

COM AR - RESPIRAR E ENSINAR**Maria Fernanda N. N. Carvalho***, José Armando L. da Silva e Hermínio P. Diogo

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal

Recebido em 18/01/2016; aceito em 25/04/2016; publicado na web em 08/07/2016

BREATHING AND INSTRUCTING WITH AIR. A set of quasi-quantitative experiments are described to relate volume and pressure variations associated to the phase changes of the main components of the air. The processes are promoted by variation of temperature using liquid nitrogen to refrigerate the air and get liquid oxygen, traces of dry ice and ice. The changes in volume and pressure associated to oxygen phase changes are used to discuss and rationalize phenomena as different as the effects of intermolecular forces on the properties of substances, industrial accidents resulting from a sudden pressure increase due to undesired reactions or even rationalize how popcorns are made. The ludic character of some of the experiments aims to promote the interest and curiosity of youngsters on scientific issues.

Keywords: phase transitions; ideal gas equation; air composition; intermolecular forces.

INTRODUÇÃO

O ar que respiramos é essencial à vida, mas é também um recurso que pode ser usado com objetivos pedagógicos. As experiências aqui descritas usam o ar como fonte de gases, por ser uma mistura facilmente acessível e barata. O nitrogénio (nitrogénio), que é o componente mais abundante do ar (cerca de 78,1% em volume) pode ser usado no estado líquido como agente de refrigeração. À pressão atmosférica, o nitrogénio liquefaz à temperatura de $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.^{1,2} A essa temperatura o oxigénio (O_2 , cerca de 21% do ar em volume), que apresenta uma temperatura de ebulição mais elevada, encontra-se também no estado líquido (ponto de ebulição = $-183,0\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹ enquanto que, o dióxido de carbono (CO_2 ; cerca de 0,03%) e a água (H_2O ; variável) passam ao estado sólido a $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, respetivamente. Para além destes componentes, é ainda significativa a quantidade de árgon (argónio; cerca de 0,9% em volume).³ A propósito da composição do ar, pode referir-se que a evolução da vida na Terra está associada à variação dos teores dos componentes da atmosfera ao longo dos tempos. Por exemplo, na Era Paleozoica (há cerca de 350 a 250 milhões de anos) o teor de oxigénio (constituente capturado do ar pelos organismos vivos e fundamental para os processos metabólicos associados ao voo) na atmosfera era mais elevado do que presentemente, o que favoreceu a existência de animais voadores com dimensões superiores, em comparação com os atuais. Nessa altura e tendo em consideração a relevância do oxigénio nas combustões,^{4,5} havia também condições mais favoráveis ao aparecimento e propagação de incêndios florestais.

Há na literatura várias experiências em que o nitrogénio líquido é usado com fins pedagógicos para ilustrar a composição do ar,⁶ as leis de Boyle,⁷ de Charles ou de Avogadro,⁸ ou ainda para fazer sorvete⁹ ou truques com balões.¹⁰⁻¹³ Todavia, tanto quanto averiguamos não encontramos descrições de experiências com objetivos pedagógicos em que sejam efectuadas medidas de volume ou pressão, associadas à contração ou expansão do ar. No sentido de preencher essa lacuna, preparámos algumas experiências em que se mostra quantitativamente as diferenças no volume ocupado e pressão exercida por uma certa quantidade de ar (essencialmente devido ao oxigénio) no estado gasoso ou líquido. Estas diferenças não são facilmente entendidas pelos estudantes só com base nos valores obtidos em cálculos, mas são muito relevantes para a interpretação de alguns fenómenos científicos e tecnológicos.

