferentes materiais no laboratório e na escola. — Estudo experimental da corrosão numa peça de ferro em diferentes meios: Terra, água, água salgada, água acidulada com HCl. — Determinação experimental de áreas anódicas e catódicas numa peça de ferro. — Determinação experimental de áreas anódicas em dois metais diferentes em contacto.	2.º P - 12 Aulas <i>U4 - 4 aulas</i> 13.ª aula 14.ª aula 15.ª aula 16.ª aula <i>U5 - 4 aulas</i> 17.ª aula 18.ª aula 19.ª aula 20.ª aula <i>U6 - 4 aulas</i> 21.ª aula 22.ª aula 23.ª aula 24.ª aula 3.º P - 12 Aulas <i>U7 - 4 aulas</i> 25.ª aula 26.ª aula 27.ª aula 28.ª aula
--	---

Unidade 8 – Cinética da corrosão	U8 - 4 aulas
— Estudo experimental da corrosão do alumínio em meio de ácido clorídrico.	29. ^a aula
— Estudo experimental da corrosão do alumínio em meio alcalino.	30. ^a aula
— Estudo experimental do efeito de inibição do bórax sobre a corrosão do alumínio em meio alcalino.	31. ^a aula
— Estudo experimental da passividade de alguns metais em diferentes meios.	32. ^a aula
Unidade 9 – Protecção da corrosão	U9 - 4 aulas
— Niquelagem. Aplicação de uma capa de níquel numa placa de cobre. Determinação da espessura da película de níquel.	33. ^a aula
— Zincagem de uma peça de ferro previamente tratada.	34. ^a aula
— Anodização do alumínio e aplicação de um corante por colmatagem dos poros da camada de alumina.	35. ^a aula
— Avaliação final dos relatórios dos trabalhos práticos realizados.	36. ^a aula

4. BIBLIOGRAFIA

- Chemistry in the Marketplace – 5th edition. Ben Selinger. Ed. Harcourt Brace
- Chemical Storylines – 2th edition. UYSEG. Ed. Heinemann
- Fundamentos de Química – Rod O'Connor. Ed. Harbra
- Química – 5.ª edição. Raymond Chang. McGraw–Hill
- Química, uma ciência experimental – 4.ª edição. George C. Pimentel. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian
- Manual de laboratório para Química, uma ciência experimental – Lloyd E. Malm. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian
- Guia do professor para Química, uma ciência experimental – A. L. McClellan. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian
- Química. Ricardo Feltre – Vol. 2 Físico-Química, Ed. Moderna
- Corrosão. Vicente Gentil – Ed. Guanabara dois S.A.
- Corrosão e seu Controle. Lalgudi V. Ramanathan – hemus editora limitada
- Aulas de química. Eduardo Castor. Ed. Scipione
- Estudos de Química. Luciano do Amaral. Vol. 2. Ed. Moderna Lda.
- Experiências de Química. Ernesto Giesbrecht, Ed. Moderna Lda.
- Química Inorgânica. Iu. V. Khodakov, D. A. Epstein, P. A. Gloriózov. Vol.2. Ed. Mir Moscovo
- Electrotecnia – Corrente Contínua. José Rodrigues. Didáctica Editora
- Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais. Van Vlack. Editora Campus
- Physical Chemistry. Ira N. Levine. McGraw–Hill
- Physical Chemistry. P. W. Atkins. Oxford University Press
- Manual de Química Física. Gerd Wedler. Fundação Calouste Gulbenkian

INDICE

1.	INTRODUÇÃO	Pag. 2
2.	APRESENTAÇÃO DO PROGRAMA	Pag. 3
2.1	Finalidades	Pag. 3
2.2	Sugestões Metodológicas Gerais	Pag. 3
2.3	Competências essenciais	Pag. 5
2.4	Visão Geral dos Conteúdos	Pag. 6
2.5	Gestão Horária	Pag. 6
2.6	Recursos	Pag. 7
2.7	Avaliação	Pag. 7
3.	DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA	Pag. 8
4.	BIBLIOGRAFIA	Pag. 13

ANEXO III



Colégio Internato dos Carvalhos

Curso Secundário Científico-Tecnológico de Química

11.º Ano – Disciplina de Electroquímica

ESTUDO EXPERIMENTAL DA ELECTRÓLISE DA ÁGUA – Determinação da carga eléctrica do electrão

Objectivos

O trabalho a realizar, entre outros, permite alcançar os seguintes objectivos:

- Identificar a relação estequiométrica nos constituintes da água;
- Determinar experimentalmente o valor da carga do electrão;
- Avaliar o rigor requerido na execução do trabalho experimental tendo em vista uma maior aproximação ao valor cientificamente aceite.

Recursos

Equipamento

- ✓ Fonte de alimentação AC/DC (carregador de bateria de telemóvel)
- ✓ Electrolisador Hoffman
- ✓ Reóstato

Instrumentos de medida

- ✓ Barómetro (p/mb)
- ✓ Termómetro (t/°C)
- ✓ Régua graduada (h/mm)
- ✓ Voltímetro (E/V)
- ✓ Amperímetro (i/mA)
- ✓ Cronómetro (t/s)

Material

- ✓ Gobelé (250 mL)
- ✓ Funil ($\varnothing = 60$ mm)
- ✓ Cabos eléctricos (c/terminais pinça crocodilo e/ou banana)

Reagentes

- ✓ Água destilada
- ✓ Ácido sulfúrico $0,075 \text{ mol/dm}^3$

Sinopse

Recorrendo a um electrolisador Hoffman, procede-se à electrólise da água acidulada com ácido sulfúrico à concentração $0,075 \text{ mol/dm}^3$, com auxílio de uma fonte de corrente contínua. Identificam-se o ânodo e o cátodo quer pelos volumes de gases recolhidos em cada bureta quer pelas ligações à fonte de corrente. O volume de hidrogénio libertado durante o tempo em que decorre a electrólise, a pressão atmosférica ambiente, bem como a intensidade de corrente aplicada no processo, permitem calcular o valor da carga eléctrica do electrão associada ao trabalho realizado.

Montagem do trabalho

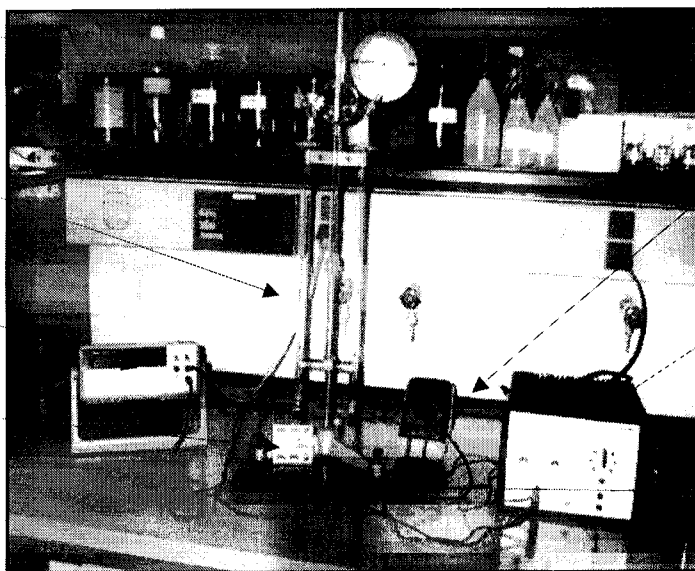
A foto apresenta uma sugestão para a montagem do trabalho a realizar.

Termómetro

*Electrolisador
de Hoffman*

Amperímetro

Cronómetro



Barómetro

Voltímetro

*Fonte de
alimentação
DC*

*Cabos de
ligação*

Comentário inicial

Descreve de forma sucinta o que pensas que vai acontecer quando ligares os terminais do electrolisador à fonte de alimentação de corrente contínua.

Procedimento experimental

1. Carrega o electrolisador Hoffman com a solução do electrólito, H_2SO_4 0,075 mol/dm³; com o auxílio de um funil, através da ampola de carga na coluna central e com as torneiras das buretas abertas.
2. Quando as buretas já estão cheias, fecha as respectivas torneiras.

Questão 1

És capaz de justificar porque o electrólito sobe nas buretas sempre ao mesmo nível?

Questão 2

Depois de fechadas as torneiras do electrolisador a que pressão está o electrólito?

3. Com o auxílio do termómetro verifica e regista a temperatura do electrólito na ampola.

Temperatura inicial do electrólito = °C

4. Com um multímetro na posição de leitura do escalão até 1 000 V/AC, efectua e regista a leitura da ddp entre os terminais da tomada de corrente alterna.

