

SUMÁRIO E INFORMAÇÕES GERAIS

	Sumário e Informações Gerais	1
1.	Apresentação	2
2.	Horários e prováveis docentes	2
3.	Cronograma de laboratório	3
4.	Normas gerais para as aulas de laboratório	4
5.	Princípios elementares de segurança	6
6.	Gráficos	8
7.	Exp. 1 – Poder Calorífico de Combustíveis	11
8.	Exp. 2 – Viscosidade de Óleos Lubrificantes	17
9.	Exp. 3 – Pilhas e Acumuladores	23
10.	Exp. 4 – Série Galvânica / Obtenção e Caracterização de Revestimentos Metálicos	35
11.	Exp. 5 – Tensoativos	49
12.	Exp. 6 – Polimerização em Emulsão – Fluidez de Polímeros	57

**PQI-2110 – Química Tecnológica Geral
(turmas E1 e E2)**

**PQI-3101 – Fundamentos das Transformações Químicas
(turmas 30 a 33)**

**PQI-3110 – Laboratório de Química Tecnológica
(turmas 1 a 21)**

**LABORATÓRIO HOJE? LEMBRE-SE: AVENTAL
DE ALGODÃO, ÓCULOS DE SEGURANÇA, CALÇA
COMPRIDA, CALÇADO FECHADO...**

Consultas: Prof. Augusto Neiva – acneiva@usp.br

Departamento de Engenharia Química, Conjunto das Químicas, Bloco 21

1. APRESENTAÇÃO

A equipe de professores, técnicos e monitores de PQI-2110, PQI-3101 e PQI-3110 dá as boas vindas aos alunos e solicita a todos que leiam com atenção as seções deste caderno.

Os roteiros das seis experiências apresentados neste caderno são precedidos por uma abordagem conceitual que introduz adequadamente o aluno ao assunto mesmo que ele não tenha desenvolvido ainda o tema nas aulas teóricas. Os alunos deverão estudar estes roteiros antes das respectivas aulas de laboratório, que se iniciarão com um pequeno questionário sobre as experiências.

Apresentamos na página seguinte o cronograma com a sequência das experiências de laboratório para as diferentes turmas. As duas turmas de laboratório da EACH (PQI-2110) receberam provisoriamente as numerações E1 e E2, pois por ocasião da impressão não dispúnhamos da numeração oficial final. Além disso, elas foram colocadas em dois horários diferentes (quarta ou quinta-feira de manhã), pois a grade horária deste curso está sendo refeita por ocasião desta impressão e ainda não nos definimos entre as duas possibilidades. Foram ainda reservados quatro horários emergenciais (E3 a E6).

Incluímos no cronograma as sequências de PQI-3120 (Química Tecnológica, turmas 25 a 29), que terá inúmeras experiências em comum com PQI-2110, PQI-3101 e PQI-3110.

Esclarecemos também que algumas turmas poderão realizar alguns experimentos diferentes daqueles presentes neste caderno. Nestes casos, as turmas receberão previamente um adendo específico para a experiência a ser realizada.

Lembramos ainda que, embora o dia 18 de junho seja uma quarta-feira, os alunos terão as aulas que seriam dadas no dia 19 de junho, uma quinta-feira (recesso para jogo da Copa).

TÉCNICOS DE LABORATÓRIO

O laboratório conta com uma equipe de técnicos e auxiliares. Eles têm um papel importantíssimo na preparação das experiências e manutenção dos laboratórios, que atendem às 36 turmas desta disciplina e também a algumas outras disciplinas. Durante as aulas, eles estão encarregados de apoiar os professores e garantir o funcionamento da infraestrutura na condução da parte experimental de cada experiência.

O diálogo entre técnicos, professores e alunos é incentivado pela disciplina. Entretanto, por questões trabalhistas e de formação, os técnicos não devem ser levados a assumir funções didáticas. Por este motivo, todas as questões acadêmicas e conceituais que surjam durante as aulas devem ser tratadas exclusivamente com os docentes presentes no laboratório.

2. HORÁRIOS E DOCENTES (SUJEITOS A MODIFICAÇÕES)

BLOCO 21, PISO SUPERIOR (Dep. de Engenharia Química, Conjunto das Químicas)

horário	quinzena	SEGUNDA turma docente	TERÇA turma docente	QUARTA turma docente	QUINTA turma docente	SEXTA turma docente
7:30 às 11:00	I	15 Neiva/Loureiro	1 Antônio Carlos	13 Mangolini/Rita	E1* Neiva/Paiva	10 Maeda
		16 Camacho	2 Hercílio	E1* Neiva/Paiva		19 Jean
	II	17 Neiva/Loureiro	28 Idalina/Neiva	14 Mangolini/Rita	E2* Neiva/Paiva	20 Maeda
		18 Hercílio	29 Hercílio/Neiva	E2* Neiva/Paiva		21 Jean
13:10 às 16:40	I	4 Neiva/Loureiro	30 Paiva	11 Mangolini/Rita	E5 horário reservado	3 Hercílio
		7 Hercílio	31 Neiva	E3 horário reservado	25 Hercílio/Neiva	5 Jean
	II	8 Neiva/Loureiro	32 Paiva	12 Mangolini/Rita	26 Idalina/Neiva	6 Hercílio
		9 Hercílio	33 Jorge	E4 horário reservado	27 Hercílio/Neiva	E6 horário reservado

* Os horários das turmas E1 e E2 (PQI-2110, EACH) não haviam sido definidos na data da impressão. Apresentamos duas alternativas na tabela.

ATENÇÃO: HORÁRIO DESATUALIZADO COM RESPEITO AOS DOCENTES (vide site)

3. CRONOGRAMA DE LABORATÓRIOS PQI EM 2014

Datas das 6 experiências (1 a 6) para cada equipe (A ou B) de cada turma

M		T	e	24/2	3/3	10/3	17/3	24/3	31/3	7/4	14/4	21/4	28/4	5/5	12/5	19/5	27/5	2/6	9/6	16/6	23/6
SEGUNDA-FEIRA	t-15	t-4	A	0	fer.	1	-	2	sp	-	ss	fer.	3	-	4	sp	-	5	-	6	CP
			B	0	fer.	2	-	1	sp	-	ss	fer.	4	-	3	sp	-	6	-	5	CP
	t-16	t-7	A	0	fer.	5	-	6	sp	-	ss	fer.	1	-	2	sp	-	3	-	4	CP
			B	0	fer.	6	-	5	sp	-	ss	fer.	2	-	1	sp	-	4	-	3	CP
	t-17	t-8	A	0	fer.	-	1	-	sp	2	ss	fer.	-	5	6	sp	3	-	4	-	CP
			B	0	fer.	-	2	-	sp	1	ss	fer.	-	6	5	sp	4	-	3	-	CP
t-18	t-9	A	0	fer.	-	5	-	sp	3	ss	fer.	6	4	-	sp	1	-	2	-	CP	
		B	0	fer.	-	6	-	sp	4	ss	fer.	5	3	-	sp	2	-	1	-	CP	
M		T	e	25/2	4/3	11/3	18/3	25/3	1/4	8/4	15/4	22/4	29/4	6/5	13/5	20/5	27/5	3/6	10/6	17/6	24/6
TERÇA-FEIRA	t-30	t-1	A	0	fer.	1	-	2	sp	-	ss	5	-	6	sp	-	3	-	4	CP	sp
			B	0	fer.	2	-	1	sp	-	ss	6	-	5	sp	-	4	-	3	CP	sp
	t-31	t-2	A	0	fer.	5	-	6	sp	-	ss	3	-	4	sp	-	1	-	2	CP	sp
			B	0	fer.	6	-	5	sp	-	ss	4	-	3	sp	-	2	-	1	CP	sp
	t-28	t-32	A	0	fer.	-	1	-	sp	2	ss	-	3	-	sp	4	-	5	6	CP	sp
			B	0	fer.	-	2	-	sp	1	ss	-	4	-	sp	3	-	6	5	CP	sp
t-29	t-33	A	0	fer.	-	3	-	sp	4	ss	-	1	-	sp	5	6	2	-	CP	sp	
		B	0	fer.	-	4	-	sp	3	ss	-	2	-	sp	6	5	1	-	CP	sp	
M		T	e	26/2	5/3	12/3	19/3	26/3	2/4	9/4	16/4	23/4	30/4	7/5	14/5	21/5	28/5	4/6	11/6		25/6
QUARTA-FEIRA	t-13	t-11	A	0	fer.	1	-	2	sp	-	ss	3	-	4	sp	-	5	-	6		sp
			B	0	fer.	2	-	1	sp	-	ss	4	-	3	sp	-	6	-	5		sp
	t-E1*	t-E3	A	0	fer.	5	-	6	sp	-	ss	1	-	2	sp	-	3	-	4		sp
			B	0	fer.	6	-	5	sp	-	ss	2	-	1	sp	-	4	-	3		sp
	t-14	t-12	A	0	fer.	-	1	-	sp	2	ss	-	5	6	sp	3	-	4	-		sp
			B	0	fer.	-	2	-	sp	1	ss	-	6	5	sp	4	-	3	-		sp
t-E2*	t-E4	A	0	fer.	-	5	-	sp	3	ss	6	4	-	sp	1	-	2	-		sp	
		B	0	fer.	-	6	-	sp	4	ss	5	3	-	sp	2	-	1	-		sp	
M		T	e	27/2	6/3	13/3	20/3	27/3	3/4	10/4	17/4	24/4	1/5	8/5	15/5	22/5	29/5	5/6	12/6	18/6	26/6
QUINTA-FEIRA	t-E1*	t-E5	A	0	5	-	6	sp	-	3	ss	-	fer.	4	sp	-	3	-	CP	4	CP
			B	0	6	-	5	sp	-	4	ss	-	fer.	3	sp	-	4	-	CP	3	CP
	t-25		A	0	1	-	2	sp	-	5	ss	-	fer.	6	sp	-	1	-	CP	2	CP
			B	0	2	-	1	sp	-	6	ss	-	fer.	5	sp	-	2	-	CP	1	CP
	t-E2*	t-26	A	0	-	1	-	sp	2	-	ss	3	fer.	-	sp	4	-	5	CP	6	CP
			B	0	-	2	-	sp	1	-	ss	4	fer.	-	sp	3	-	6	CP	5	CP
t-27		A	0	-	3	-	sp	4	-	ss	1	fer.	-	sp	5	6	2	CP	-	CP	
		B	0	-	4	-	sp	3	-	ss	2	fer.	-	sp	6	5	1	CP	-	CP	
M		T	e	28/2	7/3	14/3	21/3	28/3	4/4	11/4	18/4	25/4	2/5	9/5	16/5	23/5	30/5	6/6	13/6	20/6	27/6
SEXTA-FEIRA	t-10	t-3	A	0	1	-	2	sp	-	3	ss	-	4	-	sp	-	5	-	6	fer.	sp
			B	0	2	-	1	sp	-	4	ss	-	3	-	sp	-	6	-	5	fer.	sp
	t-19	t-5	A	0	5	-	6	sp	-	1	ss	-	2	-	sp	-	3	-	4	fer.	sp
			B	0	6	-	5	sp	-	2	ss	-	1	-	sp	-	4	-	3	fer.	sp
	t-20	t-6	A	0	-	1	-	sp	2	-	ss	3	-	4	sp	5	-	6	-	fer.	sp
			B	0	-	2	-	sp	1	-	ss	4	-	3	sp	6	-	5	-	fer.	sp
t-21	t-E6	A	0	-	5	-	sp	3	-	ss	1	-	2	sp	3	-	4	-	fer.	sp	
		B	0	-	6	-	sp	4	-	ss	2	-	1	sp	4	-	3	-	fer.	sp	

fer. = feriado ss = semana santa sp = semanas de provas CP = Copa (também 19/6) (dia 18/6: reposição de 12/6)

* Os horários das turmas E1 e E2 (PQI-2110, EACH) não haviam sido definidos na data da impressão. Apresentamos duas alternativas na tabela.

4. NORMAS GERAIS PARA AS AULAS DE LABORATÓRIO

As aulas de laboratório são desenvolvidas nas dependências do Departamento de Engenharia Química e são compostas por aulas práticas, que serão oferecidas conforme um cronograma. Ao longo do semestre serão realizadas seis experiências: 1 - Poder calorífico de combustíveis; 2 - Viscosidade de óleos lubrificantes ; 3 - Pilhas e acumuladores; 4 –Revestimentos metálicos/Série Galvânica; 5 - Tensoativos; 6 - Polimerização em emulsão do acetato de vinila - Medida de índice de fluidez de polímeros.

A nota de cada experimento é composta por dois valores: um **questionário** contendo algumas questões teóricas sobre o experimento a ser realizado, valendo até 4,0 pontos, e um **relatório** do experimento realizado, valendo até 6,0 pontos. Os **questionários são individuais e sem consulta** e deverão ser feitos nas salas de aula em frente aos laboratórios, nos primeiros vinte minutos de aula, antes da realização de cada experimento. Os **relatórios são feitos em grupo e com consulta livre**, inclusive ao professor de laboratório, devendo serem feitos logo após o término da parte experimental, e serem entregues, no mesmo dia, ao professor. É recomendada a leitura prévia do guia de laboratório, pois o mesmo é a base do questionário aplicado na sala antes da realização da parte experimental.

Para o bom andamento das aulas de laboratório é necessário que sejam seguidas as seguintes **RECOMENDAÇÕES**:

- ao chegar para a aula de laboratório o aluno deverá dirigir-se para a sala de aula (Bloco 21, piso superior, em frente aos laboratórios) para responder ao questionário;
- a tolerância de **ATRASO** para entrada na sala para responder ao questionário e participar da aula de laboratório é de, **NO MÁXIMO, CINCO MINUTOS**. A chegada do aluno após cinco minutos do início do questionário impedirá que o mesmo faça também a parte experimental do experimento programado para aquele dia;
- por motivos de segurança, **NÃO SERÁ PERMITIDA, EM HIPÓTESE ALGUMA**, a entrada no laboratório de alunos trajando bermudas, camisetas-regata, sandálias e chinelos. Também não será permitida a entrada de alunos e alunas com cabelos longos soltos;
- o aluno deverá portar, **OBRIGATORIAMENTE**, a vestimenta de laboratório exigida pela disciplina: **AVENTAL DE ALGODÃO DE MANGAS LONGAS E NA ALTURA DO JOELHO E ÓCULOS DE SEGURANÇA**. Caso o aluno não esteja adequadamente vestido, o mesmo será excluído da aula de laboratório em questão, passando a ser considerado que o aluno faltou ao laboratório;
- EM HIPÓTESE ALGUMA será permitido que o aluno faça o questionário da experiência sem que, após o término do mesmo, o aluno se dirija ao laboratório para realizar a parte experimental.

Para efeito de **CÁLCULO DA MÉDIA DE LABORATÓRIO DA DISCIPLINA**, serão consideradas as **CINCO MELHORES NOTAS** obtidas durante o semestre nas aulas de laboratório (média global da disciplina: vide página 1).

Reposição de experimentos

Só será permitida uma reposição por aluno. Mais de uma reposição só com justificativa documental (atestado médico, convocação do exército, etc.).

Andamento das turmas de laboratório

Cada turma de laboratório será dividida em duas equipes (A e B), as quais deverão realizar os experimentos de acordo com a sequência especificada no Cronograma (página 4).

Correção dos questionários e relatórios

De forma a uniformizar o critério de pontuação, a correção dos questionários é realizada de acordo com gabarito disponibilizado para os professores. A correção dos relatórios fica a critério do professor, e deverá levar em conta: organização, apresentação de memorial de cálculo, gráficos com escalas e eixos adequados, etc. Caso, ao receber a nota, o aluno fique insatisfeito com a mesma, aconselha-se que, inicialmente, seja procurado o professor de laboratório para a solução do problema, e somente em seguida, caso o problema persista, deverá ser procurada a coordenação da disciplina. **O aluno tem direito de verificar o seu relatório.**

Divulgação das notas dos relatórios

De acordo com determinação da diretoria da Escola Politécnica, é obrigatória a divulgação das notas de uma determinada atividade em um prazo máximo de três semanas após a realização da mesma. Assim, dentro deste prazo os alunos têm o direito de saber as notas de seus relatórios. **Fica a critério de cada professor a divulgação das notas de sua turma de laboratório no mural disponível no corredor do laboratório ou no site da disciplina (v. pg. 1), independentemente da divulgação para a sua turma durante a aula.**

Canal para sugestões, reclamações e dúvidas sobre a disciplina

Sugestões, reclamações e dúvidas a respeito do andamento da disciplina, tanto no que diz respeito às aulas teóricas como de laboratório, poderão ser encaminhadas, **por escrito ou e-mail**, à coordenação geral da disciplina ou à coordenação do laboratório (v. pg. 1). Para evitar problemas maiores, e facilitar a comunicação entre os coordenadores e os docentes é **obrigatória a identificação** do(s) aluno(s). No entanto, fica **garantido sigilo absoluto quanto à identidade dos envolvidos.**

5. PRINCÍPIOS ELEMENTARES DE SEGURANÇA EM LABORATÓRIOS

Prof. Pedro Alcântara Pessoa Filho

Há uma série de princípios elementares de segurança (alguns deles aparentemente óbvios) cuja observância deve fazer parte do cotidiano em um laboratório. Algumas dessas regras são apresentadas a seguir: leia-as com atenção. Além de sua própria segurança, que por si só constitui motivo suficiente, lembre-se de que o cumprimento dos princípios aplicáveis ao laboratório de QTG é **obrigatório**, e que penalidades severas podem resultar, em caso contrário. Caso haja qualquer dúvida, consulte os técnicos do laboratório ou o professor responsável por sua turma.

O que fazer

1. Trabalhe sempre com atenção. Pense antes nas consequências de qualquer atitude e procure prever o que eventualmente possa dar errado.
2. Use sempre uma vestimenta adequada e os equipamentos de segurança necessários.
3. Antes de iniciar um procedimento experimental, verifique se todos os materiais a serem utilizados estão disponíveis. Não improvise soluções para suprir eventuais carências.
4. Localize os extintores de incêndio, chuveiro e lava-olhos assim que entrar em um laboratório. Saiba como usá-los em caso de emergência.
5. Use a capela sempre que for necessário trabalhar com compostos voláteis.
6. Ao misturar ou aquecer substâncias ou soluções, mantenha o rosto distante delas.
7. Use luvas apropriadas ao manipular quaisquer materiais quentes, corrosivos, ou que ofereçam outro risco potencial.
8. Conserve seu rosto a uma distância conveniente ao acender o bico de Bunsen. Apague-o quando cessar sua utilização.
9. Mantenha distância razoável de outras pessoas que estejam executando experimentos no mesmo laboratório.
10. Caso aconteça qualquer acidente, por menor e aparentemente insignificante que seja, relate-o aos técnicos e professores responsáveis pelo laboratório.

O que não fazer

1. Em **nenhuma** circunstância brinque no laboratório. Não se pode prever a reação de todas as pessoas, e mesmo brincadeiras aparentemente inofensivas podem resultar em acidentes.
2. Nunca fume em laboratórios.
3. Não coma ou beba nada em laboratórios.
4. Nunca cheire ou prove produtos químicos.
5. Nunca use a boca para pipetar.
6. Não descuide de procedimentos que envolvam aquecimento, especialmente aqueles em que o aquecimento é feito por meio de chama (bico de Bunsen).
7. Não retorne reagentes para os frascos originais, mesmo que não tenham sido usados. Procure os frascos próprios para isso e siga procedimentos indicados, caso haja.
8. Nunca infira estados ou propriedades simplesmente pela aparência; por exemplo, vidro e ferro quentes têm a mesma aparência de vidro e ferro frios, e inúmeras soluções têm a mesma aparência que água.
9. Não mexa em válvulas cuja função você não conheça ou cuja utilização não seja absolutamente necessária à condução do experimento.
10. Não faça mau uso dos equipamentos de segurança; por exemplo, não utilize o extintor de incêndio para brincadeiras. A reposição desses equipamentos pode não ser imediata, e eles podem ser necessários nesse ínterim.

Vestimentas e equipamentos de proteção

No laboratório de QTG, como em qualquer laboratório, deve-se usar sempre uma vestimenta adequada – o que inclui **calças compridas, camisas e calçados fechados**. Preferencialmente, devem ser evitadas roupas feitas de tecidos completamente sintéticos, como a poliamida (nylon) e o

poliéster, devendo-se preferir roupas de algodão ou, quando muito, mistas. É expressamente proibido o uso de bermudas, chinelos, sandálias e camisetas cavadas no laboratório.

Dois itens de segurança são obrigatórios no laboratório de QTG: **o avental de algodão** de mangas compridas e os óculos de segurança. Sem eles, você **não** poderá executar os experimentos.

O avental deve ser fabricado de algodão, e deve ter comprimento suficiente para cobrir o joelho. Ele deve ter espessura suficiente para constituir-se realmente em uma primeira barreira a qualquer líquido que seja derramado. Mesmo em dias quentes, o avental deve permanecer fechado durante todo o tempo em que durar a experiência.

Os óculos de segurança devem ser fechados na lateral, de maneira a evitar que eventuais respingos atinjam os olhos. Deve-se atentar para o fato de que **óculos de grau não substituem os óculos de segurança**.

Condução de experimentos

Os experimentos da disciplina de QTG são conduzidos com o auxílio de técnicos de laboratório. Entre outras coisas, isso significa que o material necessário para a execução do experimento estará à sua disposição sobre as bancadas – não será necessário que você prepare soluções, por exemplo.

Entretanto, mesmo assim alguns cuidados são necessários. Ao iniciar o experimento, identifique todo o material que você utilizará, e certifique-se de que tudo o que for necessário esteja disponível. Em alguns experimentos, altas temperaturas são atingidas, o que exigirá precauções adicionais.

Caso haja qualquer dúvida a respeito da condução do experimento, procure saná-la com os técnicos e professores responsáveis antes de seguir adiante.

Mas, e se algo sair errado?

Mesmo que todos os cuidados sejam tomados, acidentes podem acontecer. O que fazer nesse caso?

Em primeiro lugar, **mantenha a calma**, quer seja você o acidentado, quer seja você testemunha de um acidente. Nesse último caso, mantenha o acidentado calmo e ajude a manter a ordem, caso haja mais pessoas próximas – evite que haja aglomerações, por exemplo.

Não tome atitude alguma a cujo respeito você não tenha certeza absoluta. Sempre haverá no laboratório de QTG técnicos treinados para prestar os primeiros socorros: não hesite em solicitar ajuda para o que for preciso.

6. GRÁFICOS

A.C.Neiva

Gráficos permitem a visualização de um conjunto de dados. Eles devem, por um lado, ser rigorosos e honestos. Por outro, devem ser comunicativos, destacando os pontos mais importantes do que pretendemos mostrar.

Devemos utilizar o gráfico como uma fonte de acréscimo de conhecimento, para nós mesmos e, depois, para os outros. Ou seja, não devemos construí-los mecanicamente, burocraticamente. E, para sabermos se estamos sendo claros, devemos nos distanciar um pouco do papel do autor imerso no assunto e nos imaginarmos como um leitor que pretendemos orientar ou convencer.

Não há regras fixas sobre como fazer um bom gráfico. Mas de algumas coisas não devemos esquecer:

- Indicar **grandezas** e **unidades** dos eixos.
- Colocar um **nome** ou uma **legenda**.
- Se houver mais de uma curva, identificar todas.
- A causa (ou a variável controlada) deve estar no eixo x, horizontal, e o efeito (ou variável observada) no eixo y, vertical.

Devemos escolher bem as escalas. Algumas sugestões:

- Aproveitem bem o espaço. Se seus dados vão, por exemplo, de 728 dias a 960 dias, não há sentido em começar a escala em zero (Figura 1). Façam, por exemplo, uma escala de 700 a 1000 dias (Figura 2).
- Unidades pouco conhecidas devem ser explicadas. O que será a unidade “uqij” das Figuras 1 e 2?
- Utilizem valores redondos. Por exemplo, no caso acima, 700, 800, 900 e 1000 dias.
- Utilizem marcas de escala principais e secundárias. Não é necessário rotular as secundárias. No caso acima, vocês podem fazer marcas a cada 10 dias, e só rotulá-los a cada 100 dias — ou a cada 50 dias, se preferirem. Não poluam o gráfico com excesso de informação, mas também não obriguem o leitor a contar um monte de marcas para achar um valor.

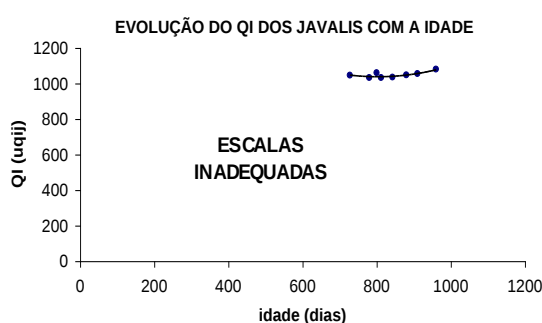


Figura 1 – Exemplo de gráfico com escalas pouco adequadas

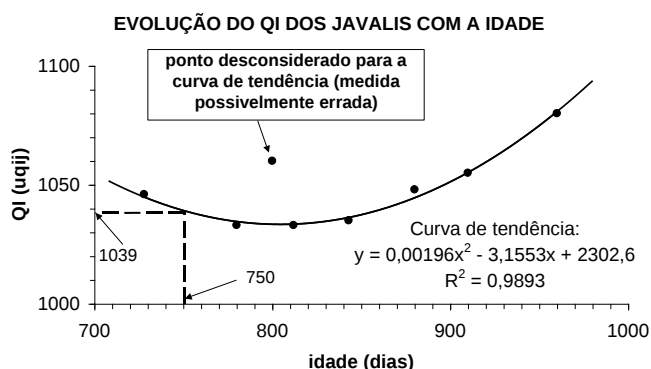


Figura 2 – Exemplo de gráfico com escalas mais apropriadas (mesmos dados da Figura 1)

- Se o intervalo entre seus dados crescer continuamente, usem escala logarítmica (Figura 3). Caso contrário, os pontos iniciais ficarão aglomerados à esquerda, e apenas um ou dois pontos finais aparecerão claramente (Figura 4).

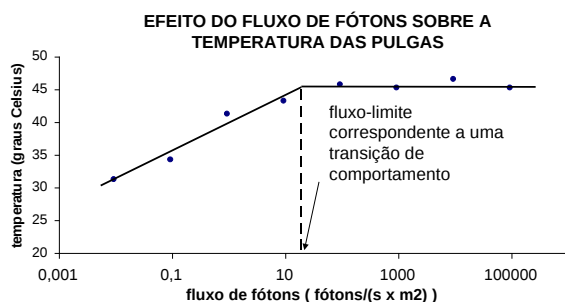


Figura 3 – Exemplo de uso de escala logarítmica (no eixo x)

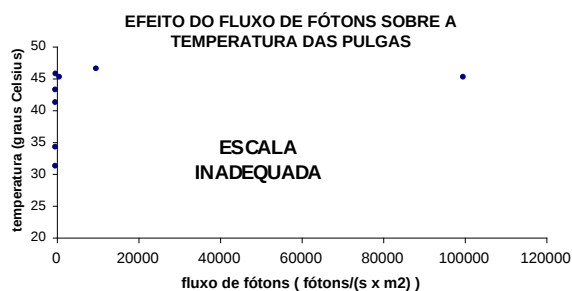


Figura 4 – Mesmos dados da Figura 3, sem escala logarítmica

Como indicar os pontos experimentais?

Às vezes, as pessoas levam muito a sério a palavra “ponto” e os desenham quase sem dimensão, em um verdadeiro desafio a quem deseja encontrá-los... É melhor fazer, por exemplo, pequenos círculos, ou cruzeiros, etc.

Outros querem deixar claro que sabem localizar um ponto com duas ordenadas, e desenham as duas retas que usaram para isso, em todos os pontos experimentais. Para deixar ainda mais claro, escrevem os valores nos eixos. Isto não é necessário (as escalas já estão ali para isso) e polui visualmente o gráfico.

Como unir os pontos experimentais?

Usualmente os gráficos sugerem uma tendência de comportamento, que podemos ou não associar a uma lei matemática. Na maioria dos casos, é interessante traçar uma curva que procure representar esta tendência, em lugar de deixar os pontos soltos ou simplesmente unir pontos consecutivos com pequenas retas.

Como os pontos experimentais estão sempre afetados por erros experimentais, as curvas de tendência não precisam passar exatamente por cima de todos eles. A melhor curva de tendência, para um dado conjunto de dados, é a que consegue passar a menores distâncias dos pontos experimentais. Alguns estarão acima dela, outros estarão abaixo, como mostrado nas Figuras 2 e 3.

