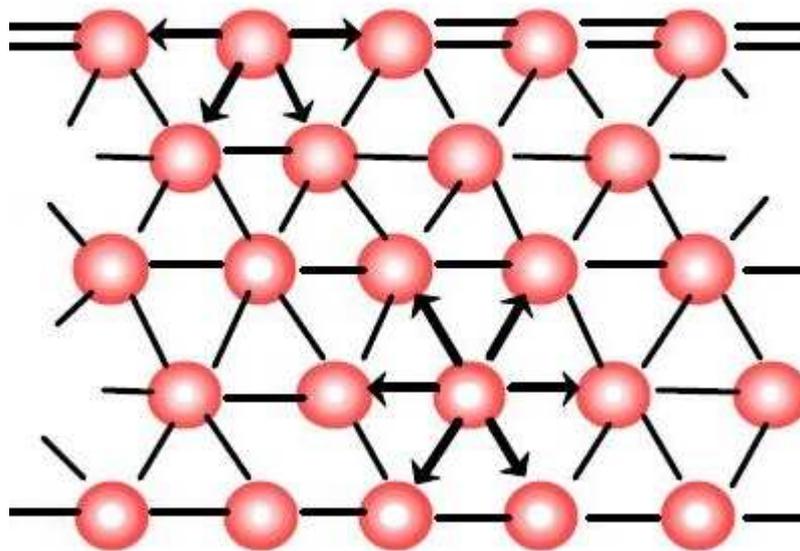


Mestrado em Tecnologia Química

Química das Superfícies e Interfaces

Guia das Aulas Práticas



Valentim M. B. Nunes

2015

Índice

Prefácio.....	3
1. Medição da Tensão Superficial	4
1.1. Introdução.....	4
1.2. Parte Experimental	5
1.3. Notas adicionais.....	7
1.4. Tratamento dos resultados.....	7
2. Isotérmica de Adsorção.....	8
2.1. Introdução.....	8
2.2. Parte Experimental	8
2.3. Tratamento dos resultados.....	9
3. Viscosidade de macromoléculas	10
3.1. Introdução.....	10
3.2. Parte experimental	10
3.3. Tratamento dos resultados.....	11
4. Referências	12

Prefácio

Com a unidade curricular de Química das Superfícies e Interfaces pretendemos que os alunos sejam capazes de entender os principais modelos que descrevem o comportamento físico-químico das superfícies e interfaces, e que apliquem estes conceitos a sistemas importantes no âmbito da Tecnologia Química.

Por outro lado, as aulas de laboratório, ou aulas práticas, são uma componente importante do ensino no âmbito das ciências exactas e sua aplicação em tecnologia. Com este guia pretende-se que os alunos tenham contacto com algumas técnicas simples que lhes permitam relacionarem os conteúdos teóricos adquiridos ao longo do curso com a sua aplicação prática.

No sentido de melhorar o processo ensino/aprendizagem os alunos dispõem de uma página na web, mantida pelo docente e dedicada a esta unidade curricular: <http://www.docentes.ipt.pt/valentim/ensino/qsi.htm>

1. Medição da Tensão Superficial

1.1. Introdução

As moléculas na superfície de um líquido estão sujeitas a forças de atracção das moléculas no interior. A resultante dessas forças, cuja direcção é a mesma de plano tangente à superfície, actua de maneira a que a superfície líquida seja a menor possível. A grandeza desta força, actuando perpendicularmente (por unidade de comprimento) ao plano na superfície é chamada tensão superficial (γ). A superfície ou interface onde a tensão existe está situada entre o líquido e seu vapor saturado no ar, normalmente a pressão atmosférica. A tensão pode também existir entre dois líquidos imiscíveis, sendo então chamada de tensão interfacial. As dimensões da tensão superficial são força por unidade de comprimento, no sistema SI = N.m^{-1} . Um dos métodos utilizados para medir a tensão superficial é o método do peso da gota. Este método, assim como todos aqueles que envolvem separação de duas superfícies, dependem do pressuposto de que a circunferência multiplicada pela tensão superficial é a força que mantém unidas duas partes de uma coluna líquida. Quando esta força está equilibrada pela massa da porção inferior, a gota solta-se. A tensão superficial pode ser calculada pela equação (Lei de Tate):

$$\gamma = \frac{m_i \cdot g}{2\pi r} \quad (1.1)$$

Onde: m_i é a massa de uma gota ideal, r é o raio do tubo (externo se o líquido molhar o tubo) e g é a aceleração da gravidade