A equação dos gases perfeitos ($PV=nRT$; P-pressão, V- volume, n-número de moles, R-constante, T-temperatura) é ensinada em nível pré-universitário como sendo uma aproximação aceitável à equação dos gases reais, que para ter em conta as interações intermoleculares apresenta uma expressão mais elaborada.¹⁴ Ao usar a equação dos gases perfeitos, raramente os valores numéricos adquirem um significado que permita relacioná-los com valores do dia-a-dia, pelo menos tanto quanto a nossa experiência de professores nos permite avaliar. No sentido de tornar mais sensíveis aspetos menos evidentes, refira-se o fato de cerca de 150 mL de água contida num copo (que corresponde o volume aproximado de uma bola de ténis ou ténis) ao passar para o estado de vapor ocupa o volume correspondente ao de cerca de 36 bolas de futebol, i.e. 200 L ($P=1\text{ atm}$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nas experiências descritas em seguida foram usados materiais e equipamentos disponíveis na grande maioria de laboratórios de ensino.

EXPERIÊNCIAS (EXPERIMENTOS) E DISCUSSÃO**Advertência**

As experiências aqui descritas envolvem a manipulação de líquidos criogénicos (criogénicos, nitrogénio e oxigénio líquidos) que podem provocar queimaduras severas,^{15,16} pelo que deverão ser garantidas as medidas adequadas de proteção individual. Recomenda-se o uso de luvas apropriadas e óculos de proteção. As experiências devem ser realizadas em local bem arejado para manter a razão O_2/N_2 em níveis adequados, dado que um abaixamento significativo deste valor pode causar a asfixia.

A preparação das montagens envolve em alguns casos conectar mangueira de plástico a tubo de vidro, o que deverá ser feito recorrendo ao auxílio de uma toalha para evitar que, caso parta, o vidro possa causar ferimentos.

Experiência 1 – Há algo no tubo «vazio»!

Suspender um tubo cilíndrico de pirex (1) usando uma garra (3), tal como indicado na Figura 1a. Fazer deslizar a garra de modo a que o tubo entre quase todo num vaso térmico (Dewar, 2 na Figura 1). Colocar nitrogénio líquido no Dewar até que fique quase cheio. Deixar o sistema repousar (tubo aberto) durante cerca de 10 minutos. Com cuidado, mover a garra para cima até que o tubo fique

*e-mail: fcarvalho@ist.utl.pt

completamente fora do Dewar (Figura 1b). Observar o líquido no fundo do tubo (Figura 1c); nestas condições quase todo o líquido é oxigênio (ver a composição do ar e temperaturas para mudança de fase dos seus principais componentes na Introdução). Notar que o tubo está muito frio e condensa no exterior a humidade existente na atmosfera. Dependendo da temperatura ambiente, o regresso do O₂ ao estado gasoso poderá levar mais ou menos tempo.

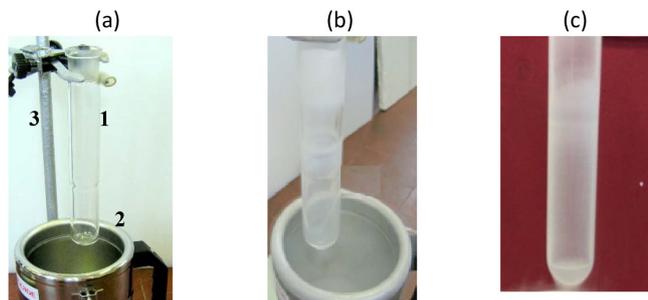


Figura 1. Liquefação do ar (essencialmente oxigênio) por (a) imersão de um tubo «vazio» em nitrogénio líquido (b). 1 – Tubo de pyrex com esmerilado B24/29; 2 – Vaso de Dewar; 3 – Suporte universal e garra

Após evaporação do líquido é visível, no fundo do tubo, um sólido branco (mistura de CO₂ e H₂O, ver Introdução). A quantidade de sólido branco diminui à medida que o CO₂ (também designado por gelo seco) sublima e quando a temperatura ultrapassa os 0 °C (mensurável com um detetor térmico de infravermelhos, comercializado em alguns supermercados) desaparece dando lugar a um líquido (H₂O).

Sugestão

Esta experiência poderá ser aproveitada para explicar o processo industrial de liquefação e separação dos componentes do ar,¹⁷⁻¹⁹ desde que os participantes estejam vocacionados para a área das tecnologias.

Experiência 2 – Aprisionado!