Às vezes, distorcemos uma curva para que ela se aproxime de um dado experimental muito “fora do lugar”. Isto é honesto, mas pode não ser razoável. Devemos desconfiar de um ponto único que foge do esperado: algum acidente pode ter acontecido na medida (por exemplo, uma gota caiu fora do béquer a ser pesado, ou alguém leu o valor errado no termômetro, ou alguém se esqueceu de fazer uma conversão, etc). O melhor é repetir a medida.¹ Se não der para repetir e você tiver muita convicção de que o valor está errado, mantenha-o no gráfico (não apague, não é crime ter um ponto estranho) mas ignore-o ao traçar a curva. Assinale o fato — como fizemos na Figura 2 — e discuta as possíveis fontes de erro.

¹ Se o valor se repetir, aí sim vamos distorcer convictamente a curva e quem sabe ganhar um prêmio Nobel pela descoberta de algum fenômeno inusitado...

Devemos indicar como obtivemos um valor de y em função de um dado x?

Sim, é útil. Se, por exemplo, for necessário calcular o QI esperado para uma dada idade de um javali (digamos, 750 dias), a partir da curva de tendência obtida, você pode indicar os valores nos eixos e mostrar as retas de correlação, como mostrado na Figura 2.

Como usar o excel

Nos relatórios de laboratório desta disciplina, vocês podem fazer gráficos à mão ou no excel, a critério de cada professor. Para traçar um gráfico x *versus* y no excel, um dos caminhos é o seguinte:

- Digitem os dados em duas colunas (x à esquerda, y à direita)
- Marquem os dados (percorram-nos com o mouse, com o botão esquerdo apertado)
- Cliquem “Inserir”, “Gráfico...”, “Dispersão (XY)”
- Escolham o modelo só com pontos (a curva será traçada posteriormente)
- Avancem até serem pedidos os títulos do gráfico e dos eixos. Preencham.
- Se quiserem, apaguem linhas de grade e legendas.
- Avancem. Concluam.

Para adicionar linha de tendência:

- Cliquem em “Gráfico” e “Adicionar linha de tendência...”
- Optem entre “linear”, “polinomial”, “logarítmico”, “potência”, “exponencial” ou “média móvel”.
- No caso de “polinomial”, escolham a ordem. No caso de “média móvel”, escolham o período. Nos casos de “linear”, “polinomial” e “exponencial”, se quiserem fixar o valor da intersecção, entrem em “opções”, marquem o quadro adequado e escolham o valor.
- Entrem em “Opções” e marquem “Exibir equação no gráfico” e “Exibir valor de R-quadrado no gráfico”.
- Façam tentativas, mas pensem se não estão adotando alguma lei fisicamente absurda. Comparem os valores de R^2 . Quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste obtido. Mesmo com valores muito próximos de 1, sejam críticos.

Quando há uma mudança repentina de tipo de comportamento (por exemplo, após uma saturação), dificilmente uma única equação matemática simples irá descrever bem os dois comportamentos. Na Figura 3, mostramos um exemplo com duas curvas de tendência diferentes, uma para um trecho linear inclinado (na verdade, $y = a + b \log x$), outra para um patamar horizontal ($y = d$).

7. EXPERIÊNCIA 1

DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DE UM COMBUSTÍVEL SÓLIDO OU LÍQUIDO USANDO A BOMBA CALORIMÉTRICA

Prof. J. L. P. Camacho

Colaboração: Profa. Patrícia H. L. S. Matai

Profa. Isabel C. Guedes

CONCEITOS TEÓRICOS ABORDADOS

Na sua maior parte, os óleos combustíveis apresentam em sua composição, predominantemente, os elementos carbono e hidrogênio. A ligação que envolve tais elementos é a ligação covalente. A quebra dessas ligações e o restabelecimento de ligações envolvendo tais elementos, mas em estruturas mais simples como o dióxido de carbono e a água, tem como consequência, a liberação de energia. Nesta experiência, com a determinação do poder calorífico, serão observados os resultados da quebra e do restabelecimento dessas ligações.

As pequenas moléculas que se formam após a quebra das ligações químicas interagem entre si através das forças de Van der Waals. Como estas forças são de fraca intensidade, as moléculas encontram-se em estado gasoso.

1. Fundamento teórico

O poder calorífico de um combustível (PC) é a quantidade de calor despreendida quando se queima completamente a unidade de massa desse combustível sob determinadas condições.

Não é possível medir diretamente essa quantidade de calor despreendida, mas este calor provoca um aquecimento num certo sistema conhecido (recipiente calorimétrico) e fornece uma diferença de temperatura na água nele contida (ΔT). Na bomba calorimétrica uma certa massa de combustível é queimada, obtendo-se ΔT . Conhecido ΔT e a capacidade calorífica (C) do calorímetro (quantidade de calor necessária para aquecer o aparelho de 1° C), é fácil obter o PC. Sendo Q a quantidade de calor despreendida pela combustão da massa m:

$$Q = m \text{ PC} = C \Delta T \quad \text{eq. (1)}$$

$$\text{PC} = C \Delta T / m \quad \text{eq. (2)}$$

Desde que o calorímetro não sofra alterações, sua capacidade calorífica permanece constante e ela pode ser determinada pela combustão de uma substância de PC bem conhecido (normalmente ácido benzóico), medindo-se a elevação de temperatura da água do recipientecalorimétrico. Calcula-se C através da equação (2).

Na determinação do PC de combustíveis sólidos ou líquidos, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) manda seguir as normas ASTM (American Society for Testing Materials) nº D 407-44, D 271-58 e D 240-57 T.

2. Definições

De acordo com a ASTM, tem-se :

Poder Calorífico Superior em Volume Constante (PCSV_{cte}):

É a quantidade de calor produzida pela queima completa da unidade de massa de um combustível sólido ou líquido em volume constante, dentro de uma bomba calorimétrica contendo oxigênio nas seguintes condições: pressão inicial do oxigênio de 20 a 40 atm, temperatura final de

20 a 35° C, produtos na forma de cinzas, umidade presente no combustível e água **resultante da combustão condensadas** (água líquida), SO₂, CO₂ e N₂ gasosos. O valor do PC é dito superior porque se recupera o calor de condensação da água.

Com a bomba calorimétrica obtém-se o PC superior em volume constante. Na prática, entretanto, as combustões em queimadores e caldeiras se dão, em geral, sob pressão atmosférica e seus produtos escapam em temperatura tal que a água está em estado de vapor. Por isso, é necessário calcular, a partir do PC_{S_Vcte} obtido pela bomba, o PC inferior a pressão constante.

Poder Calorífico Inferior sob Pressão Constante (PCI_{P cte}):

É o poder calorífico para o caso da queima sob pressão constante e com toda a água contida no combustível e formada na combustão se encontrando, ao final, no estado de vapor. O PC é dito inferior porque a água está ao final do experimento está no estado de vapor, e o calor latente de sua condensação não é recuperado. Ele pode ser calculado a partir do PC superior em volume constante.

A diferença entre o PC a volume constante e o PC a pressão constante, como veremos, está muito associada à presença de H no combustível. Já a diferença entre PC superior e PC inferior está associada à presença de água nos produtos, o que, obviamente, novamente está relacionado à presença de H no combustível, mas também à presença de umidade no mesmo². Alguns combustíveis como o carvão mineral, por exemplo, contêm umidade natural. Dentre os combustíveis líquidos, os derivados de petróleo (gasolina, óleo diesel, querosene) não contêm água. Já o álcool etílico carburante deve ser anidro (máx. 1% de água), mas alguns postos de serviço, não idôneos, podem vender o álcool contendo 4% de água, o que vai causar problemas sérios de corrosão no circuito de combustível do automóvel.

3. Aspectos Técnico-Econômicos de Combustão

Ao serem analisadas as propriedades dos combustíveis e das instalações para seu uso, deve-se levar em conta a relação:

$$A = \frac{\text{custo da unidade de massa do combustível}}{\text{energia térmica útil produzida pela combustão da unidade de massa do combustível}}$$

Esta relação define o custo da unidade de calor. O parâmetro A pode ser dado em R\$/kcal. Antes de optar pelo combustível com a menor relação A, deve-se verificar:

- o comportamento dos combustíveis e seus produtos de combustão frente aos materiais que compõem os equipamentos onde se dará a combustão;
- se a instalação dos equipamentos para a combustão é bem projetada e executada (isso resulta em maior eficiência energética).
- se a operação se dará através de pessoal experiente e bem treinado.

4. Aparelhagem (Figura 1)

a) Bomba Calorimétrica

Recipiente de aço inoxidável, de paredes resistentes e tampa rosqueável. Na tampa existem válvulas para entrada de O₂ e para saída dos gases após a combustão. Na tampa, também há eletrodos para o circuito elétrico como descrito em seguida. Dentro da bomba, fica suspenso um pequeno recipiente inatacável (feito com aço inox, quartzo, platina, etc.), que contém a amostra de combustíveis.

² Evidentemente, a umidade também contém H. Na prática, contudo, é conveniente distinguir o H proveniente do combustível daquele H proveniente da umidade do combustível.

b) Recipiente Calorimétrico

Recipiente metálico, cromado ou de aço inoxidável, dentro do qual se coloca sempre a mesma quantidade de água na qual se imerge a bomba, um agitador e um termômetro. Esse recipiente é uma das partes mais importantes do calorímetro, pois é na água que ele contém que se medirá o aumento de temperatura provocado pelo calor transferido da bomba calorimétrica, onde ocorreu a queima do combustível.

c) Recipiente Externo

Recipiente de dupla parede entre as quais há ar ou um isolante térmico sólido. Nele é colocado o recipiente calorimétrico sobre suportes isolantes. Possui tampa com orifícios que permitem a passagem de termômetro, agitador e fios elétricos.

d) Sistema Elétrico

É utilizado para iniciar queima do combustível da seguinte maneira: um fio fino de ferro é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. O fio entra em combustão e inicia a queima da amostra de combustível.

e) Termômetro

Existem dois tipos de termômetros que podem ser utilizados:

- termômetro com graduação entre 20 e 35° C e divisões até 0,02°C (este é o disponível no lab);
- termômetro de Beckmann, que possui bulbo grande, capilar muito fino, com depósito suplementar de mercúrio na parte superior, escala de 5°C e divisões até 0,01°C. Permite apenas a leitura de diferenças de temperatura.

5. Substâncias Utilizadas

Amostras de combustíveis, fio de ferro puro, oxigênio sob pressão.

6. Modo Operatório

a) Pesar a amostra de combustível (0,8 a 1,0 g com precisão de 1mg): pesar o cadinho antes e depois de colocar o combustível. Por diferença, obtém-se a massa de combustível, *m*.

b) Colocar o cadinho com o combustível suspenso dentro da bomba.

OBS: Se o combustível for sólido, deve ser ligeiramente comprimido. O cadinho também pode ser usado para líquidos, desde que sejam pouco voláteis. Para os combustíveis voláteis, estes devem ser encapsulados em cápsulas de gelatina, de vidro ou metálicas.

c) Cortar 10 cm de **fio de ferro (massa = 0,007 g; PC = 1600 cal/g)**.

d) Passar o fio através da amostra, ligar uma de suas extremidades à haste que suporta o recipiente com a amostra e a outra extremidade à outra haste que desce da tampa da bomba.

OBS: Não deixe que o fio entre em contato com as paredes da bomba!!

e) Colocar 1 mL de água na bomba e fechá-la. Essa água serve para absorver os gases ácidos liberados na queima do combustível. O pH final dessa água será bem baixo!!!Verifique.

f) Pressurizar a bomba: fechar a saída de gases da bomba calorimétrica e ligar a válvula de admissão ao cilindro do oxigênio sob pressão. Elevar a pressão do O₂ na bomba em torno de 20 a 30 atm, fechar o cilindro e desligá-lo da bomba.

OBS: Se a pressão ultrapassar 30 atm, fechar a válvula do cilindro, e repetir a preparação descrita dos itens (a) até (f). Antes disso, a bomba deve ser aberta para liberar todo o oxigênio contido no seu interior.

g) Colocar uma massa conhecida de água no recipiente calorimétrico.

OBS: Esta massa depende do tipo de aparelho a ser usado e será informada em aula. Esta água deverá ter temperatura de 1,5 a 2,0 °C abaixo da ambiente.

h) Colocar a bomba no recipiente calorimétrico e este no recipiente exterior.

i) Fazer as ligações elétricas.

- j) Cobrir com a tampa, ligar o agitador e mergulhar o termômetro.
- k) Esperar 5 minutos para que desapareçam as perturbações térmicas.
- l) Ler a temperatura (com precisão de $0,01^{\circ}\text{C}$ (correspondendo a metade da menor divisão no termômetro que é de $0,02^{\circ}\text{C}$) de minuto em minuto durante 5 minutos.
- m) Fazer a ignição
- n) Ler a temperatura aos 45, 60, 75, 90, 105 e 120 segundos após a ignição.
- o) Continuar lendo a temperatura de minuto em minuto, até esta se tornar constante ou variar apenas levemente, de modo linear. Fazer mais cinco leituras nesta região linear.

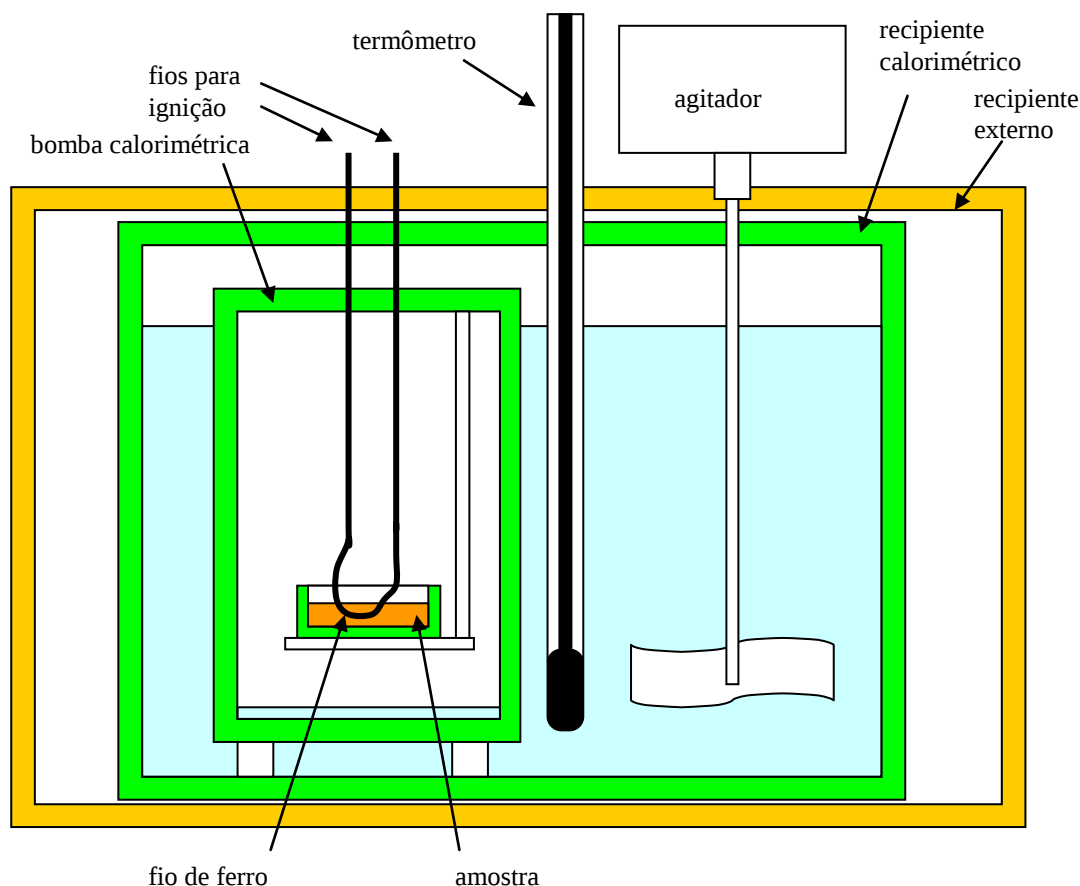


Figura 1 - Esquema de um calorímetro

7. Tratamento de dados

7.1 Construção da curva de temperatura em função do tempo

A Figura 2 mostra dois gráficos T versus t (Temperatura versus tempo). O primeiro exemplo (Figura 2-a) corresponde a um caso em que não se atingiu estabilização no início e no qual até mesmo a temperatura final era menor que a externa. Assim, como o calorímetro não é rigorosamente adiabático, observa-se um leve aumento da temperatura antes da combustão, e outro depois da mesma. Se no início, pelo contrário, tivesse ocorrido estabilização em relação à temperatura externa, o trecho final, evidentemente, teria inclinação inversa à da Figura 2-a. Um exemplo é mostrado na Figura 2-b. *Escolha a melhor escala para o tempo, pois você fará leituras de tempo para diferentes temperaturas.*

7.2 Correção da diferença de temperatura.

Como mencionado, o calorímetro não é rigorosamente adiabático e ocorrerá uma pequena troca de calor com o exterior, em função da diferença de temperatura entre o aparelho e o meio. Assim, deve-se corrigir a variação de temperatura lida no termômetro. Esta correção pode ser feita

de várias maneiras gráficas ou analíticas. São todos métodos empíricos. O método que usaremos é o proposto pela ASTM e é ilustrado na Figura 2. A variação de temperatura corrigida é dada por:

$$\Delta T = T_c - T_a - r_1(b - a) - r_2(c - b) \quad \text{eq. (3)}$$

a = instante em que se fez a combustão.

b = instante (com precisão de 0,1 min) em que a temperatura atingiu 60% da elevação total após a ignição.

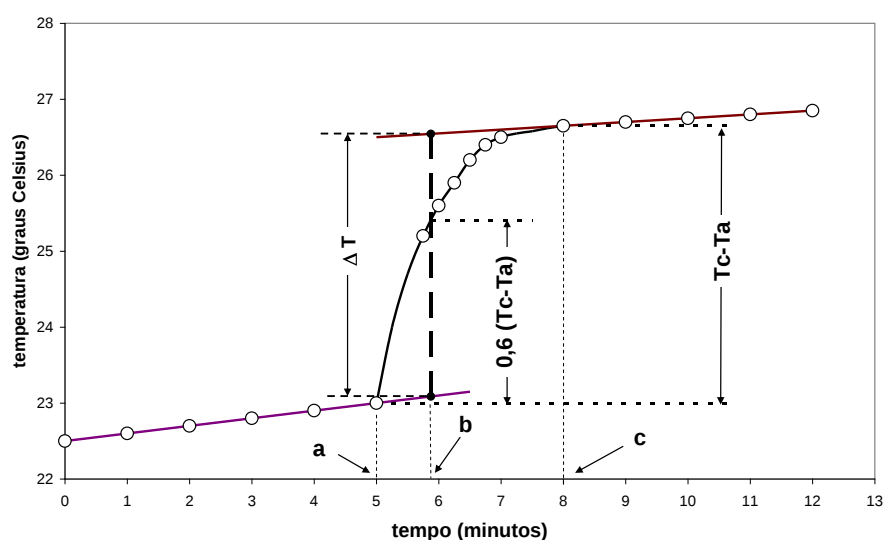
c = instante em que a temperatura atingiu o máximo, antes do trecho linear final

T_a = temperatura em a

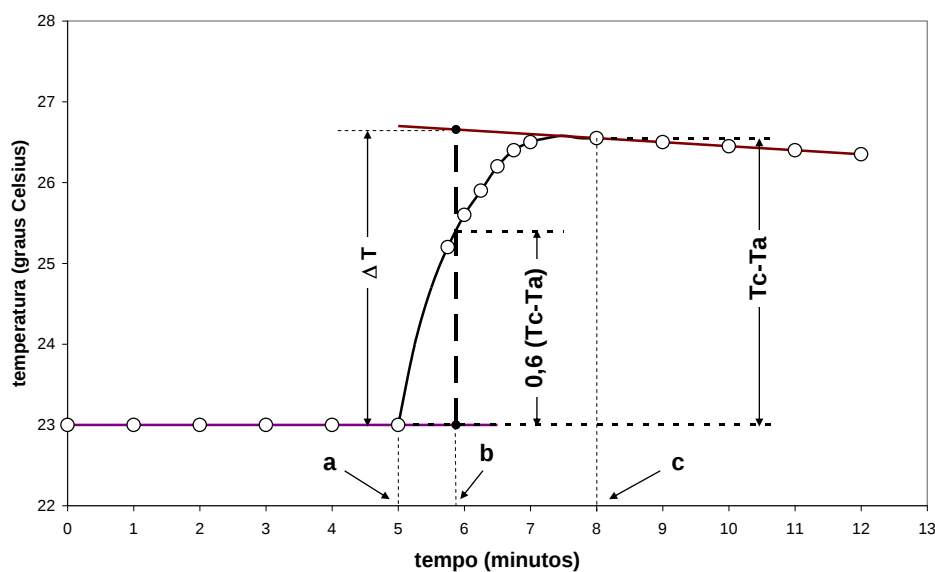
T_c = temperatura em c

r_1 = variação da temperatura por minuto durante os 5 minutos que antecedem a combustão (a variação será positiva se a temperatura sobe e negativa no caso oposto)

r_2 = variação da temperatura por minuto durante os 5 minutos finais (a variação será positiva se a temperatura sobe e negativa no caso oposto)



a) Exemplo de experimento em que não se atinge estabilização inicial



b) Exemplo de experimento em que se atinge estabilização inicial

Figura 2 – Gráficos temperatura *versus* tempo e cálculo da correção de ΔT (v. item 7.2). As inclinações antes e após a combustão foram exageradas para facilitar a visualização.

7.3 Cálculo dos poderes caloríficos

Cálculo do $PCS_{V_{cte}}$

O valor que se mede é basicamente um $PCS_{V_{cte}}$, pois o volume é constante e a água ao final está no estado líquido. Entretanto, algumas correções devem ser feitas. Inicialmente, deve-se subtrair do calor total desprendido ($C \Delta T$) o calor de combustão do fio de ferro ($e = \text{massa}_{Fe} \times PC_{Fe}$). Para combustível contendo muito enxofre e nitrogênio, estes elementos se oxidam a H_2SO_4 e HNO_3 , deve-se levar em conta os respectivos calores postos em jogo. Nesta experiência, porém, só serão levadas em consideração as correções com relação à combustão do fio de ferro.

$$\text{Dessa maneira, temos: } PCS_{V_{cte}} = \frac{C \Delta T - e}{m} \quad (\text{eq. 4})$$

Cálculo do $PCI_{P_{cte}}$

Estamos interessados no poder calorífico a pressão constante, que é igual à variação de entalpia ΔH no processo de combustão, com sinal oposto, por unidade de massa do combustível. O poder calorífico a volume constante (eq. 4), por sua vez, é igual à variação de energia interna ΔE , também com sinal oposto, por unidade de massa do combustível:

$$PC_{V_{cte}} = -\Delta E / m \quad \text{e} \quad PC_{P_{cte}} = -\Delta H / m \quad (\text{eqs. 5 e 6})$$

$$\text{Como } \Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{e} \quad \Delta V = RT\Delta n / P, \quad (\text{eqs. 7 e 8})$$

$$\text{onde } \Delta n = \Sigma \text{ mols produtos gasosos} - \Sigma \text{ mols reagentes gasosos}, \quad (\text{eq. 9})^3$$

$$\text{temos que } \Delta H = \Delta E + RT\Delta n. \quad (\text{eq. 10})$$

$$\text{Então, } PC_{P_{cte}} = PC_{V_{cte}} - RT \Delta n / m \quad (\text{eq. 11})$$

Para transformar o valor do PCS em PCI, considera-se a vaporização da água que se formou e daquela que já se achava no combustível na forma de umidade. O calor de vaporização da água (a 20° C e volume constante) é igual a 554 cal/g. Assim, para calcular o PCI basta subtrair $554 m_{H_2O}$ do PCS, sendo m_{H_2O} a massa de água formada ou já presente no combustível, em gramas, por unidade de massa de combustível:

$$PCI_{P_{cte}} = PCS_{P_{cte}} - 554 m_{H_2O} = PCS_{V_{cte}} - 554 m_{H_2O} - RT \Delta n / m \quad (\text{eq. 12})$$

Para os combustíveis ensaiados no laboratório, serão utilizados dados pré-calculados de $\Delta n/m$ e de m_{H_2O} (tabela fixada no laboratório). Os valores Δn foram estimados a partir da composição química dos combustíveis. Os valores de m_{H_2O} foram obtidos passando-se os gases que saem da bomba calorimétrica, ao abri-la, por tubos contendo $CaCl_2$ (absorvente de água). A água condensada nas paredes da bomba ou a que foi posta antes da combustão foi arrastada por ar quente (110° C). Pelo aumento da massa dos tubos, obteve-se a massa total de água. Desta, subtraiu-se a massa de água colocada inicialmente na bomba.

³ Se o combustível tiver hidrogênio, o valor de Δn será diferente para o caso de a água sair na forma líquida (PCS) ou na forma gasosa (PCI). A contribuição do hidrogênio gasoso é negativa no caso $PCS_{V_{const}}$ (H_2O líquida) e positiva para o caso do $PCI_{P_{const}}$ (H_2O vapor).

8. EXPERIÊNCIA 2

VISCOSIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES

Prof. J. L. P. Camacho

CONCEITOS TEÓRICOS ABORDADOS

A viscosidade pode ser vista como a dificuldade de uma substância escoar. Essa dificuldade está diretamente associada com o tipo de interação que ocorre no nível molecular das substâncias. Os óleos lubrificantes são compostos, predominantemente, por hidrocarbonetos podendo variar o comprimento da cadeia de tais substâncias. A interação possível entre as cadeias carbônicas deste tipo de substâncias se dá por meio das forças de van der Waals. Neste caso, predominam as chamadas forças de dispersão de London, caracterizadas por uma interação do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido. Quanto maior uma cadeia carbônica, maior será o número de pontos possíveis de interação entre duas cadeias e, desta forma, maior será a interação entre as duas cadeias. Assim, o aumento das cadeias carbônicas favorece a dificuldade de escoamento de uma substância, aumentando a sua viscosidade. Como as forças de van der Waals diminuem, à medida que se aumenta a temperatura, menor será a viscosidade apresentada por uma substância. Neste experimento, serão observadas as influências tanto do tamanho da cadeia carbônica quanto da temperatura neste tipo de interação.

1. INTRODUÇÃO

A viscosidade é uma propriedade muito importante para óleos lubrificantes e combustíveis, que são classificados e utilizados segundo a sua viscosidade. Através dela determina-se, por exemplo, o tipo de lubrificação em um mancal ou a potência de bombas que levam óleos combustíveis para depósitos ou maçaricos. Seu conhecimento é indispensável para a utilização ou projetos de dispositivos nas quais os óleos intervenham.

Pode-se definir viscosidade como sendo a resistência ao escoamento que os fluidos apresentam, devido ao atrito entre suas moléculas. É a medida da resistência oferecida por qualquer fluido (líquido ou gás) ao movimento ou ao escoamento.

Sabe-se que a força necessária para deslocar uma placa de área S paralelamente a outra placa, ambas imersas em um fluido, é dada em módulo pela expressão:

$$f = \mu S \left(\frac{du}{dx} \right) \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

x é a distância ao longo de uma direção perpendicular às placas

du/dx é o módulo do gradiente de velocidade entre as placas

μ é o coeficiente de viscosidade ou viscosidade dinâmica

S é a área da placa

A unidade, em CGS, da **viscosidade** é dada em **Poise** ($1P = 1\text{g/cm.s}$). Entretanto, o Poise é muito grande para os líquidos e normalmente se adota o centi-Poise (cP).

A viscosidade de um líquido varia muito com a temperatura e muito pouco com a pressão. A viscosidade de um gás varia com ambos. Conforme aumenta a temperatura, a viscosidade decresce para líquidos e cresce para gases.

A **viscosidade cinemática**, normalmente expressa em **centi-Stoke** ($1\text{cS} = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$), é a relação entre o coeficiente de viscosidade (μ) de um fluido e sua massa específica (ρ):

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{eq. 2})$$

A viscosidade cinemática de óleos é medida diretamente por vários aparelhos de tipo capilar por onde o óleo escoar. A resistência ao fluxo do óleo é o que permite medir essa viscosidade. Como exemplo desses viscosímetros tem-se os de Ostwald, de Couette (tubo em U) ou de escoamento por orifícios padronizados como os viscosímetros de Saybolt, Redwood e Engler.

As viscosidades dos óleos lubrificantes são normalmente expressas em uma escala estabelecida pela Society of Automotive Engineers (S.A.E.), apresentada na Tabela 1 em função da viscosidade Saybolt Universal SSU (Saybot Seconds Universal) em duas diferentes temperaturas.