Na prática, o peso da gota obtido, é sempre menor que o peso da gota ideal. A razão disto torna-se evidente, quando o processo de formação da gota é observado em pormenor. A figura 1 ilustra o que realmente acontece. Observa-se que somente a porção mais externa da gota é que alcança a posição de instabilidade e cai. Perto de 40% do líquido que forma a gota permanece ligado ao tubo.

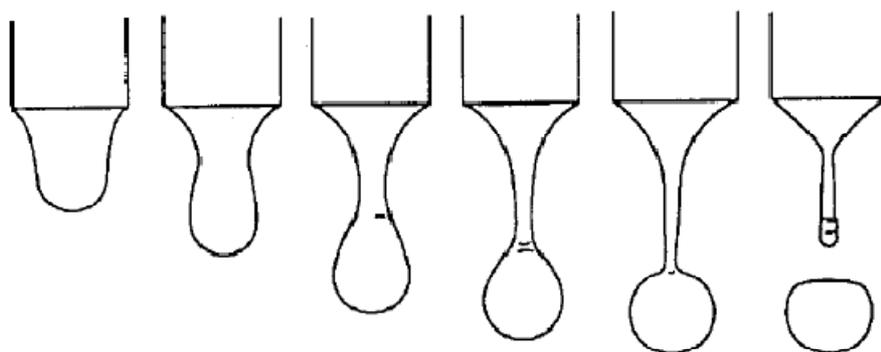


Figura 1. Imagens do desprendimento de uma gota.

Para corrigir o erro causado pelo peso da gota, introduz-se na equação um factor de correcção f . Assim a equação 1 modificada vem:

$$\gamma = \frac{m_i \cdot g}{2\pi r f} \quad (1.2)$$

O factor de correcção f é uma função do raio do tubo e do volume da gota. Estes valores são tabelados abaixo:

Tabela 1: Factor de correcção para o método do peso da gota.

$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f_a
0.00	(1.0000)	0.75	0.6032	1.225	0.656
0.30	0.7256	0.80	0.6000	1.25	0.652
0.35	0.7011	0.85	0.5992	1.30	0.640
0.40	0.6828	0.90	0.5998	1.35	0.623
0.45	0.6669	0.95	0.6034	1.40	0.603
0.50	0.6515	1.00	0.6098	1.45	0.583
0.55	0.6362	1.05	0.6179	1.50	0.567
0.60	0.6250	1.10	0.6280	1.55	0.551
0.65	0.6171	1.15	0.6407	1.60	0.535
0.70	0.6093	1.20	0.6535		

Como se pode observar na maioria dos casos pode utilizar-se um valor de $f \approx 0.6$.

1.2. Parte Experimental

1.2.1. Material

- Balões volumétricos 100 mL
- Buretas de 25 mL ou 50 mL
- Erlenmeyers
- Balança analítica
- Solução de SDS (dodecil sulfato de sódio) 50.0mM.

1.2.2. Determinação do diâmetro do tubo de vidro

O diâmetro do tubo pode ser medido utilizando-se um paquímetro ou obtido a partir da massa de uma gota de um líquido padrão, cujo valor da tensão superficial seja conhecido. As massas de uma gota de água pura a 20°C, para tubos de diferentes diâmetros, encontram-se na tabela 2. Para temperaturas superiores ou inferiores a 20°C, mas não muito diferentes, pode usar-se a seguinte relação para calcularmos a massa da gota de água a 20°C:

$$m_{20^\circ\text{C}} = m_{t^\circ\text{C}} \times \frac{\gamma_{20^\circ\text{C}}}{\gamma_{t^\circ\text{C}}} \quad (1.3)$$

onde γ é a tensão superficial da água às respectivas temperaturas.