Tensão à saída da tomada = V/AC

5. Liga o transformador à tomada e com um multímetro na posição de leitura do escalão até 20 V/DC, efectua e regista a leitura da ddp entre os terminais à saída do transformador.

Tensão à saída do transformador = V/DC

6. Retira o transformador da tomada 220 V/AC e efectua as ligações do circuito de acordo com a seguinte sequência: crocodilo do cabo terminal positivo (vermelho) a um terminal do reóstato, do outro terminal liga ao cabo (preto) da ligação “COM” do amperímetro (escalão de 200mA/DC), seguidamente liga o cabo vermelho de saída do amperímetro (mA) ao crocodilo do cabo de ligação a um terminal de eléctrodo do electrolisador. Ao outro terminal de eléctrodo liga-se o cabo preto de saída do transformador.

Questão 3

Como se designa a forma como estão ligados o reóstato e o amperímetro no circuito?

7. Liga o transformador à tomada 220 V/AC, inicia a contagem do tempo e em simultâneo verifica o valor da intensidade de corrente, próxima dos 25 mA. Se necessário ajusta no reóstato.

Questão 4

O que é que podes observar nos eléctrodos? Consegues identificá-los?

Questão 5

És capaz de escrever as equações químicas que traduzem as reacções de eléctrodo?

No cátodo

No ânodo

Questão 6

Sugere um razão para as oscilações de corrente que se verificam no amperímetro.

Questão 7

Que justificação encontras para a subida do electrólito na ampola central!

8. Com a electrólise a decorrer, coloca o multímetro na posição de leitura no escalão até 20 V/DC; verifica e regista a leitura da ddp entre os eléctrodos do electrolisador.

Tensão entre os eléctrodos do electrolisador = V/DC

9. Decorrido um tempo com registo rigoroso de passagem da corrente (30 minutos no mínimo), retira o transformador da tomada e procede às seguintes leituras e registos:

- Tempo exacto da electrólise.

Tempo de electrólise = segundos

- Temperatura final do electrólito na ampola.

Temperatura final do electrólito = °C

- Diferença exacta de alturas entre o nível do electrólito na ampola e o nível do electrólito na bureta catódica.

Diferença de alturas = mm

- Pressão atmosférica no local (ler no barómetro de parede).

Pressão atmosférica = mm Hg

- Volume de hidrogénio produzido.

Volume de H_2 = mL

- Volume de oxigénio produzido.

Volume de O_2 = mL

Resultados experimentais obtidos

Quadro de resultados obtidos:

$P_{atm.}/mb$	$Temp.^a/^\circ C$	I/mA	$Tempo/s$	$Vol. H_2/cm^3$	$\Delta h H_2/mm$

Cálculos efectuados

O cálculo da pressão do hidrogénio no interior da bureta é feito a partir da seguinte expressão:

$$P_{H_2} + P_{H_2O} = \rho \cdot g \cdot h + P_{atm}$$

Onde: P_{H_2} – Pressão do hidrogénio recolhido na bureta;

P_{H_2O} – Pressão de vapor do electrólito no interior da bureta com hidrogénio;

ρ – Massa volúmica do electrólito;

g – Aceleração gravítica do local;

P_{atm} – Pressão atmosférica local.

Tendo em consideração que a adição de ácido sulfúrico à água é em pequena quantidade, podemos considerar sem grande erro que a densidade do electrólito é igual à densidade da água, neste caso $\approx 1\,000\,kg.m^{-3}$

$$\rho = 1\,000\,kg.m^{-3}$$

Como valor da aceleração da gravidade no local podemos considerar o valor universal

$$g = 9,80665 \text{ m.s}^{-1}$$

A pressão atmosférica local foi medida em **mb — milibar** — e convertida em Pascal, de acordo com a equivalência:

$$1 \text{ bar} = 0,9869 \text{ atm e } 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pascal}$$

A pressão do vapor de água, P_{H_2O} , foi considerada em vez da pressão de vapor do electrólito, que não seria, de qualquer forma, um valor com uma diferença significativa. Esta é função da temperatura a que se encontra o electrólito, de acordo com os seguintes valores:

Pressões de vapor da água a diferentes temperaturas

<i>Temp.^a / °C</i>	<i>P_{vap. H₂O} / Pa</i>
22,0	2640
22,5	2720
23,0	2810
23,5	2900
24,0	2980
24,5	3070
25,0	3170

Os valores calculados apresentam-se no seguinte quadro

<i>I/mA</i>	<i>t/seg.</i>	<i>Temp.^a/°C</i>	<i>P_{H2}/Pa</i>	<i>V_{H2}/cm³</i>

A expressão usada no cálculo da carga do electrão é a seguinte:

$$\frac{i / mA \left(\frac{1A}{1000mA} \right) t / s \left(\frac{8,31441 kg.m^2}{s^2} \right) (t + 273,15) / K}{2 \left(\frac{6,022045 \times 10^{23}}{mol} \right) \left(\frac{(P(H_2).10^5 kg)}{ms^2} \right) (V(H_2) \times 10^{-6} / m^3)} = 1,6021892 \times 10^{-19} \text{Coulomb}$$

O valor experimental obtido para a carga do electrão foi:

$$e_{(experimental)} = \underline{\hspace{2cm}} \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$$

Conclusões

Ainda que de uma forma sucinta, escreve aqui as conclusões que tiraste do trabalho experimental realizado.



Colégio Internato dos Carvalhos

Curso Secundário Científico-Tecnológico de Química

11.º Ano – Disciplina de Electroquímica

ESTUDO EXPERIMENTAL DA ELECTRÓLISE DA ÁGUA DO MAR

Objectivos:

Para além da aprendizagem e/ou consolidação de outros conhecimentos científicos, o trabalho prático a realizar permite:

- Estudar o processo electrolítico num contexto de prática laboratorial;
- Obter os produtos gasosos resultantes da electrólise da água do mar;
- Determinar experimentalmente a constante de produto de solubilidade do hidróxido de magnésio; e
- Inferir sobre a solubilidade do cloro na água do mar à temperatura de trabalho;
- Tirar conclusões sobre a possibilidade de utilização da água do mar na obtenção de importantes matérias-primas por via electrolítica, como por exemplo, magnésio, cloro e hidrogénio;
- Avaliar o rigor requerido na execução do trabalho experimental tendo em vista uma aproximação a valores cientificamente determinados.

Recursos

Equipamento

- ✓ Fonte de alimentação de corrente contínua — painel de células fotovoltaicas
- ✓ “Cachimbo” em tubo de vidro com eléctrodo inerte de grafite, encastrado e ligado a terminal condutor por pinça crocodilo — 2

Instrumentos de medida

- ✓ Barómetro (p/atm)
- ✓ Termómetro (t/°C)
- ✓ Multímetro digital (i/mA) e (E/V)
- ✓ Bureta de vidro 50 mL — 2 (V/mL)

Material

- ✓ Gobelé de vidro 1000 mL
- ✓ Cabos eléctricos com terminais em pinça crocodilo e/ou banana — 2
- ✓ Suporte universal
- ✓ Garra de fixação de buretas — 2

Reagente

- ✓ Água do mar previamente filtrada em cadinho de porcelana G₃

Sinopse

Recorrendo a um gobelé de vidro de 1000 mL, sobre o qual estão montadas duas buretas invertidas em recolha hidropneumática, com água do mar e ainda dois eléctrodos de grafite embutidos no tubo de vidro e ligados a cabos eléctricos que atravessam o tubo de vidro do “cachimbo”, procede-se à electrólise da água do mar com auxílio de uma fonte de corrente contínua, neste caso um painel fotovoltaico. Identificam-se o ânodo e o cátodo pelos volumes de gases recolhidos em cada bureta e ainda pela forma como são feitas as ligações à fonte de corrente DC. O volume de hidrogénio libertado durante a electrólise até ao preciso instante em que ocorre a precipitação do hidróxido de magnésio permite calcular o valor da constante do produto de solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nas condições experimentais. O volume de cloro recolhido na bureta anódica permite ainda conhecer a solubilidade do cloro na água do mar nas condições de trabalho.