Tabela 1 – Sistema de Classificação SAE de Óleos para Motor

Número de Graus SAE	Viscosidade Saybolt Universal (SSU)			
	a 0°F (-17,7°C)		a 210°F (98,8°C)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
5 W	---	4000	39	---
10 W	6000	12000	---	---
18 W	---	12000	40	---
20 W	12000	48000	45	---
20	---	---	45	58
30	---	---	58	70
40	---	---	70	85
50	---	---	85	110

Obs. : O sufixo “W” corresponde a “winter” e se aplica a óleos destinados a uso no inverno. Observe-se que, nestes óleos, sempre está definida uma viscosidade *máxima* a uma temperatura baixa, e, quase sempre, uma viscosidade *mínima* a uma temperatura elevada.

Os óleos lubrificantes são compostos principalmente por óleos básicos (por exemplo: misturas de frações obtidas do refino de petróleo tais como neutro médio, *spindle*, *bright stock*) e aditivos. A função dos óleos lubrificantes minerais ou sintéticos nos motores é a de lubrificar, refrigerar e evitar o contato entre superfícies metálicas. Os óleos minerais são obtidos a partir da separação de frações do petróleo, sendo uma mistura de vários compostos. Os óleos sintéticos são produzidos através de reações químicas sendo, portanto, mais puros e de composição mais conhecida do que os óleos minerais, onde estão presentes vários tipos de moléculas.

2. VISCOSIDADE SAYBOLT

2.1 Definições

Viscosidade Saybolt Universal (SSU): tempo, em segundos, para escoamento de 60mL de amostra através de um orifício Universal calibrado, sob condições padrão de ensaio.

Viscosidade Saybolt Furol : tempo, em segundos, para escoamento de 60mL de amostra através de um orifício Furol calibrado, sob condições padrão de ensaio.

A viscosidade Furol é utilizada para os derivados de petróleo, como óleos combustíveis e produtos residuais, que exigiriam tempos maiores que 1000 segundos no Saybolt Universal. A palavra Furol deriva da expressão “Fuel and Road Oils”. Para óleos lubrificantes utiliza-se apenas o viscosímetro Saybolt Universal.

2.2 Índice de Viscosidade

Índice de Viscosidade (IV) de um óleo é um número empírico que indica o efeito da variação de temperatura sobre sua viscosidade. Quando o valor do IV é alto, significa que a viscosidade se altera pouco com a variação da temperatura e vice-versa.

O conhecimento do IV é de grande importância para os óleos lubrificantes, pois, quanto maior, melhor se comporta o óleo em vários casos importantes. Assim:

- ⇒ no início do funcionamento de um motor, o óleo está frio e vai se aquecendo aos poucos; quanto menos variar a viscosidade do lubrificante (maior IV), tanto mais uniforme será a lubrificação.
- ⇒ se numa máquina ocorre um aquecimento accidental e o IV do lubrificante é baixo, a viscosidade pode cair tanto que chega a haver contato direto entre as superfícies metálicas, com conseqüente desgaste e mesmo engripamento.

O cálculo é feito segundo a norma MB-147 da ABNT. O IV de um óleo é obtido por comparação com dois óleos padrões, um de IV=100 e outro de IV=0, que tenham, a 98,8°C (219°F), a mesma viscosidade cinemática que o óleo ensaiado (Figura 1).

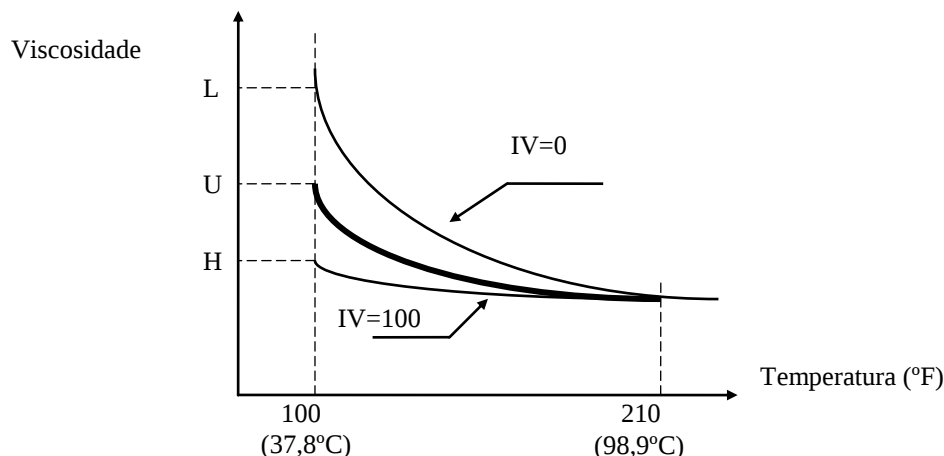


Figura 1 – Variação da viscosidade de um óleo com a temperatura (linha grossa), em comparação com a de dois óleos-padrão (linhas finas).

Seja:

U = viscosidade cinemática do óleo em estudo a 37,8°C (100°F)

L = idem do óleo padrão de IV = 0 a 37,8°C

H = idem do óleo padrão de IV = 100 a 37,8°C

D = L - H

O IV do óleo em estudo é dado por:

$$IV = \frac{L-U}{L-H} \times 100 = \frac{L-U}{D} \times 100 \quad (\text{eq. 3})$$

3. DESCRIÇÃO DA EXPERIÊNCIA

Serão realizadas medidas de viscosidades Saybold a diferentes temperaturas. Cada viscosidade é obtida medindo-se cuidadosamente o tempo de escoamento de 60mL da amostra através de um orifício calibrado, sob condições controladas. Esse tempo constitui a unidade de viscosidade Saybolt Universal expressa em SSU (Saybolt Seconds Universal), norma P-MB-326 da ABNT.

3.1 Aparelhagem

a) Viscosímetro Saybolt

A parte mais importante do viscosímetro é o **tubo** (Figura 2), que deve ser constituído de metal resistente à corrosão e de dimensões padronizadas. O **orifício** (Universal ou Furol) deverá constituir peça removível. O tubo é montado verticalmente e o nível verificado com um instrumento apropriado, considerando o plano da borda da galeria. O aparelho deve dispor de uma **rolha de cortiça** para evitar que a amostra derrame através do orifício antes do início real do escoamento. Deve-se prender uma **corrente** à rolha para sua rápida remoção.

b) Banho de óleo ou fluído térmico

O banho de fluído térmico deve ser equipado com isolamento térmico e com sistema adequado de agitação. Deve ter serpentinas de resfriamento e resistências de aquecimento.

- c) Frasco receptor de 60mL
- d) Termômetros: um para o banho de fluido térmico e outro para o tubo contendo o óleo lubrificante.
- e) Cronômetro
- f) Pipeta
- g) Malha para filtração do óleo lubrificante.

3.2 Modo Operatório

- a) Ligar o aquecimento elétrico.
- b) Regular o termostato na temperatura do ensaio.
- c) Ligar o agitador.
- d) Colocar de 80 a 100mL de óleo num béquer.
- e) Aquecer até 2 ou 3°C acima da temperatura de ensaio.
- f) Fechar com uma rolha a saída inferior do tubo do viscosímetro Saybolt, de modo a introduzi-la de 3 a 6mm.
- g) Verificar se o banho está à temperatura de ensaio e mantê-la constante durante o escoamento do óleo.
- h) Despejar, através do filtro, uma parte do óleo do béquer no tubo de Saybolt até atingir um nível acima do aro de transbordamento (Fig.2).
- i) Homogeneizar a temperatura do óleo no tubo utilizando, cuidadosamente, o termômetro como agitador.
- j) Retirar o termômetro do tubo quando a temperatura do óleo cair até a temperatura de ensaio.
- k) Retirar com a pipeta o excesso de óleo no tubo, apoiando-a no aro de transbordamento lateral e sem tocar no óleo do tubo central para não alterar a altura do óleo no início.
- l) Colocar o frasco receptor sob o tubo do viscosímetro de modo que o filete de óleo que correr do tubo toque o frasco e escorra pelo gargalo.
- m) Tampar metade da extremidade superior do tubo, deixando o escoamento à pressão atmosférica.
- n) Dar a partida no cronômetro e tirar a rolha do tubo simultaneamente.
- o) Travar o cronômetro no instante em que o nível do óleo passar pelo traço do frasco.
- p) Anotar o tempo de escoamento e a temperatura real.
- q) Fazer as determinações às temperaturas de 30, 35, 40, 50, 70, 80, 90 e 100°C.

Observações:

- ⇒ Não limpar o orifício calibrado com instrumentos duros ou fios metálicos
- ⇒ O viscosímetro está provido apenas do orifício Universal.
- ⇒ Manter o tubo do viscosímetro coberto quando não em uso.

4. RESULTADOS

A viscosidade em segundos Saybolt (Universal ou Furol) é dada pelo tempo de escoamento à temperatura do ensaio. Os valores abaixo de 200 segundos devem ser apresentados com aproximação de 0,1 segundos e os valores acima com aproximação de 1 segundo.

4.1 Construir o gráfico de viscosidade Saybolt (SSU) em função da temperatura (°C)

Usar a melhor escala para a ordenada (viscosidade SSU), pois você terá que fazer leituras de viscosidade em diferentes temperaturas.

4.2 Verificação da posição na Classificação SAE

Da curva média do gráfico, obter a viscosidade do óleo, em SSU, a 98,8°C. Verificar onde se situa este valor na Tabela 2 (Sistemas de Classificação SAE).

4.3 Cálculo do índice de viscosidade

- Determinar através do gráfico (viscosidade SSU x temperatura), a viscosidade do óleo a 37,8°C e a 98,9°C.
- Entrar na Tabela I (afixada no laboratório) com a viscosidade a 98,9°C e obter os valores de L e D a serem aplicados na equação 3. É permitida a interpolação linear.

Obs.: A Tabela I contém os valores de L e D quando as viscosidades cinemáticas são conhecidas em SSU. Esta tabela está baseada em padrões arbitrários fixados em 1929, quando foi estabelecido o conceito de índice de viscosidade. Esta tabela não foi atualizada, sendo comum terem-se óleos com IV maior do que 100.

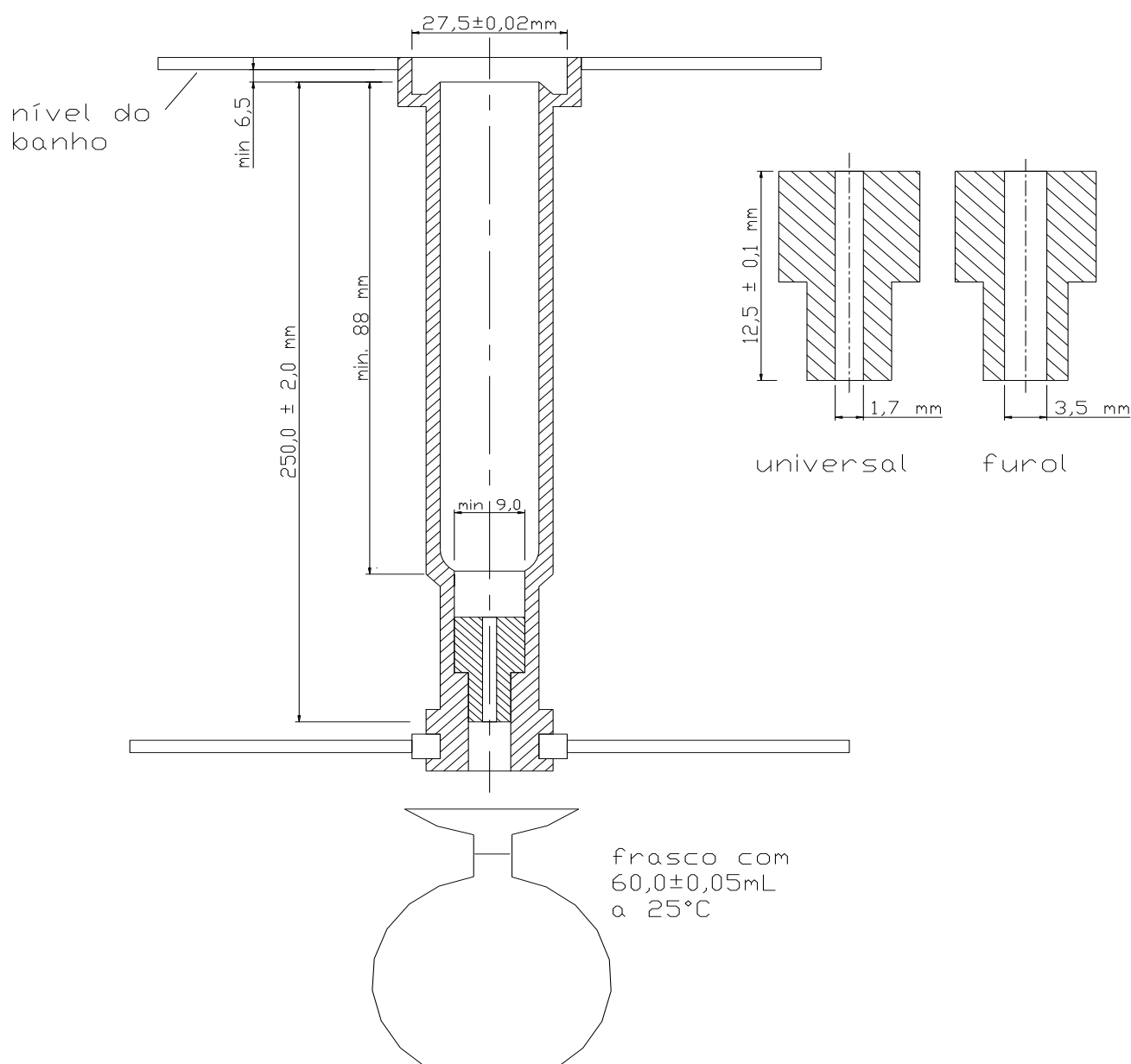


Figura 2. Viscosímetro Saybolt

LEITURA COMPLEMENTAR: Aditivos comumente utilizados em óleos lubrificantes

- **Detergentes/Dispersantes (D)**

Para lubrificantes de motores nos quais o combustível pode deixar resíduo de carbono durante a combustão. O aditivo se mantém em suspensão e finamente disperso na massa de óleo, o carbono formado é eliminado quando do esvaziamento do carter.

- **Anti-oxidantes (O)**

Existem as reações de oxidação que podem gerar produtos indesejáveis à lubrificação tais como produtos ácidos, gomas e vernizes.

- **Anticorrosivos (R)**

Para proteção das partes metálicas, neutralizando os ácidos orgânicos e inorgânicos formados na combustão.

- **Antiferrugem (R)**

Semelhantes aos anticorrosivos, têm por finalidade evitar a corrosão dos metais ferrosos pela ação da água ou umidade.

- **Anti-espumante (F)**

A formação de espumas é devido à agitação do óleo. Quando a bomba de óleo alimenta as partes a lubrificar com a mistura óleo-ar, dá-se o rompimento da película de óleo, o contato metal com metal e o consequente desgaste. O anti-espumante agrupa as pequenas bolhas de ar, formando bolhas maiores que conseguem subir à superfície e se desfazem.

- **Extrema pressão (EP)**

Quando a pressão exercida sobre a película de óleo excede certos limites e quando esta pressão elevada é agravada por uma ação de deslizamento excessiva, a película de óleo se rompe, havendo um contato metal/metal. Se o lubrificante possui este aditivo, o mesmo reage com a superfície metálica, formando uma película lubrificante que reduzirá o desgaste.

- **Antidesgaste (W)** Semelhantes aos de extrema pressão, porém com ação mais branda.

- **Aumentadores de índice de viscosidade (VI)**

Têm como função a redução da variação da viscosidade dos óleos com o aumento da temperatura. Em temperaturas baixas, as moléculas do aditivo estão contraídas. Em temperaturas elevadas, as moléculas distendem-se, aumentando de volume. O escoamento do óleo é dificultado, apresentando um aumento de viscosidade.

- **Abaixadores de ponto de fluidez (P)**

Estes aditivos têm a função de envolver os cristais de parafina que se formam a baixas temperaturas, evitando que eles aumentem e se agrupem, o que impediria a circulação do óleo. Ponto de fluidez é a menor temperatura, expressa em múltiplos de 3°C, no qual a amostra ainda flui, quando resfriada e observada nas condições determinadas

Tabela: Aditivos e usos conforme classificação SAE

Grau SAE	Viscosidade (cSt)		Índice de Viscosidade	Aditivos Comuns	Usos
	40°C	100°C			
10 W	28	4,9	106	R,O,D,VI,P,W,F	automóveis caminhões motores barcos
20 W	48	7,0	103	R,O,D,VI,P,W,F	
30	93	10,8	100	R,O,D,VI,P,W,F	
40	134	13,7	97	R,O,D,VI,P,W,F	
50	204	17,8	94	R,O,D,VI,P,W,F	
10W-30	62	10,3	155	R,O,D,VI,P,W,F	trens movidos a diesel
20W-40	138	15,3	114	R,O,D,VI,P,W,F	
15W-40	108	15,0	145	R,O,D,VI,P,W,F	máquinas diesel
80W-90	144	14,0	93	EP,O,R,P,F	geradores industriais
85W-140	416	27,5	91	EP,O,R,P,F	geradores automotivos

9. EXPERIÊNCIA 3

PILHAS E ACUMULADORES

Profa. Idalina V. Aoki e Prof. Hercílio G. de Melo

CONCEITOS TEÓRICOS ABORDADOS

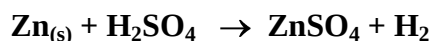
Ligações metálicas, eletroquímica (conceito de eletrodos, potencial de equilíbrio, fem, ddp, polarização, eletrodos de referência, pilhas, acumuladores)

1. INTRODUÇÃO

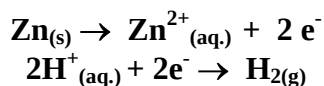
Construção de uma pilha e de um acumulador, e utilização destes artefatos como fonte de tensão para experimentos de eletrólise. Desta forma, duas grandes áreas de aplicação da eletroquímica estão contempladas: obtenção e acumulação de energia (pilhas e acumuladores), e obtenção de substâncias (eletrólise).

2. CÉLULAS GALVÂNICAS OU PILHAS

Tomemos como exemplo uma lâmina de zinco imersa em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Imediatamente após a imersão temos o ataque na superfície da lâmina de Zn pelos íons H^+ através da seguinte reação espontânea:



O ataque ocorre porque os íons H^+ presentes na solução têm mais afinidade por elétrons que os átomos de Zn presentes na lâmina, desta maneira o H^+ rouba os elétrons do Zn. A reação apresentada acima pode ser escrita sob a forma de duas meia-reações, sendo uma a oxidação do Zn e a outra a produção do H_2 :



Nos processos descritos pelas reações acima ocorre liberação de energia. Da maneira como descrito acima, com ambas as reações ocorrendo sobre a chapa de Zn, toda a energia química liberada pela reação espontânea de dissolução do Zn em solução ácida estará sendo transformada em energia térmica, ou seja, a energia estará sendo liberada sob a forma de calor, e estaremos desperdiçando o potencial energético do sistema. Isto ocorre porque não temos onde colocar um dispositivo que possa gerar energia entre os locais onde ocorrem a reação de oxidação do Zn e os locais onde ocorrem as reações de redução dos íons H^+ , ou seja, estes dois locais estão curto-circuitados.

Se quisermos aproveitar a energia liberada pelas reações eletroquímicas espontâneas sob a forma de energia elétrica, basta conectar com um fio o eletrodo de Zn a um eletrodo de Pt (ou de um outro metal mais nobre que o Zn), e imergir os dois eletrodos na solução de H_2SO_4 . Devido à diferença de potencial entre os dois eletrodos, o Zn é “obrigado” a enviar elétrons para a Pt através do fio metálico, e o H_2 , que anteriormente se formava sobre a superfície do Zn, passará a se desprender sobre o eletrodo de Pt, recebendo os elétrons a partir do circuito externo (Figura 1). Este fluxo de elétrons poderá ser utilizado para produzir trabalho, por exemplo, eletricidade, se colocarmos uma lâmpada no caminho dos elétrons. Ou seja, para aproveitarmos a energia gerada temos que separar macroscopicamente os locais das reações de redução (catódica) e de oxidação (anódica).

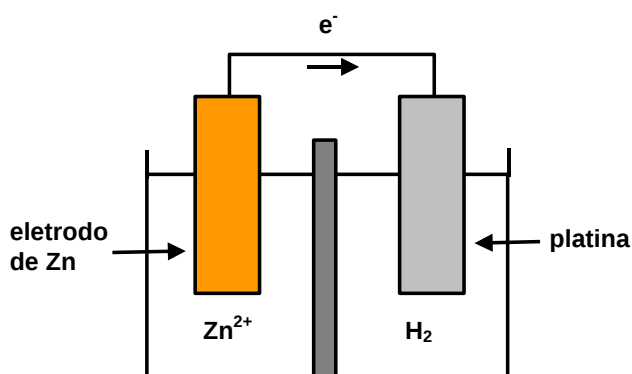


Figura 1 - Esquema de uma pilha galvânica

O conjunto descrito no parágrafo anterior constitui uma pilha, e para que a mesma possa ter uma vida útil estimada, e continue funcionando por um determinado intervalo de tempo, é necessário colocar uma parede porosa (permite a passagem de íons mas não permite a mistura das soluções) separando as regiões da solução contendo cada um dos eletrodos. Sem essa separação, o eletrodo de Pt logo acabaria recoberto pelo Zn, transformando-se em outro eletrodo de Zn, e a pilha deixaria de funcionar.

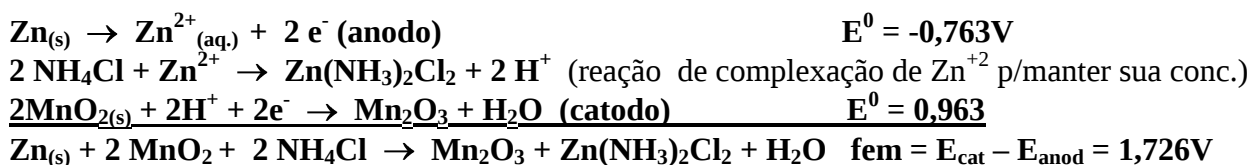
Pilha seca ou de Leclanché

A primeira pilha seca foi descrita por Georges Leclanché, em 1868, a partir da sua descoberta de que o dióxido de manganês possui uma ligeira condutibilidade e que também é um bom agente despolarizante (um despolarizante tem a capacidade de acelerar algumas etapas das reações eletroquímicas). Atualmente esta pilha é muito utilizada em rádios, pequenas lanternas e aparelhos eletrônicos em geral.

Um esquema simplificado de uma pilha de Leclanché está apresentado na Figura 2, e a mesma é constituída das seguintes partes:

- Uma barra de grafite (eletrodo quimicamente inerte) que atua como pólo positivo da pilha (catodo), a qual é recoberta com uma camada de MnO_2 misturado com carbono, melhorando a condutibilidade deste pólo;
- Um recipiente de Zn bastante puro funcionando como anodo (polo negativo da pilha);
- Uma solução composta por cloreto de amônio, cloreto de zinco, amido e farinha, que fica entre o catodo e o anodo, e que envolve o primeiro;
- Uma barreira de papel reforçando o catodo, previamente umedecida com solução de cloreto de zinco e cloreto de amônio, a qual tem a finalidade de evitar a desintegração mecânica do catodo.

O papelão serve também como isolante, evitando o contato direto entre o catodo e o anodo, o que provocaria um curto-circuito. As reações que ocorrem na pilha são:



O MnO_2 é chamado de despolarizante, pois impede a formação de H_2 . Caso isto ocorresse, a película gasosa que se formaria isolaria o pólo positivo, impedindo o funcionamento da pilha.

A força eletromotriz (fem) de uma pilha como a descrita acima é de 1,73V. Durante a aula de laboratório será construída uma pilha deste tipo.

A fem de uma pilha é calculada a partir de dados termodinâmicos, considerando que não há passagem de corrente (eletrodos em equilíbrio), e ignorando qualquer aspecto da cinética (velocidade) das reações eletroquímicas. Na prática verifica-se que a fem é maior que a diferença de

potencial (ddp) que a pilha fornece quando em funcionamento. Este comportamento pode ser explicado devido à polarização sofrida pelos eletrodos.

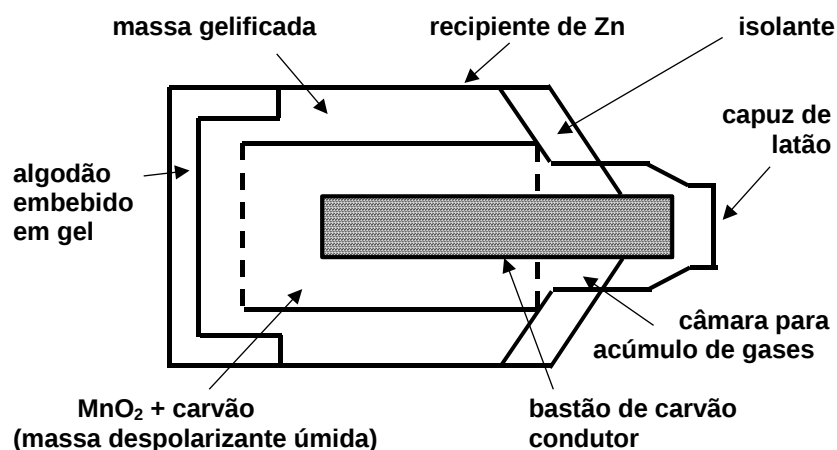


Figura 2 - Esquema da pilha seca ou de Leclanché

O fenômeno de polarização pode ser definido como a mudança do potencial de um eletrodo em relação ao seu potencial de equilíbrio (calculado a partir de dados termodinâmicos) devido à passagem de corrente elétrica. A polarização ocorre devido à lentidão com que acontecem as reações na interface, como por exemplo: transferência de cargas, transporte de massa (íons) no interior da solução, quando comparadas à velocidade de condução dos elétrons através do condutor metálico. A velocidade dos processos interfaciais é muito menor.

Quando dois eletrodos com potenciais diferentes são conectados por um fio metálico, em virtude da diferença de potencial, um fluxo de elétrons se estabelece partindo do anodo (eletrodo de menor potencial de redução) em direção ao catodo (eletrodo de maior potencial de redução). Os elétrons que deixam o anodo deverão ser repostos através da reação de oxidação, por exemplo a dissolução do eletrodo metálico:



Por outro lado, no catodo, estes elétrons deverão ser consumidos por meio de uma reação de redução, geralmente de alguma espécie iônica presente na solução:



Devido à lentidão na cinética das reações eletroquímicas, a velocidade de reposição dos elétrons que saem do anodo em direção ao catodo por meio das reações de oxidação, é menor do que a velocidade de saída de elétrons em direção ao circuito externo, este último processo sendo ativado pela diferença de potencial. Fazendo um balanço de cargas neste eletrodo, é fácil verificar que **saem mais elétrons do anodo do que são repostos, tornando-o mais positivo**. Ou seja, na situação polarizada o potencial do anodo torna-se maior que na situação não polarizada.

Por outro lado, **no catodo**, a quantidade de elétrons que é consumida pelas reações de redução é menor do que a quantidade de elétrons que chega através do circuito externo. Raciocinando de modo análogo ao anodo, existirá um acúmulo de cargas negativas neste eletrodo, **tornando seu potencial menos positivo** se comparado à situação na qual não há passagem de corrente (equilíbrio).

Logo, com a passagem de corrente, o potencial do anodo (eletrodo de menor potencial) aumenta, enquanto o potencial do catodo (maior potencial) diminui, provocando uma queda no valor da diferença de potencial da pilha (Figura 3). Este fenômeno denomina-se polarização, sendo comum a todos os sistemas eletroquímicos.

