

1 Densidade

1.1 Introdução e Objetivo

As aplicações de densitometria às áreas de Farmácia prendem-se principalmente à caracterização de substâncias e ao seu controle de qualidade. Nesta aula de laboratório, usaremos três técnicas para medir densidades de sólidos e líquidos. Um dos objetivos da aula é entender e comparar as várias técnicas. No entanto, mais importante ainda, é embutir um senso de que a cada medida está associada uma incerteza. O resultado de uma medida nunca é somente um número, mas um conjunto composto pelo valor mais provável e valores mínimos e máximos possíveis e compatíveis com a medida. Deve ser entendido que a avaliação da incerteza que é inerente a qualquer determinação experimental de uma grandeza.

Por exemplo, para se concluir se uma determinada substância é pura ou se tem contaminantes, é necessário que se conheça não só a sua densidade como também o grau de precisão com que foi efetuada a medida. Dois resultados para a densidade do benzeno a 20 °C,

$$\rho_1 = (0.887 \pm 0.002) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_2 = (0.887 \pm 0.016) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

quando comparados com o valor padrão

$$\rho_p = (0.879 \pm 0.001) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

indicariam: no primeiro caso, fraude ou contaminação por substância de maior densidade e, no segundo, um resultado aceitável em termos de um controle de qualidade dentro de 2%. Repare que um mesmo valor, com incertezas diferentes, leva a conclusões completamente diferentes.

Assim, se por um lado o conhecimento do intervalo de confiança das medidas experimentais é fundamental para qualquer conclusão fidedigna, de outra parte, a escolha do método experimental e da qualidade dos equipamentos deve ser feita de acordo com a precisão que se requer no teste.

1.2 Método Geométrico

A densidade ρ de um material é, por definição, a razão entre sua massa m e o volume V ocupado. A maneira mais direta de medir a densidade de um sólido é portanto determinar a massa com uma balança e os suas dimensões com uma régua ou paquímetro. Nesta parte, temos dois cilindros, um de alumínio e outro de cobre, cujas densidades queremos determinar.

Procedimento

- Use o paquímetro (pergunte o seu professor como funciona) para determinar a altura a e o diâmetro d dos dois cilindros. Meça os valores várias vezes, por diferentes integrantes do grupo, para avaliar uma eventual variação na medida. Meça o diâmetro em vários lugares (será que o cilindro realmente é cilíndrico?). Sintetize todas as medidas em três números: mínimo, média e máximo, apresentado na forma “(média \pm incerteza) unidade”.
- Use a balança analítica (pergunte o seu professor como operar) para determinar as massas dos cilindros. Repetir as medidas para ter uma estimativa da incerteza. (Como você vai estimar a incerteza se todas as medidas que fez são exatamente iguais?)

- Propague as incertezas na altura e no diâmetro ao volume: use os valores mínimos de a e d para obter um valor mínimo para o volume V . Igualmente, obtenha o valor máximo de V . Apresente no formato $V = (\pm) \text{ cm}^3$.
- Obtenha as densidades e as suas incertezas. Cuidado com a propagação das incertezas em m e V até a incerteza em ρ !

Uma maneira de organizar os seus dados “brutos”, no seu caderno de laboratório é em tabelas desta forma

	a (mm)	d (mm)	m (g)
cilindro 1			
·			
·			
cilindro 2			
·			
·			
·			
cilindro 1	$(a \pm \Delta a)$	$(d \pm \Delta d)$	$(m \pm \Delta m)$
cilindro 2	$(a \pm \Delta a)$	$(d \pm \Delta d)$	$(m \pm \Delta m)$

As incertezas, Δa , Δd e Δm devem representar o quanto você confia no seu resultado. Podem ser avaliadas tanto pela variação das repetições, como por um outro método. Use o seu senso comum! Repetir a medida talvez não resulta em uma grande variação nos resultados. Neste caso, uma avaliação mais apropriada é pela resolução do aparelho.

Uma outra tabela, que serve para a apresentação final dos seus dados ao seu público, poderia ser organizado assim:

	altura (cm)	diâmetro (cm)	V (cm ³)	m (g)	ρ (g/cm ³)
cilindro 1	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
cilindro 2	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm

Comparando os seus valores (o *intervalo* entre o valor mínimo e máximo) com valores tabelados de densidade, pode-se chegar a uma conclusão a respeito do material dos dois cilindros?

Embora conceitualmente simples e direto, o método geométrico não funciona para objetos irregulares ou líquidos. A seguir vamos ver maneiras mais robustas e precisas de se determinar densidades de materiais.