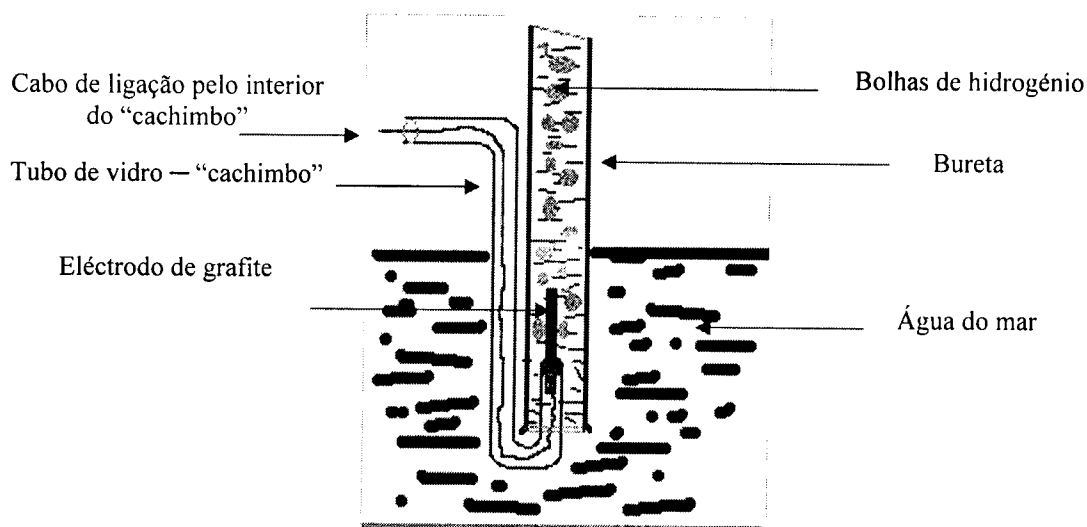
Questões de dúvida sobre a electrólise

Procura registar aqui, antes de iniciar o trabalho prático, os aspectos que te causam mais dificuldade na compreensão do processo electrolítico.

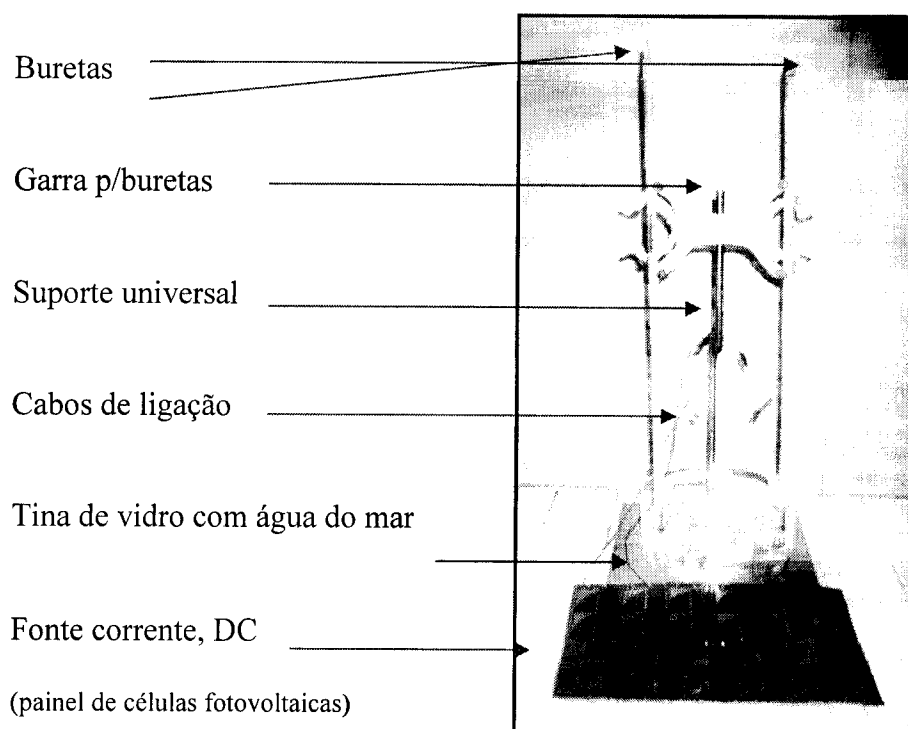
Montagem do trabalho

De seguida apresenta-se o esquema de pormenor do tubo de vidro em forma de “cachimbo” e o respectivo eléctrodo de grafite ligado ao fio eléctrico e encastrado no “cachimbo”. A forma como são montados resume-se a:

- Os eléctrodos de grafite são retirados do desmanche de pilhas já inutilizadas e levam um pequeno furo de 1 mm de diâmetro, próximo da base, no qual se fixa o fio condutor. Este eléctrodo atravessa um pequeno anel de borracha e liga ao fio eléctrico que termina em pinça crocodilo.



A foto que se segue apresenta uma sugestão para a montagem do trabalho a realizar.



Comentário inicial

Descreve, ainda que de uma forma sucinta, o que pensas que vai acontecer quando fizeres a ligação dos terminais dos eléctrodos à fonte de alimentação de corrente DC.

Procedimento experimental

1. Coloca num gobelé de 1000 mL, 900 cm³ de água do mar previamente filtrada em cadinho de porcelana — G₃. Com auxílio de um gobelé de 100 mL encher

com a água do mar as buretas uma a uma. Colocando o dedo na boca da bureta inverte-se a mesma no interior da água da tina para que a água do mar fique em equilíbrio hidrostático. Colocar as buretas sobre os eléctrodos de grafite dos cachimbos e fixar as buretas, uma a uma nas garras, ao suporte.

Questão 1

És capaz de justificar porque é que a água do mar no interior das buretas não cai?

2. Com o auxílio do termómetro verifica e regista, na folha do protocolo, a temperatura da água do mar contida no electrolisador.

Temperatura inicial da água do mar = °C

3. Com o auxílio do medidor de pH, verifica e regista o valor do pH da água do mar, na folha do protocolo.

pH da água do mar =

4. Coloca o painel fotovoltaico junto ao vidro de uma janela do laboratório com boa luminosidade e com um multímetro na posição de leitura de potenciais, escalão até 200 V/DC, efectua a leitura da ddp entre os terminais do painel.

Tensão à saída do painel fotovoltaico = V

5. Efectua as ligações do circuito de acordo com a seguinte sequência: pinça crocodilo do cabo terminal positivo (vermelho) do painel fotovoltaico liga ao terminal do cabo vermelho do amperímetro (ligado no escalão de 200 mA/DC). Seguidamente liga o cabo (preto) da ligação “COM” do amperímetro à pinça crocodilo do cabo vermelho que liga ao eléctrodo de um cachimbo. Ao crocodilo

ligado ao outro eléctrodo no cachimbo, cabo preto, liga o terminal negativo do painel fotovoltaico. Regista de imediato o início da contagem do tempo da electrólise e observa atentamente o desenrolar do processo.

Questão 2

Da observação que fazes aos eléctrodos, consegues descrever o que está a acontecer em cada um deles de tal forma que te permita fazer a identificação dos mesmos?

Questão 3

És capaz de escrever as equações químicas que traduzem as reacções de eléctrodo?

No cátodo

No ânodo

6. Com a electrólise a decorrer efectua a leitura no escalão até 200 mA/DC da intensidade de corrente que percorre o circuito.

Intensidade de corrente que percorre o circuito = mA/DC

7. Ainda com a electrólise a decorrer coloca um multímetro na posição de leitura no escalão até 200 V/DC. Efectua e regista a leitura da ddp, entre os eléctrodos do electrolisador (em circuito fechado).

Tensão entre os eléctrodos do electrolisador = V/DC

8. Ao aproximar-se de um volume de hidrogénio próximo dos 2,50 mL, está atento ao momento em que se inicia a formação dos primeiros flocos do precipitado de $\text{Mg}(\text{HO})_2$ e de imediato, em simultâneo, regista o tempo e com uma caneta de

acetato marca nas buretas os volumes que os gases libertados ocupam para posterior medição.

Questão 4

És capaz de escrever a equação química que traduz a precipitação do hidróxido de magnésio?

Tempo decorrido até ao início da precipitação = Seg

Volume de hidrogénio no início da precipitação do $\text{Mg}(\text{HO})_2$ = mL

Volume de Cloro no início da precipitação do $\text{Mg}(\text{HO})_2$ = mL

9. Observa o barómetro da sala e regista o valor da pressão atmosférica local.

Pressão atmosférica local = hPa

10. Com o auxílio do termómetro verifica e regista, na folha do protocolo, a temperatura da água do mar contida no gobelé.

Temperatura da água do mar no final do trabalho = °C

11. Com o auxílio de uma régua efectua a medição das alturas, em mm, desde a superfície livre de água no gobelé até às marcações efectuadas nas buretas no instante em que se iniciou a formação do precipitado.

Altura de coluna de água do mar na bureta catódica = mm

Altura de coluna de água do mar na bureta anódica = mm

12. Deixa decorrer a electrólise observando a formação de cada vez mais precipitado de $\text{Mg}(\text{HO})_2$. Ao fim de alguns minutos desliga o circuito.

