

PROPRIEDADE DE PRODUTOS TENSOATIVOS

OBJETIVO

Estudo da variação da tensão superficial da água pela adição de um agente tenso-ativo. A determinação da concentração micelar crítica de uma substância tenso-ativa, excesso superficial na interface e energia livre de Gibbs de micelização no estado padrão (ΔG_{mic}^0).

INTRODUÇÃO

As moléculas situadas no interior de um líquido estão, em média, sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas na superfície de separação líquido-ar (ou na interface entre dois líquidos imiscíveis) estão submetidas a forças de atração não balanceadas com uma força resultante no sentido do interior da fase líquida.

O módulo dessa força atuando perpendicularmente a uma unidade de comprimento de uma linha na superfície é chamada de tensão superficial do líquido. No sistema CGS a dimensão é dina.cm⁻¹ e no SI é N.m⁻¹.

Atividade superficial é a tendência que algumas substâncias apresentam de se localizarem preferencialmente na superfície de um líquido (ou na interface de dois líquidos). As substâncias tenso-ativas são constituídas por um grupo polar ou iônico (a cabeça), solúvel em líquidos polares como por exemplo a água, e por um grupo não polar (a cauda), geralmente uma cadeia hidrocarbônica, solúvel em solventes não polares como por exemplo óleo. A solubilidade de uma substância tenso-ativa depende quase que exclusivamente da polaridade introduzida na molécula por cátion, ânion, ânion ou grupos polares. Os agentes tenso-ativos podem ser classificados em: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos. Esta classificação é baseada no comportamento de dissociação iônica e na maneira em que ocorre a migração da parte representativa do tenso-ativo durante uma eletrólise. Tenso-ativos que contenham grupo polar carboxilato, também são chamados de sabões, enquanto que tenso-ativos com qualquer outro grupo polar recebem a denominação de detergentes.

Agentes tenso-ativos ao se dissolverem em água se alojam preferencialmente na interface aquosa, ocasionando uma quebra da estrutura da água e conseqüentemente a diminuição de sua tensão superficial. O aumento da sua concentração na camada interfacial ocorre até atingir uma saturação. A partir deste ponto, a adição de mais tenso-ativo não provoca mais um abaixamento da tensão superficial da água, mas sim a formação de agregados. Estes agregados constituídos de 50 a 100 moléculas de tenso-ativos apresentam uma forma aproximadamente esférica e é chamada de micela.

A menor concentração de detergente que resulta num valor mínimo de tensão superficial da água é conhecida como **Concentração Micelar Crítica (cmc)**, sendo esta uma propriedade característica da substância utilizada. A **cmc** depende principalmente da temperatura, repulsão eletrostática entre as cabeças polares da molécula, da energia interfacial hidrocarboneto-água, e a tendência do solvente de formar pontes de hidrogênio.

A concentração superficial de excesso (Γ , expressa em mol.m⁻²) na interface líquido-ar na região da cmc pode ser calculada pela equação:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)$$

A área superficial ocupada pela cabeça polar de uma molécula de tenso-ativo na interface líquido-ar pode ser estimada por:

$$A = \frac{1}{\Gamma}$$

Lembrando-se que a cmc corresponde ao equilíbrio dinâmico entre monômeros livres e auto-associados, a variação da energia livre de Gibbs de micelização no estado padrão (ΔG_{mic}^0) pode ser obtida por:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln cmc$$

Os agentes tenso-ativos apresentam diversas propriedades: umectante, dispersante, emulsionante, detergentes, lubrificante, antiestático, amaciante, etc. A predominância de uma dessas propriedades numa substância tenso-ativa, depende da natureza e do balanceamento dos grupos polares e não polares na molécula, sendo, portanto empregados nos mais diversos campos da atividade humana, como por exemplo: na agricultura, como auxiliar de formulação de dispersões de defensivo agrícola; na indústria alimentícia, como emulsionante de gordura e óleo; na indústria farmacêutica, como emulsionante de princípios ativos; na indústria de cosméticos, como umectante e dispersante na formulação de cremes e pastas; na indústria de tintas, na obtenção de dispersões de polímeros, pigmentos e cargas; em artigos de limpeza, na formulação de limpadores, desengraxantes; e etc.