Esta experiência pretende passar de um nível qualitativo a um nível quasi-quantitativo no que respeita à avaliação da quantidade de oxigênio no ar e à variação dos parâmetros volume e pressão associados

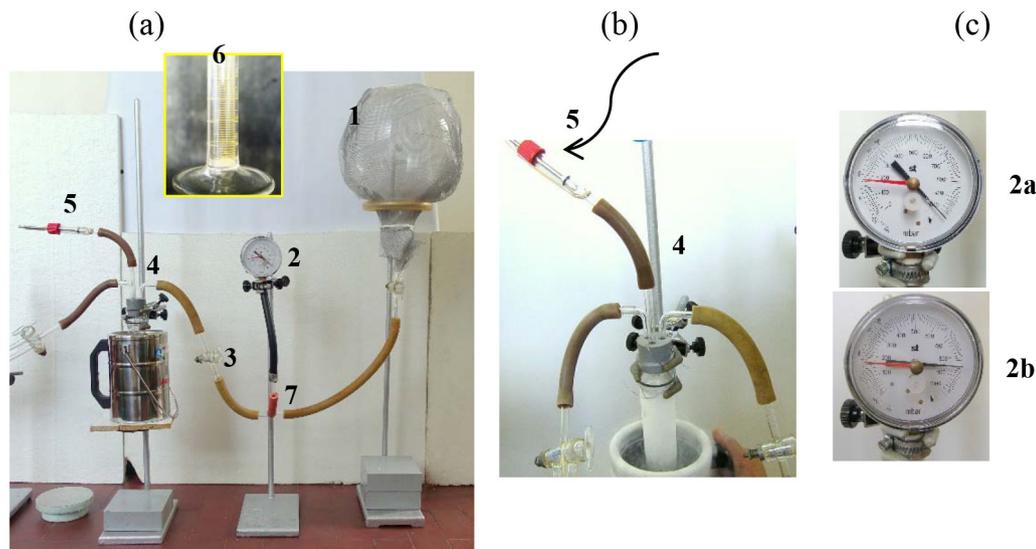


Figura 2. a) Montagem destinada a promover a liquefação do ar e a medição do abaixamento de pressão no balão (1): (a) proveta graduada (ampliação - 6); b) rolha com três orifícios (4), mostrando uma válvula de escape de pressão no furo central (5); c) manómetro, indicando valores no início (cima - 2a) e no final (baixo - 2b) da experiência; 3- torneira de vidro; 7- T de plástico

às mudanças de estado (gasoso→líquido e líquido→gasoso).

Preparação da montagem

Conectar um balão de vidro (> 2 L, 1 na Figura 2) a uma proveta graduada (6, tal como exemplificado na Figura 2) usando um tubo de borracha para gás, no qual foi inserido uma torneira e um T de plástico (7, na Figura 2), para ligação a um manómetro (manómetro) de registo de baixas pressões (2 na Figura 2c). A proveta graduada deve ser fechada através de uma rolha de borracha (4, na Figura 2b) em que foram feitos três orifícios: um para ligar uma torneira (3), que através de um T de vidro (7) permite a conexão a um manómetro (2), e a um balão de vidro (1), outro para colocação de uma torneira (Figura 2, esquerda) e o terceiro para montagem de uma válvula de escape (5, nas Figuras 2a e 2b) que será ativada em caso de aumento excessivo de pressão (ver material suplementar para descrição da válvula de escape).

Execução

Mantendo o sistema fechado e introduzindo a proveta graduada no nitrogénio líquido (procedimento semelhante à experiência 1) o ar contido no balão e na tubagem de ligação (quantidade desprezável em face do volume do balão) liquefaz (essencialmente o oxigênio). A pressão no sistema baixa ($P_{\text{queda}}=0,21 \times 760$ mmHg), podendo essa variação ser medida no manómetro (Figura 2c).