Resultados experimentais obtidos

Quadros de resultados obtidos:

<i>Da água do mar</i>		
<i>Temp.ª/°C (inicial)</i>	<i>pH</i>	<i>Temp.ª/°C (final)</i>

<i>Dos gases libertados até início da precipitação do hidróxido de magnésio</i>			
<i>Volume H₂/cm³</i>	<i>Altura H₂/mm</i>	<i>Volume Cl₂/cm³</i>	<i>Altura Cl₂/mm</i>

<i>Da corrente eléctrica</i>		
<i>Voltagem em circuito aberto /V</i>	<i>Intensidade da corrente /mA</i>	<i>Voltagem em circuito fechado /V</i>

<i>De outros resultados</i>	
<i>Pressão atmosférica no local / hPa</i>	<i>Tempo decorrido até ao início da precipitação / s</i>

Cálculos efectuados

I – O cálculo da pressão do hidrogénio recolhido no interior da bureta é feito a partir da seguinte expressão (desprezando a pressão parcial do vapor de água no H₂ libertado):

$$P_{H_2} \text{ (libertado)} + P_{H_2O \text{ mar (hidrostática)}} = P_{\text{Atmosférica local}}$$

Onde:

P_{H_2} — Pressão do hidrogénio retido no interior da bureta

$P_{H_2O \text{ mar}}$ — Pressão da coluna de água do mar no interior da bureta em equilíbrio hidrostático com a pressão local;

P_{atm} — Pressão atmosférica no local.

Partimos assim para o cálculo da pressão do hidrogénio recolhido no interior da bureta:

$$P_{H_2} = P_{\text{atm . local}} - P_{H_2O \text{ mar (hidrostática)}}$$

Sendo a densidade da água do mar próxima de 1, e a pressão correspondente a 1 atm ser equivalente a 10336 mm de altura de coluna de água ou 1013,25 hPa. Através da pressão atmosférica local podemos calcular a pressão a que se encontra o hidrogénio recolhido na bureta.

Altura da coluna de água do mar na bureta de recolha do hidrogénio:

$$h_{a(H_2)} = \quad \text{mm}$$

Como 1 atm = 10 336 mm de coluna de água e a 100 000 Pa, a pressão será:

$$P_{H_2O \text{ mar}} = \quad \text{Pa}$$

$$P_{H_2} = \quad - \quad$$

$$P_{H_2} = \quad \text{Pa}$$

Agora podemos calcular a quantidade de hidrogénio libertado:

$$P_{H_2} \cdot V_{H_2} = n_{H_2} \cdot R \cdot T_{H_2}$$

Onde:

$$R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (constante dos gases ideais)}$$

$$T = (273,15 + ^\circ\text{C}) \text{ K (temperatura Kelvin)}$$

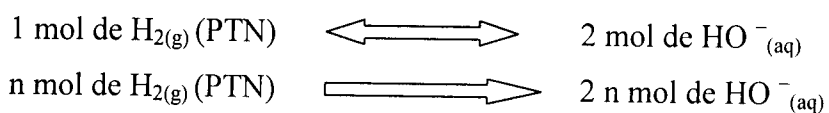
$$V = \text{m}^3 \text{ (hidrogénio libertado até ao início da precipitação)}$$

$$P = \text{Pa (pressão do hidrogénio no interior da bureta)}$$

$$n = P \cdot V / R \cdot T$$

$$n_{H_2} = \quad \text{mol de } H_2$$

II - O cálculo da constante do produto de solubilidade do $\text{Mg}(\text{HO})_2$, será efectuado a partir do n.º de moles de hidrogénio libertado até ao início da precipitação, tomando como base o volume de 1 L de água do mar:



$$[HO^-]_{(formado)} = \quad \text{mol}$$

Com o valor inicial do pH da água do mar, calculamos a concentração inicial de iões hidróxido, $[\text{HO}^-]$ presentes antes de se dar início à electrólise:

$$\text{pHO} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pHO} = 14 -$$

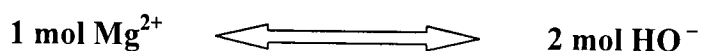
$$\text{pHO} =$$

$$[\text{HO}^-]_{(\text{inicial})} = \text{mol}$$

$$[\text{HO}^-]_{(\text{total})} = ([\text{HO}^-]_{(\text{formado})} + [\text{HO}^-]_{(\text{inicial})})$$

$$[\text{HO}^-]_{(\text{na precipitação})} = +$$

$$[\text{HO}^-]_{(\text{total})} = \text{mol}$$



$$[\text{Mg}^{2+}]_{(\text{na precipitação})} = \text{mol}$$

$$K_{\text{PS}(\text{experimental})} (\text{Mg}(\text{HO})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$$

$$K_{\text{PS}(\text{experimental})} (\text{Mg}(\text{HO})_2) = () \times ()^2$$

$$K_{\text{PS}(\text{experimental})} \text{Mg}(\text{HO})_2 =$$

III - O cálculo da pressão do cloro no interior da bureta é feito de forma análoga ao do hidrogénio a partir da expressão:

$$P_{\text{Cl}_2 \text{ (libertado)}} + P_{\text{H}_2\text{O mar (hidrostática)}} = P_{\text{Atmosférica local}}$$

Onde:

P_{Cl_2} — Pressão do cloro retido no interior da bureta

$P_{\text{H}_2\text{O mar}}$ — Pressão da coluna de água do mar no interior da bureta em equilíbrio hidrostático com a pressão local;

P_{atm} — Pressão atmosférica no local.

Partimos assim para o cálculo da pressão do cloro recolhido no interior da bureta:

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{atm. local}} - P_{\text{H}_2\text{O mar (hidrostática)}}$$

De forma análoga ao cálculo para o hidrogénio, podemos calcular a pressão a que se encontra o cloro recolhido na bureta.

Altura da coluna de água do mar na bureta de recolha do cloro:

$$h_{a(Cl_2)} = \dots \text{ mm}$$

Como $1 \text{ atm} = 10\,336 \text{ mm}$ de coluna de água e a $100\,000 \text{ Pa}$, a pressão será:

$$P_{H_2O \text{ mar}} = \dots \text{ Pa}$$

$$P_{Cl_2} = \dots - \dots$$

$$P_{Cl_2} = \dots \text{ Pa}$$

Agora podemos calcular a quantidade de cloro recolhido:

$$P_{Cl_2} \cdot V_{Cl_2} = n_{Cl_2} \cdot R \cdot T_{Cl_2}$$

Onde:

$$R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (constante dos gases ideais)}$$

$$T = (273,15 + ^\circ\text{C}) \text{ K (temperatura Kelvin)}$$

$$V = \text{m}^3 \text{ (cloro recolhido até ao início da precipitação)}$$

$$P = \text{Pa (pressão do cloro no interior da bureta)}$$

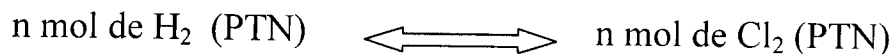
$$n = P \cdot V / R \cdot T$$

$$n_{Cl_2 \text{ (recolhido)}} = \dots \text{ mol de } Cl_2 \text{ (não dissolvido)}$$

De acordo com a estequiometria da reacção, o n° total de moles de cloro teoricamente libertado será calculado a partir do número total de moles de hidrogénio libertado.

Será então:

$$n_{(H_2)} = \dots \text{ mol de } H_2$$



$$n_{(Cl_2 \text{ libertado})} = \dots \text{ mol de } Cl_2 \text{ libertado}$$

Com o valor da quantidade de cloro gasoso retido na bureta calculamos a solubilidade do cloro na água do mar nas condições experimentais.

$$n_{(Cl_2 \text{ dissolvido})} = n_{(Cl_2 \text{ libertado})} - n_{(Cl_2 \text{ retido na bureta})}$$

Massa de cloro dissolvida = $n_{\text{(Cl}_2 \text{ dissolvido)}} \times 35,5 \text{ g/mol}$

A solubilidade do cloro na água do mar nas condições experimentais é:

$m_{\text{(Cl}_2 \text{ dissolvido)}} / \text{Litro de água do mar} = \text{_____ g/L}$

Satisfação das questões de dúvida sobre a electrólise

Agora que já realizaste o trabalho de electrólise da água do mar e preenchestes este protocolo, conseguiste encontrar resposta para todas as tuas dúvidas? Quais as que ficaram por esclarecer?

Conclusões

Escreve aqui, ainda que de uma forma sucinta, as conclusões que tiraste do trabalho experimental realizado.



