



Universidade de São Paulo
Instituto de Química



QFL1444

Gradiente de Densidade, Picnometria e Refratometria

Ataualpa A. C. Braga

**Instituto de Química – Departamento de Química
Fundamental - Universidade de São Paulo – USP - Brazil**

ataualpa@iq.usp.br

Objetivos:

- **Determinar a densidade de polímeros**
- **Identificar amostrar a partir de suas densidades**
- **Densidade e grandezas termodinâmicas de excesso em misturas não ideais**



Densidades: definições

$$\textit{densidade} = \frac{\textit{massa}}{\textit{volume}}$$

- Gravidade específica ou densidade relativa: densidade de uma substância x, na temperatura T, em relação à densidade de uma substância conhecida, geralmente a água na temperatura T. Adimensional.

$$d_{rel} = \frac{\textit{densidade}(X)_T}{\textit{densidade}(agua)_T}$$

- Peso específico é definido como o peso por unidade de volume (N/m³)



Como medir a densidade de uma amostra?

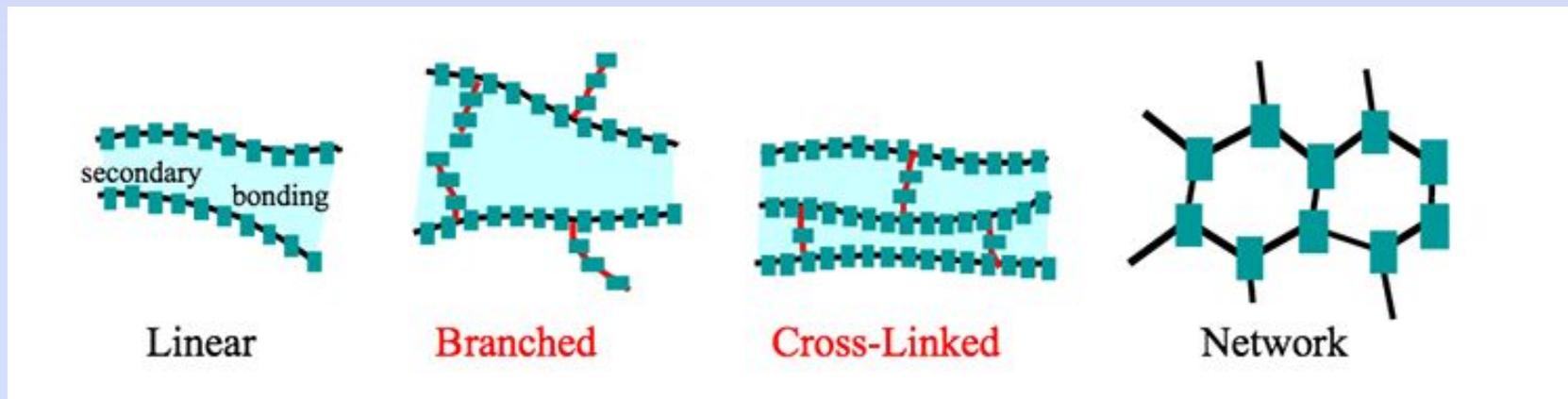
- Líquido e sólido regular: pesar e dividir pelo volume.
- Sólido irregular: o volume pode ser obtido pelo método do deslocamento:
 - **Mede-se** a massa da amostra do sólido e **transfere-se** a amostra para um instrumento volumétrico. **O volume de líquido deslocado será igual ao volume da amostra**



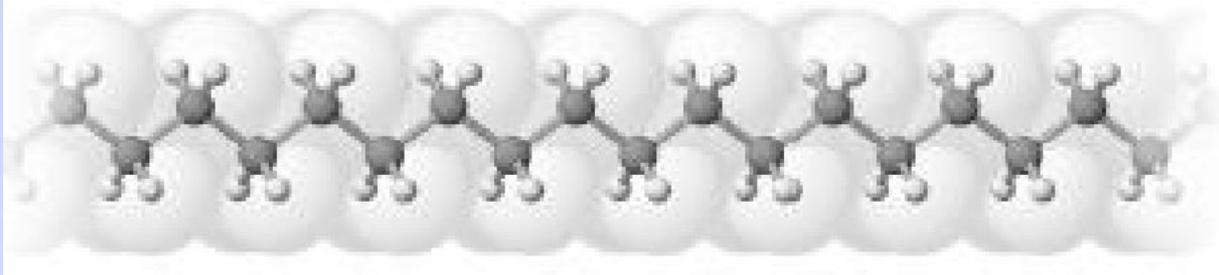
Do que depende a densidade?