Tabela 2: Massa de uma gota de água que se solta de tubos de diferentes diâmetros

massa da gota (g)	Raio do tubo (cm)	massa da gota (g)	Raio do tubo (cm)
0.033450	0.09946	0.90467	0.31891
0.042347	0.13062	0.091620	0.32362
0.046901	0.14769	0.096392	0.34188
0.054678	0.17750	0.096918	0.34385
0.059700	0.19666	0.09868	0.35022
0.068026	0.23052	0.10623	0.37961
0.069869	0.23790	0.10966	0.39262
0.072682	0.23135	0.11161	0.39968
0.007753	0.26802	0.11957	0.42765
0.079680	0.27605	0.12522	0.44755
0.084270	0.29423	0.12575	0.44980
0.084880	0.29694	0.14142	0.50087

Com os valores da tabela é possível verificar que existe uma relação linear entre o raio e a massa das gotas (figura 2):

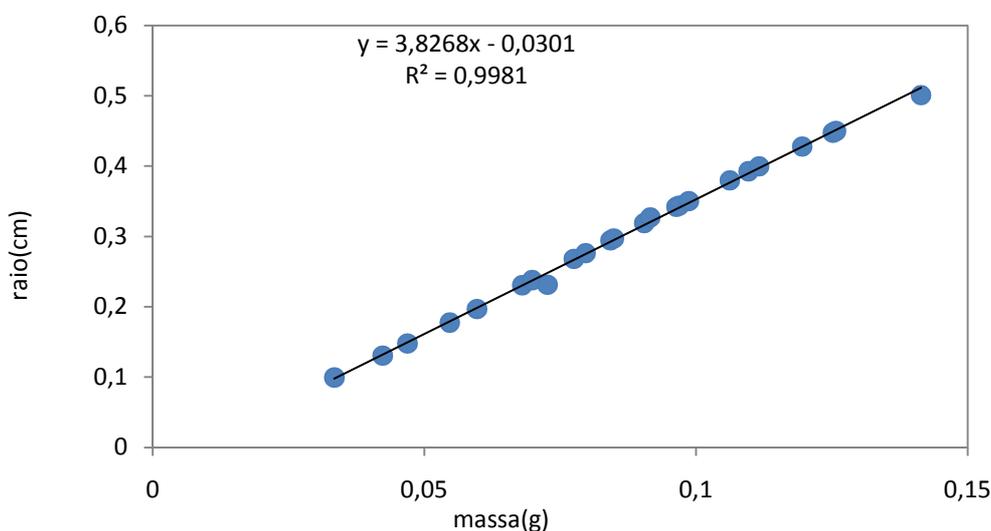


Figura 2. Relação entre o raio e a massa de uma gota de água.

A relação obtida foi:

$$r(\text{cm}) = 3.83 \times m(\text{g}) - 0.03 \quad (1.4)$$

1.2.3. Determinação da tensão superficial

- Preparar soluções de SDS (dodecil sulfato de sódio) com as seguintes concentrações: 1.0 mM; 3.0mM; 5.0 mM; 7.0mM; 9.0mM, 11.0mM; 15,0mM; 18,0mM e 20,0 mM a partir de uma solução armazenada mais concentrada.
- Colocar o líquido numa bureta mantendo a bancada livre de vibrações, como mostra a figura 3:

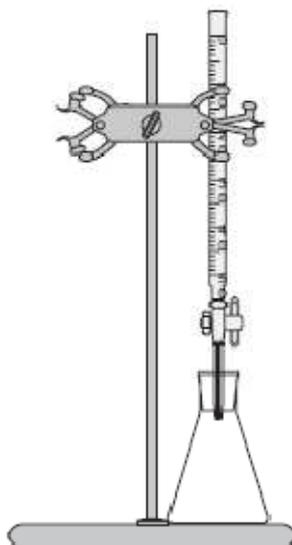


Figura 3. Montagem experimental

- Recolher 10 gotas do líquido no erlenmeyer (já pesado anteriormente). Anotar a massa e calcular o volume correspondente às gotas recolhidas (iniciar pela água pura e depois, por ordem, da solução menos concentrada para a mais concentrada; ajustar para aproximadamente 1 gota por minuto).
- Calcular a tensão superficial das várias soluções.