Colégio Internato dos Carvalhos

Curso Secundário Científico-Tecnológico de Química

11.º Ano – Disciplina de Electroquímica

ESTUDO EXPERIMENTAL DA ELECTRÓLISE DE HALOGENETOS EM SOLUÇÃO AQUOSA – Verificação de algumas propriedades físico-químicas dos halogéneos: Cl_2 , Br_2 e I_2

Objectivos

O trabalho a realizar, entre outros, permite alcançar os seguintes objectivos:

- Identificar os halogéneos nas soluções aquosas dos seus sais, por via electrolítica;
- Testar experimentalmente a hierarquia oxidante dos halogéneos em estudo;
- Verificar algumas das propriedades físico-químicas do Cl_2 , Br_2 e I_2 .

Recursos

Equipamento

- ✓ Fonte de alimentação AC/DC (carregador de bateria de telemóvel)
- ✓ 3 Electrolisadores de tubo em “U” com tubuladuras laterais
- ✓ 6 Eléctrodos de grafite ($\varnothing$ 3 mm x 50 mm), encastrados em rolha de borracha

Material

- ✓ Gobelé (3 de 100 mL)
- ✓ Pipetas Pasteur
- ✓ Suporte com 12 tubos de ensaio

- ✓ Suporte universal com três garras
- ✓ Cabos eléctricos (c/terminais pinça crocodilo e/ou banana)

Reagentes

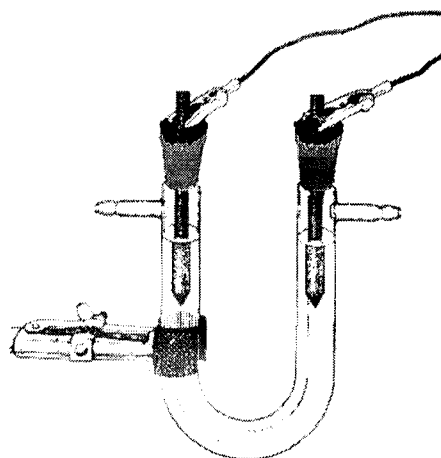
- ✓ Cloreto de sódio — $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$
- ✓ Brometo de sódio — $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$
- ✓ Iodeto de sódio — $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$
- ✓ Fenolftaleína (solução hidroalcoólica a 1%)
- ✓ Éter etílico
- ✓ Tetracloreto de carbono

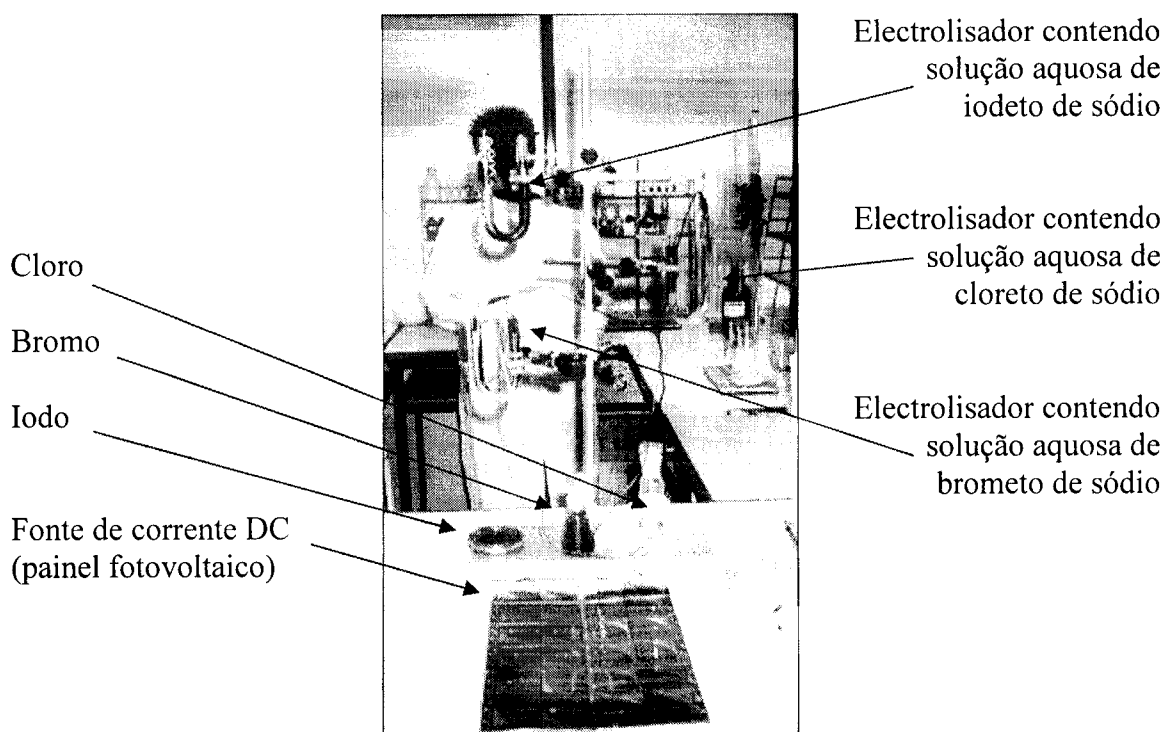
Sinopse

Recorrendo a um conjunto de três electrolisadores de tubo em “U” com tubuladuras laterais, montados em série, procede-se à electrólise de soluções aquosas de halogenetos com auxílio de uma fonte de corrente contínua. Identificam-se os ânodos e os cátodos quer pelas cores que aparecem envolvendo os eléctrodos quer pela forma como estão feitas as ligações à fonte de alimentação. Algumas gotas dos electrolitos das áreas catódicas e anódicas são retiradas e caracterizadas quimicamente. Confirmam-se assim características de solubilidade e de poder oxidante dos halogéneos, entre outras.

Montagem do trabalho

Pormenor do electrolisador de tubo em “U” com tubuladuras laterais:





Comentário inicial

Descreve de forma sucinta o que pensas que vai acontecer quando ligares os terminais dos electrolisadores em série à fonte de alimentação de corrente contínua.

Procedimento experimental

1. Num suporte universal, fixa os tubos em “U”, por meio de garras, a três alturas diferentes, como sugere a imagem do esquema da montagem.

6. Com auxílio de um gobelé de 100 mL (um para cada solução em estudo), coloca no interior dos tubos, até aproximadamente 1 cm abaixo das saídas das tubuladuras, respectivamente a solução $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ de NaCl, NaBr e de NaI.
7. Ajusta as rolhas encastradas com os eléctrodos de grafite a cada uma das saídas dos tubos e faz as correspondentes ligações em série, por cabos eléctricos com pinças crocodilo (ver imagem de pormenor acima).

Questão 1

Considerando cada tubo em “U” com os eléctrodo (+) e (-), como achas que deve ser feita a ligação em série dos tubos I, II e III.

8. Liga os terminais da fonte DC a um multímetro na posição de leitura do escalão até 20 V/DC, efectua e regista a leitura da ddp entre os terminais à saída.

Tensão nos terminais da fonte DC = V/DC

9. Efectua as ligações dos eléctrodos ((+) do electrolisador I e o outro (-) do electrolisador III) aos cabos terminais de ligação à fonte de corrente.
10. Observa atentamente as alterações produzidas em cada um dos tubos em que decorre a electrólise, durante cerca de 30 minutos.

Questão 2

És capaz de escrever a equação química da reacção de eléctrodo em que se liberta o mesmo gás, comum a todos os electrolisadores. Em que eléctrodo ocorre?

Questão 3

No ânodo ocorre a libertação do halogéneo correspondente ao sal em solução. Escreve as equações químicas representando a libertação dos halogéneos.

Questão 4

Sugere um razão para as diferentes cores com que vão ficando as soluções junto do eléctrodo que actua como ânodo.

11. Desliga os terminais da fonte de corrente e procede aos seguintes testes.

7.1 Retira, com auxílio de uma pipeta Pasteur, um pouco de solução catiónica de um tubo em “U”, à escolha, para um tubo de ensaio e adiciona uma gota de fenolftaleína.

Questão 5

Que pudeste confirmar com o teste da fenolftaleína? Se fizeres o mesmo para as soluções catódicas dos outros dois tubos, que resultados esperas obter?

7.2 Retira, com auxílio de uma pipeta Pasteur, um pouco de solução junto do ânodo do tubo em “U”, correspondente à solução de cloreto, para um tubo de ensaio. Procede ao teste de acordo com a seguinte orientação:

Tubo de ensaio — A

20 gotas de solução anódica de cloreto + 20 gotas de solução inicial de iodeto, agita e adiciona 20 gotas de éter etílico. Agita e deixa repousar.

Questão 6

Que pudeste constatar com o teste e adição do éter etílico no tubo de ensaio — A?

Tubo de ensaio — B

20 gotas de solução anódica de cloreto + 20 gotas de solução inicial de iodeto, agita e adiciona 20 gotas de tetracloreto de carbono. Agita e deixa repousar.