Tipos de cadeias e densidade de um polímero

- **Linear, ramificada, ligação cruzada e reticulada**

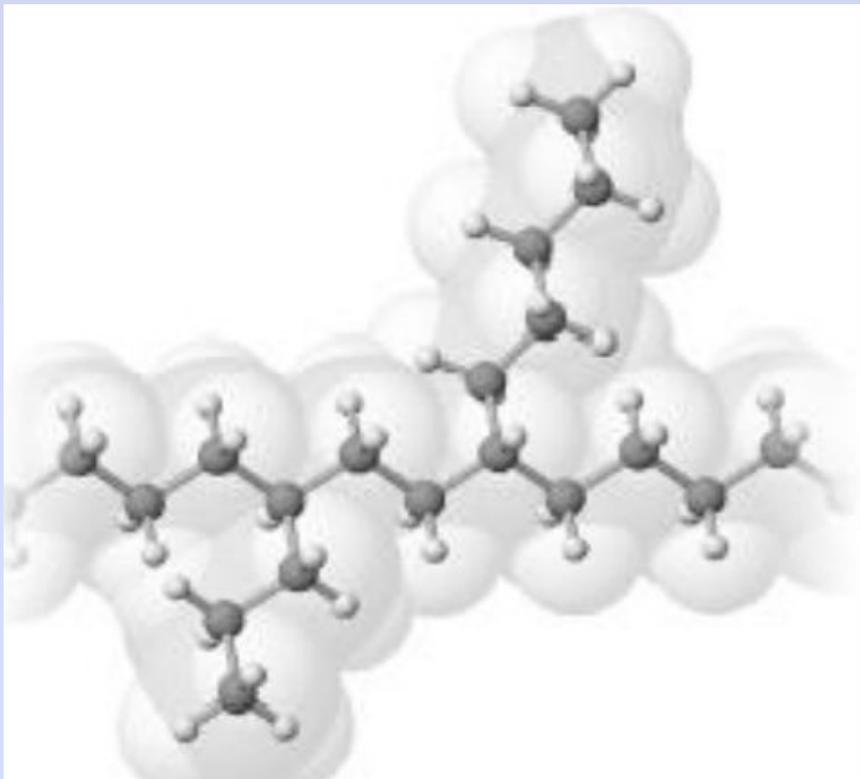


Estrutura das cadeias: polietileno linear



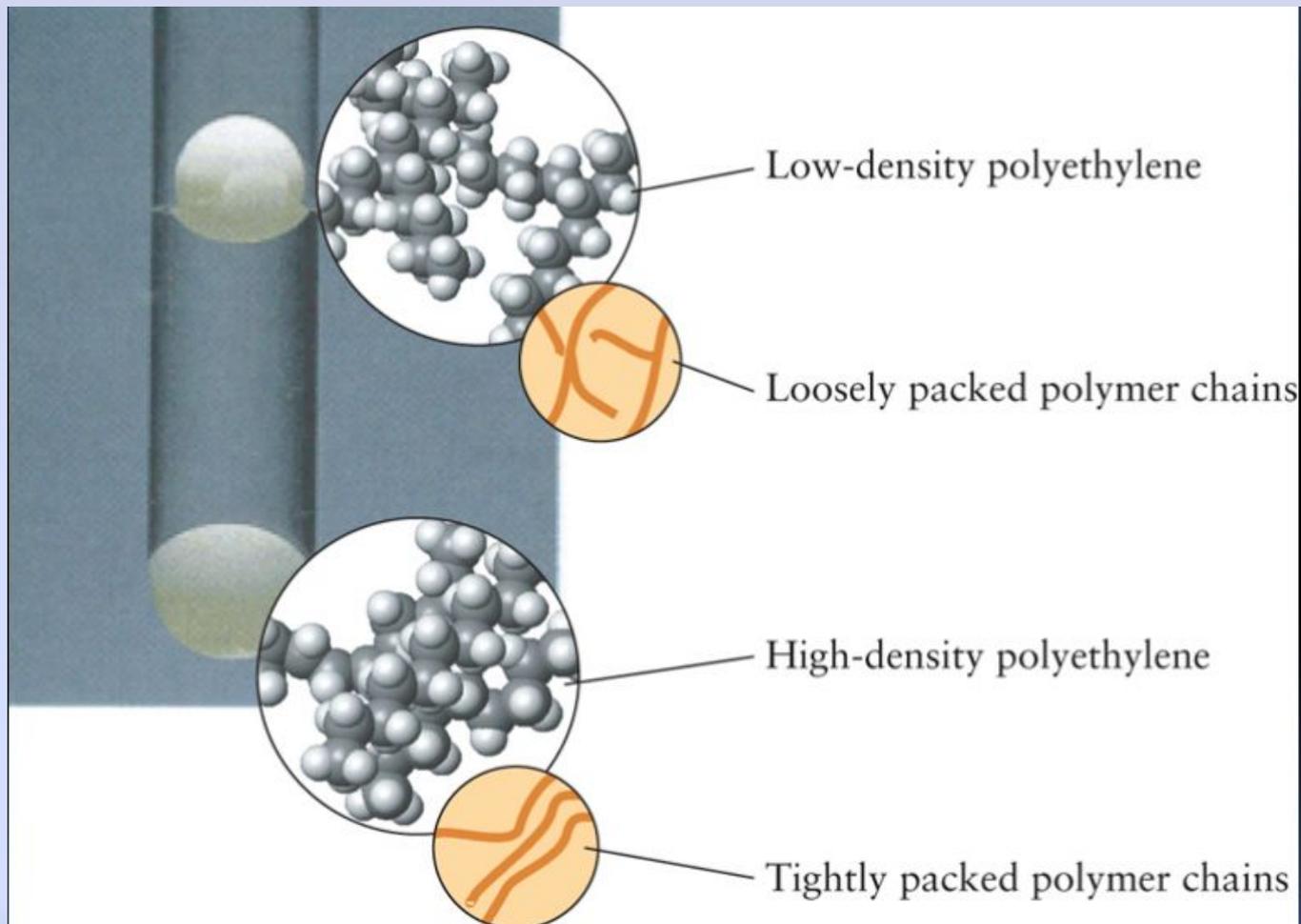
- Densidade: alta ($0,97 \text{ g/cm}^3$)
- Duro, resistente, impermeável, atóxico.
- HDPE (polietileno de alta densidade, PEAD)
- Usos: garrafas de leite, frascos detergentes, shampoo, caixotes, etc.

Estrutura das cadeias: polietileno ramificado

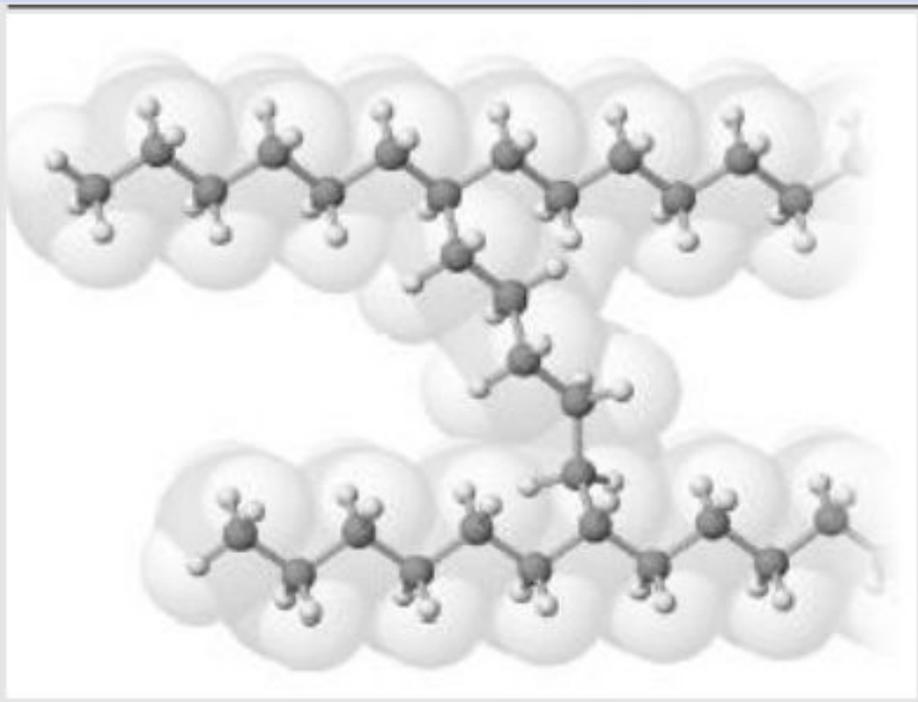


- › Densidade: menor ($0,92 \text{ g/cm}^3$)
- › Mais mole e flexível.
- › LDPE (polietileno de baixa densidade, PEBD)
- › Usos: bolsas de supermercado, filmes plásticos, frascos de cosméticos e medicamentos, mangueiras, etc.

