

L1: Gradiente de densidade, picnometria e refratometria

Objetivos: determinar a densidade de polímeros através de dois métodos diferentes, identificar amostras por picnometria e refratometria.

Algumas definições:

Densidade (d)

$$d = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

Gravidade específica ou densidade relativa = $\frac{\text{densidade de uma substância em } T}{\text{densidade da água em } T}$

Por exemplo, se etanol e água tem densidades de $0,80 \text{ g cm}^{-3}$ e $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente, então gravidade específica do etanol seria 0,80 (adimensional!).

Peso específico é o peso por unidade de volume (N/m^3).

Parte A) Gradiente de densidade

Procedimento Experimental:

1. Partindo de soluções aquosas de sacarose 60, 50, 35, 25, 20, 12 e 5%, montar um gradiente de densidade com as soluções preparadas numa proveta de 50 mL.
2. As soluções devem ser adicionadas à proveta levemente inclinada de forma *lenta e cuidadosa* com o auxílio de uma pipeta de Pasteur.
3. Cada camada deverá ocupar cerca de 5mL da proveta e deve ser mantida tanto quanto possível sem agitação brusca durante o uso.
4. Coloque as amostras de polímero disponíveis na coluna, observe e anote em que faixa de concentração estas param.
5. Utilize os densímetros disponíveis no laboratório para medir as densidades das soluções utilizadas na montagem da coluna.

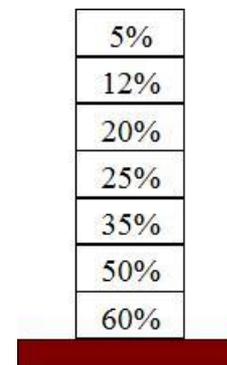


Figura 1. Esquema de construção de coluna de gradiente.

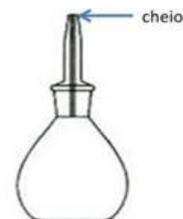
Parte B) Picnometria

Calibração do picnômetro: Pesar o picnômetro vazio e seco. Encher o picnômetro com água destilada e pesar. Calcular o volume do picnômetro, utilizando a densidade da água na temperatura de trabalho.

*Ao manusear o picnômetro, nunca encoste em sua superfície diretamente com as mãos (a gordura dos dedos pode ficar depositada no vidro e causar imprecisões nas medidas). Você também deve utilizar balanças semi-analíticas para as pesagens (com *quatro casas decimais*), ao invés de balanças que chegam até as três casas. Não esqueça de anotar a temperatura!

* não poder ter bolhas e

*o volume deve ser completamente preenchido.



Massa do picnômetro = _____ g

Massa de água = _____ g

Densidade da água na t.a. = _____ g/mL

Volume do picnômetro = _____ mL

Repetir o procedimento acima para cada uma das amostras de polímero disponíveis em duplicata.

Massa do polímero aproximadamente 10% da massa de água necessária para encher o picnômetro

Massa do picnômetro + água = _____ g

Massa do polímero 1 = _____ g

Massa do picnômetro + água + polímero 1 = _____ g

Densidade do polímero 1 na t.a. = _____ g/mL

Para o relatório:

- Consulte o Handbok of Chemistry and Physics para relacionar as concentrações das soluções de sacarose com as densidades.
- Como você prepararia uma solução 25% (m/m) de sacarose em água? Como você checaria se o preparo foi correto?
- Estime a densidade de cada polímero que foi imerso na coluna e compare com o valor obtido pela picnometria e com o valor de literatura. Discutir eventuais diferenças.
- Quais as vantagens e desvantagens de cada um dos 2 métodos?