Questão 7

Que pudeste constatar com o teste e adição do tetracloreto de carbono no tubo de ensaio — B?

Tubo de ensaio — C

20 gotas de solução anódica de cloreto + 20 gotas de solução inicial de brometo, agita e adiciona 20 gotas de éter etílico. Agita e deixa repousar.

Questão 8

Que pudeste constatar com o teste e adição do éter etílico no tubo de ensaio — C?

Tubo de ensaio — D

20 gotas de solução anódica de cloreto + 20 gotas de solução inicial de brometo, agita e adiciona 20 gotas de tetracloreto de carbono. Agita e deixa repousar.

Questão 9

Que pudeste constatar com o teste e adição do tetracloreto de carbono no tubo de ensaio — D?

Tubo de ensaio — E

20 gotas de solução anódica de brometo + 20 gotas de solução inicial de iodeto, agita e adiciona 20 gotas de éter etílico. Agita e deixa repousar.

Questão 10

Que pudeste constatar com o teste e adição do éter etílico no tubo de ensaio — E?

Tubo de ensaio — F

20 gotas de solução anódica de brometo + 20 gotas de solução inicial de iodeto, agita e adiciona 20 gotas de tetracloreto de carbono. Agita e deixa repousar.

Questão 11

Que pudeste constatar com o teste e adição do tetracloreto de carbono no tubo de ensaio — F?

Resultados experimentais obtidos

ELECTRÓLISES:

— Solução de cloreto

Gás libertado no cátodo:

Gás libertado no ânodo:

Cor da solução na área anódica:

— Solução de brometo

Gás libertado no cátodo:

Gás libertado no ânodo:

Cor da solução na área anódica:

— Solução de iodeto

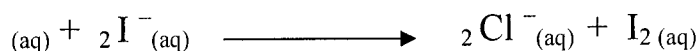
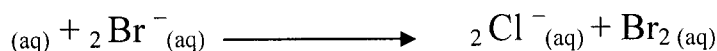
Gás libertado no cátodo:

Gás libertado no ânodo:

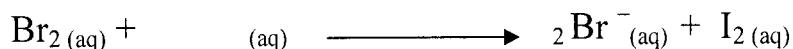
Cor da solução na área anódica:

DESLOCAMENTO DE HALOGÉNEOS:

O halogéneo mais oxidante, _____, desloca o bromo e o iodo das soluções dos seus sais. As equações químicas são as seguintes:



O halogéneo menos oxidante, _____ é ainda deslocado pelo bromo das soluções dos seus sais. A equação química é a seguinte:



SOLUBILIDADE NA ÁGUA:

Os sais de sódio dos respectivos halogéneos são _____ em água.

Os halogéneos $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, $\text{Br}_{2(\text{l})}$ e $\text{I}_{2(\text{s})}$ vão diminuindo a _____ em água.

O cloro é francamente solúvel, o bromo é _____ solúvel e o iodo é _____

Nas soluções aquosas de halogeneto as solubilidades _____, sendo por exemplo o iodo _____ em iodeto formando o ião I_3^- .

SOLUBILIDADE EM SOLVENTES APOLARES:

Os solventes orgânicos, éter etílico e tetracloreto de carbono, porque são bons _____ dos halogéneos e são _____ na água, apresentam

ainda a vantagem de terem diferentes densidades: o éter etílico é denso
do que a água e o tetracloreto de carbono é denso.

Conclusões

Ainda que de uma forma sucinta, escreve aqui as conclusões que tiraste do trabalho experimental realizado.



Colégio Internato dos Carvalhos

Curso Secundário Científico-Tecnológico de Química

11.º Ano – Disciplina de Electroquímica

ELECTRÓLISE DE SOLUÇÕES DE METAIS MOEDA – Cu, Ag e Ni

Relação estequiométrica entre quantidade de cobre, prata e níquel e quantidade de electrões, num processo de electrodeposição em série.

Objectivos

O trabalho a realizar, entre outros, permite alcançar os seguintes objectivos:

- Identificar a relação estequiométrica entre moles de metal Cu, Ag e Ni depositados e moles de electrões gastos no processo de electrodeposição;
- Determinar experimentalmente o equivalente electroquímico dos metais-moeda: Cu, Ag e Ni;
- Avaliar o rigor requerido na execução do trabalho experimental tendo em vista uma maior aproximação ao valor cientificamente conhecido.

Recursos

Equipamento

- ✓ Fonte de alimentação AC/DC (carregador de bateria de telemóvel)
- ✓ Electrolisador com apoio e pinças crocodilo
- ✓ Reóstato
- ✓ Exsicador

Instrumentos de medida

- ✓ Amperímetro (i /mA)

- ✓ Voltímetro (E/V)
- ✓ Cronómetro (t/s)
- ✓ Balança analítica (m/0,0001 g)

Material

- ✓ Gobelé (250 mL)
- ✓ Vareta (aprox. 20 cm)
- ✓ Cabos eléctricos (c/terminais pinça crocodilo e/ou banana)
- ✓ Esguicho (250 mL)

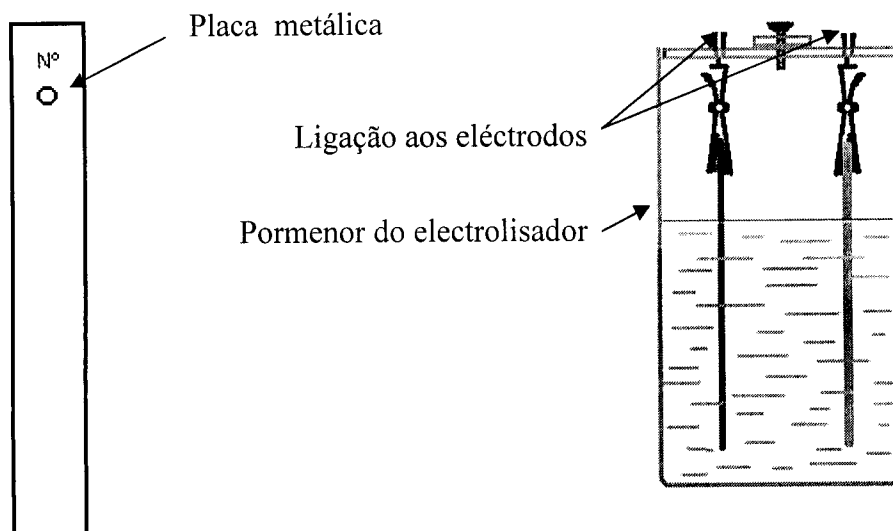
Reagentes

- ✓ Água destilada
- ✓ Cobre em placa (aprox. 60 x 10 x 0,5 mm);
- ✓ Prata em placa (aprox. 60 x 10 x 0,5 mm);
- ✓ Álcool etílico a 96° (esguicho);
- ✓ Acetona (esguicho);
- ✓ Ácido clorídrico — 0,1 mol/dm³;
- ✓ Nitrato de cobre — 0,1 mol/dm³;
- ✓ Nitrato de prata — 0,1 mol/dm³;
- ✓ Cloreto de níquel — 0,1 mol/dm³

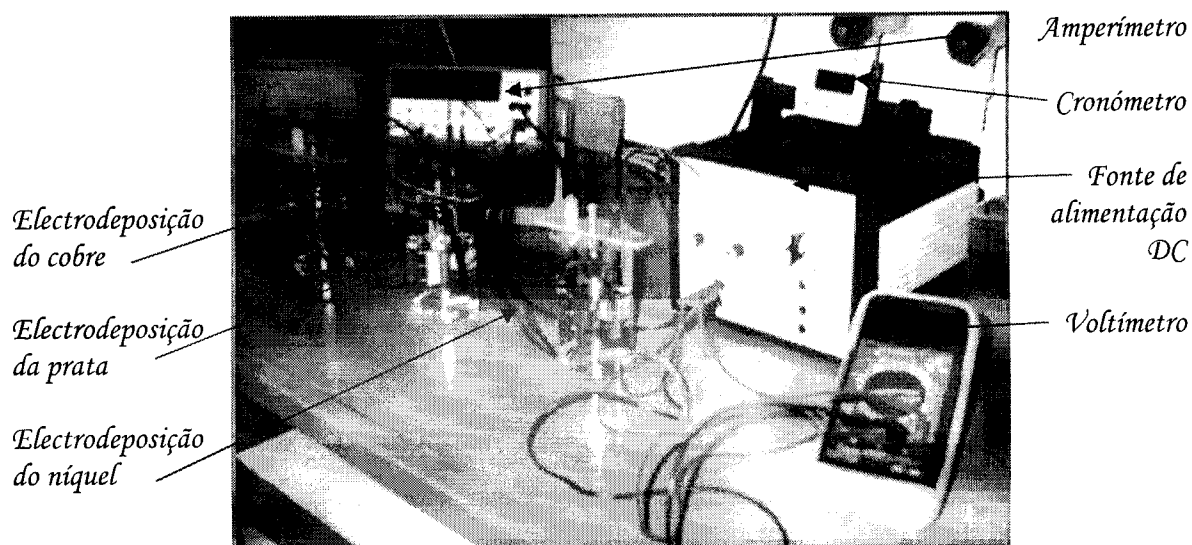
Sinopse

Recorrendo a três electrolisadores adaptados e em série, procede-se à electrodeposição controlada dos metais-moeda em placas de metal tratadas e previamente taradas, em soluções aquosas dos respectivos metais e com o auxílio de uma fonte de corrente contínua. Identificam-se os ânodos e os cátodos pelas ligações feitas entre os electrolisadores e pelo aspecto evidente da deposição metálica. A diferença de massa entre o peso inicial da placa metálica catódica e o peso final juntamente com a intensidade de corrente que percorreu o circuito num determinado período de tempo permitem determinar a relação entre quantidade de metal depositado e quantidade de electrões consumidos na electrodeposição.