Estrutura das cadeias: linear vs. ramificado

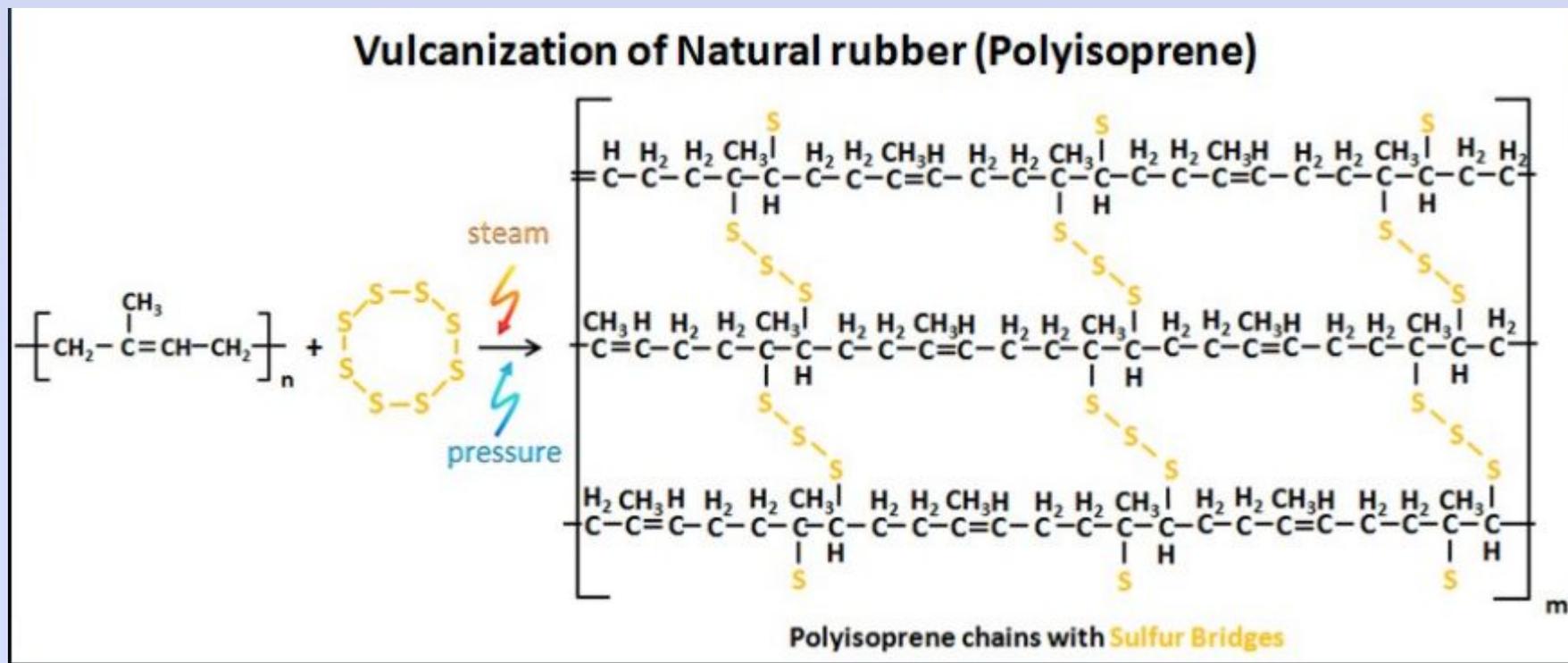


Polietileno reticulado

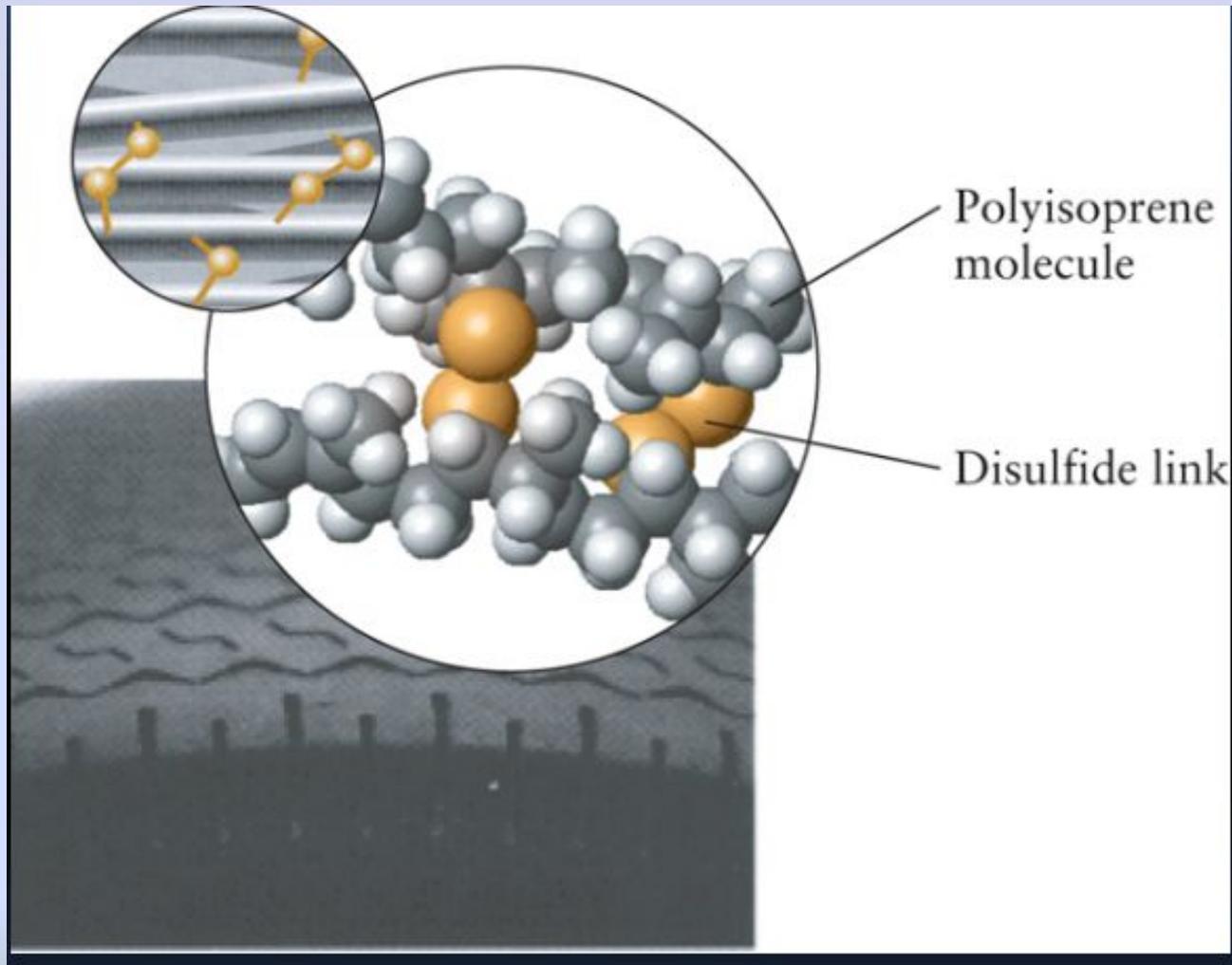


- › Densidade: intermediária
- › Resistência a altas temperaturas, pouca tendência a "fluir", resistência química.
- › PEX ou XLPE (polietileno reticulado)
- › Usos: tampas de garrafa, tubos (substituindo o PVC), isolantes de alta tensão, etc.

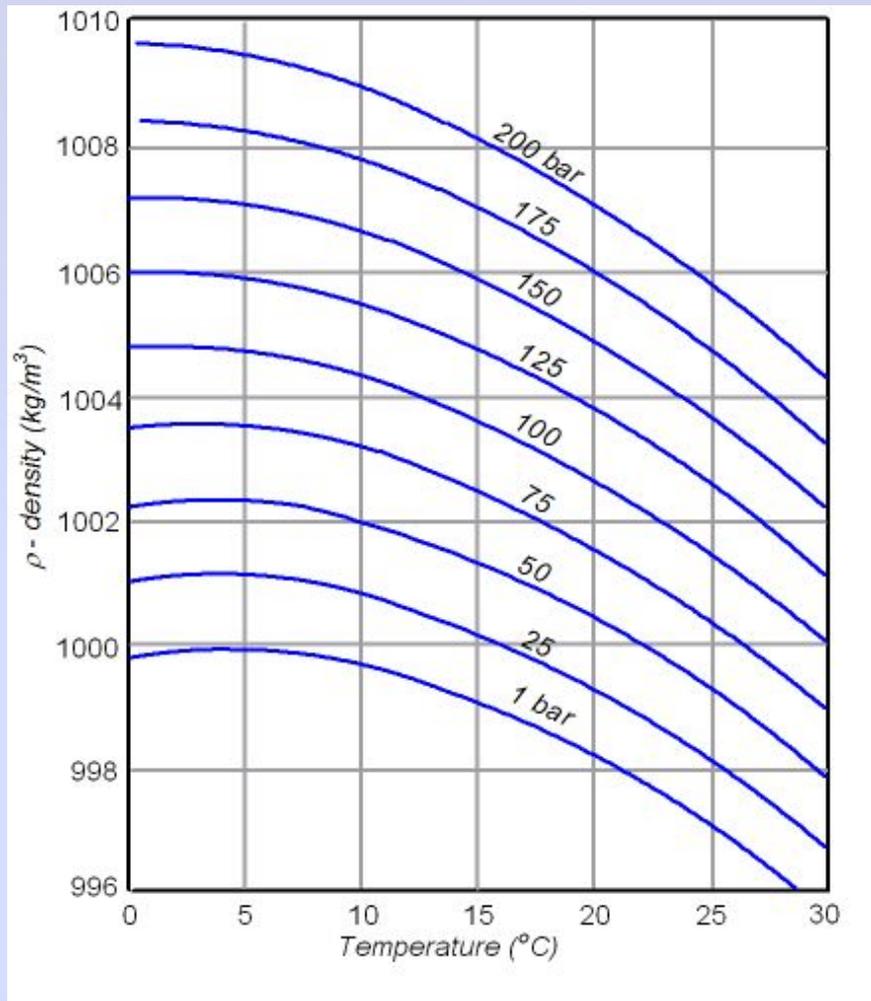
Vulcanização da borracha: cadeia reticulada