PARTE C: Identificação de amostras de guaraná normal e guaraná zero por picnometria e refratometria

Índice de Refração

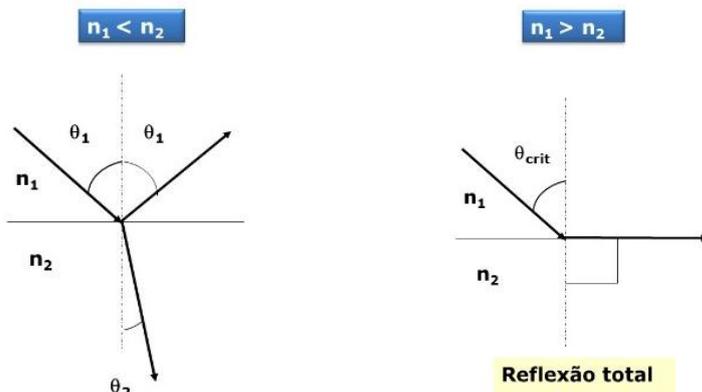
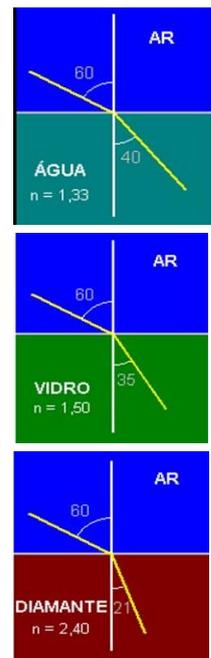
O desvio que a luz sofre quando passa de um meio para outro, depende da velocidade da luz nos dois meios. A grandeza física que relaciona as velocidades nos dois meios, é o índice de refração relativo (n_{21}), que é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no primeiro meio (v_1) e a velocidade da luz no segundo meio (v_2):

$$n_{21} = v_1 / v_2$$

Quando o primeiro meio é o vácuo ($v_1 = c$), o índice de refração que relaciona a velocidade da luz no vácuo com a velocidade em outro meio (v), é denominado índice de refração absoluto (n):

$$n = c / v$$

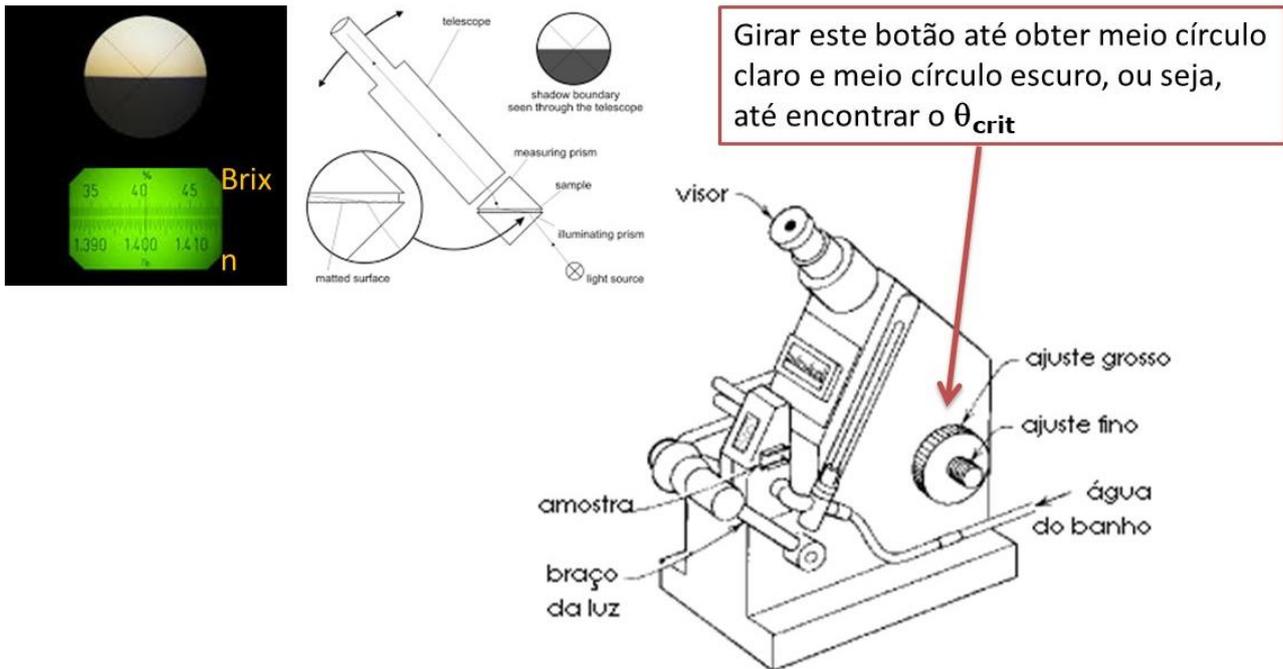
A velocidade da luz no vácuo é $c = 3 \times 10^8$ m/s e em outro meio qualquer é menor do que este valor. **Conseqüentemente, o valor do índice de refração em qualquer meio, exceto o vácuo, é sempre maior que a unidade ($n > 1$).**