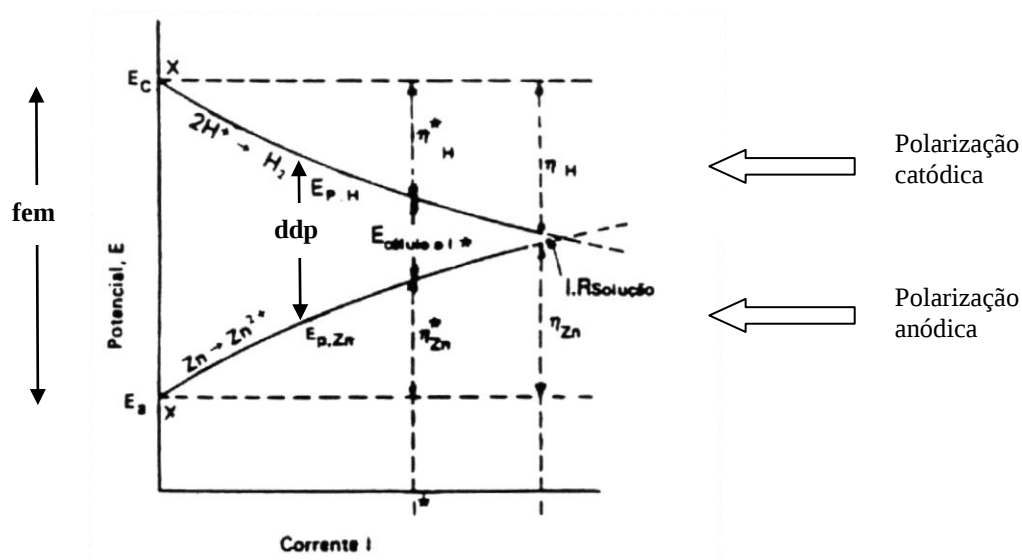


Figura 3 – Polarização em uma pilha

Deve-se frisar que a queda na ddp da pilha, em virtude da polarização, provoca a diminuição da quantidade de elétrons que circula no circuito externo (movimento causado pela diferença de potencial entre os eletrodos), ou seja, provoca uma diminuição da corrente circulante. Em um determinado valor de ddp, a velocidade de consumo/produção de elétrons via reações de interface torna-se igual à velocidade de circulação dos mesmos através do circuito externo. Nesta condição, o sistema como um todo entra em estado estacionário, e o potencial dos eletrodos não mais sofrerá variações.

Como na pilha estamos querendo gerar trabalho a partir da diferença de potencial, podemos concluir que a **polarização não é um fenômeno desejado neste tipo de dispositivo**.

3. ACUMULADORES

Até 1860 todas as células galvânicas construídas eram do tipo primário, ou seja, uma vez descarregadas não podiam mais ser recarregadas com auxílio de uma fonte de tensão externa. Foi então que Gantón Planté construiu a primeira célula secundária verdadeira, isto é, que pode ser recarregada.

Acumuladores são conjuntos de pilhas secundárias, ou seja, que podem ser recarregadas. Nestes sistemas eletroquímicos as reações que ocorrem são reversíveis, e uma vez esgotados os reagentes ativos pela reação espontânea de descarga, os mesmos podem ser regenerados pela reação inversa de "recarga", utilizando-se uma fonte de tensão externa.

O descrito acima só é possível porque, além das reações serem reversíveis, os produtos de oxidação permanecem próximo ao anodo e os produtos de redução próximos ao catodo. No caso das pilhas primárias, os produtos oxidados no anodo e reduzido no catodo se misturam, impedindo a recarga.

Por diversos motivos práticos, poucos são os sistemas eletroquímicos que podem ser usados como acumuladores. Os principais são:

- ✓ Chumbo-ácido: consiste em um eletrodo positivo de dióxido de chumbo e um eletrodo negativo de chumbo poroso imersos em uma solução aquosa de ácido sulfúrico;
- ✓ Níquel-ferro: o material ativo do eletrodo consiste em um depósito de hidróxido de níquel II sobre o eletrodo de óxido de níquel. No eletrodo negativo é preparado o ferro puro - produz-se um material que possui um óxido estável na superfície e boa condutividade. O eletrólito usado é o KOH;

- ✓ Níquel-cádmio: mais conhecido como NICAD, possui longa vida útil com voltagem constante e possibilidade de operação em baixas temperaturas. No entanto, seu custo é elevado e, por isto, seu emprego restrito a pequenos instrumentos.
- ✓ Baterias de lítio: O lítio é o anodo. Elas têm baixo custo e fornecem tensão estável por longos períodos.

Os acumuladores de chumbo-ácido são os mais tradicionais, podendo ser de três tipos:

- ✓ Acumuladores de placas tipo Planté: são acumuladores de grande capacidade que, em virtude de sua grande massa, são usados para serviços fixos. Em geral, permitem mais de 2000 ciclos de carga e descarga;
- ✓ Acumuladores de placas tipo Fauré: são acumuladores de menor capacidade e de massa muito menor, permitindo seu transporte. São usados em automóveis. Suportam no máximo 400 ciclos completos de carga e descarga;
- ✓ Acumuladores blindados Exide: combinam as vantagens dos dois anteriores. Resistem a cerca de 1200 ciclos completos de carga e descarga. No entanto, são mais caros que os do tipo Fauré.

Acumuladores de placas de chumbo tipo Fauré

São constituídos por dois conjuntos interligados de placas de chumbo endurecido com antimônio (placas alveolares). Cada conjunto constitui um eletrodo, sendo que um deles possui uma placa a mais. Um esquema representativo das placas está apresentado na Figura 4.

Para construir o acumulador, sobre as placas de chumbo passa-se uma pasta constituída por óxido de chumbo (PbO), de modo a preencher os alvéolos. Os dois conjuntos de placas são então encaixados um no outro, de modo a se ter, alternadamente, uma placa de um eletrodo e outra placa de outro. Entre cada par de placas, coloca-se uma placa isolante, que pode ser de materiais como o plástico, a madeira, o ebonite (borracha dura), etc. As placas isolantes, em geral, são onduladas e com pequenos furos, de maneira a permitir a circulação do eletrólito. A finalidade das mesmas é impedir que ocorra curto-circuito entre as placas de chumbo devido ao entortamento ou crescimento excessivo dos depósitos sobre estas últimas.

O conjunto assim obtido, geralmente, é colocado em uma caixa de plástico contendo solução aquosa de ácido sulfúrico de massa específica da ordem de $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ (39% de ácido).

Para carregamento do acumulador, impõe-se aos pólos do conjunto, por meio de uma fonte de tensão ou de um retificador, uma diferença de potencial da ordem de 2,5 V. O pólo positivo do gerador é ligado ao conjunto de placas que possui uma placa a menos. Sobre este conjunto de placas, por eletrólise, o PbO irá se transformar em PbO₂, de cor marrom. Por outro lado, sobre o conjunto de placas ligado ao pólo negativo da fonte de tensão, o PbO se transformará em chumbo esponjoso (Pb), de cor cinzenta.

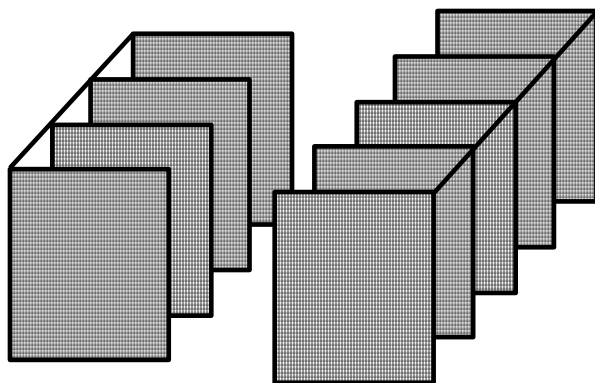
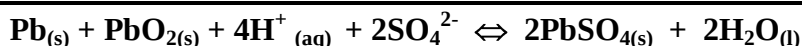


Figura 4 - Esquema representativo de um acumulador de placas de chumbo

Depois de carregado, o acumulador funcionará como uma pilha, ocorrendo reações espontâneas sobre seus eletrodos. Durante a descarga, o pólo que esteve ligado ao pólo negativo do

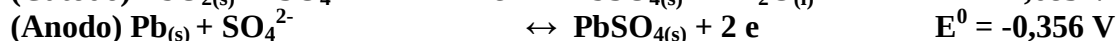
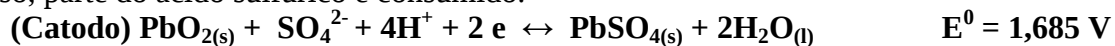
gerador será o pólo negativo do sistema, ou seja, dele sairá o fluxo de elétrons quando o acumulador estiver sendo usado, e ocorrerão reações de oxidação.

A equação global de descarga deste acumulador é a seguinte:



A Figura 5 apresenta resumidamente o esquema de funcionamento do acumulador de chumbo-ácido.

Na reação de descarga, o PbO_2 das placas positivas se transforma em PbSO_4 (redução), e o chumbo esponjoso das placas negativas também se transforma em PbSO_4 (oxidação). Neste processo, parte do ácido sulfúrico é consumido.



Quando carregado, o acumulador tem uma **fem de 2,04V** ($\text{fem} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$). Durante a descarga, isto é, quando o acumulador está sendo usado, a voltagem cai muito lentamente até 1,75V, e, em seguida, cai rapidamente. Esta última situação deve ser evitada, pois, neste caso, a recarga do acumulador deixaria de ser completa.

Quando a tensão entre os pólos é de 1,75 V, diz-se que o acumulador está descarregado. Nesta situação a densidade do eletrólito é da ordem de $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ (21% de ácido). **O fato de a densidade do eletrólito diminuir durante a descarga, e aumentar na carga, faz com que esta propriedade seja usada para o controle da carga.**

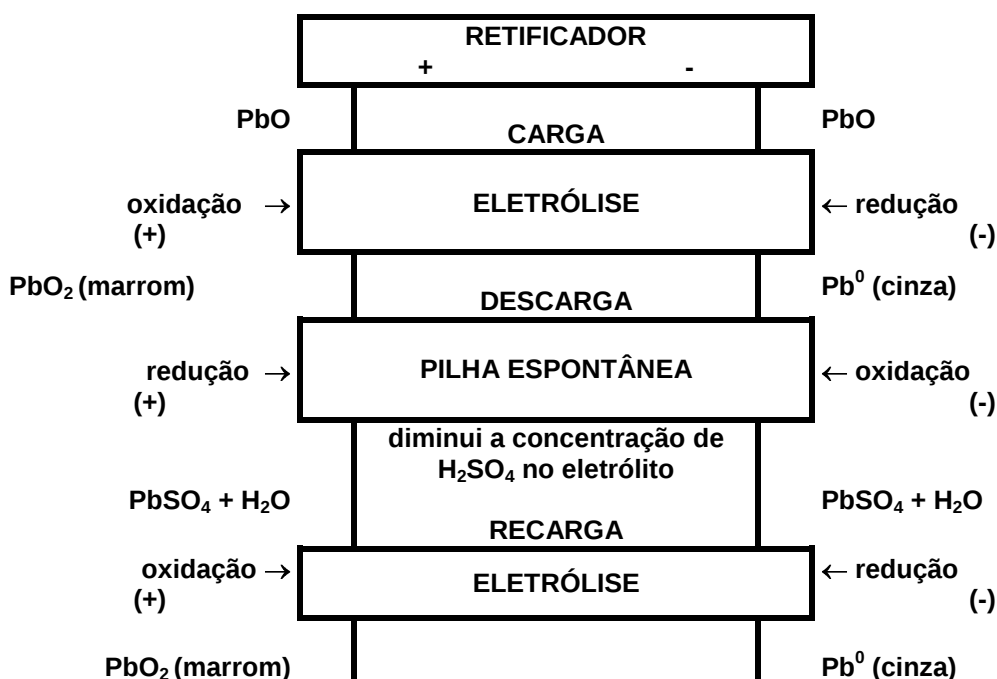


Figura 5 – Esquema de funcionamento de um acumulador de chumbo-ácido

Quando o acumulador atinge o limite inferior de ddp recomendável (1,75 V), o mesmo deve ser novamente ligado ao gerador, sempre respeitando o fato de que os pólos positivos e negativos de ambos os dispositivos devem ser conectados entre si. A diferença de potencial a ser aplicada durante a recarga deve ser de, no mínimo, 2,5 V. A diferença em relação ao valor de 2,04 V, que corresponde à fem do acumulador, deve-se ao fato de que, na carga, deve-se vencer a polarização dos eletrodos e a resistência interna do sistema. A reação de carga é a mesma descrita anteriormente, porém as reações ocorrem no sentido contrário.

Os acumuladores de chumbo ácido suportam entre 300 e 400 ciclos completos de carga e descarga, após o que sua capacidade cai a 80% da inicial. Aos poucos o PbO_2 se desprende das placas positivas, acumulando-se no fundo do recipiente.

Há sempre uma placa negativa a mais, a fim de permitir que o PbO_2 se forme sobre os dois lados de todas as placas positivas, evitando assim que, durante a carga, o PbO_2 seja formado apenas de um lado de uma das placas, entortando-a.

É comum construir baterias com 3 ou 6 acumuladores, o que permite a obtenção de uma ddp de cerca de 6 ou 12 V, respectivamente.

A **sulfatação das placas** é um fenômeno freqüente em acumuladores não usados convenientemente. O sulfato de chumbo que se forma na descarga normal é microcristalino, com aspecto amorfo, sendo facilmente atravessado pelo eletrólito. Nestas condições, ele se dissolve muito facilmente durante a carga. Entretanto, se o acumulador sofrer grandes variações de temperatura, ou for carregado rapidamente, ou ainda, se for descarregado até sua tensão cair abaixo de 1,75 V, formam-se cristais relativamente grandes e compactos de sulfato, tornando impossível a sua transformação completa durante a carga.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Pilha, acumulador e eletrólise

A primeira parte do experimento consiste em construir uma **pilha primária** (Figura 6), ou de Leclanché, e **outra secundária**, ou acumulador, para posterior utilização das mesmas como fonte de energia provocando reações em soluções com composições conhecidas. Ambos serão utilizados como fontes de energia para experimentos de eletrólise, de acordo com esquema representado na Figura 7 para o caso da pilha.

A energia fornecida pelos dispositivos construídos provocará a ocorrência de reações de oxidação e de redução, não espontâneas, sobre os eletrodos imersos nas soluções. A natureza destas reações deverá ser determinada após as observações experimentais.

4.2.1 Construção da pilha seca

O objetivo desta etapa é montar uma pilha seca, segundo o esquema da Figura 6, com o seguinte material: carvão de retorta, zinco, MnO_2 , solução de NH_4Cl , e algodão;

Procedimento:

- Inicialmente lixe a placa de Zn e os fios metálicos disponíveis na bancada (estes últimos servirão de eletrodos para a observação das reações na solução);
- Num vidro de relógio, e com uma espátula, **juntar ao MnO_2 algumas gotas de solução de NH_4Cl** (a quantidade de NH_4Cl a ser adicionada deve permitir formar uma pasta úmida, porém consistente, de MnO_2 ; para isto é suficiente a adição de apenas algumas gotas da solução);
- Cobrir uma das faces do carvão com uma camada uniforme, de aproximadamente 2 mm de espessura, da pasta obtida;
- Cobrir a pasta com um retângulo de algodão, umedecendo-o levemente com a solução de NH_4Cl (**são necessárias apenas algumas gotas**);
- Colocar a placa de Zn, devidamente lixada, sobre o algodão;
- Juntar levemente, com o indicador e o polegar, os dois fios metálicos de cobre disponíveis, um contra o carvão e o outro contra o zinco, amarrando-os com um elástico.

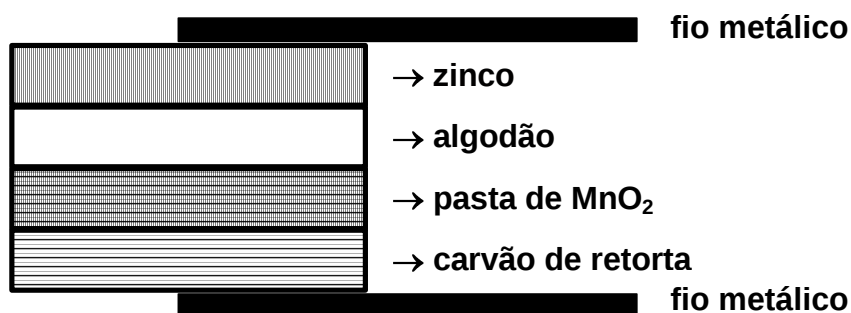


Figura 6 – Esquema de montagem da pilha seca

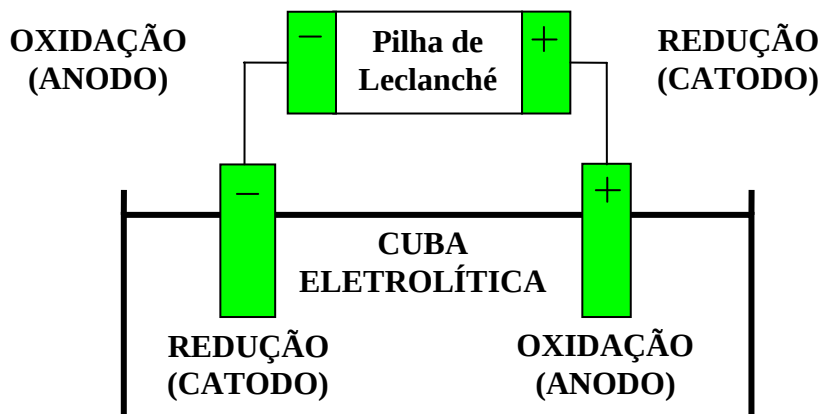


Figura 7 – Eletrólise utilizando uma pilha como fonte

4.2.2 Experiências com a pilha construída

I. Verificação das características da pilha

- Medir a voltagem da pilha construída utilizando um voltímetro, o qual possui uma resistência interna muito elevada, fato que impede a passagem de corrente através do circuito externo, o que traz duas conseqüências para o funcionamento da pilha:
 - Impede a polarização excessiva dos eletrodos, logo o valor de ddp lido não deve estar muito longe da fem teórica da pilha (1,73 V);
 - Como o sistema atinge rapidamente um estado estacionário (pela pouca passagem de corrente), a leitura no voltímetro é estável (o sistema está descarregando muito lentamente).
- Verificar se a pilha acende uma lâmpada de 2V disponível na bancada (verificar a intensidade da luz);
- Medir a corrente de curto-circuitamento da pilha utilizando um amperímetro, o qual possui resistência interna nula. A corrente **anotada deverá ser a corrente de pico**. O fato do amperímetro possuir resistência nula permite uma rápida passagem de elétrons através do circuito externo, trazendo duas conseqüências para a pilha: i) Rápida polarização dos eletrodos, o que leva a ddp entre os eletrodos para um valor próximo a zero, e também ocasiona a rápida diminuição no valor da corrente verificada no leitor; ii) Rápido descarregamento da pilha.

II. Verificação dos pólos da pilha – experiências de eletrólise

Será descrito detalhadamente apenas o procedimento para a investigação a ser realizada na solução de NaCl. Para as outras soluções serão frisadas apenas as etapas diferentes.

Após a realização de cada um dos testes, lavar os dois eletrodos metálicos com água destilada (disponível sobre a bancada) a fim de evitar contaminação da solução a ser utilizada no procedimento posterior.

a. Eletrólise do NaCl

- i. Em um bquer de pequena capacidade, contendo solução de NaCl, colocar, aproximadamente, 3 gotas de fenolftaleína (indicador ácido-base);
- ii. Mergulhar os dois fios de cobre conectados aos pólos da pilha, levemente afastados um do outro, na solução eletrolítica;
- iii. Devido à energia fornecida pela pilha, haverá eletrólise da solução;
- iv. No catodo, haverá desprendimento do gás hidrogênio (após a redução de todo o oxigênio dissolvido na solução e presente nas proximidades do eletrodo nos primeiros segundos). Este processo causa um aumento da alcalinidade nas proximidades do eletrodo (falta H^+ e sobra OH^-), provocando a mudança de cor do indicador de incolor para rosa, acima de pH 8,3;
- **IMPORTANTE:** como as reações que ocorrem na solução eletrolítica não são espontâneas, o que verificamos é o funcionamento de uma célula eletrolítica. Em tais dispositivos **o catodo será o pólo negativo do sistema**.
- Identificar as meia-reações que ocorrem em cada um dos pólos (utilize a tabela disponível na apostila).

b. Eletrólise da água acidulada (contendo HCl)

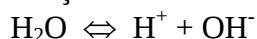
- i. Mergulhar os dois eletrodos de Cu na solução de HCl durante alguns minutos;
- ii. Verificar os fenômenos que acontecem;
- iii. Identificar as meia-reações que ocorrem em cada um dos pólos.

c. Eletrodeposição do cobre

- i. Trocar o eletrodo de cobre ligado ao zinco por um de níquel-cromo lixado (fio prateado disponível na bancada);
- ii. Mergulhar os dois eletrodos em uma solução de $CuSO_4$ durante alguns minutos;
- iii. Retirar os eletrodos e verificar sobre qual deles ocorre deposição de cobre;
- iv. Identificar as meia-reações que ocorrem em cada um dos pólos.

Roteiro para chegar às reações de eletrólise

Para se chegar às reações que irão ocorrer durante a eletrólise, deve-se, inicialmente, verificar quais são as espécies presentes na solução e que podem participar das reações eletroquímicas, ou seja, que podem ganhar ou perder elétrons, reduzindo-se ou oxidando-se, respectivamente. Deve-se considerar apenas as espécies presentes inicialmente na solução, não devendo ser consideradas espécies formadas em virtude das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos. Como todas as soluções utilizadas são aquosas, deve-se sempre considerar o equilíbrio de dissociação da água, e a presença dos íons H^+ e OH^- :



Para descobrir a **reação de oxidação** devem ser consideradas todas as **espécies que, potencialmente, podem ceder elétrons, ou serem oxidadas, incluindo o próprio metal do qual é constituído o eletrodo**. Será oxidada a espécie que tiver o menor potencial de redução, pois isto significa que a mesma pode ser oxidada mais facilmente (tem menor afinidade por elétrons). **O metal constituinte do anodo deve ser sempre considerado como um potencial doador de elétrons, com os íons metálicos indo para a solução.**

Para identificar a **reação de redução**, devem ser consideradas todas as espécies que podem ganhar elétrons, sendo que a reação que ocorre é a da **espécie que possuir maior potencial de redução**, pois isto significa que a mesma tem maior tendência a ganhar elétrons. No caso do **metal que constitui o catodo, não deve ser considerada a hipótese de o mesmo participar das reações eletroquímicas de redução, pois o metal já está na forma reduzida**, e funcionará apenas como um condutor eletrônico sobre o qual ocorrem as reações de redução, devendo ser considerado inerte.

A seguir está apresentada uma tabela de potenciais padrão de redução (E^0) para diversas espécies. Para uma avaliação rigorosa, os potenciais de equilíbrio deveriam ser calculados, para cada situação, pela equação de Nernst. Quando os valores são muito distantes entre si, contudo, o cálculo pode ser desnecessário:

Reação	E^0 red. (V)
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$	zero
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,347
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+ 0,401 (solução neutra)
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,815 (solução ácida)
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 1,96
$2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,940

III. Desprendimento do gás cloro

Este procedimento será realizado de maneira demonstrativa pelo professor. A solução utilizada para a realização do experimento será a de HCl. Para a realização deste experimento será utilizada uma fonte de tensão disponível no laboratório. **Antes de usar a fonte de tensão, tente trocar o eletrodo de cobre por um de titânio (ligado no anodo da pilha) e veja o que ocorre usando a pilha construída como fonte de tensão..** Depois, siga as instruções abaixo;

- Colocar a fonte no modo de funcionamento de tensão;
- Tome um fio de Pt ou de titânio (o importante é que o material seja inerte);
- Conecte este fio ao pólo positivo da fonte de tensão;
- Ao pólo negativo da fonte conecte um dos eletrodos de Cu;
- Imergir os dois eletrodos, levemente separados, na solução eletrolítica;
- Girar, lentamente, o botão de regulação da voltagem aplicada;
- Verificar o que ocorre na superfície de cada um dos eletrodos;
- Identificar as meia-reações que ocorrem em cada um dos pólos e tensão mínima para que ocorram.

Fundamentação teórica para esta etapa do procedimento experimental

O objetivo desta etapa é a produção de gás cloro a partir de uma solução de HCl.

Se você observar a tabela de potenciais disponível nesta apostila, verá que o par Cl_2/Cl^- possui o maior valor de potencial de redução. Ao forçarmos reações de oxidação, ocorrerá primeira a reação que apresentar o menor potencial de redução.

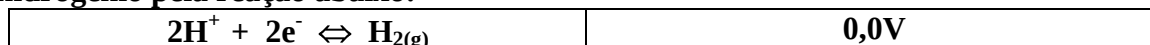
Entre todas as espécies presentes no béquer, há duas que podem sofrer oxidação: o ânion cloreto, Cl^- e o ânion hidroxila, OH^- . Observando a tabela de potenciais padrão de redução para essas espécies, verifica-se que a hidroxila tem maior tendência a sofrer oxidação (menor potencial de redução) e formar o gás oxigênio.

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,815 (solução ácida)
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36

A pergunta que fica é **porquê ao aplicarmos potenciais anódicos mais elevados só verificamos a produção do gás cloro (cheiro) e não o de oxigênio?** Isso ocorre devido a uma maior polarização na reação de produção de oxigênio sobre titânio em comparação com a produção de cloro. A cinética fez inverter o que se esperaria do ponto de vista apenas termodinâmico.

Afinal, a indústria de soda cloro não conseguiria produzir o gás cloro, e sim, apenas oxigênio, se isso não ocorresse.

No cátodo também ocorre a evolução de um gás, mas esse você já sabe: é o hidrogênio. Afinal estamos num meio ácido e polarizando catodicamente, só podemos ter a formação do gás hidrogênio pela reação abaixo:



4.2.3 Construção de um acumulador de placas de chumbo

IMPORTANTE: Durante todo o procedimento experimental com o acumulador, tomar o máximo cuidado ao manipular o H_2SO_4 , evitar contato com as mãos, respingos nos olhos ou nas roupas.

I - Procedimento para preparação do acumulador:

- Num vidro de relógio, e com o auxílio de uma espátula de madeira, misturar PbO e solução 6N de H_2SO_4 até formar uma pasta úmida e consistente. (esmague as pelotas de PbO com a espátula de modo que a pasta fique o mais homogênea possível);
- Preparada a pasta, encher os alvéolos das duas placas de chumbo disponíveis sobre a bancada (as placas já estarão devidamente lixadas);
- Limpar a pasta excedente;
- Envolver as duas chapas de chumbo, separadamente, com folhas de material isolante perfuradas;
- Prender as duas placas com o auxílio de um elástico;
- Mergulhar o conjunto preparado no recipiente plástico contendo o H_2SO_4 . Um esquema representativo está apresentado na Figura 8.

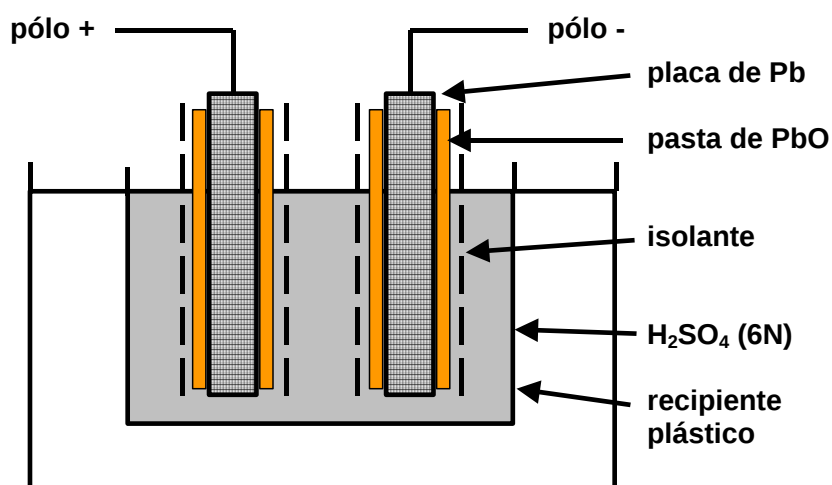


Figura 8 – Esquema de montagem do acumulador de chumbo ácido

II - Procedimento para a carga do acumulador

- Ligar cada placa de chumbo do acumulador, identificadas por um fio vermelho e um preto, a cada um dos pólos da fonte de tensão;
- Ligar a placa identificada com o fio preto ao pólo negativo da fonte de tensão (tensão de mais ou menos 6V), e a placa identificada com o fio vermelho ao pólo positivo;
- Ligar a fonte de tensão e deixar o acumulador **carregar durante aproximadamente dois minutos**.

A finalidade desta carga inicial é transformar o PbO do pólo negativo em chumbo esponjoso e o PbO do pólo positivo em PbO_2 , assim, após o acumulador carregado teremos:

✓ Pólo positivo: $\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$ (marrom)

✓ Pólo negativo: $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}^0$ (cinzento)

Importante: Deve-se destacar que, após a primeira carga, o **PbO deixará de existir**, pois **durante a descarga**, tanto no pólo positivo como no pólo negativo, ocorre a **formação de Pb^{2+}** , que irá se combinar com os íons SO_4^{2-} da solução.