Vulcanização da borracha: cadeia reticulada



Densidade de um líquido: Sensibilidade à Temperatura

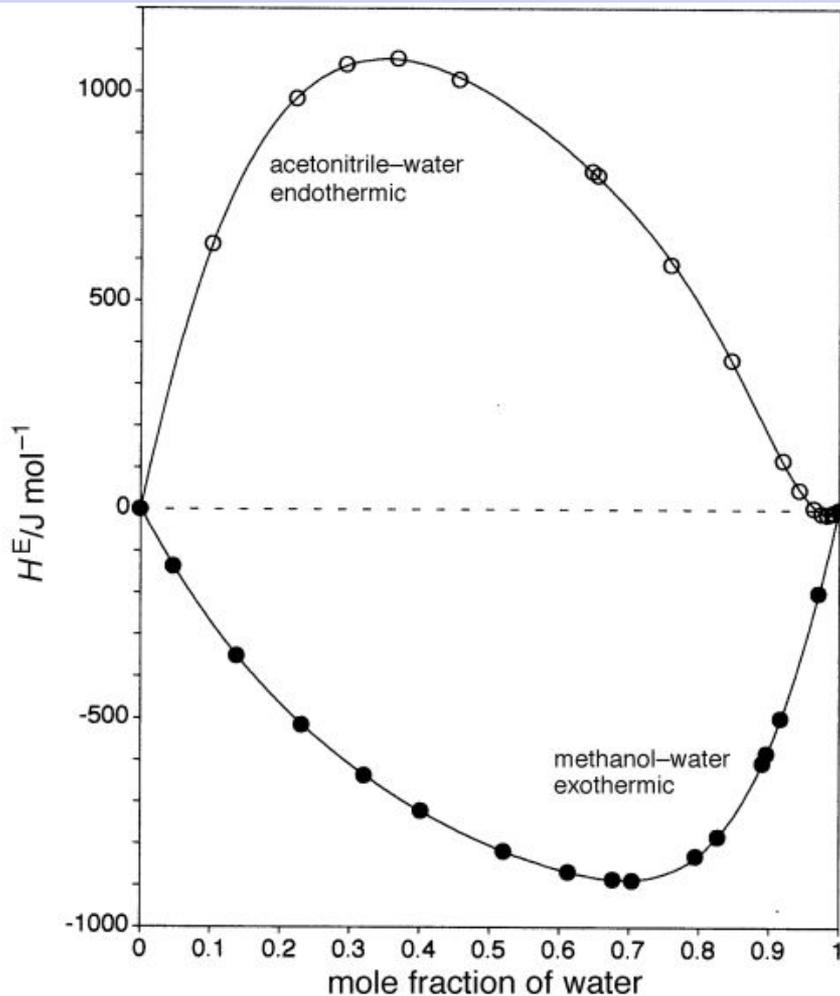


T ($^{\circ}\text{C}$)	d/(g cm^{-3})	T ($^{\circ}\text{C}$)	d/(g cm^{-3})
10	0,999700	20	0,998203
11	0,999605	21	0,997992
12	0,999498	22	0,997770
13	0,999377	23	0,997538
14	0,999244	24	0,997296
15	0,999099	25	0,997044
16	0,998943	26	0,996783
17	0,998774	27	0,996512
18	0,998595	28	0,996232
19	0,998405	29	0,995944