Há um ângulo de incidência, ângulo crítico, no qual o feixe refratado desaparece ($\theta_2 = 90^\circ$) e toda a luz passa a ser refletida.

$$\text{sen } \theta_{\text{crit}} = n_2 / n_1$$

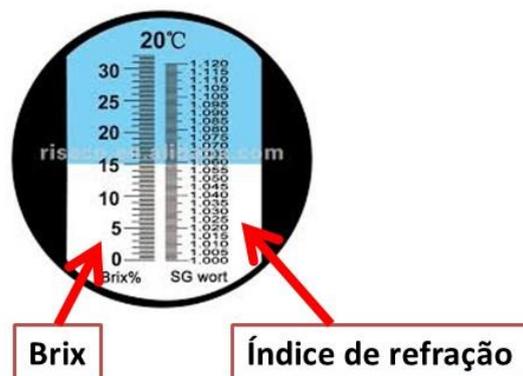
O refratômetro de Abbe utiliza o princípio da reflexão total para a determinação do índice de refração.



Certifique-se que as amostras de refrigerante estão livres de bolhas de CO₂. Encher o picnômetro com o guaraná normal, pesar e anotar a massa. Repetir o procedimento com o refrigerante zero. Calcular as densidades das duas amostras de guaraná, considerando o volume do picnômetro determinado a partir da calibração. Medir o índice de refração e Brix das duas amostras. Identifique as duas amostras a partir das medidas de densidade, índice de refração e Brix. Consulte o Handbook of Chemistry and Physics para relacionar a densidade com a concentração de sacarose e compare com as informações do rótulo dos refrigerantes.

Brix (símbolo °Bx) é uma escala numérica de índice de refração de uma solução, comumente utilizada para determinar, de forma indireta, a quantidade de compostos solúveis numa solução de sacarose, utilizada geralmente para suco de fruta.

- 1°Bx = 1 g de açúcar / 100 g de solução, ou 1 % m/m de açúcar
- Use a medida de índice de refração e determine a concentração de sacarose



Bibliografia

- Handbook of Chemistry and Physics, 62th ed. ,1981, CRC Press.
- Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005
- Reciclagem do Plástico, A. M. Piva e H. Wiebeck, Artliber, 2004.

L2 - TENSIOMETRIA E DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC)

Objetivos: Aprender a trabalhar com a técnica de tensiometria, determinar a concentração micelar crítica de um tensoativo negativamente carregado por tensiometria e condutometria, avaliar a concentração de excesso superficial e o fenômeno de auto associação.

INTRODUÇÃO: Moléculas de tensoativos ou surfactantes são denominadas de anfífilas devido à presença de uma região polar (“cabeça” da molécula) e uma região apolar (“cauda” da molécula), por esta razão são capazes de interagir com superfícies de polaridade distinta. Em meio a um solvente, o balanço de forças de repulsão da parcela polar ou apolar do tensoativo tende a orientar e eventualmente organizar pequenas estruturas a partir de uma dada concentração. No caso de micelas (estruturas esféricas), por exemplo, a autoagregação das moléculas é perceptível a partir da chamada concentração micelar crítica (cmc) [1-4].