1.3. Notas adicionais

A limpeza é essencial em medidas de tensão superficial. Pequenas quantidades de impurezas afectam muito as propriedades superficiais. Portanto, limpe muito bem o material a ser usado na experiência. Se o líquido for volátil é necessário que as gotas sejam recolhidas em recipientes fechados. Além disto, a primeira gota deverá ser tombada durante aproximadamente 5 minutos para que o recipiente fique saturado nos vapores do líquido em questão. Neste caso, também é necessário fazer duas medidas. Uma com aproximadamente 15 gotas e outra com 5 gotas. A diferença de peso entre as duas medidas dará o peso das gotas livres do peso do vapor.

1.4. Tratamento dos resultados

Representar a tensão superficial em função da concentração de soluto e graficamente determinar a concentração micelar crítica (CMC) deste tensoactivo.

2. Isotérmica de Adsorção

2.1. Introdução

Quando ocorre o contacto entre duas fases condensadas normalmente há um aumento ou diminuição da concentração de soluto na interface. Este fenómeno é denominado adsorção. Há dois tipos principais de adsorção sobre sólidos: adsorção química e adsorção física. Na adsorção física as moléculas fixam-se na superfície do adsorvente através de forças de van der Waals (ligações físicas) podendo formar várias camadas, enquanto na adsorção química há uma ligação química entre as moléculas da fase condensada e as da solução. Freundlich, estudando o fenómeno da adsorção empiricamente, chegou à seguinte equação:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log C \quad (2.1)$$

Onde x é a quantidade de soluto adsorvido pela massa m do adsorvente sólido, C é a concentração de equilíbrio e k e n são constantes empíricas. Para adsorções físicas de ácido em carvão, n tem valores entre 0.1 e 1.0 o que depende da natureza do sistema. Para um dado sistema a quantidade de soluto adsorvido é função da concentração do adsorvato, da área superficial do adsorvente (fase sólida) e da temperatura. Assim, quando a adsorção medida por (x/m) , é representada em função da concentração a uma temperatura fixa, tem-se uma isotérmica de adsorção.

2.2. Parte Experimental

2.2.1. Material

- Erlenmeyers de 250 mL
- Buretas de 50 mL
- Pipetas de 10 mL, 25 mL e 50 mL
- Balões volumétricos de 100 mL
- Gobelet de 250 mL
- Funil
- Papel de filtro
- Ácido acético 0.5 M
- Hidróxido de sódio 0.5 M
- Carvão activado
- Fenolftaleína.

2.2.2. Procedimento experimental

- Colocar 10g de carvão activado num gobelet e lavar com água destilada; filtrar e colocar na estufa a 120 °C durante uma hora. Retirar e deixar arrefecer num exsiccador sob vácuo.
- Preparar 200 mL de uma solução de ácido acético 0.5 M e padronizar por titulação com 25 mL de uma solução de NaOH 0.5 M, usando fenolftaleína como indicador. Com o restante da solução padronizada preparar 5 soluções de 100 mL de ácido, na gama de concentrações 0.25 a 0.01M.

- Pesar 5 erlenmeyers com rolha e 5 amostras de carvão de 0,25g cada (faça as pesagens rapidamente, para evitar adsorção de humidade da atmosfera). Transferir as soluções preparadas para os erlenmeyers que contem carvão activado e anotar o tempo.
- Manter a mistura sob agitação durante 45 minutos. Em seguida deixar o carvão decantar e filtrar (figura 4)

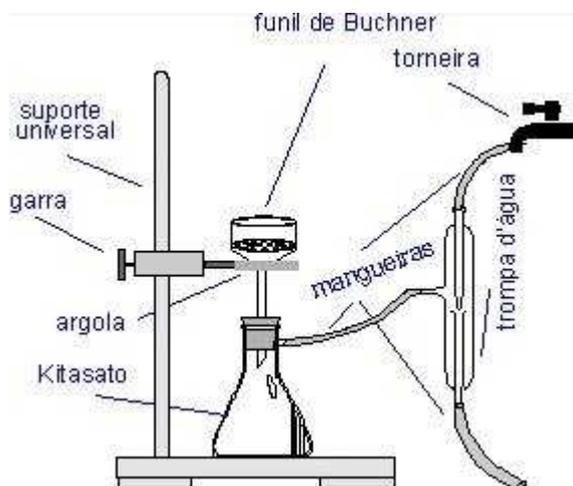


Figura 4. Montagem experimental para a filtração.