Quando a pressão estabiliza, o volume do líquido, na proveta, pode ser medido, retirando-a rapidamente do nitrogénio líquido. A leitura deve ser feita de imediato, pois em sistema aberto o oxigênio líquido passa de imediato ao estado gasoso. A partir do volume de líquido medido, considerando constante o número de moles, pode calcular-se o volume de gás correspondente, usando a equação dos gases perfeitos. Comparando o volume calculado com o volume do balão de vidro pode concluir-se que apenas cerca de 20% do gás liquefaz (ver material suplementar), o que permite confirmar que nestas condições a quantidade de nitrogénio que passa ao estado líquido é praticamente desprezável.

Experiência 3 – Regresso à liberdade!

Preparação da montagem

Usando a montagem da experiência anterior, conectar à torneira

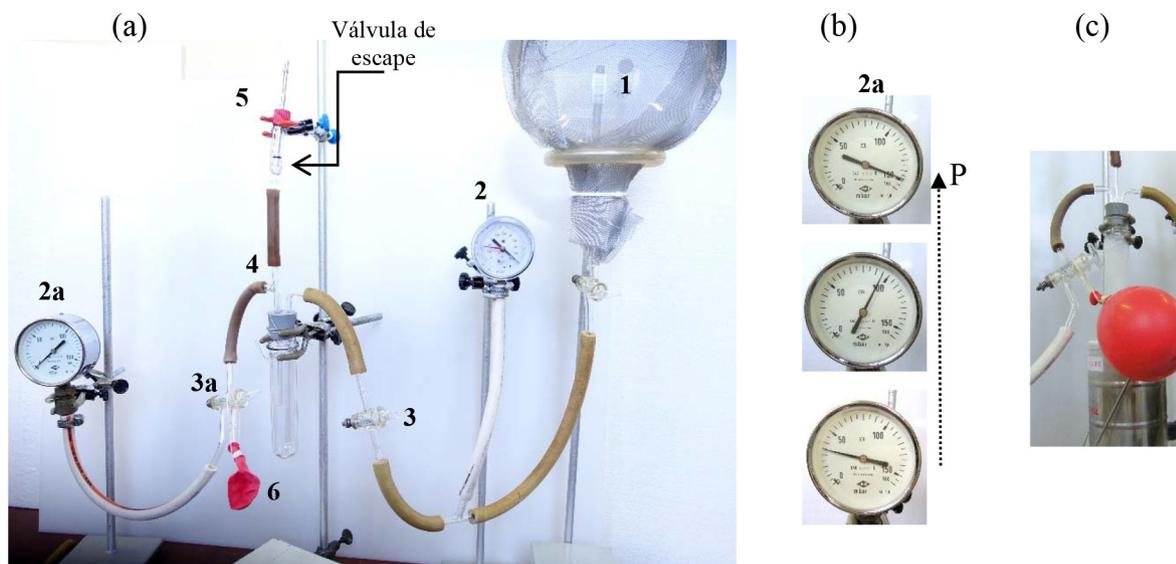


Figura 3. (a) Montagem para avaliar as variações de pressão associadas às mudanças de estado (gás/líquido e líquido/gás) do oxigênio do ar; (b) Fases da leitura, mostrando o aumento de pressão à medida que o oxigênio líquido passa ao estado gasoso; (c) Balão de criança cheio com o oxigênio que inicialmente se encontrava no balão de vidro (1); 1- balão; 2- manómetro (indica abaixamento de pressão); 2a- manómetro (indica aumento de pressão); 3- torneira de vidro; 4- rolha com três orifícios; 5- válvula de escape de pressão no furo central; 6- balão de borracha

de dupla via (3a) a um manómetro (2a) e em paralelo um balão (6) (Figura 3).