Montagem do trabalho



A foto apresenta uma sugestão para a montagem do trabalho a realizar.



Comentário inicial

Descreve de forma sucinta o que pensas que vai acontecer quando ligares os terminais do electroisador à fonte de alimentação de corrente contínua.

Procedimento experimental

1. Com um multímetro na posição de leitura do escalão até 1000 V/AC, efectua e regista a leitura da ddp entre os terminais da tomada de corrente alterna.

Tensão à saída da tomada = V/AC

2. Liga o transformador à tomada e com um multímetro na posição de leitura do escalão até 20 V/DC efectua e regista a leitura da ddp entre os terminais à saída do transformador.

Tensão à saída do transformador = V/DC

Questão 1

Considerando cada um dos três electrolisadores com os eléctrodo (+) e (-), como achas que deve ser feita a ligação em série dos mesmos?

3. Coloca no vaso de cada electrolisador, respectivamente:

Electrolisador I

— 200 mL de solução de nitrato de cobre — $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Electrolisador II

— 200 mL de solução de nitrato de prata — $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Electrolisador III

- 180 mL de solução de cloreto de níquel — $0,1 \text{ mol/dm}^3$ acidulada com 20 mL de ácido clorídrico — $0,1 \text{ mol/dm}^3$

4. Na peça superior do vaso electrolítico, com crocodilos, fixa respectivamente:

Electrolisador I

- Placa de cobre tratada e convenientemente tarada, no cátodo
- Placa de cobre tratada, no ânodo

Electrolisador II

- Placa de prata tratada e convenientemente tarada, no cátodo
- Placa de prata tratada, no ânodo

Electrolisador III

- Placa de cobre tratada e convenientemente tarada, no cátodo (a ser recoberta por níquel).
- Placa de níquel tratada, no ânodo

5. Efectua a pesagem inicial das placas metálicas a fixar no cátodo:

Cátodo do electrolisador I	Cátodo do electrolisador II	Cátodo do electrolisador III
g	g	g

6. Com o transformador fora da tomada 220 V/AC, efectua as ligações do circuito de acordo com a seguinte sequência: crocodilo do cabo terminal positivo (vermelho) a um terminal do reóstato, do outro terminal liga ao cabo (preto) da ligação “COM” do amperímetro (escala de 200mA/DC), seguidamente liga o cabo vermelho de saída do amperímetro (mA) à pinça crocodilo do cabo de ligação a um terminal de ligação ao eléctrodo do electrolisador I (ânodo). Com todos os electrolisadores em série, liga o último terminal electrolisador III (cátodo) ao cabo preto de saída do transformador.

Questão 2

Como se denomina a ligação do reóstato e do amperímetro no circuito?

7. Liga o transformador à tomada 220 V/AC, inicia a contagem do tempo e em simultâneo verifica o valor da intensidade de corrente, próxima dos 25 mA. Se necessário ajusta no reóstato.

Questão 3

Observa atentamente os eléctrodos. Consegues explicar o que está a acontecer?

Ânodo **Electrolisador I** **Cátodo**

Ânodo **Electrolisador II** **Cátodo**

Ânodo **Electrolisador III** **Cátodo**

Questão 4

És capaz de escrever as equações químicas que traduzem as reacções de eléctrodo?

Ânodo **Electrolisador I** **Cátodo**

Ânodo **Electrolisador II** **Cátodo**

Ânodo **Electrolisador III** **Cátodo**

Questão 5

Sugere razões para as oscilações de corrente que se verificam no amperímetro.

8. Com a electrólise a decorrer, coloca o multímetro na posição de leitura no escalão até 20 V/DC, verifica e regista a leitura da ddp entre os contactos dos eléctrodos de cada electrolisador.

Tensão entre os eléctrodos do electrolisador I = V/DC

Tensão entre os eléctrodos do electrolisador II = V/DC

Tensão entre os eléctrodos do electrolisador III = V/DC

9. Decorrido um tempo com registo rigoroso de passagem da corrente, 30 minutos no mínimo, retira o transformador da tomada.

- a. Tempo exacto de electrodeposição.

Tempo de electrodeposição = segundos

10. Retira os eléctrodos dos electrólitos, escorre e procede à lavagem dos cátodos com cuidado, evitando o desprendimento de metal depositado à superfície, auxilia-te de esguichos. Lava as placas uma a uma para um gobelé de restos, primeiro com água destilada, depois com álcool etílico a 96% e por fim com acetona. Coloca as placas, depois de secas ao ar, no exsicador em cima de um pouco de papel absorvente, numa placa de Pétri, durante 10 minutos.

11. Realiza a pesagem final das placas catódicas dos electrolisadores I, II e III.

Cátodo do electrolisador I	Cátodo do electrolisador II	Cátodo do electrolisador III
g	g	g

Resultados experimentais obtidos

Quadro de resultados:

	Cátodo do electrolisador I	Cátodo do electrolisador II	Cátodo do electrolisador III
Massa inicial/g			
Massa final/g			
Massa depositada/g			
Metal depositado	COBRE	PRATA	NÍQUEL

Tempo de electrodeposição = segundos

Intensidade de corrente mais constante durante a electrodeposição = A

Cálculos a efectuar

Número de mol de electrões = (A) x (s) / 96 487(C. mol⁻¹)

Nota: $F = 96\,487,0 \pm 1,6 \text{ C. mol}^{-1}$

METAL	Massa atómica /g . mol ⁻¹	Massa depositada/g	N.º de mol de metal depositado/mol	N.º de mol de electrões gastos/mol
Cu	63,5460			
Ag	107,8682			
Ni	58,6900			

$$\text{Área de deposição} = (2 \times c \times a) + (2 \times c \times l) + (l \times a)$$

Nota: c = comprimento; a = altura; l = largura (espessura)

$$\text{Área de cobre depositado} = (2 \times \text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) + (2 \times \text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) + (\text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) = \text{ } \text{cm}^2$$

$$\text{Área de cobre depositado} = \text{ } \text{dm}^2$$

$$\text{Área de prata depositada} = (2 \times \text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) + (2 \times \text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) + (\text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) = \text{ } \text{cm}^2$$

$$\text{Área de prata depositada} = \text{ } \text{dm}^2$$

$$\text{Área de níquel depositado} = (2 \times \text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) + (2 \times \text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) + (\text{ } \text{cm} \times \text{ } \text{cm}) = \text{ } \text{cm}^2$$

$$\text{Área de níquel depositado} = \text{ } \text{dm}^2$$

$$\text{Densidade de corrente}_{\text{Cu}} = \text{ } (\text{A}) / \text{ } (\text{dm}^2)$$

$$\text{Densidade de corrente}_{\text{Ag}} = \text{ } (\text{A}) / \text{ } (\text{dm}^2)$$

$$\text{Densidade de corrente}_{\text{Ni}} = \text{ } (\text{A}) / \text{ } (\text{dm}^2)$$

METAL	Intensidade de corrente aplicada/A	Área de deposição metálica/dm ²	Densidade de corrente/A . dm ⁻²
Cu			
Ag			
Ni			

Conclusões

Ainda que de uma forma sucinta, escreve aqui as conclusões que tiraste do trabalho experimental realizado.



Colégio Internato dos Carvalhos

Curso Secundário Científico-Tecnológico de Química

11.º Ano – Disciplina de Electroquímica

ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO — Colmatagem e coloração da camada de óxido de alumínio formada.