MATERIAL

2 placas de petri; 2 funis; 6 balões volumétricos de 50 mL; 1 balão volumétrico de 100 mL; Tensiômetro de Du Nouy, com anel e pinça.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Meça a tensão superficial da água destilada utilizando o seu equipamento. Você deverá utilizar este valor para calibrar o tensiômetro.

Tensiômetro de DuNouy

Limpeza do anel: Não tocar no anel. Antes de iniciar as medidas, limpar o anel, mergulhando-o em etanol. Entre uma medida e outra, limpá-lo mergulhando-o em água.

Medida de tensão superficial: Nivelar o tensiômetro. Colocar o anel no braço do aparelho. A cuba onde serão realizadas as medidas deverá ser preenchida aproximadamente com o mesmo volume em cada experimento (metade de sua capacidade). Coloque a cuba sobre a plataforma do aparelho e ajuste sua altura até que o anel encoste-se ao líquido, verifique se o tensiômetro está no zero de sua escala e continue ajustando a altura da plataforma até que o braço esteja posicionado horizontalmente, dentro da marcação do aparelho.

Comece a medida tensionando lentamente o braço e descendo a plataforma ao mesmo tempo, garantindo que o braço se mantenha na posição horizontal, até que o anel se desprenda do líquido, neste ponto tem-se a tensão superficial do líquido.

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

$$F = \frac{\gamma_{H_2O-Literatura}}{\gamma_{H_2O-medido}}$$

Estarão disponíveis diferentes concentrações de um mesmo soluto tenso-ativo. Verifique qual o tenso-ativo disponibilizado e repita o procedimento de medição da tensão superficial para cada uma das soluções.

TRATAMENTO DE DADOS.

Para calcular a tensão superficial real das soluções do detergente, usar a tensão superficial da água destilada, na temperatura de operação (dado da literatura) para calibrar a escala do aparelho. Gere um fator de correção que deverá ser aplicado a todas as medidas.

Construir os gráficos da tensão superficial em função da concentração da solução do detergente (γ x c) e (γ x ln c) e determinar o valor da CMC.

Calcule o excesso superficial do tenso-ativo e a área ocupada pela cabeça polar na cmc. Estime a área da cabeça a partir dos tamanhos e ângulos e de ligação tabelados e faça uma crítica sobre o valor encontrado para a área ocupada considerando a sua natureza química.

Calcule a energia livre de Gibbs de Micelização obtido para este processo e discuta este valor lembrando que o processo de micelização pode ser analisado como uma reação simples de associação.

Compare diversos valores obtidos com dados obtidos em literatura.

QUESTÕES.

1. Qual o erro do valor da CMC por esse método?
2. Como uma impureza que se alojasse preferencialmente na interface influenciaria nas medidas de tensão superficial? Como uma impureza completamente solúvel em água influenciaria na medida de tensão superficial?
3. Qual o efeito da temperatura sobre a CMC?

BIBLIOGRAFIA.

1. A. Wood, J. Chem. Educ., 49, 161-163 (1972)
2. D.J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e Superfícies", Ed. USP, 1975.
3. F. Daniels et al., "Experimental Physical Chemistry", 7th ed., McGraw-Hill Book Co, N.Y., 1970.
4. D.P. Shoemaker, C.W. Garland & J.W. Nibler, "Experiments in Physical Chemistry", McGraw-Hill Book Co., 5th Ed., N. York, 1989.
5. P. W. Atkins. Physical Chemistry, 5th ed. Oxford University Press, 1994.
6. Galgano, P. D., El Seoud, O. A., J. Colloid Interface Sci., 2010, **345**, 1.
7. Rosen, M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2^a ed., Hoboken: Wiley-Interscience, 2004.