III - Experiência com o acumulador

A **experiência com o acumulador** consistirá, essencialmente, dos mesmos procedimentos experimentais utilizados para testar a pilha construída, por isto, **as etapas serão descritas sucintamente**:

- Verificar se o acumulador acende a lâmpada de dois volts;
- Verificar a ddp do acumulador com um voltímetro;
- Verificar a corrente (de pico) do acumulador com o amperímetro;
- Identificar as pólos do acumulador (utilizando a solução de NaCl); repetir experimentos de eletrólise;
- Recarregar o acumulador;
- Desmontar o acumulador, desembulhar cuidadosamente as chapas de Pb, e verificar a coloração dos pólos;
- Dispor os resíduos sólidos conforme orientação do professor.

10. EXPERIÊNCIA 4

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS/ SÉRIE GALVÂNICA

Profa. Idalina V. Aoki

CONCEITOS TEÓRICOS ABORDADOS:

Corrosão (potencial de corrosão, escala de nobreza prática dos metais). Ligações metálicas, eletroquímica (reações não espontâneas, polaridade de células eletrolíticas, eletrólise), corrosão (proteção catódica e anódica, ação sacrificial dos anodos).

1. SÉRIE GALVÂNICA

A série galvânica constitui-se em uma escala de nobreza prática dos metais quando imersos em uma solução eletrolítica. Quando imersos, os metais assumem um potencial eletroquímico denominado **potencial de circuito aberto**, que pode corresponder ao **potencial de equilíbrio** do metal na solução ou ao **potencial de corrosão**, quando sofrer ataque nesse meio. Analisamos a seguir estes dois conceitos.

1.1 Potencial de equilíbrio

Na eletroquímica, todos os eletrodos são caracterizados por um determinado valor de potencial elétrico de equilíbrio ($E_{eq.}$, geralmente fornecido em Volts), no qual as velocidades das reações de oxidação e de redução do par são iguais. Assim, genericamente, se considerarmos um metal (M) imerso em uma solução de seus próprios íons (M^{2+}) formando um eletrodo:



O potencial desenvolvido neste eletrodo é denominado de **potencial de equilíbrio** e ele é caracterizado pela **existência de uma só espécie química (no caso, o metal M) que sofre as reações de redução e de oxidação** na interface, as quais **ocorrem com a mesma velocidade**. Não há corrente líquida atravessando o eletrodo, quando este está em equilíbrio.

O valor do potencial de equilíbrio assumido por uma determinada reação de eletrodo depende da temperatura, tipo e concentração de íons metálicos na solução. Nas condições padrão, esse potencial é calculado pela expressão abaixo e esses são os valores que aparecem na série eletroquímica:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Para corrigir esse valor para condições distintas das condições padrão, se utiliza a **equação de Nernst**: $E_{eq.} = E^0 + (RT/nF) \ln \frac{[Oxi]^a}{[Red]^b}$

OBSERVAÇÃO: Na eletroquímica moderna, quando nos referimos ao potencial de uma reação redox num eletrodo, estamos falando do potencial de redução, ou seja da tendência a ganhar elétrons. Note que na série eletroquímica, as reações de eletrodo são sempre escritas na direção da reação de redução. Assim, neste texto e durante todo o curso, todas as vezes que nos referirmos a potencial de uma reação de eletrodo, estaremos falando do potencial de redução. Isto foi estabelecido pela IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) em 1957.

2.2 Potencial de corrosão

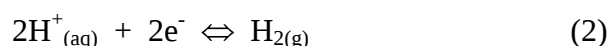
a) *Introdução teórica*

A associação de um condutor eletrônico (geralmente um metal) com um condutor eletrolítico (mais comumente uma solução contendo íons dissolvidos) **constitui um eletrodo**. Se um par de eletrodos, conectados por intermédio de um condutor metálico externo e separados espacialmente, for imerso em uma solução eletrolítica, será formada uma célula eletroquímica. Se na célula em questão ocorrerem reações eletroquímicas espontâneas, a mesma poderá ser usada para produzir energia elétrica a partir da energia liberada pelas transformações físicas e/ou químicas que ocorrem na superfície do eletrodo. Neste caso o conjunto é denominado célula galvânica ou pilha.

Por outro lado, se o sistema descrito no parágrafo anterior necessitar de um fornecimento de energia externa para que ocorram reações eletroquímicas na superfície do eletrodo o conjunto será denominado de célula eletrolítica. Nas células eletrolíticas as reações não são espontâneas.

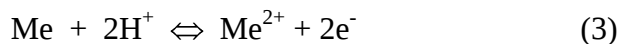
De uma maneira genérica e simplificada, podemos dizer que o potencial de um eletrodo está diretamente ligado à facilidade de ocorrência da reação de redução, ou seja, quanto maior o potencial de uma reação de eletrodo maior será a tendência da espécie oxidada se reduzir.

Suponha que tomemos um metal (M) qualquer e o coloquemos em uma solução contendo íons (H^+). A reação de oxirredução do eletrodo M^{2+}/M é representada pela equação (1), enquanto a reação de oxirredução do par H^+/H_2 é a seguinte:



Se o potencial de equilíbrio da reação (2) for maior que o potencial de equilíbrio da reação (1), quando o metal (M) for imerso na solução contendo íons hidrogênio, estes últimos buscarão elétrons na superfície do metal, transformando-se em H_2 , enquanto o metal perderá elétrons transformando-se em íons metálicos que vão para a solução.

A reação global do processo é representada pela equação (3), que é a soma das meia-reações (1) e (2), com a primeira sendo escrita no sentido inverso:



Ambas as reações descritas no parágrafo acima ocorrem sobre a superfície do metal, e a velocidade de dissolução (oxidação) do metal tem que ser exatamente igual à velocidade de redução do íon hidrogênio, de maneira a manter a eletroneutralidade do sistema como um todo. Trata-se de um estado estacionário, pois temos o envolvimento de duas espécies: metal M e o cátion H^+ .

Em função da ocorrência de ambas as reações de oxirredução na superfície do metal (sobre o metal há regiões com características anódicas e outras com características catódicas), este assumirá um potencial intermediário cujo valor estará situado entre o potencial de equilíbrio (E_{eq}) do par M^{2+}/M (Eq. 1) e o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio (Eq. 2). Este potencial representará o potencial misto ou equipotencial da superfície do metal, pois essa pilha de corrosão está curtocircuitada. Esse potencial também é denominado de **POTENCIAL DE CORROSÃO DO METAL NO REFERIDO MEIO**, pois o metal é oxidado ou dissolvido às custas da redução do cátion H^+ do meio gerando gás hidrogênio sobre a superfície do metal.

Nessa situação de equivalência dos processos anódico e catódico (ambos ocorrem com igual velocidade) o potencial do metal não é mais o de equilíbrio, pois, por definição, este exige velocidades iguais de reações anódicas e catódicas para uma só espécie, tal como representado nas equações (1) e (2). Assim, os milhares de microanodos e de microcatodos da superfície do metal estarão curtocircuitados, e, portanto, no mesmo potencial que é o potencial de corrosão (E_{corr}).

Os microcatodos e microanodos se originam em pequenas diferenças microestruturais existentes na superfície do metal. No próprio metal existem regiões mais nobres (ávidas por elétrons) que outras, e estas últimas são obrigadas a enviar elétrons para a primeira. Os íons H^+ da solução irão buscar os elétrons para se reduzir sobre estas regiões mais nobres causando a corrosão do metal nas regiões menos nobres.

Na Figura 1, as curvas de polarização são obtidas experimentalmente e representam as equações cinéticas que regem as reações de oxirredução envolvidas no processo. O potencial de corrosão corresponde ao único ponto de interseção entre as duas curvas, e no mesmo temos velocidades iguais para as reações de oxidação e de redução. A velocidade é representada por i_{corr} , densidade de corrente de corrosão.

b) Definição

O potencial de corrosão, que também é chamado de potencial misto, ou equipotencial, potencial de estado estacionário, ou ainda de potencial de circuito aberto, corresponde ao potencial em que a reação catódica (redução) de uma espécie do meio tem praticamente a mesma velocidade da reação anódica de dissolução do metal (oxidação).

No potencial de corrosão o metal está afastado do seu potencial de equilíbrio, pois este foi polarizado anodicamente, apresentando potencial mais positivo que o do equilíbrio. Já a reação catódica (para o caso em questão a reação de evolução do H_2) terá seu potencial diminuído em relação ao seu valor de equilíbrio, e dizemos que a mesma estará polarizada catodicamente.

O potencial de corrosão de um metal em um determinado meio varia com a concentração dos íons em solução (tanto de Me^{2+} como H^+), temperatura, grau de agitação da solução, presença de películas na superfície do metal (passivação), presença de espécies agressivas na solução, etc.

Se um metal corrói em um determinado meio, o potencial de corrosão (medido na prática) será sempre maior do que o potencial de equilíbrio deste mesmo metal (obtido nas tabelas). O metal é dito polarizado anodicamente.

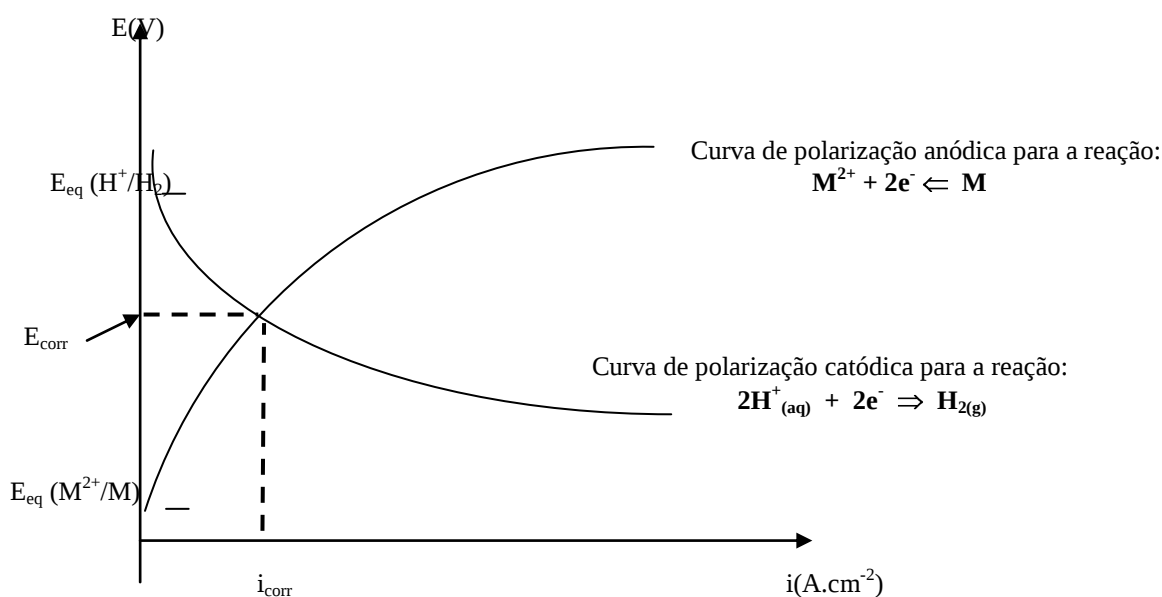


Figura 1 – Curvas de polarização para os pares M^{2+}/M e H^+/H_2 mostrando o potencial de corrosão. Ponto de interseção entre as duas curvas.

Os metais podem ser classificados quanto à sua **nobreza pela escala de nobreza termodinâmica** que é a **série eletroquímica** (condições padrão), ou por seus potenciais de equilíbrio para condições fora das do padrão (aplicando a eq. de Nernst) e podem ser classificados pela **escala de nobreza prática (ou série galvânica)** onde se leva em conta o potencial de corrosão do metal no meio. A nobreza relativa de um metal pode variar de um meio para outro, pois, como vimos acima, o potencial de corrosão dos metais depende de fatores cinéticos que variam entre as diferentes soluções eletrolíticas. Na série galvânica, se o metal sofre corrosão no meio em questão, o potencial registrado é maior que o potencial de equilíbrio do metal.

a) Potencial, uma medida relativa

O potencial de um eletrodo (associação metal com uma solução eletrolítica) é uma grandeza relativa. Desta maneira, sua medição é feita associando-se o eletrodo do qual se deseja conhecer o potencial a um outro eletrodo que possua um potencial estável e conhecido. Este último tipo de eletrodo é chamado de **eletrodo de referência**. Existem diversos tipos de eletrodo que podem ser usados como referência, entre os quais podemos citar:

- i. Eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl)
- ii. Eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)
- iii. Eletrodo de calomelano saturado (ECS)
- iv. Eletrodo de cobre sulfato de cobre saturado (Cu/CuSO₄)

Dos eletrodos listados acima, o EPH é a referência primária e ao mesmo foi atribuído o potencial zero.

No processo de medição do potencial, o **eletrodo** do qual desejamos **conhecer o potencial** é conectado ao **pólo positivo** de um voltímetro, enquanto o **eletrodo de referência** é conectado ao **pólo negativo**. Os eletrodos de referência são construídos de uma maneira tal que existe um contato iônico entre a solução do eletrodo de referência e a solução na qual o eletrodo do qual desejamos conhecer o potencial está imerso de maneira a fechar o circuito (se não houver este contato iônico o circuito fica aberto e não podemos efetuar a medida do potencial).

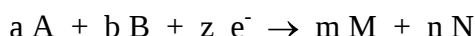
Como existem diversos sistemas de referência, e, em princípio, qualquer um deles pode ser utilizado para medir o potencial de um eletrodo, devemos sempre informar em relação a qual sistema de referência o potencial foi obtido. Esta última providência permite que possamos comparar os valores de potenciais medidos com os diferentes sistemas de referência. Para compararmos potenciais, eles devem estar referenciados ao mesmo eletrodo de referência. Assim, pode ser necessário fazer conversões. No laboratório, usualmente medimos potenciais com eletrodos de referência de Ag/AgCl. As tabelas de potenciais de equilíbrio, por sua vez, usualmente utilizam o eletrodo padrão de hidrogênio como referência. A conversão entre estas duas escalas é dada por:

$$E_{\text{escala H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{escala Ag/AgCl}} + 0,197 \quad (\text{V}) \quad (5)$$

Uma analogia: Quando fornecemos uma temperatura, devemos sempre informar em que escala foi feita a leitura, além do mais, existe a possibilidade de conversão de uma escala de temperatura para outra, o que pode ser feito também com as medidas de potencial usando os diferentes eletrodos de referência.

b) Potencial em função da concentração dos íons – Equação de Nernst

As tabelas de potenciais de equilíbrio apresentam estes potenciais no chamado “estado padrão”, que corresponde a atividades unitárias para as espécies reduzidas e oxidadas. Para situações diferentes da padrão, para uma reação



o potencial de equilíbrio é dado pela equação de Nernst

$$E = E^0 - \frac{R T}{z F} \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b} \quad (6)$$

Em nosso caso, podemos assumir os seguintes valores de atividade:

- | | |
|---|---------------------------------|
| - íon em solução diluída: | $a = \text{concentração molar}$ |
| - íon inicialmente inexistente em água destilada: | $a = 10^{-6} \text{M}$ |
| - metal sólido, puro: | $a = 1$ |
| - gás puro: | $a = \text{pressão em atm}$ |

Assim, por exemplo, o potencial de equilíbrio de Fe ($E_{EPH}^0 = -0,440$ V, número de elétrons = 2) a 298 K em uma solução sem íons de Fe é dado por

$$E_{Fe EPH} = -0,440 - \frac{8,31}{2} \frac{298}{96500} \ln \frac{1}{(10^{-6})^1} = -0,440 - \frac{0,059 \cdot 6}{2} = -0,440 - 0,177 = -0,617 \text{ V}$$

2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS

Introdução

A eletrodeposição de metais é um conjunto de processos que permite, por meio de uma eletrólise, recobrir objetos, em geral metálicos, com uma camada de um ou mais metais. Há dois tipos de processos de eletrodeposição: galvanostegia e galvanoplastia, os quais, em conjunto, constituem a **galvanotécnica**.

A eletrodeposição é um processo não espontâneo pois para que o mesmo ocorra é necessária a utilização de uma fonte de tensão externa, que provocará as reações de oxirredução. Nela a peça a ser recoberta funciona como catodo do processo, e sobre ela irá ocorrer reações de redução.

Na eletrodeposição a peça a ser revestida será o pólo negativo do processo com os íons metálicos se reduzindo sobre a mesma. A Figura 2 apresenta o esquema de montagem da eletrodeposição:

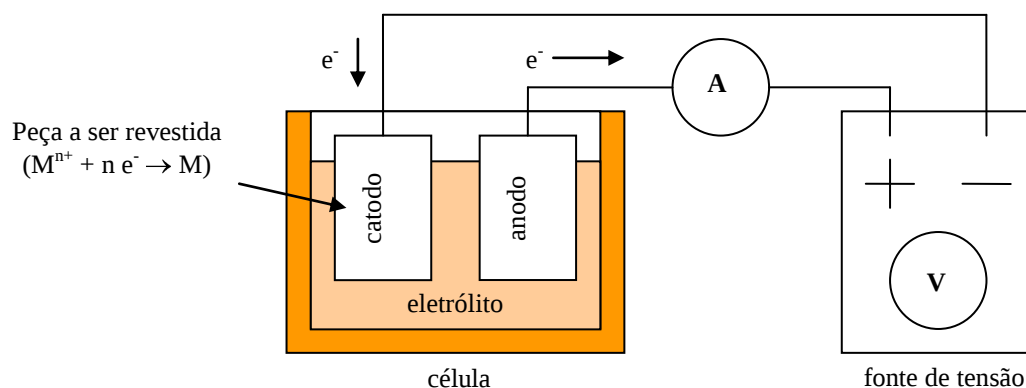


Figura 2 – Célula eletrolítica e fonte de tensão

2.1 REVESTIMENTOS ELETRODEPOSITADOS

2.1.1 Galvanostegia: processo de eletrodeposição cuja finalidade principal é prevenir ou controlar a corrosão de um substrato metálico (peça sobre a qual será feito o revestimento), modificar as propriedades físicas e mecânicas do mesmo, ou obter um efeito decorativo desejado.

2.1.2 Galvanoplastia: processo de eletrodeposição cuja finalidade é a reprodução eletrolítica de objetos. Este processo exige a preparação prévia de um negativo, que pode ser feito em cera, plástico ou metal.

Embora o processo mais utilizado seja a galvanostegia, não se adota esse nome, pois o mesmo não teve aceitação geral e se encontra apenas nos livros. Para evitar confusões, é preferível adotar o termo **galvanotécnica** para a designação da arte de revestir por processos químicos e/ou eletrolíticos superfícies metálicas com outros metais. O objetivo da eletrodeposição é:

- 1) Proteger certos metais da ação da corrosão;
- 2) Aumentar a espessura de peças;
- 3) Aumentar a dureza superficial de peças e componentes;
- 4) Melhoria estética de produtos, peças e componentes.

No caso da proteção contra a corrosão, pode-se revestir o metal com outro mais nobre, **revestimento catódico**, ou então com um metal menos nobre, **revestimento de sacrifício ou anódico**.

2.1.3 Revestimentos anódicos e catódicos: Revestimentos metálicos podem ser anódicos ou catódicos em relação ao substrato. Revestimentos **anódicos** provêm uma proteção sacrificial ao substrato exposto nas descontinuidades do revestimento. Por exemplo: **revestimentos de zinco e cádmio sobre aço protegem o aço por ação sacrificial**. Devido ao mecanismo de proteção oferecido pelos revestimentos anódicos, a existência de falhas no revestimento não representa um problema grave para o efeito de proteção pois o revestimento irá corroer enquanto o metal permanece intacto.

No caso de revestimentos que são **catódicos** em relação ao substrato, o revestimento é resistente e o substrato é atacado nas descontinuidade do revestimento. Revestimentos decorativos de **níquel e cromo** são **catódicos em relação ao substrato de aço**. O efeito de proteção oferecido pelos revestimentos catódicos é do tipo barreira e a presença de descontinuidades no revestimento é indesejável uma vez que nelas o substrato irá corroer de maneira localizada.

2.1.4 Ensaios Acelerados em Meios Simulados: São ensaios realizados para testar a resistência à corrosão de revestimentos.

Ensaios em câmara de névoa salina (salt spray) são os ensaios de corrosão acelerada mais comumente usados em laboratório. Eles foram originalmente desenvolvidos para avaliar revestimentos metálicos sobre aço exposto a atmosferas marinhas simuladas. O aparato consiste, essencialmente, de uma câmara onde as amostras são posicionadas a um determinado ângulo com a horizontal, e água do mar artificial é pulverizada através de aspersores. A taxa de ataque é influenciada pelo ângulo da amostra com a horizontal e pela concentração da solução de NaCl. Uma modificação deste ensaio é o ensaio de névoa acidulada com ácido acético, acelerado por cobre, e é usado extensivamente para testar revestimentos de Ni-Cr sobre aço e zinco.

Outro ensaio acelerado em meio simulado é o **ensaio em câmara de “Kesternich”** realizado em meio contendo alta umidade e dióxido de enxofre, que é utilizado para testar componentes revestidos simulando atmosferas industriais poluídas.

Atualmente, montagens na forma de cabines ou câmarasfechadas são comercialmente disponíveis, nelas diversas variáveis atmosféricas podem ser introduzidas e controladas para simular variações na frequência de umedecimento e secagem, umidade, direções do vento, teor de SO₂, temperatura do ar, etc.

2.1.5 Propriedades e usos de revestimentos de zinco: A propriedade técnica mais importante das camadas de zinco é a sua resistência à corrosão. Isto é justificado através da camada protetora que se forma em contato com a atmosfera. O ataque dos diferentes climas sobre as camadas de zinco é variável. Enquanto que com a atmosfera rural e com a atmosfera marinha há um pequeno ataque, pode-se dizer que em atmosferas industriais o ataque é mais intenso. O SO₂ presente na atmosfera industrial pode ser oxidado a SO₃ cataliticamente (tal oxidação ocorre devido à presença de óxidos na camada protetora citada). O SO₃ combinado com H₂O, forma ácido sulfúrico, que ataca o zinco, dando-se a formação de sulfatos de zinco solúveis que são eliminados com a chuva, caracterizando, então, o desgaste. No caso do clima marinho, as partes que estão em contato contínuo com a água são atacadas. A dureza das camadas de zinco pode ser influenciada pelas condições de deposição e pela composição do eletrólito.

As camadas de zinco são empregadas para aumentar a resistência à corrosão assim como para fins decorativos (zinco brilhante). Dada uma condição de serviço, a espessura mínima necessária para a proteção do substrato (aço) foi classificada pela Norma ASTM B 633 - 85, conforme a tabela abaixo:

Condição de serviço	espessura mínima (μm)
muito agressivo	25
agressivo	12
moderado	8
pouco agressivo	5

2.1.6 Propriedades e usos de revestimentos de cromo: Camadas de cromo com espessura de até 5 μm referem-se ao **cromo decorativo**; espessuras **maiores que 5 μm** representam a **cromação dura**. Os revestimentos de cromo duro possuem excelentes propriedades mecânicas como dureza e resistência ao desgaste. Para **fins industriais** de proteção à corrosão, é necessário uma **espessura mínima de 25 μm** e nunca é aplicado diretamente sobre aço, havendo uma deposição prévia de cobre e níquel.

Pela Norma ASTM B 650-95 (Standard Specification for Electrodeposited Engineering Chromium Coatings on Ferrous Substrates), classifica-se como N^o 1 os depósitos com espessura entre 2,5 e 25 μm e como N^o 2 os depósitos com espessura maior que 25 μm. **O cromo eletrodepositado contém sempre quantidades apreciáveis de hidrogênio**, o qual tem grande influência sobre a fragilidade do metal, mas nenhuma sobre a dureza.

As camadas eletrodepositadas de cromo caracterizam-se por possuir uma **elevada quantidade de fissuras** em sua microestrutura, sendo as mesmas originadas das **tensões internas resultantes da liberação de hidrogênio e de mudança de estrutura cristalina**. Esta mudança é caracterizada pela transição espontânea de uma estrutura metaestável hexagonal para uma estrutura estável cúbica de corpo centrado (ccc). Nas camadas mais espessas, há maior número de camadas sobrepostas com fissuras.

As peças cromadas conseguiram obter campos de aplicação desde sua introdução na galvanotécnica prática, sendo atualmente um metal indispensável, tanto no sentido decorativo como no de aplicação, em virtude de suas valiosas propriedades técnicas como a elevada dureza.

2.2 O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

2.2.1 Eficiência de corrente

O processo de eletrodeposição é realizado em uma célula eletrolítica na qual o catodo é a peça sobre a qual se pretende depositar o metal (Figura 2). A tensão é aplicada por uma fonte, dando origem a uma ou mais reações no anodo e uma ou mais reações no catodo. No circuito circula uma corrente $I_{\text{resultante}}$, cujo valor é função da resistência do sistema eletroquímico e da tensão aplicada U (Figura 3). A potência gasta é dada por $P = U I$.

Em meios aquosos, é possível que, além da reação catódica de interesse — ou seja, a redução do metal —, ocorra também outra reação catódica paralela, a redução do cátion hidrogênio da água. Neste caso, parte da corrente utilizada será desperdiçada, uma vez que o objetivo não é produzir H_2 . Define-se, assim, uma eficiência de corrente catódica, dada por $\eta = m_{\text{real}} / m_{\text{teórica}}$, onde m_{real} é a massa depositada do metal (valor experimental) e $m_{\text{teórica}}$ é a massa de metal que seria obtida caso toda a carga elétrica utilizada fosse aplicada na redução do metal. Ela pode ser calculada a partir da carga $Q = I t$ (onde t é o tempo de deposição, em segundos, e I é a corrente, em A), utilizando a constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}_{\text{elétrons}}$):

$$m_{\text{teórica}} = \frac{Q M_M}{F z} = \frac{I t M_M}{F z} \quad (1)$$

onde M_M/z ($\text{g/mol}_{\text{elétrons}}$) é a massa do metal depositada por um mol de elétrons (M_M é a massa atômica do metal e z é o número de oxidação de seu íon)⁴. Assim:

⁴ A grandeza M/z é conhecida como *equivalente-grama*.

$$\eta = \frac{m_{\text{real}}}{m_{\text{teórica}}} = \frac{m_{\text{real}} F z}{M_M I t} \quad (2)$$

A eficiência de corrente catódica será tanto maior quanto menos intensa for a reação secundária (compete com a deposição do metal) de redução de hidrogênio em relação à redução do metal. A taxa de redução de hidrogênio depende do potencial catódico, do pH e da polarização da reação de redução de hidrogênio. A polarização corresponde ao afastamento do potencial aplicado em relação ao potencial de equilíbrio da reação, e reflete a cinética da mesma.

Quanto mais lenta uma reação, maior o afastamento do equilíbrio necessário para que ela ocorra, ou seja, maior a polarização, e vice-versa. Para a deposição de metais pouco nobres, como zinco e cromo, o potencial aplicado precisa ser muito negativo, favorecendo a redução de hidrogênio. Neste caso, a polarização de hidrogênio pode ser importante para assegurar uma eficiência elevada. Sobre alguns metais, como por exemplo o zinco, a polarização para formação de hidrogênio é muito grande, e ocorre pouca redução do hidrogênio (Figura 4). No caso do cromo, pelo contrário, além de ocorrer uma baixa polarização de hidrogênio, o próprio potencial aplicado é muito mais negativo, favorecendo a maior produção do gás, diminuindo sensivelmente a eficiência de corrente.

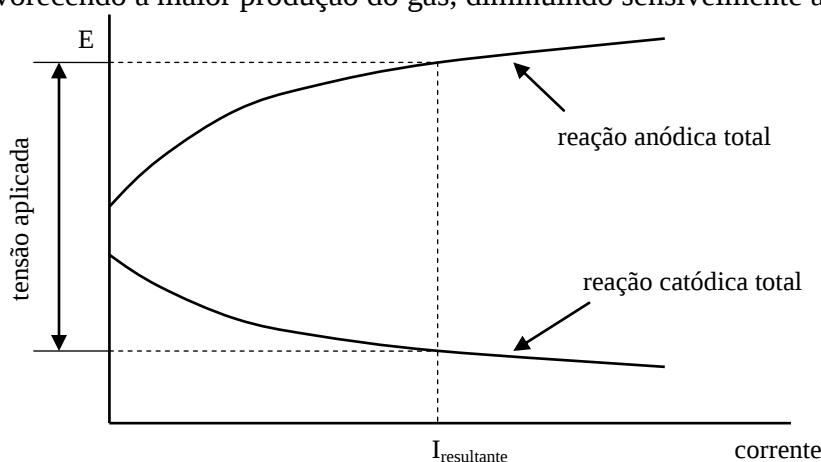


Figura 3 – Curvas de polarização das reações totais anódicas e catódicas

2.2.2 Pré-tratamento das peças

O substrato a ser revestido deve estar em condição de receber o revestimento. De forma a se conseguir essa condição, um ou mais processos de pré-tratamento devem ser empregados para remoção de contaminantes superficiais e remoção de produtos de corrosão. Um dos principais problemas da presença de contaminantes superficiais é a diminuição das características de adesão entre o revestimento e o substrato metálico resultando em um revestimento com características menos protetoras.

a. Pré-tratamentos para remoção de contaminantes superficiais

Contaminantes superficiais surgem como resultado de processos de fabricação anteriores e/ou aplicações deliberadas, e geralmente consistem de matéria orgânica, tais como óleos, graxas, ceras, tintas, vernizes, ou matéria inorgânica, como pós metálicos, sujeiras transportadas pelo ar e outros. Estes contaminantes são removidos por desengraxamento alcalino eletrolítico, sendo, portanto um processo não espontâneo.