água pura



Mistura água-acetonitrila e água-metanol



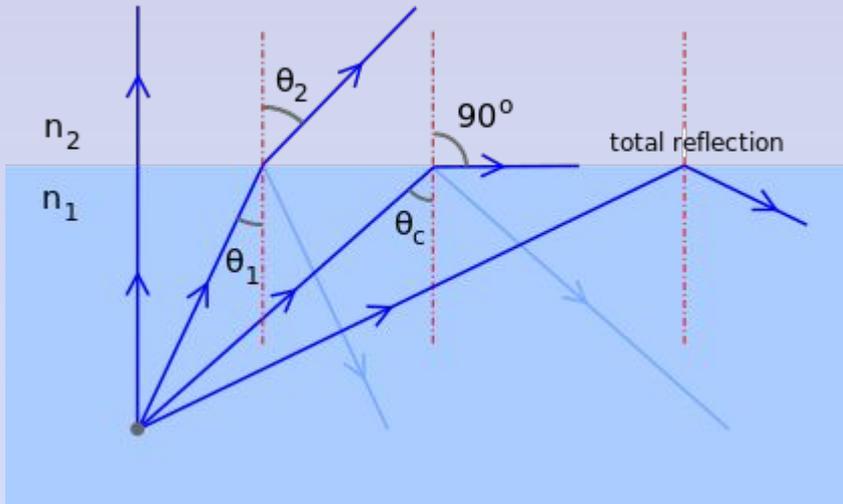
- Entalpia parcial de excesso
- Linha pontilhada: mistura ideal
- Interações intermoleculares
- O **volume** molar de excesso também é afetado pelas interações intermoleculares.
- Logo, a **densidade** também pode ser afetada.

Será que para medirmos a densidade sempre é necessário a determinação da massa e do volume das amostras?



➤ Lei de Snell

Refratometria



$$n = \frac{c}{v}$$

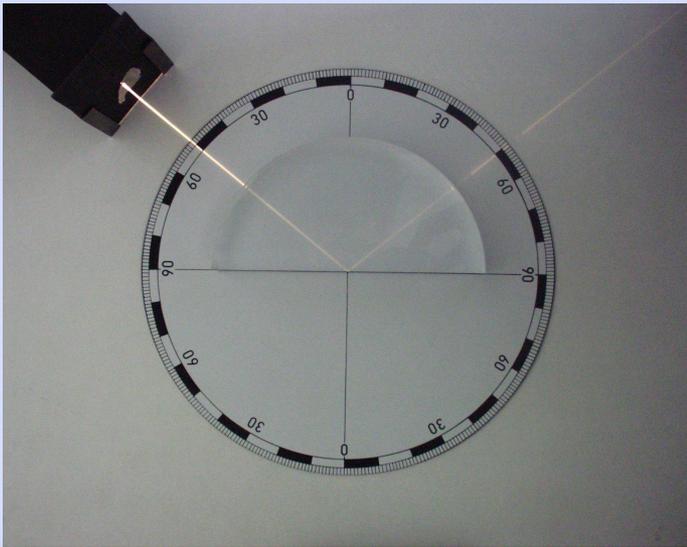
$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

- Sendo $n_1 > n_2$, ao atingir o **ângulo crítico** a refração ocorre a 90° da normal, acima deste ângulo tem-se **reflexão interna total**.