- Utilizar 10 mL de cada amostra e titular com hidróxido de sódio 0.5 M, utilizando como indicador a fenolftaleína.

2.3. Tratamento dos resultados

Com base nos resultados obtidos aplicar a equação de Freundlich e calcular os parâmetros k e n .

3. Viscosidade de macromoléculas

3.1. Introdução

A medição da viscosidade intrínseca tem sido utilizada para a caracterização de macromoléculas. É um dos métodos mais simples para a determinação de massa molar de polímeros, mas permite também a obtenção de informações referentes à estrutura e interações polímero-solvente. A diferença entre a viscosidade de uma solução diluída η e a do solvente η_0 é uma medida do efeito de moléculas individuais de soluto sobre a viscosidade do sistema. A relação entre esta diferença e a viscosidade do solvente fornece a viscosidade específica η_{sp} :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (3.1)$$

onde a razão entre as viscosidades da solução e do solvente η/η_0 é denominada viscosidade relativa. Num viscosímetro capilar, a viscosidade do líquido é proporcional à sua densidade e ao tempo de escoamento, isto é:

$$\eta = k\rho t \quad (3.2)$$

onde k é uma constante do viscosímetro, ρ é a densidade e t o tempo de escoamento. Para se determinar a viscosidade relativa, não é necessário conhecer a constante do viscosímetro, uma vez que para uma solução diluída, podemos assumir que a densidade da solução é da mesma ordem de grandeza da densidade do solvente e a viscosidade relativa é simplesmente a razão entre os tempos de escoamento da solução e do solvente puro. A viscosidade aumenta com a concentração de soluto e a relação η_{sp}/c é chamada viscosidade reduzida, η_r . A extrapolação de η_r para concentração nula permite obter a viscosidade intrínseca $[\eta]$, que é uma medida do volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução. A $[\eta]$ dá informação quanto ao tamanho das macromoléculas e tipo de solvente. A relação entre viscosidade intrínseca e massa molar é dada pela equação de Mark e Houwink:

$$[\eta] = K.M^\alpha \quad (3.3)$$

As constantes K e α podem ser determinadas experimentalmente e são constantes para um determinado sistema polímero/solvente a uma dada temperatura. Portanto, a partir da viscosidade intrínseca é possível determinar a massa molar.

3.2. Parte experimental

3.2.1. Material

- Balões volumétricos de 25 mL
- Pipetas
- Viscosímetro capilar
- Cronómetro
- Solução de poli(acrilamida)

3.2.2. Procedimento experimental

- Preparar uma solução de poliacrilamida em água.
- A partir da solução acima preparar, por diluição, 25 mL de solução de 5 concentrações diferentes (entre 5×10^{-4} e 25×10^{-4} g.mL⁻¹).
- Lavar o viscosímetro capilar com uma mistura de água oxigenada/amoníaco e várias vezes com água destilada. Para este tipo de soluções é adequado um viscosímetro de Ubbelohde (figura 5)



Figura 5. Montagem experimental do viscosímetro

- Medir o tempo de escoamento no viscosímetro para o solvente puro e para as soluções mantendo a temperatura constante a $\approx 30^\circ$ C.

3.3. Tratamento dos resultados

Calcular a viscosidade relativa e a viscosidade específica para cada solução.

Calcular a massa molar média do polímero. Para a poliacrilamida em água a 30°C , as constantes da equação de Mark e Houwink são: $K = 6,31 \times 10^{-3}$ mL/g e $\alpha = 0,80$.

4. Referências

Adamson, A.W., Gast, A.P., Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997

Shaw, D.J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4th ed., Butterworth Heineman, Oxford, 1999

Rangel, R.N., Práticas de Físico-Química, 3ª. ed., Edgard Blucher, 2006

Atkins, P., de Paula, J., Physical Chemistry, 9th ed, Oxford University Press, Oxford, 2010

Bianco G., Roteiro de Aulas Práticas, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2012

Behring, J.L., *et al.*, Quim. Nova, Vol. 27(3), 492-495, 2004