Metais ferrosos são desengraxados anodicamente, isto é, o aço é o anodo na cuba eletrolítica; e ligas à base de cobre são desengraxadas catodicamente, isto é, o cobre é o catodo na cuba eletrolítica.

A ação de desengraxamento pode ocorrer devido a dois mecanismos diferentes: formação de bolhas de gás sobre a superfície do material (H_2 ou O_2 , dependendo do caso), e do excesso de OH^- formado nas proximidades da superfície do metal. As bolhas de gás deslocam mecanicamente a sujeira, e o álcali (OH^-) produzido catodicamente tem uma ação detergente.

O desengraxamento eletrolítico não é apropriado para zinco, estanho, chumbo, alumínio e outras ligas leves, que são instáveis em meio alcalino.

b. Pré-tratamentos para remover produtos de corrosão

As superfícies de materiais que serão revestidos geralmente contêm produtos de corrosão que foram originados durante processos prévios de conformação a quente, ou processos de tratamento térmico (como exemplo, a carepa de laminação), e têm que ser removidos completamente para que o revestimento da superfície seja eficiente e apresente boas características de adesão. A remoção dos produtos de corrosão pode ser efetuada por meios mecânicos, tais como usinagem, polimento, ou por meios químicos ou eletroquímicos. Uma das objeções a esse tipo de tratamento é a própria ação corrosiva do banho, que, além de atacar a película de óxido, ataca também o metal base. Por isso, na indústria faz-se uso dos inibidores de corrosão, que deixam a película de óxido ser dissolvida, mas se adsorvem sobre a superfície do metal base, impedindo sua corrosão.

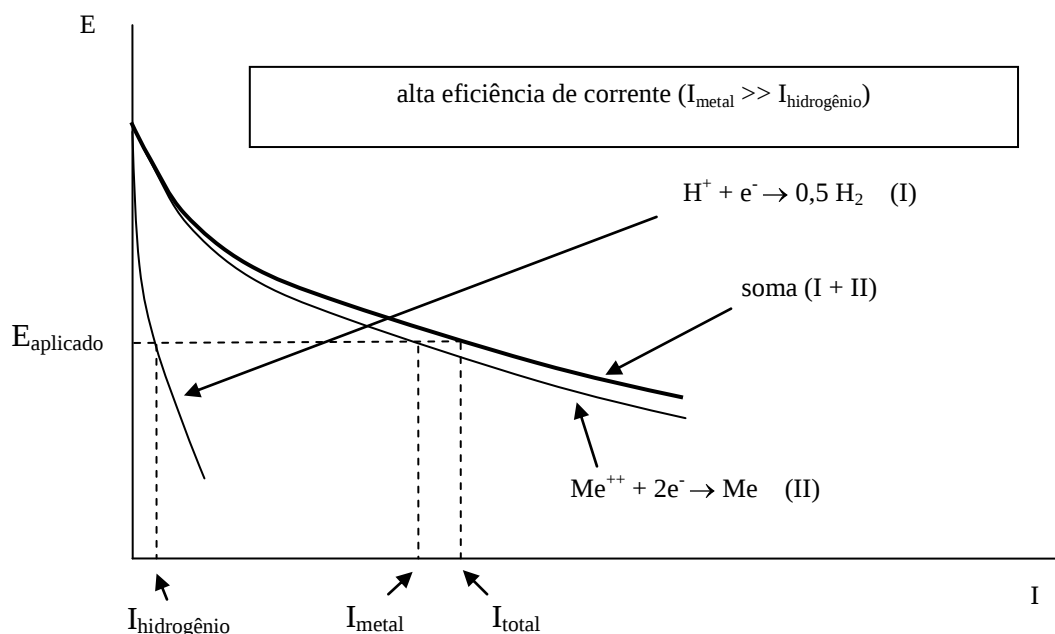


Figura 4 – Curvas de polarização das reações catódicas, com alta polarização de hidrogênio. A curva “soma” corresponde à corrente catódica total da Figura 2.

É o caso do zinco

No procedimento experimental, o pré-tratamento consistirá de lixamento, eventual decapagem ácida (usualmente desnecessária em nosso caso), desengraxamento eletrolítico e ativação. Todas as etapas de lavagem das peças serão feitas com água destilada, e as secagens com jato de ar quente. A lavagem abundante das peças com água entre as etapas do pré-tratamento e antes da imersão no banho de eletrodeposição é importante porque evita a contaminação do banho com elementos das etapas anteriores.

A Figura 5 mostra um diagrama de blocos com todas as etapas para um procedimento completo de eletrodeposição.

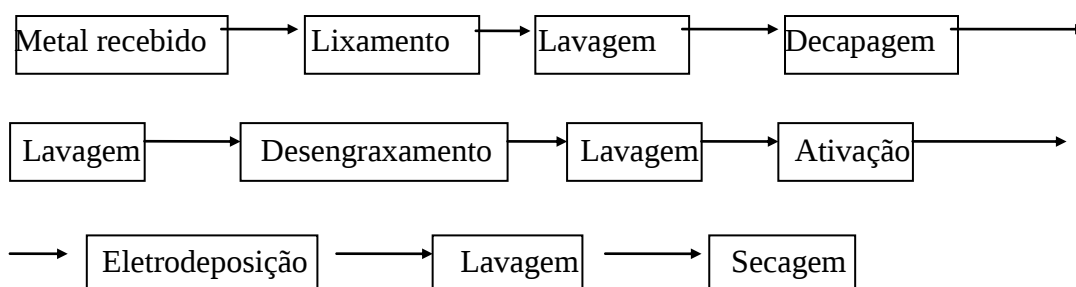


Figura 5 – Diagrama de blocos representando o processo completo de eletrodeposição

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SÉRIE GALVÂNICA

I. Construção da tabela da série eletroquímica para diversos materiais metálicos.

- i. Consultar a tabela de potenciais de equilíbrio-**padrão** para estes metais.
- ii. Calcular os **potenciais de equilíbrio** para as condições utilizadas, através da equação de Nernst (equação 6), com atividade unitária para os metais puros e atividade igual a 10^{-6} para os íons metálicos).
- iii. **Ordenar os metais pelos potenciais de equilíbrio e montar a tabela** (metal / potencial-padrão / potencial de equilíbrio).

Deve-se salientar que esses valores de potencial padrão de equilíbrio, E^0 , são calculados por considerações termodinâmicas: $\Delta G^0 = -n F E^0$.

II. Determinação da série galvânica e construção da tabela para os mesmos metais

A série galvânica é construída com os valores de potencial em circuito aberto, potencial misto ou de corrosão dos metais, quando imersos nos meios de interesse (utilizaremos HCl 25%). Cada grupo efetuará a medida de potencial de corrosão de um ou mais metais com relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl, utilizando um voltímetro digital de elevada impedância. Na Figura 6 é dado o esquema que será utilizado nas medidas de potencial.

Procedimento:

- i. Retirar a capa plástica da ponta do eletrodo de referência;
- ii. Lavar a ponta do eletrodo de referência com água destilada, e imergir a extremidade do eletrodo na solução;
- iii. Conectar o eletrodo de referência ao pólo negativo do voltímetro;
- iv. Lixar, lavar e secar a chapinha metálica;
- v. Prender a chapinha com um jacaré e conectá-la ao pólo positivo do voltímetro;
- vi. Imergir a chapinha na solução de maneira que **o jacaré não toque o líquido**;
- vii. Anotar o valor do potencial após 0, 2, 4 e 6 minutos de imersão;
- viii. Se o potencial estiver estável, considerar este valor. Se não estiver, fazer medidas adicionais.
- ix. Converter o valor (que está na escala do eletrodo de referência Ag/AgCl), para a escala padrão de hidrogênio (para permitir a comparação com a série eletroquímica, que usa esta escala). **Ordenar os metais pelos potenciais de equilíbrio e montar a tabela** (metal / potencial na escala Ag/AgCl / potencial na escala de hidrogênio).

III – Comparação entre as duas séries

IMPORTANTE: Quando imergimos um metal em uma solução eletrolítica contendo espécies oxidantes (por exemplo: O_2 ou H^+) o potencial de corrosão não se torna imediatamente constante. O tempo necessário para que o potencial assuma um valor estacionário, ou seja, que não varia com o tempo, depende da cinética das reações e de fatores como condição da superfície do metal, presença de óxidos superficiais, temperatura, etc.

IMPORTANTE: Se o potencial de equilíbrio do par M^{2+}/M for mais positivo que o do par H^+/H_2 , o metal não irá corroer no meio em questão. A fem da pilha de corrosão será negativa o que significa que o processo não é espontâneo e o metal não poderá corroer.

Portanto, faça a medida de potencial de cada metal imerso no meio agressivo em questão em relação ao eletrodo de referência utilizado e responda se o potencial medido é o potencial de equilíbrio do metal ou o seu potencial de corrosão.

IMPORTANTE: observe se há o desprendimento de hidrogênio sobre o metal. Se houver, o metal certamente está corroendo nesse meio.

Verifiquem:

- A série galvânica é semelhante à série eletroquímica, ou ocorre alguma inversão? Em caso positivo, qual seria o motivo?
- Os potenciais de corrosão estão acima ou abaixo dos potenciais de equilíbrio?

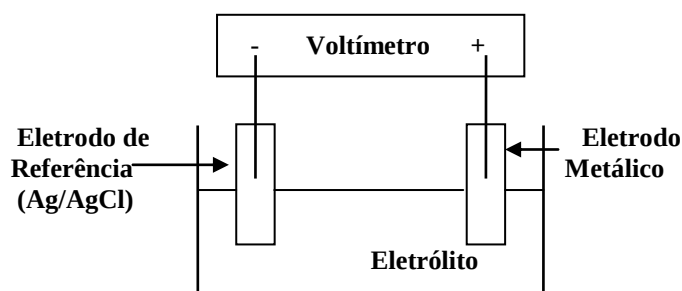


Figura 6 – Medida do potencial de corrosão

Atenção:

- ✓ Para a execução desta etapa, **cada equipe ficará responsável pela execução de uma parte do experimento. AO FINAL DO EXPERIMENTO VOCÊS DEVERÃO COPIAR O RESTANTE DOS DADOS DOS OUTROS GRUPOS.**
- ✓ Cada equipe deverá fazer os seus próprios cálculos e deixá-los registrados no relatório, INDEPENDENTEMENTE DE TER EXECUTADO, OU NÃO O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.
- ✓ Durante o procedimento experimental, evite colocar os dedos sobre as chapinhas, pegue-as sempre utilizando pinças (disponíveis na bancada). Ao pegar as chapinhas com as mãos você está colocando gordura na superfície das mesmas, o que pode prejudicar os resultados obtidos.
- ✓ Nesta etapa do procedimento, a área do eletrodo que será imersa na solução é irrelevante (potencial é uma grandeza intensiva e não extensiva).
- ✓ Após a primeira imersão do eletrodo de referência na solução, não é mais necessário retirá-lo até o final de todo o procedimento experimental, quando deverá ser lavado novamente e colocada a capinha plástica;
- ✓ Tomar o máximo cuidado para que o gancho ou jacaré não toque a solução eletrolítica. Se isto ocorrer, estaremos formando um par galvânico e comprometendo o andamento de toda a experiência.

3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS

Aparelhagem: Câmara de névoa salina; câmara de Kesternich; microscópios metalográficos; medidores de espessura de revestimento por medida de fluxo magnético; balanças analíticas; fontes de tensão, cubas eletrolíticas, chapas metálicas de chumbo, zinco e aço.

Reagentes: reagentes para a composição dos banhos de limpeza eletrolítica do substrato (desengraxamento + decapagem + ativação); de eletrodeposição de cromo e zinco e para as soluções de remoção dos revestimentos (“desplacantes”).

I. ELETRODEPOSIÇÃO DE CROMO: será feita a cromação dura sob o substrato de aço carbono 1010, resultando numa espessura de aproximadamente 10 a 15 μm . Banho de cromeação dura a ser utilizado segue as recomendações da Norma ASTM B 177-93 (Standard Guide for Chromium Electroplating on Steel for Engineering Use): Os anodos são de chumbo que não é atacado em meio de ácido sulfúrico e é barato.

- 250-350 g/l CrO_3

- teor de sulfato (ácido sulfúrico): 1,0-1,2%
- temperatura: em torno de 55°C
- densidade de corrente: 25-75 A/dm².

a) Preparação do corpo-de-prova: inicialmente, os corpos-de-prova serão lixados com lixas d'água de granas 320, 400, e 600. Depois disso, se as peças possuírem produtos de corrosão fortemente aderidos à superfície — o que usualmente não ocorre —, elas passarão pela decapagem, que consiste na imersão das mesmas em solução de ácido sulfúrico 25% durante 1min30s. Lava-se os corpos-de-prova, que passarão, então, pelo desengraxamento eletrolítico. O banho de desengraxamento a ser utilizado trata-se de uma solução comercial alcalina contendo hidróxidos de sódio, bicarbonatos, tensoativos e detergentes, e nesta deve-se providenciar a passagem de corrente elétrica, colocando o corpo-de-prova como catodo. Apenas o desengraxamento será efetuado. As condições operacionais para a preparação dos corpos-de-prova encontram-se na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Condições de operação: decapagem, desengraxamento e ativação.

	Decapagem	Desengraxamento	Ativação
Densidade de corrente (A/dm ²)	-	5	-
Tempo de imersão (min)	1,5	5	0,5

A partir daí, ele está pronto para a eletrodeposição. Neste ponto, pesar o corpo-de-prova e obter a massa inicial (**m₁**).

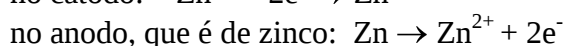
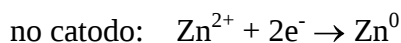
b) Eletrodeposição: a operação de eletrodeposição de cromo deve ser feita com muito cuidado uma vez que a solução utilizada é ácida e a saída de gases como H₂ e O₂ arrasta pequenas gotículas de ácido crômico, podendo prejudicar as mucosas internas das narinas. Para isso, dispomos de uma cuba eletrolítica provida de um sistema de exaustão para amenizar o odor e os efeitos prejudiciais à saúde.

Tabela 2 - Condições de operação no processo de eletrodeposição de cromo.

Temperatura	55°C	Constituição do banho:	
Densidade de Corrente	40 A/dm ²	Ácido Crômico (CrO ₃)	300 g/L
Tempo de eletrólise	45 min	Ácido Sulfúrico	3 g/L

Depois da eletrodeposição, lavar o corpo-de-prova revestido e secar em corrente de ar quente. Neste ponto, pesar o corpo-de-prova revestido pra ter a massa final (**m₂**).

II. ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO: Os depósitos de zinco serão obtidos a partir dos eletrólitos a base de cloretos para a obtenção de zinco brilhante. As reações que ocorrem são as seguintes:



a) Preparação do corpo-de-prova: seguir o mesmo procedimento do item 3.1. e pesar o corpo-de-prova (**m₃**).

b) Eletrodeposição

As condições são apresentadas na Tabela 3. Depois da eletrodeposição, lavar e secar o corpo-de-prova revestido e pesar o corpo-de-prova revestido (**m₄**).

Tabela 3 - Condições de operação no processo de eletrodeposição de zinco.

Temperatura	20 a 37°C	Constituição do banho	
Densidade de Corrente	2 a 4 A/dm ²	Cloreto de Zinco (ZnCl ₂)	75 g/L
pH	5,0 a 5,6	Cloreto de Potássio	212 g/L
Tempo de eletrólise	15 min	Ácido Bórico	20 g/L

III. TESTE DE ADERÊNCIA: A qualidade de um depósito eletrolítico é subordinada à sua aderência. O problema da aderência pode ser encarado como um problema de estrutura cristalina, já que a adesão máxima de um depósito eletrolítico ao metal base é conseguida quando os cristais desse último são continuados no depósito, ou seja, a rede cristalina do depósito metálico é coerente com a do substrato. As principais causas da má adesão são:

- a) a presença de substâncias estranhas (óxidos, graxas, etc) entre a base e o depósito;
- b) a presença de uma película superficial, estruturalmente mais frágil, sobre a base ou no início do depósito;
- c) a presença de tensões internas no metal depositado.

Conforme a norma ASTM B571 - 91 (Standard Test Methods for Adhesion of Metallic Coatings), há vários testes que verificam a aderência de depósitos sobre substratos. Abaixo, alguns deles são citados:

- a) Teste de fita adesiva (pull-off test): colar um pedaço de fita adesiva sobre o depósito (cortado em forma de malha) e puxar a mesma com um ângulo de 90° com a superfície. Se parte do depósito for destacado pela fita, fica evidente que a adesão não é satisfatória;
- b) Teste de dobramento: com o auxílio de uma morsa, dobre o corpo-de-prova na região de depósito até que as duas metades fiquem paralelas. Visualizar, através de microscópio, com baixo aumento. Se ocorreu descolamento ou fratura do depósito na região da dobra, conclui-se que há pequena adesão do depósito sobre o substrato;
- c) Teste de choque térmico: consiste em aquecer o corpo-de-prova até uma determinada temperatura, padronizada pela Norma citada acima, que depende dos tipos de substrato e depósito. Esfriar por imersão em água até a temperatura ambiente. Se ocorrer descolamento ou fratura, é sinal de adesão insatisfatória.

Na experiência, será feito o teste da fita adesiva.

IV. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA CATÓDICA (η) NA OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Dados $M_{Zn} = 65,39 \text{ g/mol}$ $M_{Cr} = 52,00 \text{ g/mol}$ $z_{Zn} = 2$ $z_{Cr} = 6$,

calcular a eficiência de corrente catódica para a eletrodeposição de Zn e do Cr, utilizando a equação 2.

V. Determinação das Espessuras dos Revestimentos: aqui será utilizado o método de indução magnética. As espessuras dos revestimentos de zinco e cromo duro sobre substrato de aço serão determinadas por meio de medida de atenuação do campo magnético do aço, fornecendo a espessura do revestimento não magnético segundo as determinações do método ASTM B 499. O medidor deverá ser calibrado conforme procedimento dado pelo técnico do laboratório.

VI. Verificação da Microestrutura dos Revestimentos: serão verificadas as microestruturas dos depósitos obtidos com o auxílio de um microscópio metalográfico, provido de monitor, câmera, vídeo impressora ou sistema fotográfico.

a) Microestrutura dos revestimentos de cromo: Em revestimentos de cromo muito finos, com espessura inferior a 0,5 μm , obtém-se elevada porosidade. Para maiores espessuras, no entanto, não ocorre crescimento dos poros, porém o depósito de cromo apresenta fissuras irregulares e que se

projetam perpendicularmente ao substrato e em todas as direções, de maneira que o metal é atravessado por uma fina rede de microfissuras.

As fissuras formadas em uma camada são gradualmente cobertas por mais cromo, porém cada nova camada eletrodepositada apresenta uma nova rede de fissuras, originando uma série de redes, uma sobreposta a outra. Assim, embora uma fissura, individualmente, não atravesse a totalidade da espessura do revestimento, os poros que atingem o substrato estão presentes como consequência do sobreposição das fissuras. A formação de fissuras no depósito de cromo ocorre sob a influência das tensões internas originadas durante a eletrodeposição. As tensões internas no cromo eletrodepositado resultam de uma mudança na estrutura cristalina do revestimento, que leva a uma contração de volume e da presença de hidrogênio que gera tensões dentro do eletrodeposito.

b) Microestrutura dos revestimentos de zinco: o revestimento de zinco apresenta aspecto homogêneo, sem a presença de trincas, funcionando como barreira. O substrato pode apresentar pequenos pontos não revestidos, mas isso não afeta a proteção dada pelo zinco, o qual funciona por ação sacrificial, fazendo com que o substrato de aço seja polarizado catodicamente, mesmo nas áreas sem revestimento.

VII. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA CÂMARA DE NÉVOA SALINA: O método para execução de ensaios de exposição à névoa salina segue a Norma ASTM B 117 - 94. Execução do ensaio:

- a) Solução para ensaio: solução aquosa de aproximadamente 5% de cloreto de sódio(NaCl), preparada pela dissolução de (50 ± 5) g de NaCl num volume de água que permita a obtenção de 1L de solução à temperatura ambiente;
- b) Requisitos do ar comprimido: o ar comprimido utilizado deve ser mantido a um valor constante de pressão entre 0,7 e 1,7 kgf/cm²;
- c) Disposição dos corpos-de-prova: os corpos-de-prova planos devem ser colocados em ângulo de 15° a 30° com a vertical;
- d) Temperatura: a zona de exposição da câmara de ensaio deve ser mantida a uma temperatura de $(40 \pm 1,)^{\circ}\text{C}$.

Os corpos-de-prova são colocados na câmara, tomando-se o cuidado de proteger as partes sem revestimento, e a cada 24hs é feita a inspeção. Quando o corpo-de-prova apresentar pontos com corrosão vermelha, são retirados. O resultado do teste é expresso em horas de permanência na câmara até o aparecimento de corrosão.

VIII. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA CÂMARA DE KESTERNICH: o teste consiste na exposição dos corpos-de-prova a uma umidade condensada contendo SO₂. O método para execução dos ensaios segue a Norma ASTM G 87 - 84. Procedimento utilizado:

- a) Disposição dos corpos-de-prova: os corpos-de-prova devem ser colocados em ângulo de até 10° com a vertical;
- b) Deve ser introduzido na base da câmara um volume de água destilada de $(2 \pm 0,2)$ L;
- c) O volume de SO₂ a ser introduzido pode ser 0,2L;1L ou 2 L;
- d) A temperatura dentro da câmara deve ficar em torno de $(40 \pm 3)^{\circ}\text{C}$;
- e) O ciclo de teste tem a duração de 24h, podendo a exposição dos corpos-de-prova ser contínua ou alternada.

IX. AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA E KESTERNICH

Os seguintes itens serão verificados:

- a) inspeção visual;
- b) condições superficiais e microestruturais (microscópio metalográfico);
- c) registro fotográfico (opcional).

11. EXPERIÊNCIA 5

TENSOATIVOS

Medida da tensão superficial e determinação da concentração micelar crítica (CMC) de tensoativos industriais

Profa. Patricia H.L. S. Matai

Propriedades e mudanças de propriedades provocados pelos tensoativos são vistas nessa experiência através do levantamento da curva da tensão superficial em função da concentração de tensoativo, e da determinação da concentração micelar crítica. Os testes práticos realizados em laboratório ilustram: as propriedades dos tensoativos decorrentes das características de suas moléculas e de ligações químicas, principalmente pontes de hidrogênio e forças de van der Waals. Alguns aspectos da termodinâmica são abordados.

1. OBJETIVOS

Os objetivos desta experiência são ilustrar a medição da tensão superficial de soluções de agentes tensoativos aniônicos, não iônicos e catiônicos, bem como determinar, através dos dados obtidos, as respectivas concentrações micelares críticas (CMC) visando estabelecer as concentrações de auto-desempenho para os tensoativos em aplicações tais como umectação de tecidos e preparo de emulsões dos tipos água/óleo e óleo/água.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Os agentes tensoativos, também denominados surfactantes ou agentes ativos de superfície, têm largo emprego na indústria química como matéria prima para a produção de detergentes para uso doméstico e institucional, emulsionantes, produtos para tratamento de couros, preparados cosméticos, tintas, inseticidas, pigmentos, resinas, inibidores de corrosão, amaciantes de roupa, clarificação de açúcar, indústria farmacêutica, etc.

2.1 Tensão superficial (γ)

A principal propriedade dos agentes tensoativos é a redução da tensão superficial que é a propriedade de um líquido que faz com que se comporte como se a sua superfície estivesse encerrada em uma película elástica. Cada uma das moléculas no interior de um líquido interage com as moléculas que as cercam, e como consequência, a energia potencial de interação de todas estas sobre a central tem uma resultante nula, o que equivale a dizer que a energia de atração é a mesma em todas as direções. Uma molécula situada na superfície de um líquido que se encontra em equilíbrio com o seu vapor, é atraída de um lado pelas moléculas da fase gasosa, e de outro pelas moléculas da fase líquida. A atração para o interior do líquido é maior do que para a fase gasosa, pois o número de moléculas é maior. Para aumentar a superfície deste líquido é necessário fornecer energia que é denominada “energia livre de superfície”. A tensão superficial é definida como a força exercida pelas moléculas na superfície de um líquido, de modo a se ter a menor energia livre de superfície. Pode também ser definida como sendo a energia requerida para aumentar a área superficial (isotermicamente) por m^2 . A tensão superficial é medida em mN/m (mili Newton por metro) ou J/m^2 (Joule por metro quadrado). É responsável pela formação de: gotas de líquidos, bolhas de sabão, meniscos, capilaridade, adsorção de líquidos por substâncias porosas e pela habilidade de líquidos de molhar superfícies.

Uma região que separa duas fases, por exemplo, *a* e *b*, pode ser considerada como sendo uma região com espessura finita na qual existe uma variação das propriedades de *a* para *b*. Young demonstrou que, no que se refere às propriedades mecânicas, a região interfacial pode ser substituída por um modelo de uma membrana (com espessura infinitesimal) esticada e denominou superfície de tensão, o plano divisor entre as duas referidas regiões. Segundo Moore (1976), através das propriedades da camada superficial, é possível estabelecer a posição da superfície de tensão, bem como, o valor da tensão superficial que nela atua.

As interfaces existem entre todas as fases imiscíveis. O termo **interface** se refere à região de contato entre duas fases condensadas, enquanto que o termo **superfície** corresponde à região de fronteira entre uma fase condensada e um gás. Na prática, mede-se a **tensão superficial de líquidos** e a **tensão interfacial entre duas fases líquidas**.

O valor da tensão interfacial pode ser obtido através da medida da força necessária para aumentar a superfície ou a interface entre dois líquidos em relação a uma área específica.

No estado de equilíbrio, as interações entre as moléculas localizadas na interface de uma superfície gasosa são muito pequenas. A tensão superficial pode ser atribuída às interações entre as moléculas localizadas na superfície da fase condensada. Entretanto, na interface entre duas fases condensadas, as interações entre as moléculas das duas fases ocorrem através da interface, resultando em uma redução da tensão interfacial.

Considerando-se as interações entre as moléculas de fases condensadas, é necessário que se faça uma diferenciação entre as forças de dispersão de London e as forças polares. A tensão superficial inclui componentes que podem ser atribuídos a forças de dispersão (γ_d) e interação polar (γ_p). Assim,

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (\text{Equação 1})$$

A tensão superficial da água a 25° C é 72,8 mN. m⁻¹ sendo este valor composto por 21,8 mN. m⁻¹ para γ_d e 51,0 mN. m⁻¹ para γ_p .

Os alcanos e o polietileno não apresentam tensão superficial atribuída às forças polares. Nestes casos, $\gamma = \gamma_d$.

2.2 Tensão superficial das soluções

Considerando-se uma substância cuja molécula seja composta por uma fração apolar (lipofílica ou hidrofóbica) e uma fração polar (hidrofílica) em solução aquosa, os grupamentos apolares encontram-se em um estado de elevada energia livre. Neste caso, o trabalho requerido para trazê-los do interior da solução para a superfície é pequeno. Sempre que um soluto causa o abaixamento da tensão superficial de um líquido, as camadas superficiais da solução ficam enriquecidas deste soluto, ou seja, o soluto é adsorvido positivamente na superfície. Alguns solutos tais como, sais iônicos, de um modo geral aumentam a tensão superficial de soluções aquosas acima do valor da tensão superficial da água. Entretanto, estes aumentos são menores do que as diminuições provocadas pela presença de certas substâncias (os tensoativos, por exemplo) nas soluções aquosas. Os aumentos são causados pelo fato de que os íons dissolvidos, devido às interações íon-dipolo, tendem a puxar as moléculas da água para o interior da solução. Para que uma nova superfície seja criada, é necessário realizar um trabalho adicional sobre as forças eletrostáticas, ficando as camadas superficiais menos concentradas (mais pobres) em soluto. Neste caso, o soluto é adsorvido negativamente na interface. Este é o caso, por exemplo, da sacarose e dos sais inorgânicos.