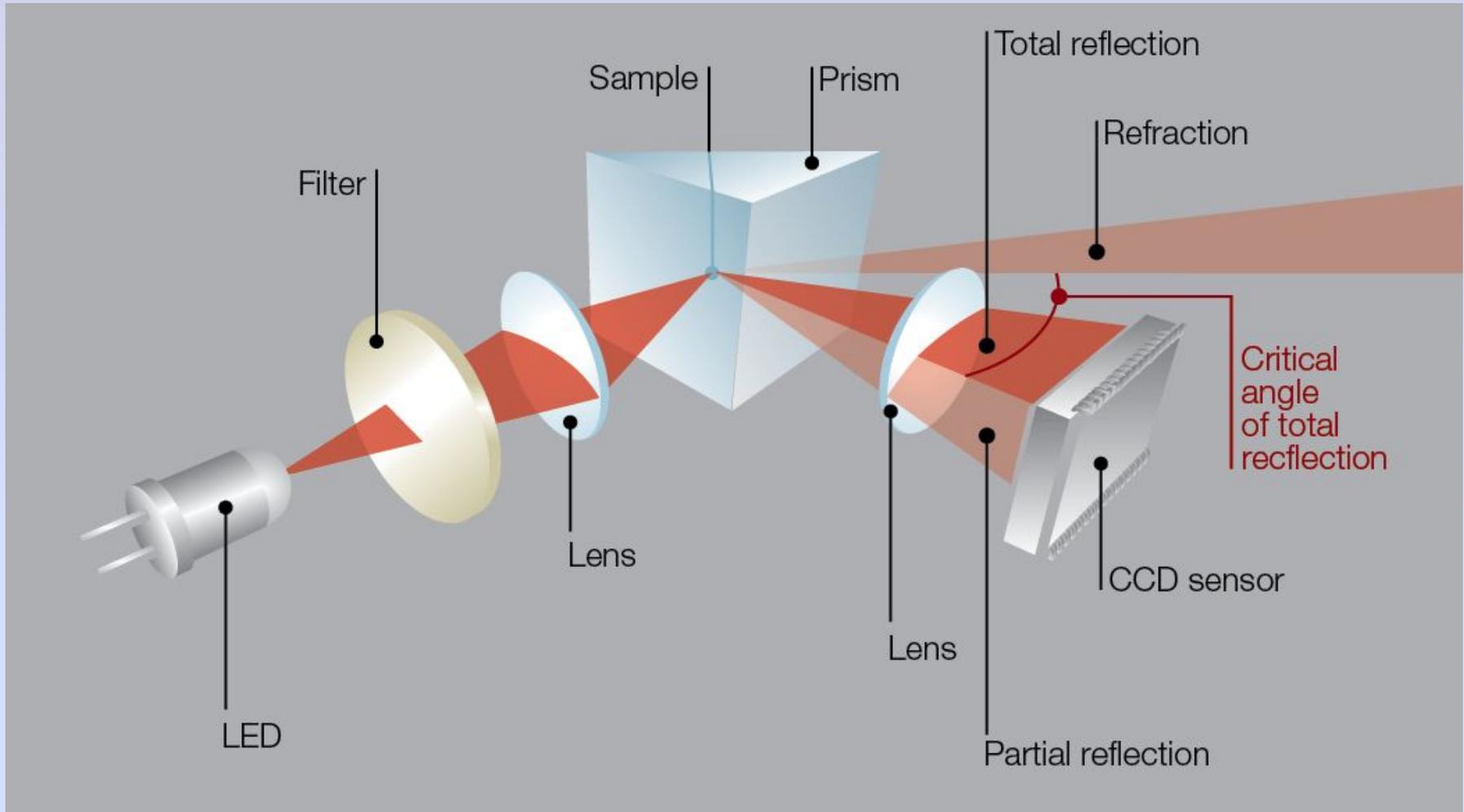
$$\sin \theta_2 = 1$$

$$n_1 \sin \theta_c = n_2$$

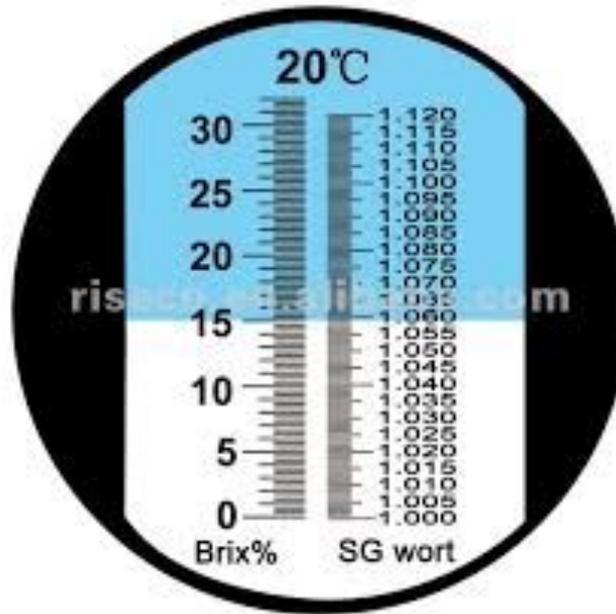
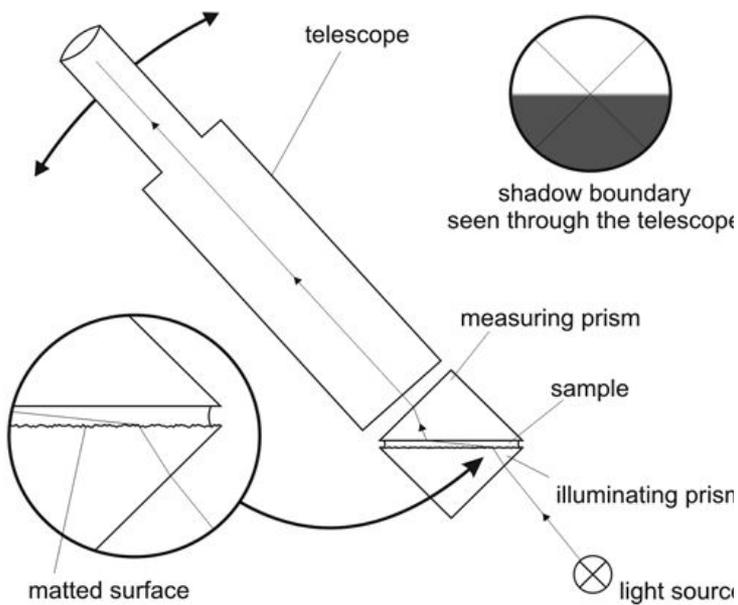
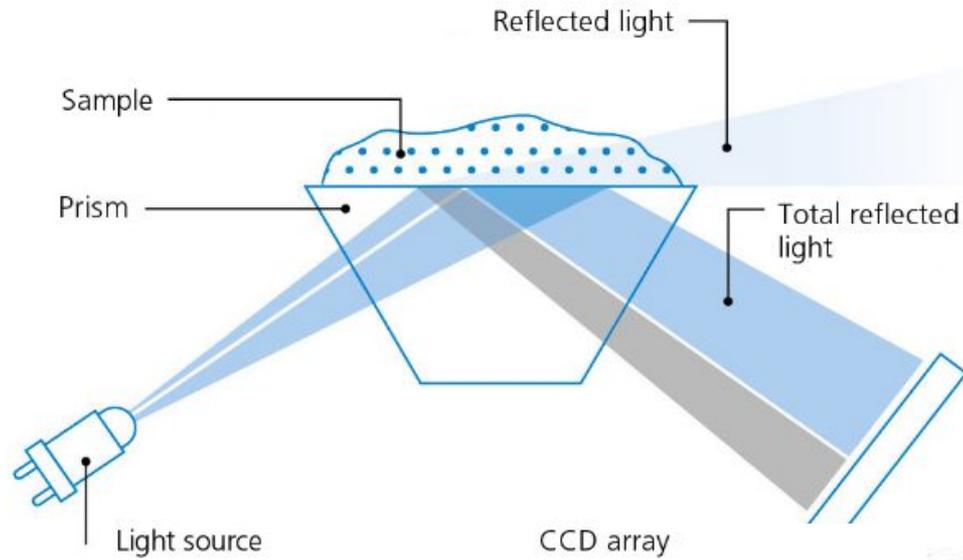
- **Dados n_1 , determinando o ângulo crítico, se determina o n_2 .**