Objectivos

O trabalho a realizar, entre outros, permite alcançar os seguintes objectivos:

- Estudar a anodização como um processo electrolítico importante na protecção corrosiva do alumínio;
- Determinar experimentalmente a espessura da camada de óxido de alumínio formada;
- Tratar a camada anodizada por colmatagem corada como forma de melhorar o aspecto visual do alumínio.

Recursos

Equipamento

- ✓ Fonte de alimentação AC/DC (carregador de bateria de telemóvel)
- ✓ Electrolisador com apoio e pinças crocodilo
- ✓ Reóstato
- ✓ Exsicador

Instrumentos de medida

- ✓ Amperímetro (i /mA)



- ✓ Voltímetro (E/V)
- ✓ Cronómetro (t/s)
- ✓ Balança analítica (m/0,0001g)

Material

- ✓ Gobelé (250 mL)
- ✓ Vareta (aprox. 20 cm)
- ✓ Cabos eléctricos (c/terminais pinça crocodilo e/ou banana)
- ✓ Esguichos (250 mL)

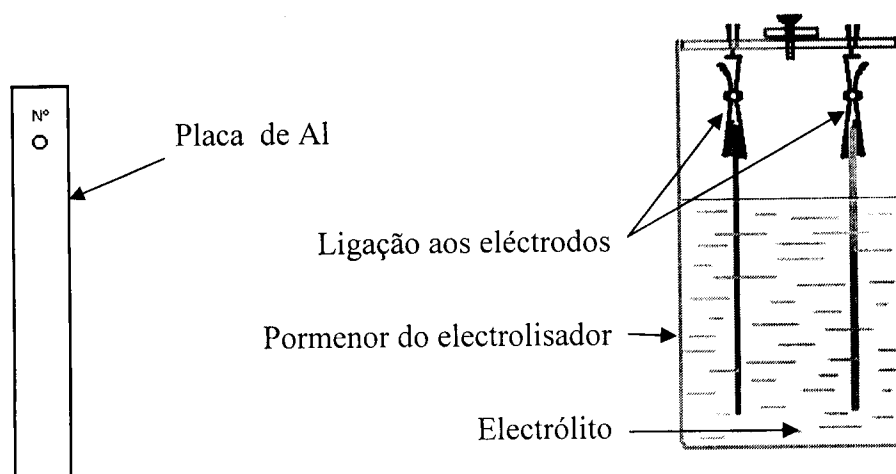
Reagentes

- ✓ Água destilada
- ✓ Alumínio em placa (aprox. 60 x 10 x 0,5 mm)
- ✓ Álcool etílico a 96° (esguicho)
- ✓ Acetona (esguicho)
- ✓ Corante alimentar
- ✓ Verniz celuloso (verniz das unhas)
- ✓ Ácido sulfúrico a 28%

Sinopse

Recorrendo a um electrolisador adaptado, procede-se à anodização de uma placa de alumínio tratada e previamente tarada, usando como electrólito H_2SO_4 a 28% e uma fonte de corrente contínua. Identificam-se o ânodo e o cátodo pelas ligações feitas aos terminais e pela observação experimental. A diferença de massa entre o peso inicial da placa de alumínio anódica e o peso final juntamente com a intensidade de corrente que percorreu o circuito num determinado período de tempo permitem calcular a espessura da camada de alumina formada no processo de anodização.

Montagem do trabalho



A foto apresenta uma sugestão para a montagem do trabalho a realizar.



Comentário inicial

Descreve de forma sucinta o que pensas que vai acontecer quando ligares os terminais do electrolisador à fonte de alimentação de corrente contínua.

Procedimento experimental

1. Com um multímetro na posição de leitura do escalão até 1 000 V/AC, efectua e regista a leitura da ddp entre os terminais da tomada de corrente alterna.

Tensão à saída da tomada = V/AC

2. Liga o transformador à tomada e com um multímetro na posição de leitura do escalão até 20 V/DC efectua e regista a leitura da ddp entre os terminais à saída do transformador.

Tensão à saída do transformador = V/DC

Questão 1

Considerando o electrolisador e os eléctrodo (+) e (-), onde achas que deve ser colocada a placa de alumínio a tratar por anodização? Justifica.

3. Coloca no vaso de cada electrolisador, 200 mL de solução de ácido sulfúrico a 28%
4. Efectua a pesagem (0,0001 g) inicial da placa de alumínio tratada (lavada, desengordurada e seca) para anodização.

Massa inicial da placa de alumínio = g

5. Na peça superior do vaso electrolítico que sustenta as pinças crocodilo, fixa respectivamente: placa de alumínio tratada e convenientemente tarada, no ânodo e a placa de alumínio tratada, no cátodo.
6. Com o transformador fora da tomada 220 V/AC, efectua as ligações do circuito de acordo com o seguinte: ligação do crocodilo do cabo terminal positivo (vermelho) a um terminal do reóstato, do outro terminal liga ao cabo (preto) da ligação “COM” do amperímetro (escalão de 200 mA/DC), seguidamente liga o cabo vermelho de saída do amperímetro (mA) à ligação do crocodilo de ligação ao ânodo do electrolisador. Da ligação do cátodo liga o terminal ao cabo preto de saída do transformador.

Questão 2

Como se denomina a ligação do reóstato e do amperímetro no circuito?

7. Liga o transformador à tomada 220 V/AC, inicia a contagem do tempo e em simultâneo verifica o valor da intensidade de corrente, entre 100 e 200 mA. Se necessário ajusta no reóstato.

Questão 3

Observa atentamente os eléctrodos. Consegues explicar o que está a acontecer?

	<u>Electrolisador</u>	
Ânodo		Cátodo

Questão 4

És capaz de escrever as equações químicas que traduzem as reacções de eléctrodo?

Ânodo	<u>Electrolisador</u>	Cátodo
-------	-----------------------	--------

Questão 5

Sugere razões para as oscilações de corrente que se verificam no amperímetro.

8. Com a anodização a decorrer, coloca o multímetro na posição de leitura no escalão até 20 V/DC, verifica e regista a leitura da ddp entre os contactos dos eléctrodos do electrolisador.

Tensão entre os eléctrodos do electrolisador = V/DC

9. Decorrido um tempo com registo rigoroso de passagem da corrente, 30 minutos no mínimo, retira o transformador da tomada.
- a. Tempo exacto de anodização.

Tempo de anodização = segundos

10. Retira os eléctrodos do electrólito, escorre e procede à lavagem do ânodo com auxílio de esguichos. Lava a placa de Al para um gobelé de restos, primeiro com água destilada, depois com álcool etílico a 96% e por fim com acetona. Coloca a placa depois de seca ao ar, no exsiccador em cima de um pouco de papel absorvente, numa placa de Petri, durante 10 minutos.
11. Realiza a pesagem final da placa de alumínio do ânodo do electrolisador.

Massa final da placa de alumínio anodizada = g

12. Como forma de melhorar o aspecto visual da superfície anodizada, procede à sua coloração por imersão em solução aquosa de um corante alimentar num tubo de ensaio e de seguida leva-o a banho-maria durante 10 minutos. Retira-o, lava com água destilada e seca com papel absorvente. Verifica a resistência da camada de alumina corada.

Resultados experimentais obtidos

Quadro de resultados da anodização:

Placa	Massa inicial/g	Massa final/g	Intensidade de corrente/A	Tempo/s
Al				

Cálculos a efectuar

Número de mol de electrões = (A) x (s) / 96 487 (C. mol⁻¹)

Nota: $F = 96\,487,0 \pm 1,6 \text{ C.mol}^{-1}$

Massa atómica Al = 26,98154 g.mol⁻¹

Área de anodização = (2 x c x a) + (2 x c x l) + (l x a)

Nota: c = comprimento; a = altura; l = largura (espessura)

Área de alumínio anodizado = (2 x _____ cm x _____ cm) + (2 x _____ cm x _____ cm) + (_____ cm x _____ cm) = _____ cm²

Área de alumínio anodizado = _____ dm²

Massa volúmica do óxido de alumínio (alumina – Al₂O₃) formado = 1,170 g.cm⁻³

Relações estequiométricas: 1 mol Al ⇔ 3 mol de electrões e 2 mol Al ⇔ 1 mol Al₂O₃

Quadro de resultados:

Placa	Diferença de massa na placa/g	Carga eléctrica/C	Quantidade electrões/mol	Número de moles de Al anodizado/mol	Massa de alumínio anodizada/g
Al					

Placa	Massa da película $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{g}$	Área de anodização/ dm^2	Volume da película $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{cm}^3$	Espessura da película $\text{Al}_2\text{O}_3/\mu\text{m}$	Densidade corrente/ $\text{A}.\text{dm}^{-2}$
Al					

Conclusões

Ainda que de uma forma sucinta, escreve aqui as conclusões que tiraste do trabalho experimental realizado.