O processo de micelização a temperatura ambiente geralmente é espontâneo e dirigido pelo ganho entrópico do sistema, devido à liberação das moléculas de água que hidratavam os monômeros de tensoativo antes da micelização. Concomitantemente, na região da cmc, ocorre a formação de uma monocamada de moléculas de tensoativo na interface líquido-ar [1-4]. Na monocamada a cauda hidrofóbica das moléculas de tensoativo se orientam para o ar, um meio hidrofóbico também, e a cabeça polar se orienta para o meio aquoso. O processo de micelização envolve equilíbrio dinâmico entre os monômeros de tensoativo livres no meio e (i) as micelas e (ii) a monocamada na interface líquido-ar, de forma que as estruturas organizadas (monocamada e micelas) são constantemente desfeitas e refeitas.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática das moléculas de tensoativo livres, na micela e na monocamada. A cmc não é um valor definido, mas sim uma região onde formas livres de tensoativo se auto organizam e as micelas se dissociam em tensoativo livre. A cmc pode ser determinada por diferentes técnicas, como por exemplo, tensiometria, condutometria (no caso de tensoativos carregados) e turbidez, como representado na Figura 2 [1-4].

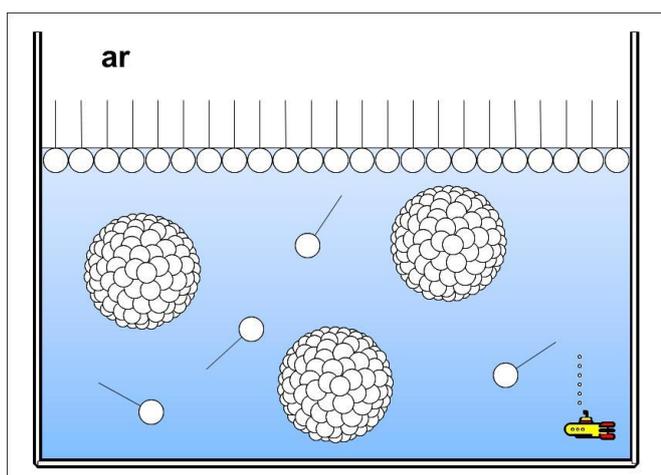


Figura 1: Representação esquemática dos monômeros de tensoativo livres no meio aquoso, as micelas e a monocamada na interface líquido-ar. (fonte: Krüss GmbH)

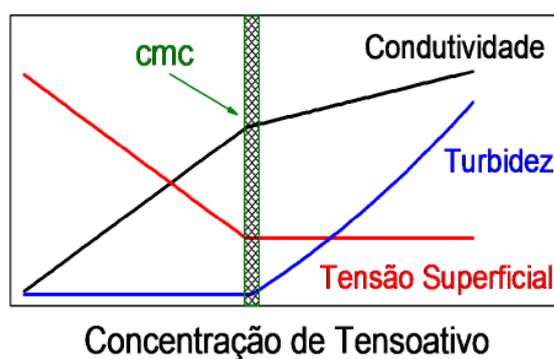


Figura 2: Variação de tensão superficial, condutividade iônica e turbidez em função da concentração de tensoativo. A região hachurada corresponde ao intervalo da cmc.

Propriedades físico-químicas de soluções de tensoativos em água

A tensão superficial (γ) é definida como o trabalho (dW) necessário para aumentar uma dada área em dA [2-4]:

$$dW = \gamma dA \quad (1)$$

O trabalho a ser realizado (dW) será grande se as forças intermoleculares presentes na interface líquido-ar forem altas, como as ligações de H, tipicamente ~ 20 kJ/mol. Entretanto, se as interações intermoleculares forem fracas, será necessária a realização de pouco trabalho para aumentar a área superficial e vencer as forças intermoleculares. Esta situação é observada quando há a formação de monocamada de tensoativos ou álcoois na interface líquido-ar, pois as caudas hidrofóbicas são formadas por hidrocarbonetos, cujas forças intermoleculares são forças de van der Waals, tipicamente ~ 2 kJ/mol. A **Figura 3** mostra esquematicamente o arranjo de moléculas de água e de etanol na interface líquido/ar. A interface água/ar apresenta alta tensão superficial devido às fortes interações intermoleculares (ligações de H) entre as moléculas de água e pouquíssima interação com o ar. Como consequência, a tensão superficial da água é alta (72×10^{-3} N/m) a 20°C . Por outro lado, a tensão superficial de etanol é 22×10^{-3} N/m a 20°C . A adição de moléculas de tensoativo à água leva a uma redução da tensão superficial porque moléculas do tensoativo se orientam para a interface líquido-ar, expondo a parte apolar para o ar e a parte hidrofílica para água, como representado na **Figura 4**.

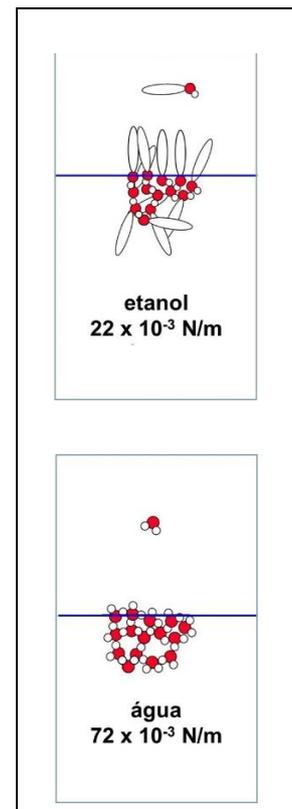


Figura 3. Arranjo de moléculas de etanol e água na interface líquido/ar.

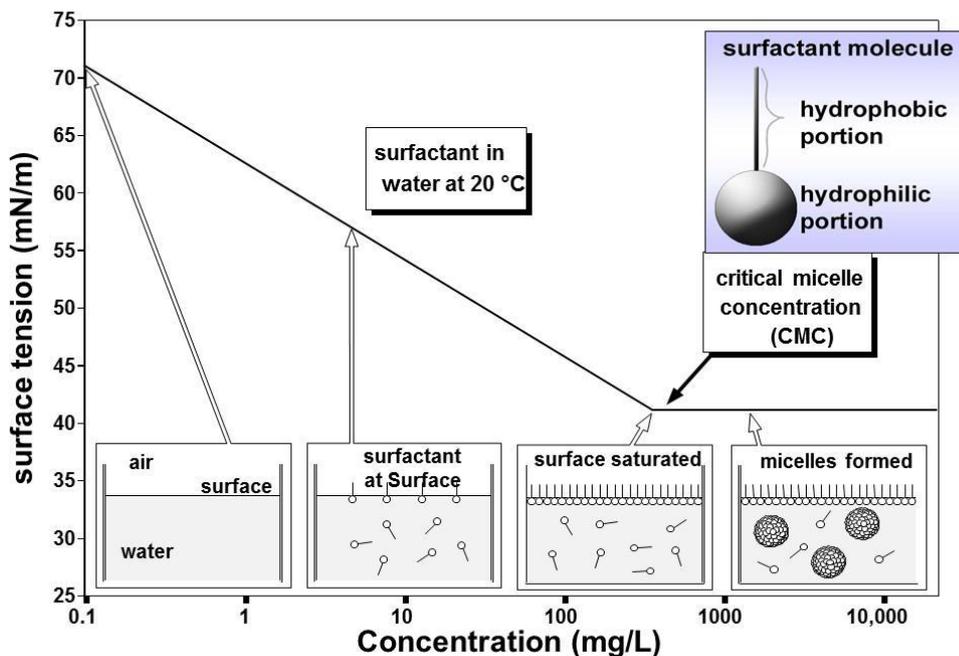


Figura 4: Representação esquemática dos monômeros de tensoativo livres no meio aquoso, as micelas e a monocamada na interface líquido-ar em função da concentração de tensoativo no meio. (fonte: Krüss GmbH)

TENSIOMETRIA – MÉTODO DO ANEL

Todos grupos realizarão a medida da tensão superficial da água e etanol comercial. Soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.10, 0.05 mmolL⁻¹ L serão distribuídas entre os grupos. Realizar duas ou três medidas para cada solução.