1.3 Picnometria

Como se sabe, o ato de medir consiste, no fundo, em comparar uma grandeza com um *padrão* para esta grandeza. Uma balança aferida determina a massa do objeto sob estudo “em relação” ou “relativa” à massa padrão de 1 kg guardado num cofre em Paris. Similarmente, com um picnômetro, determina-se densidades relativas a um líquido padrão:

$$d_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_p}$$

Repare que a densidade relativa é um número adimensional. Um picnômetro é um frasco de volume fixo. Para determinar a densidade de um líquido, preenche-se o volume total do picnômetro, alternadamente com o líquido em estudo e o líquido padrão. Após a subtração da massa do picnômetro vazio temos

$$d_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_p} = \frac{m/V}{m_p/V} = \frac{m}{m_p}$$

Os líquidos padrão comumente são água destilada ou mercúrio. Se quisermos saber a densidade “absoluta”, com unidades g/cm³ por exemplo, podemos multiplicar a densidade relativa pela densidade absoluta do líquido padrão, usando tabelas na literatura.

Mas o que nos vamos fazer é usar o picnômetro para medir a densidade de sólidos (os dois cilindros da primeira parte) pelo volume deslocado de um líquido padrão. Pesa-se o picnômetro cheio de líquido padrão, junto com o sólido obtendo m_1 . A seguir mergulha-se o sólido em estudo no picnômetro; uma certa quantidade de líquido padrão extravasará, correspondendo ao volume do sólido. Pesa-se este conjunto, obtendo m_2 . O volume do sólido é

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_p}$$

e a densidade do sólido é

$$\rho_s = \frac{m_s}{V} = \frac{m_s}{m_1 - m_2} \rho_p$$

A massa do sólido, m_s , já medimos na primeira parte.

Este uso do picnômetro é particularmente interessante para se obter a densidade de material sólido na forma de pó. A alta resolução de balanças analíticas faz da picnometria um método bem preciso.

Procedimento

- Preencha completamente o picnômetro com água destilada, a nossa padrão. Coloque o menisco numa posição reprodutível. Seque bem o picnômetro exteriormente. Cuidado com bolhas de ar.
- Escolha um dos cilindros. Pese o conjunto picnômetro cheio + cilindro. Pode ser que exista uma "deriva" na leitura da balança, que dificilmente se estabiliza. Anote este fato no seu caderno de laboratório, eventualmente com uma possível explicação. Leve esta dificuldade em conta na hora de avaliar a incerteza com que determinou m_1 .
- Mergulhe o cilindro no picnômetro, deixando a água extravasar. Não permita que bolhas de ar fiquem presas ao sólido. Seque cuidadosamente o picnômetro e pese-o de novo.
- Repita as pesagens várias vezes, até ter uma boa idéia da incerteza com que está determinando as massas. Organize bem os seus dados no seu caderno de laboratório. Anote a temperatura para ter um valor preciso para a densidade absoluta de água.

No relatório, descreva sucintamente o seu procedimento, apresente o seu resultado final (e a sua incerteza) e compare a densidade obtida com um valor tabelado. Comente o resultado.

1.4 Balança de Mohr-Westphal

Desde os tempos de Arquimedes sabemos que um corpo mergulhado num fluido sofre por parte deste uma força, chamada "empuxo", que independe do material e da forma do corpo imerso. O empuxo E é igual ao peso do líquido deslocado:

$$E = \rho_{liq} V g.$$

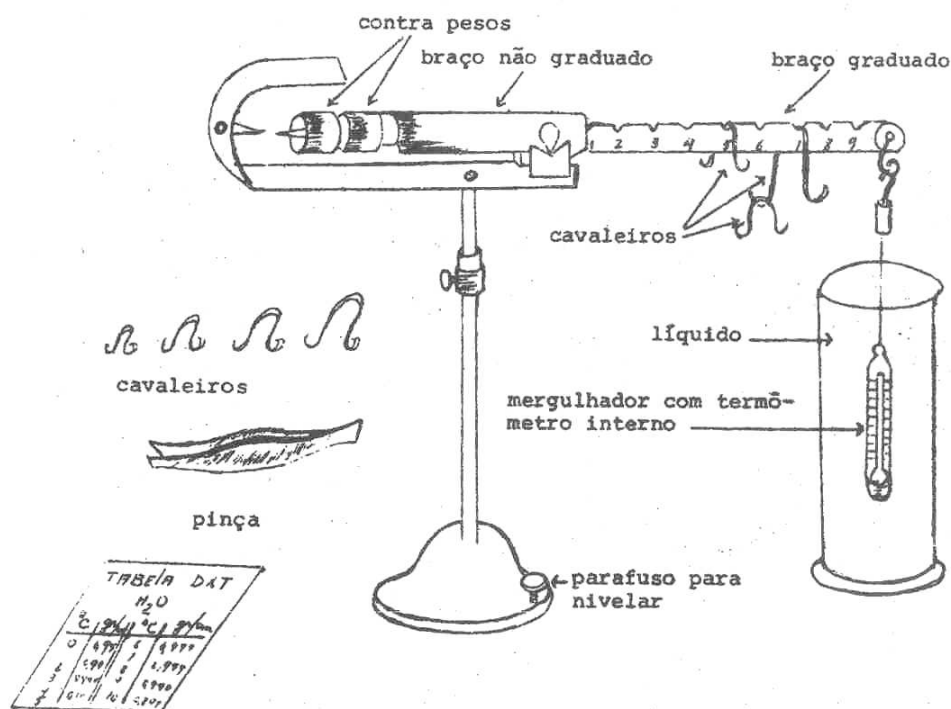
Este fato tem aplicação técnica na determinação de densidades de líquidos. Utilizando-se um mesmo corpo sólido (o mergulhador), em equilíbrio quando totalmente submerso em fluidos diversos, é possível comparar as densidades destes fluidos pela medida do empuxo em cada caso. Colocando o mergulhador no líquido padrão temos $E_p = \rho_p V g$ enquanto no líquido sob estudo $E_x = \rho_x V g$ e temos

$$E_p/E_x = \rho_p/\rho_x$$

Na verdade, não medimos o empuxo diretamente, mas medimos uma quantidade proporcional ao empuxo. Mas o fator de proporcionalidade é igual para a medida no líquido padrão e no líquido sob estudo. Usaremos *cavaleiros*, cujas massas mantêm entre si uma relação de 100, 10 e 1 (isto é, a massa maior pesa 10 vezes a massa intermediária, que por sua vez pesa 10 vezes a menor massa). Os cavaleiros podem ser colocados em rebaixos, graduados de 1 a 9, ao longo do braço da balança. Desta forma, usando três cavaleiros para contrabalançar o empuxo, conseguimos números proporcionais ao empuxo, de valor 1 (cavaleiro menor no primeiro rebaixo) até 999 (cavaleiro menor, intermediário e maior no nono rebaixo).

Chamando a quantidade que medimos I , continuamos tendo

$$I_p/I_x = \rho_p/\rho_x$$



Procedimento

- Verifique a nivelção da balança.
- Promova o equilíbrio da balança no ar, com o mergulhador pendurado no seu lugar. O equilíbrio é conseguido por rotação de um contrapeso, mas, dependendo da balança que está usando, às vezes há necessidade de utilizarem taras adicionais. Na situação de equilíbrio, o peso do mergulhador é exatamente contrabalanceado pelos contrapesos e taras no outro braço. Este equilíbrio não deve, de forma alguma, ser modificado ao longo da experiência: cuidado para manter o contrapeso e as taras exatamente na mesma posição!
- Coloque o mergulhador *totalmente imerso* em água destilada (o padrão) e reestabeleça o equilíbrio: acrescente cavaleiros no braço graduado, em posições adequadas. Para avaliar a incerteza neste número, poderia-se tirar os cavaleiros, e reestabelecer o equilíbrio com combinações de cavaleiros em posições diferentes. Cada combinação devia dar a mesma medida para o empuxo, mas talvez haja variações que podem ser usadas para estimar a incerteza na sua medida.
- Repita a operação acima com o líquido em teste. Não esqueça de secar o mergulhador para evitar contaminação. Obtenha a densidade do líquido sob estudo e a sua incerteza, propagando ao resultado final as incertezas adotadas para as médias.
- Organize os seus dados (todas as repetições, as médias, as estimativas das incertezas) em tabelas, tanto no seu caderno de laboratório, quanto no relatório. Discuta o resultado final frente ao que seria esperado a partir da literatura.

1.5 Referências

1. Para as contribuições de Arquimedes (3a século AC) veja <http://www.math.nyu.edu/~crorres/Archimedes/contents.html>
2. Uma descrição de uma experiência muito parecida com aquela que a gente fez está no site Chemkeys: <http://www.chemkeys.com/bra/index.htm>.

Comentários e sugestões são bem vindos: ewout@if.usp.br