Refratometria



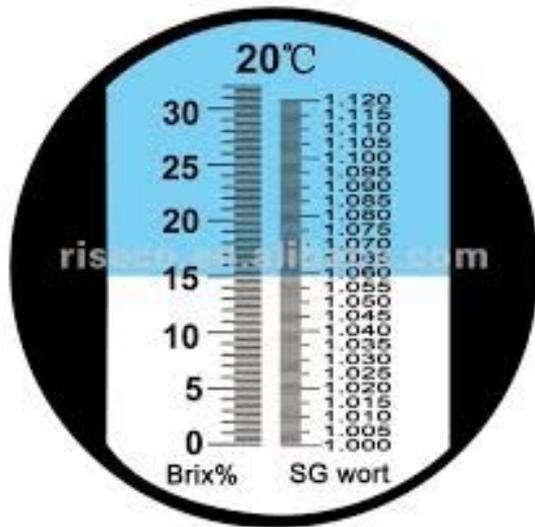
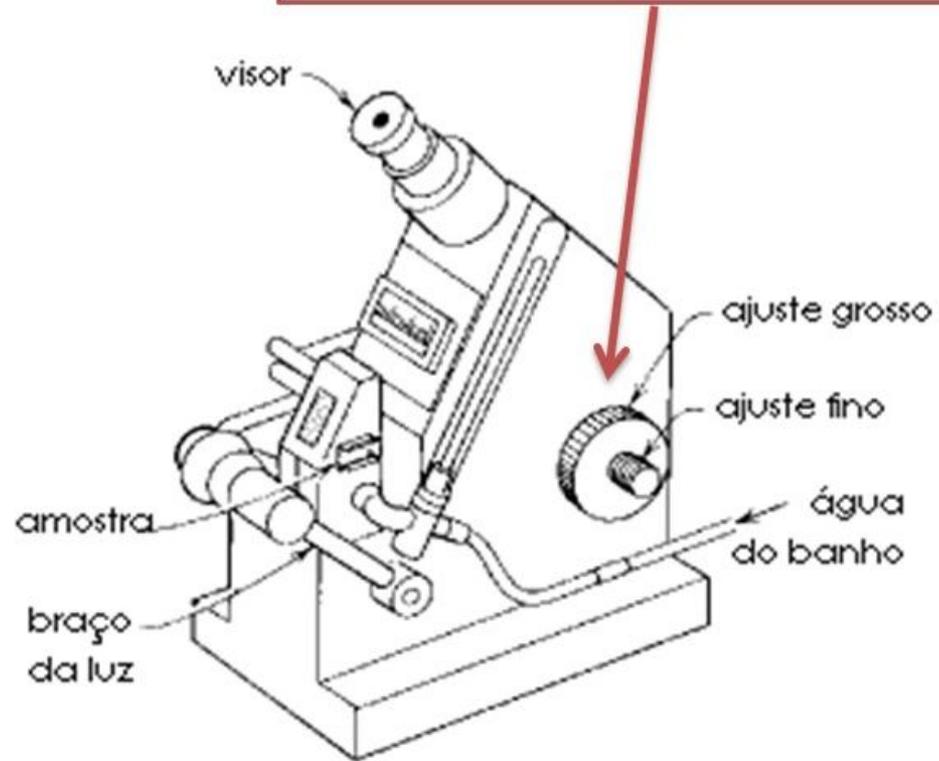
Refratômetro de Abbe



Refratômetro de Abbe

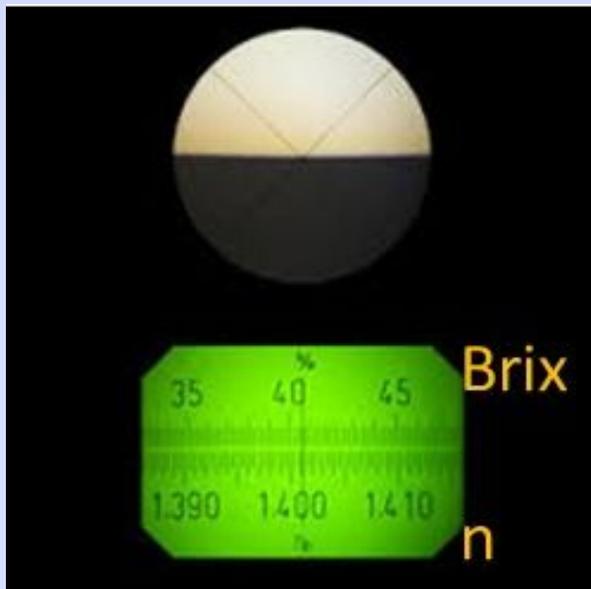


Girar este botão até obter meio círculo claro e meio círculo escuro, ou seja, até encontrar o θ_{crit}



Refratometria: Brix (°Bx)

Brix é uma escala numérica de índice de refração (o quanto a luz desvia em relação ao desvio provocado por água destilada) 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**

Refratometria “manual”



- Refratômetro manual para análise de **mosto** e **vinho**: calibrado na escala Brix (0 - 40% em **sacarose**) e de **etanol** (0 a 25% vol. etanol).

Refractive indices of sucrose solutions at 20 °C, 589.29 nm

concentration % w/w	n
0.00	1.3330
2.00	1.3359
4.00	1.3388
6.00	1.3418
8.00	1.3448
10.00	1.3478
12.00	1.3509
14.00	1.3541
16.00	1.3573
18.00	1.3606
20.00	1.3639
22.00	1.3672
24.00	1.3706
26.00	1.3741
28.00	1.3776
30.00	1.3812
32.00	1.3848
34.00	1.3885
36.00	1.3922
38.00	1.3960
40.00	1.3999

concentration % w/w	n
42.00	1.4038
44.00	1.4078
46.00	1.4118
48.00	1.4159
50.00	1.4201
52.00	1.4243
54.00	1.4286
56.00	1.4330
58.00	1.4374
60.00	1.4419
62.00	1.4465
64.00	1.4511
66.00	1.4558
68.00	1.4606
70.00	1.4654

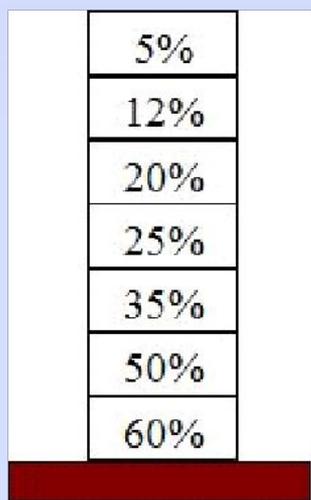


Gradiente de densidade e picnometria

Parte A) Gradiente de densidade

Procedimento Experimental:

Partindo de soluções aquosas de sacarose 60, 50, 35, 25, 20, 12 e 5 % m/m, montar um gradiente de densidade com as soluções preparadas numa proveta de 50mL. A coluna deverá ser montada em ordem decrescente de concentração como mostrado na Figura 1:



Um diagrama de uma proveta vertical com uma coluna de sete camadas de soluções de sacarose. As camadas são rotuladas com suas respectivas concentrações em porcentagem, decrescendo de cima para baixo. A base da proveta é preenchida com uma cor vermelha sólida.

5%
12%
20%
25%
35%
50%
60%

As soluções devem ser adicionadas *lenta e cuidadosamente* com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. A proveta deve estar levemente inclinada durante a adição das soluções. Cada camada deverá ocupar 5mL da proveta. Durante e após a preparação cuidado com o manuseio da coluna para evitar a mistura das camadas. Coloque as amostras de polímero disponíveis na coluna, observe e anote em que faixa de concentração estas param.