Execução

Esta experiência pode ser realizada na sequência da anterior. Em alternativa, repetir o procedimento usado na experiência 2, mas antes de retirar a proveta graduada de dentro do nitrogénio líquido, é preciso fechar a torneira da direita que liga ao balão de vidro (3, Figura 3) e abrir a torneira de dupla via (3a), conectando-a assim ao manómetro da esquerda (2a). O oxigénio liquefeito não irá poder expandir-se livremente e a pressão no manómetro 2a irá aumentar, fazendo girar o ponteiro do manómetro no sentido horário (Figura 3b, no sentido ascendente). Rodando a posição da torneira de dupla via (3a), o balão de borracha (6) ficará conectado e o aumento da pressão irá insuflá-lo (Figura 3c) com oxigénio que, devido ao aumento de temperatura, vaporiza, voltando ao seu estado físico normal (gás). A válvula de escape (5) colocada no sistema abrirá, por questões de segurança, permitindo o alívio de pressão se esta aumentar excessivamente.

Experiência 4 – Os balões que respiram

Prender um tubo de vidro com esmerilado (1) usando uma garra. Preparar uma «cabeça» com duas ligações ao exterior que permita

tapar o tubo de vidro (2, Figura 4a). Adaptar e prender dois balões às extremidades livres da «cabeça» tal como indicado na Figura 4b. Introduzir o tubo de vidro aberto no Dewar e colocar nitrogénio líquido tal como referido na experiência 1. Deixar liquefazer ar durante 5-10 minutos. Tapar o tubo de vidro (1) usando o sistema ao qual foram adaptados os balões, previamente esvaziados (Figura 4c), fixando-o com um clip de junção em plástico (3, Figura 4c). Lentamente retirar o tubo de dentro do Dewar. Ir-se-á observar o enchimento dos balões, terminando o processo quando todo o ar regressar ao estado gasoso.

Voltando a mergulhar o tubo de vidro, o ar (essencialmente o oxigénio) liquefaz e os balões contraem. O processo pode ser repetido muitas vezes (como se os balões respirassem, desde que se minimizem as fugas no sistema - ver filme anexo). Este processo cíclico de evaporação/condensação poderia permitir verificar a lei da conservação de massa nas mudanças de fase, caso se fizesse uma determinação rigorosa da massa. Note-se que o volume dos balões pode variar ligeiramente devido à sua perda de elasticidade e/ou a pequenas fugas de gás. No início, os dois processos podem até, eventualmente, compensar-se.

Sugestão

A visualização do fenómeno de expansão / contração dos balões

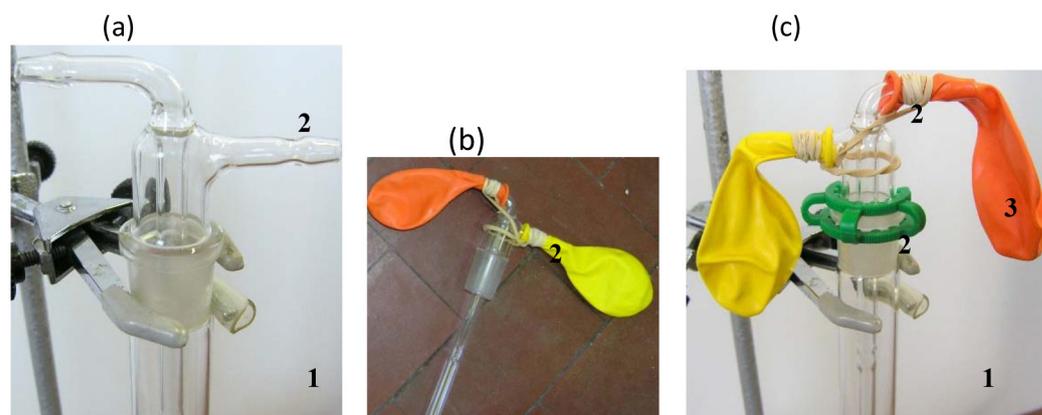


Figura 4. Montagem para observar ciclos de expansão / contração de balões de borracha devido às mudanças de fase do oxigênio do ar