1 – Limpeza do anel: **Não tocar no anel.**

- Antes de iniciar as medidas, limpar o anel, mergulhando-o em etanol.
- Entre uma medida e outra, limpá-lo mergulhando-o em água.

2 – Nivelar o tensiômetro de Du Nouy:

- Colocar o anel no braço do aparelho. A cuba onde serão realizadas as medidas deverá ser preenchida aproximadamente com o mesmo volume em cada experimento (metade de sua capacidade).
- Coloque a cuba sobre a plataforma do aparelho e ajuste sua altura até que o anel encoste no líquido, verifique se o tensiômetro está no zero de sua escala e continue ajustando a altura da plataforma até que o braço esteja posicionado horizontalmente, dentro da marcação do aparelho.
- Comece a medida tensionando lentamente o braço e descendo a plataforma ao mesmo tempo, garantindo que o braço se mantenha na posição horizontal, até que o anel se desprenda do líquido, neste ponto tem-se a tensão superficial do líquido.

3- Fator de correção (F): Devido às irregularidades na geometria do anel e na falta da calibração do tensiômetro, cada grupo usará um fator de correção para as medidas de tensão superficial, obtido pela relação:

$$F = \gamma_{(\text{H}_2\text{O-Literatura})} / \gamma_{(\text{H}_2\text{O-Medido})} \quad (2)$$

Tabela 1. Tensão superficial em função da concentração de CTAB.

Amostras	M1	M2	Média ± s	Temperatura
H ₂ O				
CTAB 8,0 mmolL ⁻¹				
CTAB 4,0 mmolL ⁻¹				
CTAB 2,0 mmolL ⁻¹				
CTAB 1,0 mmolL ⁻¹				
CTAB 0,50 mmolL ⁻¹				
CTAB 0,25 mmolL ⁻¹				
CTAB 0,10 mmolL ⁻¹				
CTAB 0,05 mmolL ⁻¹				
Álcool comercial				

Para o relatório:

- 1) Construir dois gráficos: $\gamma \times [\text{CTAB}]$ e $\gamma \times \ln[\text{CTAB}]$. Estimar a concentração micelar crítica (cmc) do CTAB. Comparar com o valor da literatura e discutir o significado físico-químico desta região de concentração.
- 2) Calcular a concentração superficial de excesso (Γ , expressa em mol/m²) na interface líquido-ar e a área ocupada por cada molécula através da isoterma de adsorção de Gibbs (eq. 3) [2-4]. Estime a

área ocupada pela cabeça polar de uma molécula de CTAB na interface líquido-ar, como se fosse a área de um disco ($A = \pi r^2$), considerando o raio do disco como o tamanho de ligação C-N. Compare esse valor com o estimado a partir de Γ e faça uma análise crítica.

$$\Gamma = - (RT)^{-1} \cdot (\delta \gamma / \delta \ln c) \quad (3)$$

onde c é a concentração do tensoativo.

3) Comparar e explicar os valores de tensão superficial da água, etanol comercial e solução de CTAB 8 mmol/L.