Figura 1.



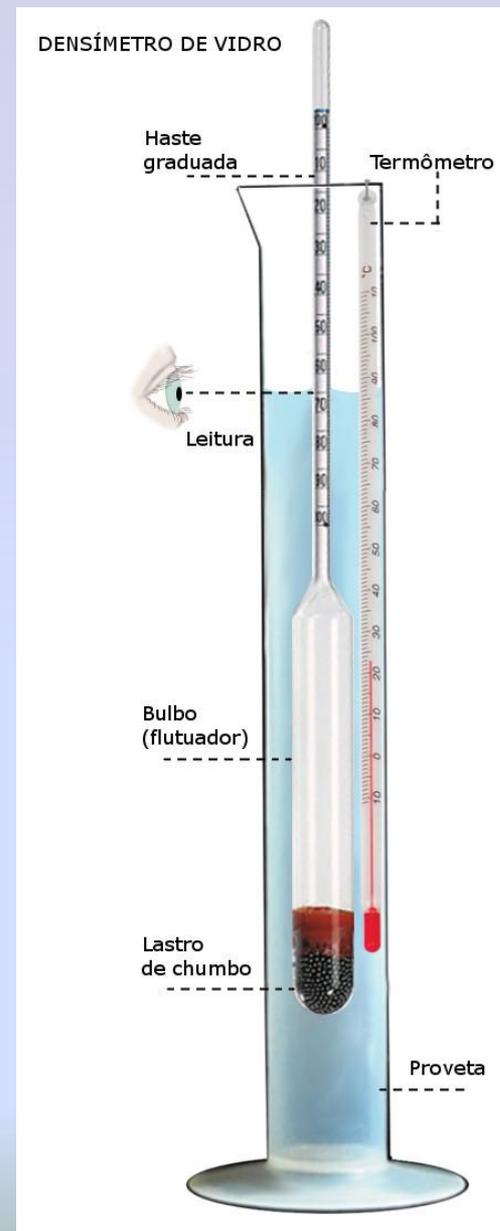
Tabela - Soluções de sacarose, composição, viscosidade, densidade at 20 °C

% Sacarose m/m	g/L	$\eta / \eta_{\text{água}}$	ρ
0	0	1.00	0.998
5	50.9	1.144	1.018
10	103.8	1.333	1.038
15	158.90	1.589	1.059
20	216.20	1.941	1.081
25	275.90	2.442	1.104
30	338.10	3.181	1.127
35	402.90	4.314	1.151
40	470.60	6.150	1.176
45	541.10	9.360	1.203
50	614.80	15.400	1.230
55	691.60	28.02	1.258
60	771.90	58.37	1.286
65	855.60	146.90	1.316
70	943.00	480.60	1.347
75	1034.00	2323.00	1.379





Densímetros



Instituto de Pesos e Medidas de São Paulo

Parte B) Picnometria

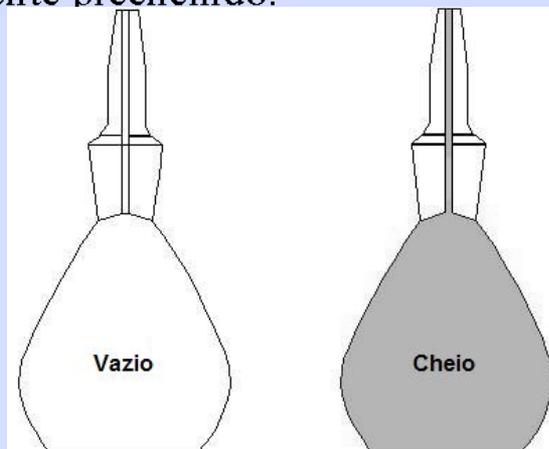
B1. Calibração do picnômetro

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. Cuidados:

*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 polímero = ~ 3% da massa de água necessária para encher o picnômetro !



B2. Determinação da densidade dos polímeros por picnometria

REPETIR O PROCEDIMENTO ACIMA PARA CADA UMA DAS AMOSTRAS DE POLÍMERO DISPONÍVEIS.

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

Massa do picnômetro + água = _____g

Massa do polímero 2 = _____g

Massa do picnômetro + água + polímero 2 = _____g

Densidade do polímero 2 na t.a. = _____g/mL

Massa do picnômetro + água = _____g

Massa do polímero 3 = _____g

Massa do picnômetro + água + polímero 3 = _____g

Densidade do polímero 3 na t.a. = _____g/mL



B3. Identificação de amostras de guaraná normal e guaraná zero por picnômetria e refratometria

Certifique-se que as amostras de guaraná normal e guaraná zero estão livres de bolhas de CO_2 . Encher o picnômetro com guaraná normal, pesar e anotar a massa.

Repetir o procedimento com guaraná zero. Calcular a densidade do guaraná normal e zero, considerando o volume do picnômetro determinado em B1.

Medir o índice de refração e Brix das duas amostras de guaraná.

Identifique as duas amostras a partir das medidas de densidade e de índice de refração. Consulte o Handbok of Chemistry and Physics para relacionar a densidade com a concentração de sacarose.



Referências

- Handbook of Chemistry and Physics, 62th ed. ,1981, CRC Press.
- P. Atkins & J. de Paula, “Físico-Química”, 10^a Edição, 2 vols., Ed. LTC, RJ (2018).
- D.A. McQuarrie e J.D. Simon, Physical Chemistry - A Molecular Approach, University Science Books, Mill Valley (1999).
- Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.
- Instituto de Pesos e Medidas do Estado de São Paulo. Disponível em:<<https://ipemsp.wordpress.com/2012/04/02/medicoes-estranhas-picnometria/>> acesso em 20 de agosto de 2020.
- Benson, G. C.; Halpin, C. J.; Treszczanowicz, A. J. Excess Volumes and Isentropic Compressibilities for (2-Ethoxyethanol + N-Heptane) at 298.15 K. The Journal of Chemical Thermodynamics 1981, 13 (12), 1175–1183. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(81\)90017-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(81)90017-3).
- Wakisaka, A.; Abdoul-Carime, H.; Yamamoto, Y.; Kiyozumi, Y. Non-Ideality of Binary Mixtures Water-Methanol and Water-Acetonitrile from the Viewpoint of Clustering Structure. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1998, 94 (3), 369–374. DOI: <https://doi.org/10.1039/a705777f>.
- Chemkeys: liberdade para aprender. Disponível em: <<https://ipemsp.wordpress.com/2012/04/02/medicoes-estranhas-picnometria/>> acesso em 20 de agosto de 2020.