pode ser usado para explicar fenômenos associados ao aumento de pressão, por vezes elevado, que acompanha a formação/expansão de gases em sistemas fechados. É o caso, por exemplo, da formação das pipocas por aquecimento dos grãos de milho. A água no seu interior fica sobreaquecida,²⁰ entre os seus constituintes ocorrem reações com formação de gases, a pressão aumenta (pode atingir cerca de 931 kPa) e o grão de milho rebenta. É também o caso da explosão de reatores, tanques de armazenamento ou outros eventos tecnológicos associados à formação de gases em reações químicas não desejadas originando acidentes industriais graves. Em Bhopal (1984), na Índia, o aumento de pressão num depósito contendo isocianato de metilo (CH_3NCO) devido à entrada involuntária de água, promoveu uma reação química [$\text{CH}_3\text{NCO} (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$] em que por cada litro de água se formaram 2700 litros de gases. A pressão no interior do depósito aumentou e foram expelidos para a atmosfera gases que mataram muitos milhares de pessoas que se encontravam nas imediações da fábrica. Para elucidar fenômenos deste tipo estão disponíveis no sítio do Chemical Safety Board²¹ vários vídeos que ilustram as consequências do aumento de pressão em sistemas fechados, como por exemplo Reactive Hazards vídeo,²² os quais podem ser mostrados no contexto do ensino da segurança química industrial.

Experiência 5 – Forças intermoleculares em ação ...

Insuflar três balões de cores diferentes usando ar, hélio e dióxido de carbono. Introduzir lentamente o primeiro balão num Dewar com nitrogénio líquido, observar e repetir com o segundo e terceiro balões. Observar as diferenças/semelhanças e verificar que os dois balões cheios com ar e CO_2 contraem e parecem vazios, enquanto o balão cheio com hélio pouco varia de volume. A explicação reside nas forças de interação entre átomos (He) e/ou moléculas apolares (CO_2) que são basicamente forças de dispersão de London, mais fortes para átomos ou moléculas com área superficial mais elevada e portanto com nuvens eletrónicas (eletrónicas) mais suscetíveis de sofrer deformação (maior polarizabilidade). É o caso do CO_2 , que à temperatura do nitrogénio líquido se reorganiza e muda de estado, consequentemente, o volume do balão reduz-se significativamente. No caso do hélio, as forças interatómicas são fracas, não há reorganização apreciável (só liquefaz a -269°C) e o gás quase não sofre contração, exceto a causada pela variação de volume resultante da diminuição de temperatura, o que é muito inferior do que a induzida pela mudança de estado. No ar há vários componentes (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , etc.) que apresentam entre os seus átomos ou moléculas interações muito distintas,²³ umas mais fortes (CO_2 , H_2O), outras menos (N_2 , O_2). Comparativamente, o balão cheio com ar reduz significativamente de volume, mas menos do que o balão cheio com CO_2 e mais do que o que contém He.

Sugestão

Pode aproveitar-se para fazer aprofundar o conhecimento referente a interações intermoleculares e/ou transições de fase.

NOTA FINAL

A grande maioria das experiências aqui descritas foi realizada durante os «Laboratórios Abertos» que decorrem anualmente no Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico (IST),²⁴ Universidade de Lisboa, no âmbito da divulgação da Química. Os «Laboratórios Abertos» são uma ação que tem como monitores alunos do 1º ciclo dos cursos de Engenharia Química do IST, os quais durante 1 a 2 semanas apresentam e explicam experiências (previamente preparadas com orientação de professores). Essas experiências têm um duplo objetivo: 1) permitir aos monitores o aprofundamento dos seus próprios conhecimentos; 2) incentivar a que os partilhem,

despertando nos mais novos o interesse pelo estudo e aprendizagem da Química.

As ações dos «Laboratórios Abertos» são abertas às escolas básicas e secundárias, mediante inscrição (gratuita). Na última acção (2015) participaram cerca de 2000 alunos. O módulo em que se inserem as experiências aqui descritas (apenas algumas) fazem parte de um bloco²⁵ que recebeu dos participantes a maior atenção e interesse, suscitando diversas perguntas. Uma das demonstrações que cativou todos os estudantes foi a experiência 4, «Balões que respiram».²⁶

Dependendo da faixa etária dos participantes, bem como da sua motivação para tentar entender os “porquês”, os conceitos envolvidos nas experiências propostas permitiram atingir diversos níveis de interação, sendo por todos reconhecida a enorme diferença entre o volume do balão grande (Figura 2) e o pequeno volume de oxigénio liquefeito (Experiência 2). O carácter lúdico associado às variações de volume usando balões coloridos é particularmente motivadora para os mais novos (8-10 anos).