➤ Dado: Tamanho da ligação C – N = 1,47 Å (Handbook of Chemistry and Physics, CRC, 64th ed)

CONDUTOMETRIA

Em soluções aquosas diluídas de tensoativos - abaixo da concentração micelar crítica (cmc) - a adição de tensoativo faz com que a condutividade específica da solução aumente linearmente com o aumento da concentração. Quando a cmc é atingida, as moléculas de tensoativo se auto-associam, formando micelas. Estes macro-íons apresentam mobilidade e, portanto, condutividade específica menores do que as das moléculas de tensoativo livres. Os contra-íons do tensoativo também se associam parcialmente às micelas formadas, contribuindo menos para a condutividade. Desse modo, a condutividade específica da solução acima da cmc, com a adição de tensoativo aumenta linearmente com o aumento da concentração numa taxa menor do que abaixo da cmc. A curva obtida em um gráfico de medidas de condutividade específica em função da concentração para um tensoativo apresenta, portanto, uma mudança "abrupta" em sua inclinação na região da cmc.

Os dados de condutividade específica, em função da concentração, também permitem a obtenção dos valores de grau de dissociação do contra-íon (α_{mic}). O grau de dissociação indica a porção relativa de contra-íons que estão neutralizando as cabeças polares e que estão livres (dissociados) em solução. A razão entre os coeficientes angulares das retas, nos gráficos de condutividade específica em função da concentração, após e antes da cmc, fornece uma estimativa do valor de α_{mic} [4,5]:

$$\alpha_{mic} = S_2 / S_1 \quad (4)$$

sendo: S_2 e S_1 = coeficientes angulares das retas após e antes da cmc, respectivamente.

Neste tratamento, a contribuição da micela à condutividade total da solução é considerada como sendo muito baixa em relação à dos monômeros do tensoativo, o que ocasiona uma superestimativa do grau de dissociação.

Metodologia: O experimento pode ser feito através da titulação de água com uma solução de tensoativo (concentração conhecida) e concomitante leitura da condutividade após cada alíquota adicionada ou através das soluções de tensoativo em diferentes concentrações. A condutância cresce linearmente com a concentração até o valor da cmc, onde as micelas começam a se formar. A partir desse momento, o crescimento linear da condutância tem coeficiente angular menor. No ponto em que ocorre essa transição é a cmc do tensoativo.

Determinar os valores de condutividade e plotar o gráfico de κ [$\mu\text{S cm}^{-1}$] versus x [CTAB, mmol L⁻¹]. A partir do gráfico, determinar a cmc, α_{mic} e posteriormente calcular ΔG^0_{mic} . Comparar os valores obtidos com dados de literatura. Lembrando que a cmc corresponde ao equilíbrio dinâmico entre monômeros livres e auto-associados, a variação da energia livre de Gibbs de micelização no estado padrão (ΔG^0_{mic}) está relacionada com a cmc [2-4]:

$$\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha_{mic}) RT \ln cmc \quad (5)$$

Tabela 2. Condutividade específica em função da concentração de CTAB.

Concentração CTAB mmol.L ⁻¹	M1 mJ.m ⁻²	M2 mJ.m ⁻²	Média ± s mJ.m ⁻²	Temperatura °C
10,0				
8,0				
4,0				
2,0				
1,0				
0,50				
0,25				
0,10				
0,05				

Para o relatório:

1. Compare os valores de: cmc_{cond} e α_{mic} CTAB com dados de literatura [6].
2. Compare o valor encontrado de cmc_{cond} com $cmc_{tensiometria}$ determinados para CTAB, quais são as principais fontes de erro em cada método?
3. Faça uma análise crítica das duas técnicas utilizadas para determinar a cmc do CTAB.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Decio Daltin, Tensoativos – Química, propriedade e aplicações, 2011, Ed. Edgar Blucher.
- [2] Duncan J. Shaw. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies, 1975, (Ed. Edgar Blücher Ltda e EDUSP). [3] P. W. Atkins. Physical Chemistry, 5th ed. Oxford University Press, 1994.
- [4] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed., Marcel Dekker, 1997, cap. 10.
- [5] Frahm, J., Diekmann, S., Haase, A. *Ber. Bunsen-Ges.* 1980, **84**, 566.
- [6] L. Sepulveda, J. Cortes, Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions. *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 5322-5324.