2.3 Definição, características, propriedades e classificação dos tensoativos

Tensoativos são substâncias (como, por exemplo, um detergente) adicionadas aos líquidos para aumentar a sua capacidade de espalhamento ou de umectação através da redução da tensão superficial.

As moléculas dos tensoativos são constituídas por uma parte polar solúvel em água (hidrofílica) e uma porção apolar solúvel em óleo (hidrofóbica ou lipofílica), conforme esquematizado a seguir:

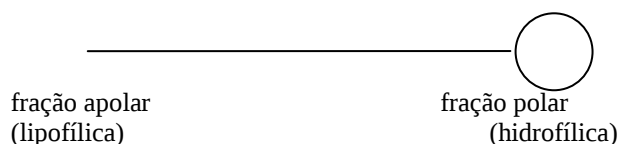


Figura 1. Representação esquemática da molécula de tensoativo

Devido às características da sua molécula, os tensoativos tendem a se posicionar e orientar na superfície limite entre duas fases, conforme apresentado na Figura 2:

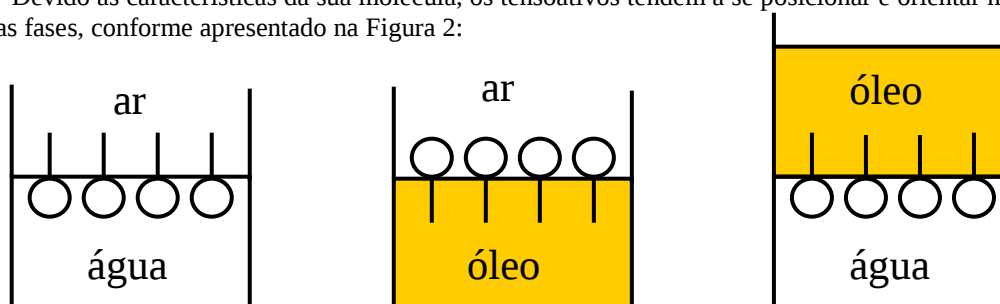


Figura 2. Orientação das moléculas de tensoativo na superfície limite.

Assim, os tensoativos tornam miscíveis duas fases imiscíveis, como, por exemplo, água e óleo.

As duas propriedades básicas mais importantes dos tensoativos podem ser expressas em termos de medidas físicas. O primeiro efeito é o da diminuição da tensão superficial e interfacial entre duas fases. O segundo efeito é o da solubilização e o fato de levar substâncias normalmente insolúveis para soluções termodinamicamente estáveis, depende da presença de micelas coloidais no interior da solução. Devido à natureza de suas moléculas, os tensoativos se concentram na interface que pode ser entre um sólido e um líquido (agentes de dispersão), entre dois líquidos imiscíveis (emulsificantes ou emulsionantes) ou entre um líquido e um gás (agentes desepumantes). O fato dos tensoativos se concentrarem na interface faz com que as propriedades físicas e químicas do sistema sejam diferentes na superfície comparativamente aquelas do interior da solução. Do ponto de vista prático, os tensoativos são reconhecidos por possuírem um grupo de propriedades físicas e químicas típicas que não podem ser somente expressas em termos de medidas físicas. São efeitos outros tais como umectação, incluindo penetração e espalhamento, espumação e desespumação, dispersão, desfloculação, emulsificação e detergência.

Muitas das propriedades físicas (tais como tensão superficial, tensão interfacial, potencial de superfície e viscosidade superficial), exibidas quando soluções de tensoativos são utilizadas, dependem não só da sua composição como da estrutura da sua molécula.

Ao se aplicar um tensoativo à uma substância sólida ou líquida, a tensão superficial pode tanto aumentar quanto diminuir. No caso dos líquidos, de um modo geral, os tensoativos provocam uma diminuição e são adsorvidos

positivamente (significando que a interface fica rica em soluto) na interface líquido-ar ou líquido-líquido, sendo esta última, denominada tensão interfacial.

O caráter dual das suas moléculas faz com que os tensoativos sejam adsorvidos nas interfaces água-óleo ou água-ar porque a atração dipolar entre as moléculas da água é muito maior do que a soma das atrações água-lipofílico ou água-hidrofílico.

Os tensoativos são comumente classificados em quatro grupos, de acordo com o diferente comportamento da dissociação iônica e com a maneira como ocorre a migração da parte representativa do tensoativo durante uma eletrólise.

Assim, temos:

a) Aniônicos: dissociam-se, e a carga que tem a característica tensoativa é negativa. A migração é para o ânodo. São usados como matéria-prima detergente para a indústria química e cosmética e como emulsionantes. Como exemplos desta classe de produtos, pode-se citar os alquil sulfatos e alquil sulfonatos de sódio, e os ésteres do ácido fosfórico.

b) Não-iônicos: não se dissociam, e não migram nem para o ânodo, nem para o cátodo. São independentes da dureza da água e do pH. São usados como emulsionantes na indústria têxtil, cosmética, metalúrgica e de detergentes, e como dispersantes de pigmentos. Como exemplo desta classe de produtos, pode-se citar os compostos etoxilados.

c) Catiônicos: dissociam-se, e a carga que tem a característica tensoativa é positiva. A migração é para o cátodo. São usados como antiestáticos, amaciantes, auxiliares na indústria têxtil, bactericidas, umectantes, dispersantes e inibidores de corrosão. Os sais quaternários de amônio são tensoativos classificados neste grupo.

d) Anfóteros: reúnem características aniônicas e catiônicas na mesma molécula e migram para o ânodo se o pH for maior que 7 e para o cátodo em pH inferior a 7. São usados como agentes de hidrofobação, detergentes e espessantes. Exemplo: ésteres que contém o grupo amino ($-NH_2$).

2.4 Concentração micelar crítica

Devido à característica fundamental dos agentes tensoativos, é de se esperar uma diminuição da tensão superficial com o aumento de sua concentração. Em geral, a curva tensão superficial em função do logaritmo da concentração para um dado tensoativo tem o aspecto apresentado na Figura 3.

A concentração micelar crítica (CMC) é a concentração para a qual a tensão superficial é mínima; em concentrações mais altas, as moléculas de tensoativo passam a se agregar, formando estruturas chamadas micelas. Nessa condição, a quantidade de moléculas livres de tensoativo em solução não mais se altera (pois qualquer aumento da quantidade de tensoativo resulta na formação de mais micelas), o que faz com que a tensão superficial deixe de decrescer.

Micelas são aglomerados compostos por moléculas nos quais os grupamentos apolares da molécula do tensoativo estão voltados para o centro e as porções polares ficam voltadas para fora (Figura 4). A explicação para o que foi apresentado de forma bastante simplificada é: como as moléculas dos tensoativos possuem uma fração polar e uma fração apolar, a parte polar fica “confortável” no interior da solução. Já a porção apolar tem que quebrar muitas pontes de hidrogênio para permanecer no interior da solução ficando desta forma, bastante “desconfortável”. À medida que a concentração do tensoativo cresce no interior da solução, o número de pontes de hidrogênio que têm de ser quebradas cresce diretamente. A partir de determinado ponto, passa a ser energeticamente favorável agregar as partes apolares e “escondê-las” das moléculas de água, deixando expostas as partes polares da molécula de tensoativo.



Figura 3. Curva da tensão superficial x logaritmo da concentração de tensoativo

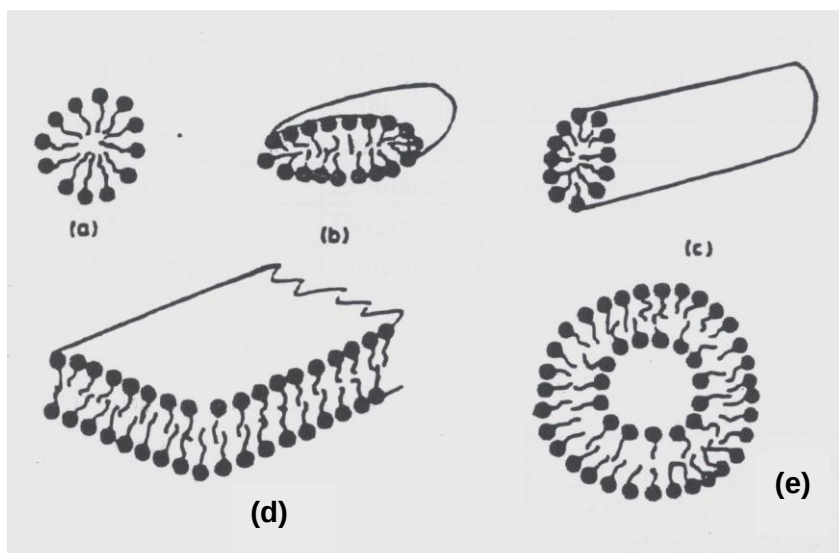


Figura 4. Representação de alguns tipos de estruturas micelares: (a) esférica; (b) disco; (c) cilíndrica; (d) lamelar; (e) vesícula esférica. (Fonte: Everett, 1988)

2.5 Emulsões

A capacidade que os agentes tensoativos possuem de formar emulsões é uma das suas características mais importantes. Uma emulsão pode ser definida como uma suspensão de partículas líquidas imersas numa segunda fase líquida imiscível. A fase suspensa ou dispersa está na forma de partículas cujas dimensões variam em uma larga faixa. Em algumas emulsões, as partículas são visíveis a olho nu, enquanto que em outras, o diâmetro é menor que $0,5\mu\text{m}$.

Para que um sistema líquido/líquido disperso seja considerado como uma emulsão, deve apresentar uma boa estabilidade. Se uma mistura de água e óleo for agitada vigorosamente formar-se-á um sistema disperso, mas os dois líquidos rapidamente se separarão em duas fases. Se uma pequena quantidade de tensoativo for adicionada antes da agitação, o sistema disperso será uma emulsão verdadeira e a separação das fases, se ocorrer, será muito lenta.

Na prática, geralmente uma das fases líquidas é aquosa e a outra necessariamente apresenta uma solubilidade limitada na água e é referida como a fase “oleosa”.

Dependendo de qual é a fase dispersa, as emulsões são classificadas em dois tipos: óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O) (Figura 5). O tipo de emulsão depende da natureza dos componentes do sistema, da maneira como a emulsão é formada e da quantidade relativa de cada componente presente.

Valor do HLB: Por HLB entende-se BALANÇO HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO do tensoativo, ou seja, a relação grupo polar/grupo apolar. No sistema HLB, cada tensoativo possui um número distinto: o número HLB, que varia numa escala de 0 a 20. Os tensoativos lipofílicos possuem HLB inferior a 10, e tendem a formar emulsões A/O. Os hidrofílicos possuem HLB superior a 10 e tendem a formar emulsões O/A.

Os tensoativos hidrofílicos, com HLB alto, são solúveis em água e podem, portanto, ser utilizados para detergência. Já os lipofílicos, com HLB baixo, são utilizados no preparo de emulsões. Em muitos casos, é necessário utilizar-se a associação de mais um tipo de tensoativo para se obter o resultado final desejado. Através dos valores HLB é possível prever o desempenho do tensoativo. Para fins práticos, a relação usual HLB/aplicação é:

HLB	APLICAÇÃO
4 - 6	Emulsionantes água/óleo
7 - 9	Umectantes
8 - 18	Emulsionantes óleo/água
13 - 15	Detergentes
16 - 18	Solubilizantes

2.6. Tratamento têxtil

No tratamento têxtil, os tecidos crus são submetidos a tratamentos de desengomagem, alvejamento e acabamento. Em todas estas etapas, são empregados tensoativos, em geral de caráter não-iônico ou aniônico, com a finalidade de remover impurezas, graxas e aumentar a umectação (capacidade de absorção de líquidos e a hidrofiliidade). A umectação é um fator importante, não só durante o tratamento têxtil, como também para proporcionar conforto ao usuário do tecido. Na etapa de acabamento, tensoativos catiônicos são empregados para promover maciez das fibras têxteis.

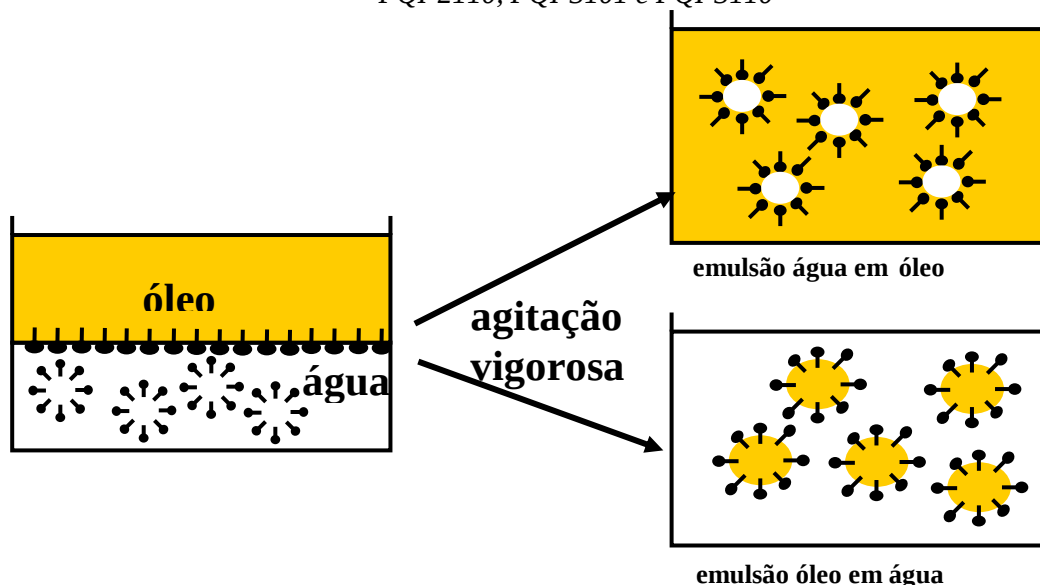


Figura 5. Formação de emulsões. (Adaptado de Wittcoff; Reuben, 1980)

2.7 Mecanismo de detergência

A molécula da água é altamente polar e forma pontes de hidrogênio. Para a água no estado líquido, as pontes de hidrogênio se quebram e se refazem continuamente. Quando um sal é dissolvido na água, algumas pontes de hidrogênio são quebradas porque os íons se colocam entre as moléculas da água. As moléculas altamente polares da água comportam-se com se fossem pequenos ímãs e se aglomeram em torno do íon como celas de solvatação formando interações do tipo íon-dipolo. Num sentido figurado, as pontes de hidrogênio “não gostam” de ser quebradas e “preferem” que não ocorra a dissolução do sal. As forças de solvatação por outro lado, “querem” a dissolução, forçando o sal para a solução. A Figura 6 traz uma representação de uma molécula de tensoativo em solução mostrando a solvatação de íons positivos e negativos pela água e a quebra das pontes de hidrogênio da água pela fração apolar (fração lipofílica) da molécula do tensoativo. A reestruturação das moléculas em torno das frações lipofílicas é muito maior do que pode ser representado na figura. O íon é acompanhado por uma grande cela de solvatação.

No balanço global, o ganho de energia na solvatação é maior do que a perda para separar as moléculas do sólido e para quebrar as pontes de hidrogênio da água. Assim, a substância se dissolverá. Tomando como exemplo o acetato de sódio e o estearato de sódio (16 carbonos na cadeia) em meio aquoso. No caso do acetato de sódio, poucas pontes de hidrogênio serão quebradas na dissolução e o composto será totalmente solúvel. Já na dissolução do estearato de sódio, um grande número de pontes de hidrogênio terá que ser quebrado; o composto será pouco solúvel ou mesmo, insolúvel em água.

No caso dos íons dos tensoativos existe a possibilidade de que permaneçam em solução sem que muitas pontes de hidrogênio tenham que ser quebradas. Ao invés de se distribuírem uniformemente por toda a solução, orientam-se na superfície. Os grupamentos hidrofílicos estão devidamente solvatados enquanto que os grupos lipofílicos voltam-se para o ar e raramente quebram as pontes de hidrogênio. Esta situação é muito mais favorável energeticamente do que uma distribuição uniforme dos íons na água. Os tensoativos têm tal tendência de posicionamento na superfície, que as forças intermoleculares que dão à água uma tensão superficial tão alta são vencidas. A queda na tensão superficial faz com que se formem espumas e bolhas.

Uma solução aquosa típica possui somente uma quantidade limitada de superfície, sendo necessária uma pequena quantidade de tensoativo para saturá-la. O excedente de tensoativo vai para o interior da solução formando micelas. Se a solução do tensoativo encontra uma partícula de óleo, os grupos lipofílicos se alinham pelo lado de fora transformando-a em uma estrutura semelhante a de uma micela e levando-a para o interior da solução. As gotículas da fase descontínua são bastante maiores do que as micelas. Este efeito solubilizante dos tensoativos é a base da sua atividade. O fato dos tensoativos não “gostarem” de estar em solução aquosa e estarem “mais confortáveis” na interface óleo-água torna-os capazes de “solubilizar” sujidades oleosas por exemplo, da pele, dos tecidos, vidros, e metais. O mesmo fenômeno é responsável pela estabilização de emulsões de água em óleo e óleo em água. A Figura 7 mostra o efeito solubilizante dos tensoativos.

O que se observa da Figura 7 são os seguintes fenômenos:

- A sujidade oleosa entra em contato com a solução do tensoativo;
- Os grupamentos lipofílicos dos tensoativos se posicionam na parte oleosa;
- O tensoativo modifica o ângulo de contato θ entre a sujidade e o substrato. Se $\theta < 90^\circ$, fica impossível a remoção total da sujidade;
- Uma agitação posterior desloca as partículas oleosas na forma de partículas macroscópicas. Se a agitação for eficiente, forma-se uma emulsão. As partículas formam o centro de estruturas semelhantes a micelas. A remoção da oleosidade freqüentemente se dá de forma completa ($\theta > 90^\circ$) conforme mostrado nos

diagramas à esquerda da Figura 7. A agitação tem que ser parte integrante do processo de remoção de sujidades.

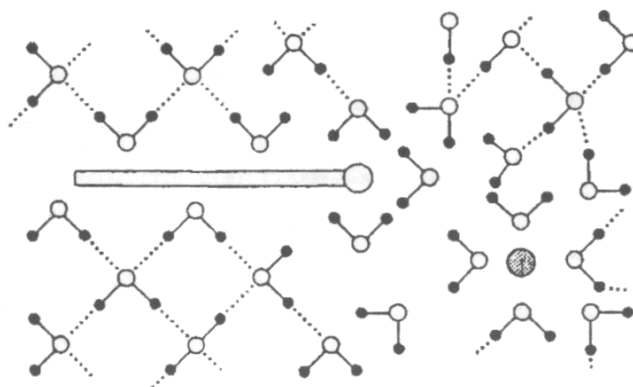


Figura 6 - Representação de uma molécula de tensoativo em solução mostrando a solvatação de íons positivos e negativos pela água e a quebra das pontes de hidrogênio da água pela fração apolar (fração lipofílica) da molécula do tensoativo (Wittcoff; Reuben, 1980).

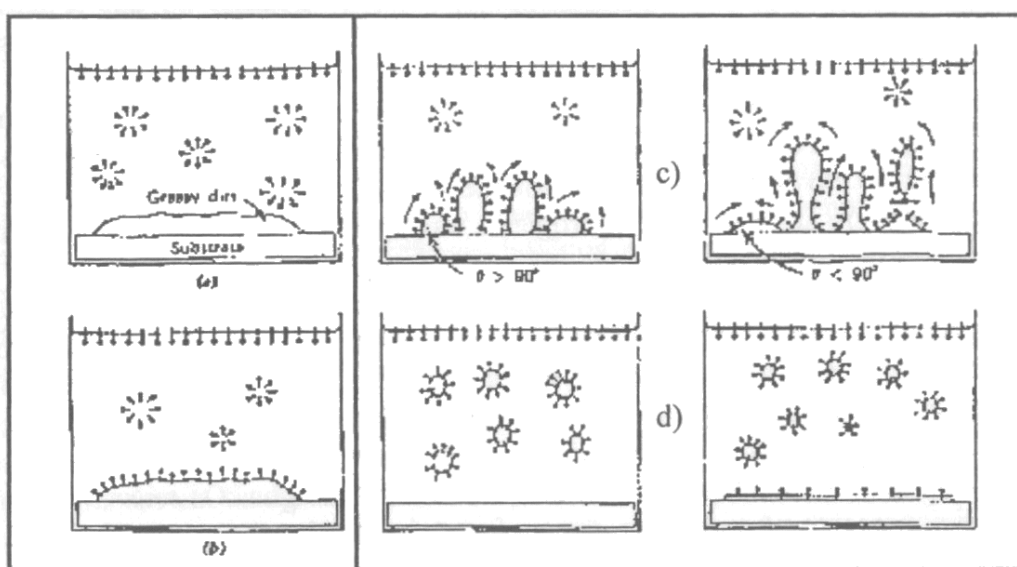


Figura 7 - O efeito solubilizante dos tensoativos. (Wittcoff; Reuben, 1980).

3. PROCEDIMENTO PARA A MEDIDA DA TENSÃO SUPERFICIAL E DETERMINAÇÃO DA CMC

3.1 Medidas da tensão superficial utilizando tensiômetro de anel de Du Noüy - marca KRÜSS - modelo K6

O tensiômetro de anel de Du Noüy marca KRÜSS - modelo K6 consiste de um disco graduado ligado a uma haste delgada que por sua vez é ligada a um anel que entra em contato com a superfície do líquido cuja tensão superficial se deseja medir. O líquido é colocado em uma cubeta (previamente lavada com água deionizada, para minimizar interferências na leitura), sobre uma mesa móvel.

Para se determinar a tensão superficial, aproxima-se a cubeta do anel (a mesa é erguida por meio de um parafuso, de modo semelhante ao dos microscópios óticos) até que este toque levemente a superfície do líquido. Após o ponteiro do disco ser posicionado no valor zero da escala, gira-se o disco lentamente e em ritmo constante. À medida que o disco é girado, a haste delgada que o une ao mecanismo que provoca o empuxo do anel vai sendo solicitada com uma tensão (daí o nome tensiômetro). O anel é mantido preso à superfície do líquido graças às forças de coesão entre as suas moléculas. O valor da tensão superficial (não corrigido) é aquele lido na escala do disco no instante em que o anel se desprender da superfície do líquido. Como a tensão superficial é função da temperatura, deve-se fazer uma correção em função da medida da tensão superficial da água destilada. Os valores da tensão superficial da água destilada para as várias temperaturas encontram-se tabelados no laboratório.

O valor real da tensão superficial é obtido multiplicando-se o valor lido no disco por um fator de correção K, dado por:

$$K = \gamma_{\text{tabelado}} / \gamma_{\text{lido}} ,$$

onde γ_{tabelado} é o valor tabelado da tensão superficial para a água destilada à temperatura da experiência e γ_{lido} é o valor lido para a água destilada no aparelho à temperatura da experiência.

3.2 Medida da tensão superficial utilizando tensiômetro de anel de Du Noüy - Marca LAUDA - Modelo TD1

Este tensiômetro é composto por uma unidade eletrônica na qual são feitas as calibrações e leitura da tensão superficial e de uma unidade mecânica onde são colocados a cubeta com a amostra e o anel.

(a) Calibração do aparelho

1. Ligar a unidade eletrônica (E).
2. Posicionar o botão seletor na posição “anel”.
3. Abaixar a mesa da unidade mecânica através do parafuso lateral (à direita) e retirar o tubo de vidro que protege o gancho no qual será pendurado o anel.
4. Colocar o anel no gancho utilizando uma pinça.
5. Na unidade eletrônica, ajustar a leitura no display para “00.0” (tara do potenciômetro).
6. Com auxílio de uma pinça, colocar o peso padrão de 500 mg suspenso no gancho juntamente com o anel. O valor lido no display deverá ser 40,8 - 40,9. Caso isto não ocorra, utilizar o botão de calibração (botão “F”).
7. Retirar o peso padrão e verificar se o valor lido no display voltou a ser “00.0”. Caso isto não ocorra, repetir do item 5 ao 7.

(b) Medida da tensão superficial

1. Colocar a solução na cubeta e esta sobre a mesa móvel.
2. Erguer a mesa vagarosamente com auxílio do parafuso de ajuste (lateral direita) até que a superfície do líquido toque o anel. Continuar erguendo a mesa até que o anel mergulhe de 2 a 3 mm abaixo da superfície do líquido. (acompanhar pela escala lateral da unidade mecânica).
3. Abaixar a mesa lentamente, observando o display da unidade eletrônica. Observar que, a medida que a mesa vai sendo abaixada, o valor da tensão superficial aumenta, atinge um valor máximo e, na sequência, começa a diminuir. O valor lido (não corrigido) da tensão superficial será o maior valor lido no display. Em seguida, o anel se desprende da superfície do líquido.
4. O valor da tensão superficial é o valor lido no display digital do aparelho.

3.3 Procedimento experimental

-Para o tensiômetro mecânico Krüss: medir a tensão superficial da água destilada. Anotar os valores lidos. Anotar a temperatura da água utilizada bem como das soluções empregadas. O fator de calibração será o apresentado no item 3.1. Medir a tensão superficial das soluções contendo tensoativos. Efetuar pelo menos três medidas para cada solução e tirar a média dos valores lidos. O valor real da tensão superficial será obtido multiplicando-se a média pelo fator de calibração.

-Para o tensiômetro digital Lauda: medir somente a tensão superficial das soluções contendo tensoativo. Efetuar pelo menos três medidas para cada solução e tirar a média dos valores lidos. A média será o valor da tensão superficial para cada uma das soluções ensaiadas.

Observação: em ambos os equipamentos, o anel deve ser flambado a cada determinação.

Construir a curva tensão superficial real (mN/m) em função do logaritmo da concentração (gramas/litro). Determinar a concentração micelar crítica para o tensoativo utilizado através de leitura no gráfico. Para a construção da curva, utilizar todos os dados para a tensão superficial obtidos nos dois tensiômetros.

4. TESTES DE UMECTAÇÃO DE TECIDOS

4.1 Tecido cru na presença e na ausência de tensoativo não-iônico

Materiais: tecido (de malha) cru, água, soluções aquosas de tensoativo não-iônico (nonil fenol etoxilado com 9 moles de óxido de etileno) a 2, 4, 6 e 10g/L

Procedimento:

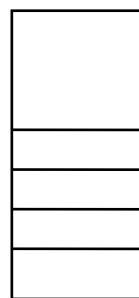
Utilizar 5 pedaços de tecido medindo 2x2 cm .

Com o auxílio de uma pinça, derrubar um dos pedaços de tecido em uma proveta graduada contendo solução de tensoativo a 2g/L. Acionar o cronômetro e medir o tempo necessário para o tecido atingir o fundo da proveta.

Repetir com os outros pedaços de tecido para água e para as demais concentrações (4, 6 e 10g/L) de tensoativo. Comparar o efeito da concentração de tensoativo sobre a umectação do tecido ensaiado.

4.2 Teste de corrida de corante em tecido cru e tecido tratado com tensoativos**Materiais:**

- tecidos cru
- tecido submetido previamente a tratamento têxtil com tensoativos.
- solução aquosa de corante têxtil a 1%



parte superior

primeiro traço

parte inferior

Procedimento:

Carimbar e recortar os tecidos segundo o contorno do carimbo.

Colocar um clipe na parte inferior. Dobrar e grampear a parte superior. Inserir uma bagueta na parte superior e prendê-la em uma garra presa a um suporte de tal forma que o tecido fique na posição vertical.

Mergulhar a parte inferior do tecido na solução de corante (contida em uma placa de Petri). Aguardar a subida do corante pelo tecido e acionar o cronômetro quando a frente de corante atingir o 1º traço. Acompanhar a subida após 30, 60, 90 e 120 segundos, fazendo uma estimativa das distâncias percorridas pela frente de corante. Decorridos 300 segundos, retirar o tecido, secar com papel toalha e marcar a altura final da frente de corante.

Comparar as distâncias percorridas pela frente de corante para os dois tipos de tecido utilizados.

4.3 Teste de espalhamento de gota de corante sobre tecido cru e tecido tratado com tensoativos

Materiais: tecidos (de malha) cru e tratado com tensoativos; solução aquosa de corante têxtil a 1%.

Procedimento:

Utilizar pedaços de 20x20 cm dos tecidos cru e tratado. Seguir as etapas seguintes para cada um dos tecidos:

-Prendê-lo entre as argolas e colocar sobre a bancada.

-Adaptar o conta-gotas contendo o corante sobre o funil e este sobre o tecido.

-Pingar uma gota do corante sobre o tecido e aguardar até que seja totalmente absorvida. Medir a área da mancha com auxílio de um gabarito.