MATERIAL SUPLEMENTAR

Estão disponíveis informações suplementares sobre materiais, cálculos e algumas imagens de pormenor dos sistemas utilizados neste trabalho no endereço <http://quimicanova.s bq.org.br>, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao J. Teixeira (funcionário do laboratório) pela ajuda prestada durante a preparação das experiências e pela filmagem do vídeo «Balões que respiram». Ao Alexandre Lemos (estudante de engenharia informática) pela colocação do vídeo na página dos «Laboratórios Abertos». Ao Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico pela cedência dos laboratórios e outras facilidades. À FCT-Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento (UID/QUI/00100/2013).

REFERÊNCIAS

1. *CRC Handbook of Chemistry & Physics*; Haynes, W. M., ed.; 95th ed., CRC Press: Boca Raton, 2014-2015.
2. Young, J. A.; *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 1133.
3. http://www.engineeringtoolbox.com/air-composition-d_212.html, acessado em julho 2016.
4. Clapham, M. E.; Kerr, J. A.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 10927.
5. Crowl, D. A.; *CEP Magazine* **2012**, *28*.
6. Nolan, W. T.; Gish, T. J.; *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 651; Blatchley, R. C.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 616.
7. <http://www.grc.nasa.gov/WWW/k-12/airplane/boyle.html>, acessado em julho 2016.
8. Campbell, D. J.; Bannon, S. J.; Gunter, M. M.; *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 784.
9. Coppola, B. P.; Hovick, J. W.; Daniels, D. S.; *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 1080.
10. Bailey, P. S.; Bailey, C. A.; Andersen, J.; Koski, P. G.; Rechsteiner, C.; *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 524.
11. Haub, E. K.; *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 46.
12. McRae, R.; Rahn, J. A.; Beamer, T. W.; LeBret, N.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 1220.
13. Barnard, W. R.; *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, A139.
14. Atkins, P.; De Paula, J.; *Physical Chemistry*, 9th ed., Oxford University Press: Oxford, 2010, p. 29-37.
15. Hofmann, M. J.; *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, A149.
16. Reider, R.; *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, A473.

17. Castle W. F. Em *Cryogenic Engineering (Fifty Years of Progress)*; Timmerhaus, K. D.; Reed, R. P., eds.; Springer Science+Business Media, LLC: New York, 2007, cap. 8.
18. http://uspas.fnal.gov/materials/10MIT/Lecture_2.1.pdf, acessado em julho 2016.
19. Latimer, R. E.; *Chem. Eng. Prog.* **1967**, 63, 35.
20. Medishetty, R.; Husain, A.; Bai, Z.; Runčvski, T.; Dinnebier, R. E.; Naumov, P.; Vittal, J. J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 5907.
21. <http://www.csb.gov/>, acessado em julho 2016.
22. <https://www.youtube.com/watch?v=sRuz9bzBrtY#t=211>, acessado em julho 2016.
23. Kotz, J. C.; Treichel, P. M.; Townsend, J.; Treichel, D.; *Chemistry & Chemical Reactivity*, 9th ed., Cengage Learning: Australia, 2015, cap 11.
24. <http://quimica.ist.utl.pt/~quimica.daemon/LabAbertos/>, acessado em julho 2016.
25. Carvalho, M. F. N. N.; da Silva, J. A. L.; *O ar que respiramos*, Em Laboratórios Abertos 2015, DEQ, IST, Lisboa, 80. ISBN: 978-989-99508-2-5. <http://quimica.ist.utl.pt/~quimica.daemon/LabAbertos/pdfs/2015/LivroClassico.pdf>, acessado em julho 2016,
26. <http://quimica.ist.utl.pt/~quimica.daemon/LabAbertos/oxigenioliquido.ogv>, acessado em julho 2016.