Comparar as áreas e os aspectos dos contornos das manchas para o tecido cru e para o tecido tratado.

5. PREPARO DE EMULSÕES DOS TIPOS ÁGUA/ÓLEO E ÓLEO/ÁGUA**5.1. Materiais e formulação**

Óleo de soja (ou milho) refinado, água destilada e tensoativos não-iônicos com valores de HLB diversos. Escolha os tensoativos que você julgar mais adequados para o preparo das emulsões A/O e O/A.

Componentes	Emulsão água/óleo	Emulsão óleo/água
Água	25 mL	10 mL
Óleo	25 mL	40 mL
Tensoativo	Aproximadamente 2 gramas	Aproximadamente 2 gramas

5.2. Procedimento**a) Emulsão água/óleo**

Com auxílio de uma proveta graduada, medir 25 mL de óleo. Colocar em um béquer de 150 mL. Adicionar 25 mL de água deionizada medidos com proveta graduada. Utilizando agitador magnético, agitar durante 2 minutos. Desligar o agitador e observar o aspecto. Em seguida, adicionar o tensoativo e agitar por 3 minutos. Desligar o agitador e observar o aspecto da emulsão formada.

b) Emulsão óleo/água

Com auxílio de uma proveta graduada, medir 10 mL de óleo. Colocar em um béquer de 150 mL. Adicionar 40 mL de água deionizada medidos com proveta graduada. Utilizando agitador magnético, agitar durante 2 minutos. Desligar o agitador e observar o aspecto. Em seguida, com auxílio de uma pipeta graduada, adicionar o tensoativo e agitar por 3 minutos. Desligar e observar o aspecto da emulsão formada.

6. BIBLIOGRAFIA

- EVERETT, D. H. Basic principles of colloid science. Royal Society of Chemistry, London, 1988, p.155.
- KOSSWIG, K. Surfactants. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5.ed., v. 25, p. 784-5, 1994.
- MOORE, W. Físico Química. v. 2 trad. 4ª ed. São Paulo. Editora Edgard Blucher, 1976.
- SCHWARTZ, A. M.; PERRY, J. W. Surface active agents. Vol I. Interscience Publishers, New York, 1966, pp. 338-45.
- WITTCOFF, H. A.; REUBEN, B.G. Industrial organic chemicals in perspective. Part II, technology, formulation and use. John Wiley and Sons, New York, 1980, p. 187.

12. EXPERIÊNCIA 6

POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ACETATO DE VINILA E MEDIDA DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DE POLÍMEROS

Prof. R. Giudici e Profa. P. H. L. S. Matai

A ligação desta experiência com a teoria da disciplina PQI 2110 ocorre de duas formas: (a) a primeira parte na qual se produz um polímero (poli acetato de vinila) em laboratório, envolve a quebra de duplas ligações do tipo π de uma molécula com pequena massa molecular. A junção de um número elevado destas pequenas moléculas através de ligações covalentes sigma resulta na formação de moléculas com elevada massa molecular (polímero); (b) na segunda parte utiliza-se um polímero (neste caso o polipropileno, que é um polímero termoplástico) que sofre amolecimento ao ser ensaiado. Este amolecimento deve-se ao fato de que os polímeros termoplásticos possuem ligações covalentes do tipo sigma fortemente direcionais nas suas moléculas e também fracas forças intermoleculares de natureza secundária (forças de Van der Waals). Estas forças são facilmente vencidas pelo aumento de temperatura fazendo com que as moléculas deslizem umas em relação às outras resultando em amolecimento e posterior fusão do material com escoamento ou fluidez deste.

PARTE I: POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ACETATO DE VINILA

1. Objetivo:

Obtenção do polímero poli (acetato de vinila) a partir do monômero acetato de vinila empregando o mecanismo da poliadição associado à técnica da polimerização em emulsão. Utilizando-se diferentes quantidades de reagentes, a conversão do monômero em polímero será acompanhada ao longo do tempo através de medidas gravimétricas (pesagem).

2. Introdução teórica

2.1. Características gerais dos polímeros

Os polímeros de interesse industrial e comercial são substâncias cujas massas moleculares são da ordem de 10^3 e 10^6 g/mol e, em cuja estrutura, encontra-se repetidas, unidades químicas simples denominadas meros. A palavra “polímero” vem do grego e significa “muitas partes”. Monômeros são compostos químicos de pequena massa molecular que reagem para formar, através das reações de polimerização, os polímeros. Dependendo da forma como os meros se ligam, são obtidas, através das ligações covalentes, moléculas com mais de um tipo de configuração macromolecular. Os polímeros podem apresentar cadeias sem ramificações (polímeros lineares), com ramificações (polímeros ramificados) ou cadeias reticuladas (polímeros com ligações cruzadas).

Ao contrário das substâncias químicas comuns, os polímeros não são substâncias homogêneas, pois contém uma mistura de moléculas com diversas massas moleculares. A massa molecular dos polímeros depende das condições de polimerização. Para uma mesma estrutura macromolecular, algumas propriedades dos polímeros variam progressivamente com o aumento da massa molecular. Desta forma, paralelamente ao aumento da massa molecular, podem ser esperados: aumentos na viscosidade (polímeros em solução ou fundidos), na capacidade de formação de filmes, no ponto de amolecimento, na resistência à tração, na resistência ao impacto e uma diminuição da solubilidade.

De acordo com as características tecnológicas, os polímeros podem ser englobados em dois grupos: os termoplásticos e os termorrígidos ou termofixos. Os polímeros termoplásticos caracterizam-se por apresentar ligações covalentes nas cadeias moleculares e forças de Van der Waals entre cadeias. Sofrem fusão por aquecimento e são solúveis. As forças de Van der Waals, sendo ligações intermoleculares e de baixa magnitude, são facilmente vencidas por aumentos na temperatura. Como exemplos pode-se citar: polietileno (PE), polipropileno (PP), poli tereftalato de

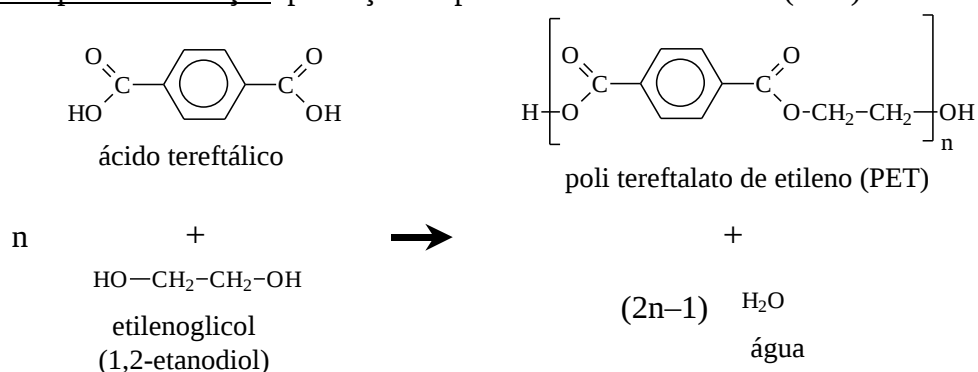
etileno (PET), os náilons (ou poliamidas, PA), polycarbonato (PC), poliacrilamida. Já os polímeros termofixos caracterizam-se por apresentar fortes ligações covalentes intra e intermoleculares sendo, portanto, infusíveis e insolúveis. Exemplos: baquelite, fórmica.

2.2. Mecanismos de polimerização

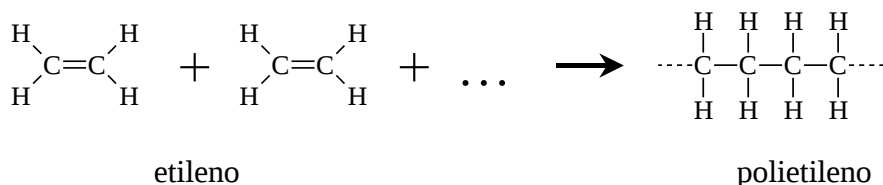
Do ponto de vista industrial, os polímeros são produzidos através de dois mecanismos: **poliadição** e **policondensação**.

No mecanismo de policondensação, para que ocorra a formação do polímero (repetição dos meros na cadeia), é necessário reagir grupos funcionais presentes nas moléculas dos monômeros, formando uma ligação entre os meros e liberando uma pequena molécula a partir da reação entre os grupos funcionais. Tanto os monômeros como as cadeias poliméricas tem grupos funcionais reativos que podem continuar a reagir para formar cadeias de elevada massa molar. No mecanismo de poliadição são quebradas ligações do tipo π na molécula do monômero gerando ligações covalentes simples através dos quais a cadeia polimérica poderá crescer.

Exemplo de policondensação: produção do poli tereftalato de etileno (PET)



Exemplo de poliadição: produção do polietileno



O mecanismo da poliadição desta experiência (polimerização do acetato de vinila) apresenta três etapas distintas: a **iniciação**, a **propagação** e a **terminação**. Existem algumas formas possíveis de iniciação da polimerização: através de radiações eletromagnéticas ou da adição de reagentes químicos (larga aplicação industrial) que podem tanto fornecer radicais livres quanto íons conforme o tipo de cisão dos iniciadores. Nesta experiência utiliza-se um agente químico (persulfato de potássio, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) com o iniciador.

Na etapa de propagação, o núcleo reativo formado na iniciação adiciona-se a uma molécula do monômero formando um novo núcleo reativo de cadeia maior e assim sucessivamente (o centro reativo, radical livre, fica localizado junto à última unidade monomérica incorporada ao radical polimérico). É a fase de crescimento da cadeia (propagação).

A etapa de terminação, ou seja, a desativação da molécula de polímero em crescimento, pode ser feita pela combinação de dois radicais livres, pelo desproporcionamento (transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra, com formação de dupla ligação terminal) ou via transferência de cadeia a outra molécula (envolve a transferência de um átomo de hidrogênio da molécula para transformar o radical polimérico em cadeia “morta”, “transferindo” o radical ativo para a molécula que cedeu o átomo de hidrogênio). Os terminadores (inibidores) são adicionados à mistura reacional para interromper a polimerização. Nesta experiência, o inibidor utilizado é a hidroquinona.

2.3. Técnicas de polimerização

As diversas técnicas de polimerização utilizadas são: polimerização **em massa**, **em solução**, **em suspensão**, **interfacial** e **em emulsão**. Na técnica da polimerização em emulsão os monômeros encontram-se emulsionados em um não-solvente (mais comumente, água) ao qual se adiciona um emulsificante ou emulsificante (geralmente um tensoativo) e o iniciador de polimerização. A função do emulsificante é estabilizar as gotículas de monômero e formar agregados denominados micelas que contêm os monômeros no seu interior. O iniciador, dissolvido na fase aquosa, decompõe-se formando radicais livres que reagem com o monômero nas micelas onde inicia-se a polimerização e forma-se uma pequena partícula de polímero.

A polimerização continua na partícula, com o radical polimérico reagindo com as moléculas de monômero, as quais são constantemente repostas a partir das gotas de monômero, via equilíbrio de fases entre gotas, fase aquosa e partículas de polímero inchadas com monômero. O tamanho da partícula aumenta então progressivamente.

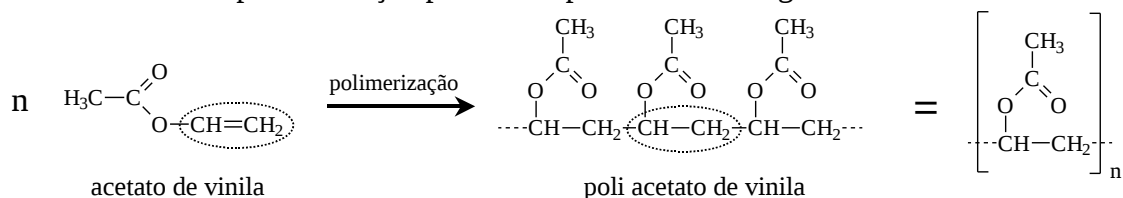
O crescimento da cadeia polimérica pode ser interrompido por terminação bimolecular (por desproporcionamento ou por combinação) com outro radical que tenha entrado na mesma partícula de polímero, ou ainda via reações de transferência de cadeia a moléculas pequenas (monômero, agente de transferência de cadeia, etc.).

As principais vantagens deste tipo de polimerização são: alta velocidade de reação, a reação ocorre em temperaturas relativamente baixas, tem-se alta conversão de monômero em polímero, fácil controle de temperatura porque a fase aquosa absorve o calor desprendido na reação, obtém-se massas moleculares relativamente altas e homogêneas, a agitação do meio reacional é facilitada, pois não ocorre aumento de viscosidade e os iniciadores são hidrossolúveis. Como desvantagem ressalta-se o fato de não ser possível purificar completamente o produto através da remoção do emulsificante e da água, o que restringe as aplicações práticas do polímero produzido. Mano (1985) apresenta a descrição e as características das técnicas de polimerização. Maiores detalhes sobre a formação de emulsões e características dos emulsificantes (tensoativos) estão apresentados no roteiro da experiência 5 (Tensoativos) que consta deste guia de laboratório e no capítulo denominado “Tensoativos” abordado nas aulas teóricas.

2.4. Polimerização em emulsão de acetato de vinila

O poli (acetato de vinila) (PVA) é obtido através da poliadição em emulsão utilizando-se o monômero acetato de vinila. Seu peso molecular varia de 5.000 a 500.000 g/mol. Sua densidade específica é de 1,18. Sua propriedade marcante é a adesividade e suas aplicações típicas são: tintas de parede, adesivos para papel e madeira (a cola branca por exemplo), revestimentos para papel e adesivos fundidos.

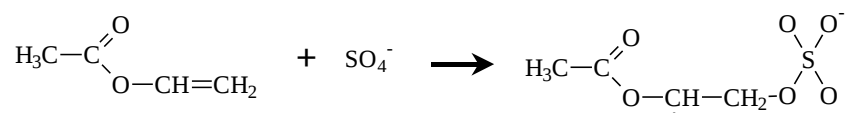
O mecanismo de polimerização pode ser representado da seguinte forma:



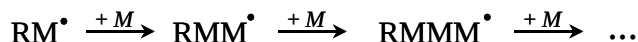
O iniciador é o persulfato de potássio, cujo mecanismo de ação pode ser descrito pela reação química:



A iniciação ocorre quando o ânion radical sulfato reage com o monômero formando um radical livre:



A fase de propagação (crescimento do polímero) pode ser esquematizada pelo mecanismo:



onde R é o fragmento do iniciador, M é o monômero e M é a unidade monomérica (mero).

3. Parte Experimental

Materiais e reagentes: reator de vidro com camisa, agitador, condensador de vidro, cilindro de nitrogênio, banho termostático, balança para a determinação de umidade, vidrarias de laboratório, monômero (acetato de vinila), emulsificante (laurilsulfato de sódio), iniciador solúvel em água (persulfato de potássio).

3.1. Procedimento

Inicialmente deve-se ligar o banho termostático à 60°C e esperar que essa temperatura seja atingida. Carregar o monômero e a solução de emulsificante no reator cujo esquema está apresentado na Figura 1. O agitador do reator é ligado em 100 rpm. A seguir, introduz-se o nitrogênio borbulhante (gás inerte) através do sistema durante 15 minutos, para se evitar a presença de oxigênio que impede o curso da reação. A polimerização é iniciada injetando-se no reator o iniciador dissolvido em água. Um cuidado especial deve ser tomado com o iniciador que só deve ser dissolvido no exato momento de utilização, pois a solução do iniciador pode se decompor. O controle da temperatura será feito para que esta não ultrapasse muito 60 °C, já que a reação é exotérmica. As amostras são retiradas a cada 5 minutos, após o início da reação. Uma amostra de aproximadamente 5 mL é retirada do reator e coletada em um béquer de 50 mL. Adiciona-se cerca de 2 gotas de solução de hidroquinona (a 2%) para bloquear a polimerização na amostra e agita-se bem, com o auxílio de uma baqueta, para promover a homogeneização. A seguir a amostra é colocada por cerca de 5 minutos em banho de gelo. Cerca de 2 mL desta amostra resfriada são transferidos para uma placa de alumínio contendo areia seca. A placa é colocada na balança de determinação de umidade na qual ocorrerá a secagem do material. Anotar as massas do material antes e após a secagem.

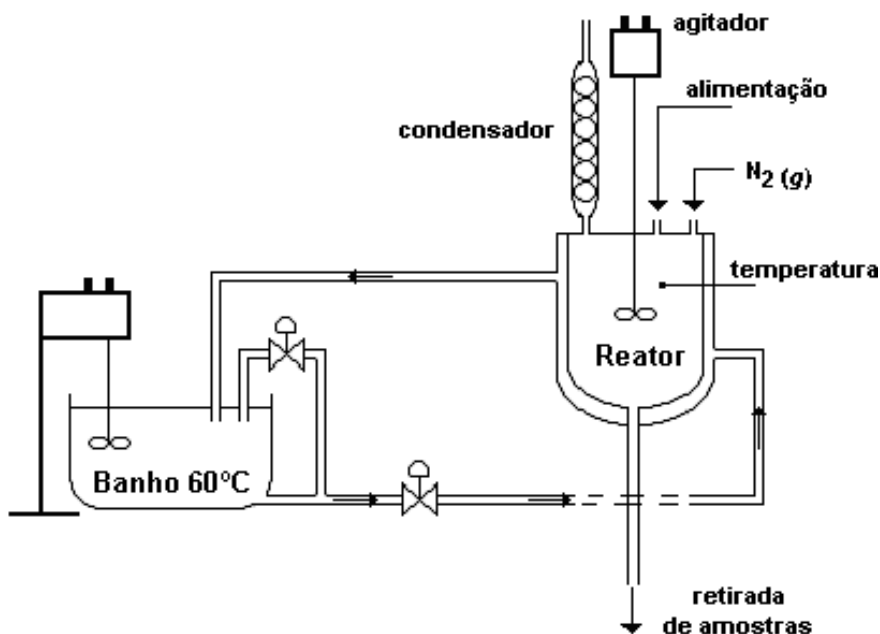


Figura 1. Representação esquemática do reator de polimerização.

3.2. Tratamento dos dados

A conversão de monômero em polímero será acompanhada ao longo do tempo por amostragem e posterior análise pelo método gravimétrico. A mistura no interior do reator contém basicamente polímero, que não é volátil, e também água e monômero, que são voláteis. Desta forma, secando

uma amostra retirada do reator, podemos estimar a quantidade de polímero presente na amostra. A fração de sólidos não-voláteis, FS, é então calculada por:

$$FS = \frac{\text{massa da amostra após a secagem}}{\text{massa da amostra antes da secagem}} \times 100\%$$

A conversão do reator de polimerização, $X(t)$, é definida como a razão entre a quantidade de polímero formado em um dado instante de tempo t e a quantidade inicial de monômero no instante $t = 0$:

$$X(t) = \frac{\text{massa de polímero}}{\text{massa inicial de monômero}} \approx \frac{\text{massa após secagem}}{\text{massa total}} \times \frac{\text{massa total}}{\text{massa inicial de monômero}} = \frac{FS}{FM} \times 100\%$$

onde FM é a fração de monômero no instante inicial da reação:

$$FM = \frac{\text{massa inicial de monômero}}{\text{massa total}} \times 100\%$$

Construir um gráfico da conversão de monômero em polímero em função do tempo.

PARTE II: MEDIDA DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DE POLÍMEROS

1. Objetivo

Medida do índice de fluidez de amostras de polipropileno através da utilização de plastômetro. Esta medição é realizada rotineiramente para acompanhamento da qualidade do polímero produzido industrialmente, e tem relação com a massa molecular média do polímero.

2. Introdução teórica

2.1 Índice de fluidez de polímeros

O índice de fluidez (IF, "melt flow index", ou MFI) é uma medida da quantidade, em gramas, de polímero fundido que atravessa um orifício padronizado em 10 minutos, sob condições padronizadas. Sua unidade é g/10 min e é determinado em um instrumento chamado plastômetro. O plastômetro é basicamente um cilindro termostatizado posicionado verticalmente, contendo no topo um pistão sobre o qual se aplica um certo peso, o qual força o polímero a escoar através de uma matriz com um orifício no fundo do cilindro.

As dimensões e tolerâncias do cilindro, do pistão, da matriz são descritas na norma ASTM (American Society for Testing Materials) D1238. A massa do "peso" usado para empurrar o polímero e a temperatura do polímero fundido são as condições que caracterizam o ensaio e são escolhidos de acordo com a mesma norma, que padroniza este tipo de medida. Estas condições variam de polímero para polímero. Por exemplo, para o polipropileno, a norma recomenda a condição 230/2,16, ou seja, temperatura de 230 °C e peso correspondente a 2,16 kg aplicado sobre o pistão.

O IF é um indicativo indireto do peso molecular e das propriedades de escoamento do polímero. Materiais com baixo peso molecular terão baixa viscosidade e, portanto, um alto índice de fluidez. É possível gerar correlações do índice de fluidez com o peso molecular médio de um dado polímero, se as amostras foram fabricadas pelo mesmo processo e se têm distribuições similares de massa molecular.

O índice de fluidez é uma medida rápida, conveniente e largamente empregada industrialmente para caracterizar e comparar amostras de polímeros. Entretanto, o índice de fluidez não é uma propriedade física fundamental (como por exemplo, a densidade), já que é medido sobre condições padronizadas específicas. Além disso, o IF é função de muitas variáveis, tais como a distribuição de massas moleculares, o histórico de cisalhamento (tensão que provoca deformação) sofrido pelo polímero, a elasticidade e a degradação térmica. Isto leva por vezes a uma certa ambigüidade na sua interpretação. Por exemplo, como o IF é medido sob condições de pequenas taxas de cisalhamento,

enquanto os polímeros são usualmente processados sob altas taxas de cisalhamento, ele não é considerado adequado para definição de parâmetros do processo industrial.

3. Parte Experimental

3.1. Equipamento

Na experiência, será usado um plastômetro Kayeness. O esquema do equipamento é mostrado na Figura 2. A amostra de polímero é colocada no cilindro aquecido por resistências elétricas. A temperatura é lida por um termopar. Um revestimento de isolamento térmico envolve externamente o equipamento. Um peso colocado sobre o pistão força o polímero a escoar através do orifício da matriz. A marca dupla no pistão indica a posição adequada para o início da medição e a marca simples indica o limite final para o ensaio.

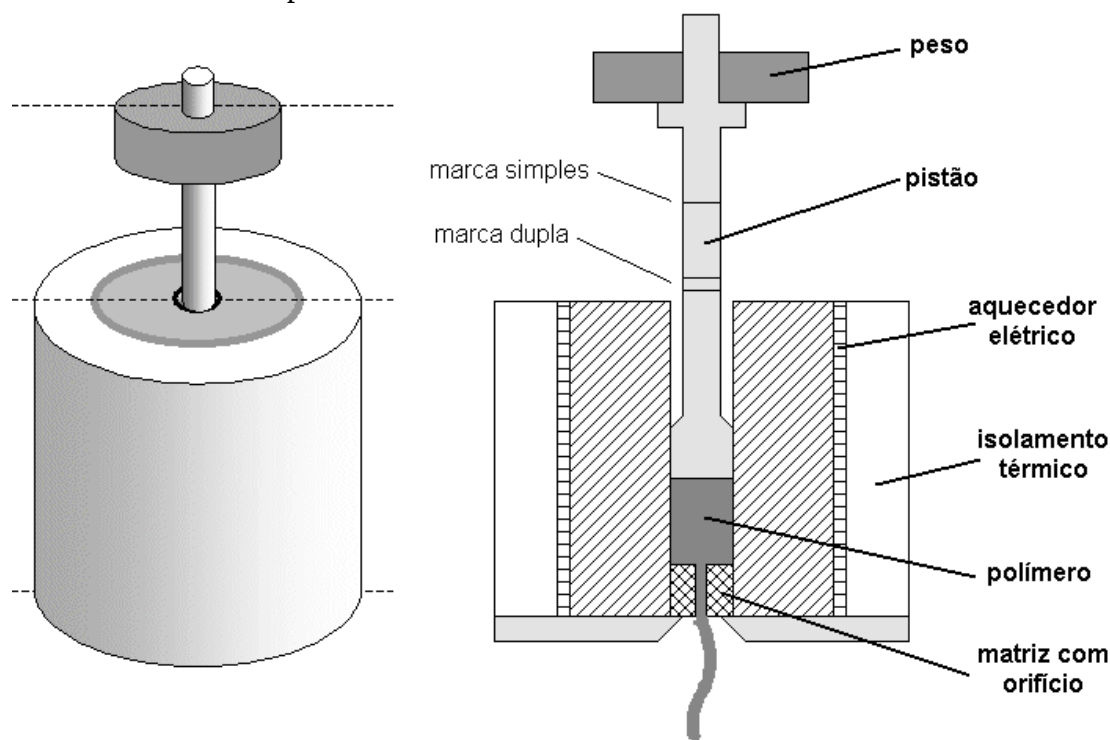


Figura 2. Seção transversal do plastômetro com indicação das principais partes

3.2. Procedimento

O procedimento de medição do índice de fluidez far-se-á segundo o chamado “método A” descrito na norma ASTM D 1238. O roteiro do procedimento é o seguinte:

- 1) **Cuidado para não encostar no equipamento, pois a temperatura de ensaio será de 230° e a parte externa do equipamento ficará quente, podendo causar sérias queimaduras!**
- 2) Retirar o pistão para colocar uma medida e meia de amostra de polímero com o auxílio do funil e do pistão para empurrar a amostra. Após a colocação da amostra, repor o pistão e colocar o peso sobre ele. Forçar o peso para que o pistão entre dentro do equipamento cerca de 3 cm, eliminando-se assim possíveis bolhas de ar dentro da amostra de polímero.
- 3) Teclar RUN.
- 4) O display mostrará a variação do tempo desde 360s até 0, que é o tempo necessário para fundir a amostra e uniformizar a temperatura. O equipamento emite sinal sonoro quando estiver em 120s.
- 5) CUIDADO com a amostra que sai do equipamento, pois ela está muito quente!
- 6) Quando o display zerar, aguardar o pistão descer até o primeiro traço da marca dupla para iniciar o ensaio.

- 7) No momento em que o pistão atingir o primeiro traço da marca dupla deve-se teclar RUN e ao mesmo tempo deve-se fazer o corte com a espátula para iniciar a **primeira amostra**. O polímero inicial cortado deve ser desprezado. O display marca 30s para o corte do final da primeira amostra e avisa com um sinal sonoro quando faltar 10s. Quando o display zerar deve-se cortar o final da amostra 1 e ao mesmo tempo teclar RUN para iniciar a **segunda amostra**. Colocar a amostra 1 na placa 1.
- 8) Posicionar a placa 2 para recolher a amostra 2. O display marca 30s, e avisa com sinal sonoro 10s antes do corte da segunda amostra. Quando o display zerar deve-se cortar o final da amostra 2 e ao mesmo tempo teclar RUN para iniciar a **terceira amostra**. Colocar a amostra 2 na placa 2.
- 9) Posicione a placa 3 para recolher a amostra 3. O display marca 30s, e avisa com sinal sonoro 10s antes do corte do final da terceira amostra. Quando o display zerar deve-se cortar o final da amostra. Colocar a amostra 3 na placa 3.
- 10) Pesar cada uma das três amostras assim que elas esfriarem.
- 11) Imediatamente após a utilização do aparelho, deve ser feita a limpeza do aparelho para evitar que solidifique material dentro do equipamento. Empurra-se o pistão para baixo para remover todo o polímero fundido. Retira-se então o pistão com cuidado pois a matriz poderá sair grudada em sua extremidade. Caso a matriz não saia junto, então introduza o pistão com o cabo preto no orifício de saída de polímero para que a matriz possa ser retirada pela parte superior do equipamento. Introduz-se então a escovinha apropriada para que todo o excesso de material dentro do equipamento seja eliminado na parte inferior.

3.3. Tratamento dos dados

Reporte no relatório o tipo de polímero e as condições utilizadas no ensaio de medição do índice de fluidez (temperatura e carga sobre o pistão). Para cada polímero ensaiado, calcule o índice de fluidez dos três ensaios. Calcule a média e o desvio-padrão, dados respectivamente por:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{e} \quad \delta_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

onde n é o número de medidas x_i .

Compare os valores com os obtidos por outro grupo de alunos, para os mesmos polímeros. Analise as possíveis fontes de erros do experimento. Analise o efeito da propagação de erros no cálculo do índice de fluidez.

BIBLIOGRAFIA

Mano, E. B. Introdução a Polímeros, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1985

Norma ASTM D 1238 - 94 a, "Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer", Annual Book of ASTM Standards, 1994.

Galaxy I Melt Indexer - User manual, version 1.05, Kayeness Inc., 1995.

Revisão 2007: Prof J. A. W. Gut