

## TENSOATIVOS

Prof. Hercílio Gomes de Melo

### Base Teórica Complementar

**A leitura deste texto não dispensa à necessidade de consulta e leitura detalhada do material disponibilizado na apostila de laboratório.**

A superfície livre de um líquido é o local de uma força de tensão, denominada tensão superficial, a qual tem sua origem nas forças de coesão das moléculas do líquido.

No interior de um líquido cada molécula está submetida à atração de todas as outras ao seu redor e, no total, estatisticamente, a resultante destas interações é nula. Por sua vez, as moléculas da superfície estão submetidas a uma atração assimétrica. Elas são mais atraídas para o interior do líquido e lateralmente entre si do que para o exterior, ou seja, a resultante vetorial das forças nesta região é diferente de zero e puxa a molécula para baixo (para dentro do líquido). Isso resulta em uma tendência para a superfície do líquido em se restringir, o que faz com que a superfície se comporte como uma película elástica, o que é consequência das forças que puxam as moléculas da superfície para baixo. A Figura 1 representa esquematicamente as interações de uma molécula no interior do líquido (fase de volume) e em sua superfície.

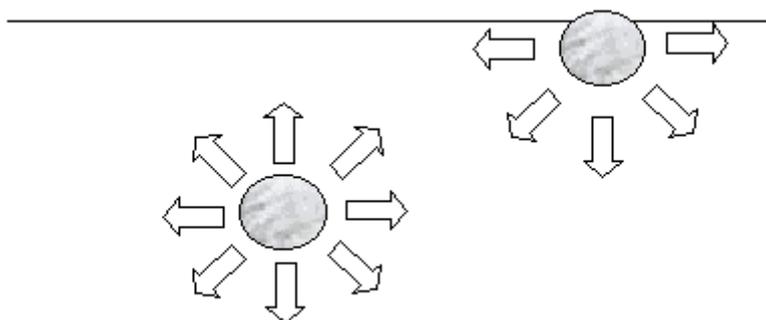


Figura 1 – Moléculas de água na superfície e na fase de volume (*bulk*) e suas interações com moléculas vizinhas.

Naturalmente, as moléculas da superfície estão em uma condição mais energética do que na fase de volume, o que explica porque a água tende a formar gotas esféricas. Isto ocorre porque, considerando um volume fixo, é a esfera a forma geométrica com menor superfície, ou seja, é assumindo esta forma que teremos a menor quantidade de moléculas com maior energia, e o líquido entrará em equilíbrio com a menor área superficial possível, ou seja, com a menor energia potencial.

Entretanto, na realidade, é preciso considerar que a situação na superfície do líquido é altamente dinâmica, as moléculas se renovam constantemente devido à agitação térmica. Assim, moléculas da superfície passam para a fase de volume, e moléculas da fase de volume passam para a superfície. Algumas das moléculas da superfície também passam para a fase vapor. Na química, existe uma propriedade denominada pressão de vapor e representa a quantidade de moléculas na fase vapor que se encontram em equilíbrio com a fase líquida a uma determinada temperatura. Por exemplo, a umidade relativa do ar corresponde à relação entre a pressão parcial da água contida no ar e a pressão de vapor

da água tomada à temperatura do ar, ou seja, a quantidade referente à saturação. Esta relação é apresentada em termos de porcentagem. Porém, não iremos tratar em detalhes sobre este tema neste breve resumo.

O tempo de vida médio de uma molécula na superfície de um líquido é de aproximadamente  $10^{-6}$ s (como esperado, as moléculas do líquido não gostam de permanecer nesta condição mais energética). Porém, o número médio de moléculas por unidade de área permanece constante (ou seja, uma molécula que sai é imediatamente substituída por outra molécula).

O trabalho necessário para aumentar a área superficial ( $\sigma$ ) de um líquido numa determinada quantidade ( $d\sigma$ ) é proporcional à tensão superficial do líquido a uma determinada temperatura. Assim:

$$dW = \gamma d\sigma$$

O coeficiente  $\gamma$ , é denominado **tensão superficial**, e suas dimensões correspondem a uma energia por unidade de superfície ( $\text{J.m}^{-2}$  ou  $\text{erg.cm}^{-2}$ ) ou então a uma força por unidade de comprimento ( $\text{N.m}^{-1}$  ou  $\text{dyn.cm}^{-1}$ ). ( $1 \text{ erg.cm}^{-2} = 0,001 \text{ J.m}^{-2}$  e  $1 \text{ dyn.cm}^{-1} = 0,001 \text{ N.m}^{-1}$ . Como  $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times \text{m}$ , temos que:  $1 \text{ erg.cm}^{-2} = 0,001 \text{ J.m}^{-2} = 1 \text{ dyn.cm}^{-1} = 0,001 \text{ N.m}^{-1}$ ). Portanto, a **tensão superficial** ( $\gamma$ ) pode ser definida como sendo a energia necessária para aumentar, isotérmica e reversivelmente, a área superficial por metro quadrado, ou então, como a força exercida pelas moléculas da superfície de um líquido de modo a se ter a menor energia livre de superfície.

### Princípio da medida da tensão superficial

Existem diversas metodologias para determinação da tensão superficial, alguns dos mais comuns são (<https://www.braseq.com.br/medidor-tensao-superficial>):

- **Método baseado na altura de subida de um líquido em um tubo capilar** – ao se imergir um tubo capilar em um líquido, este ascende pelo interior do tubo devido às forças de interação das moléculas da superfície serem mais fracas e a resultante das forças estar dirigida para o interior do líquido;
- **Método da gota pendente ou da gota sésil** – neste experimento a tensão superficial é determinada pelo formato de uma gota esférica pendente ou fixa em uma superfície. No procedimento mede-se as dimensões de uma gota formada em condições de equilíbrio através de aparelhos ópticos;
- **Método do anel de du Nuoy** – baseia-se na força necessária para separar da superfície do líquido um anel de platina-irídio (Pt-Ir) calibrado e com dimensões precisas em contato com a superfície deste. A força é medida em **mN.m<sup>-1</sup>** por uma balança de torção. Para a execução da medida o anel deve estar posicionado exatamente na horizontal e completamente limpo, e a superfície do líquido deve estar estática (sem formação de ondas). **Esta será a metodologia descrita neste resumo e que também se encontra na apostila de laboratório.**

No método do **anel de du Nuoy** mede-se a força necessária para separar o anel de Pt-Ir da superfície de um líquido. Será utilizado um tensiômetro mecânico da marca Kruss (Figura 2).

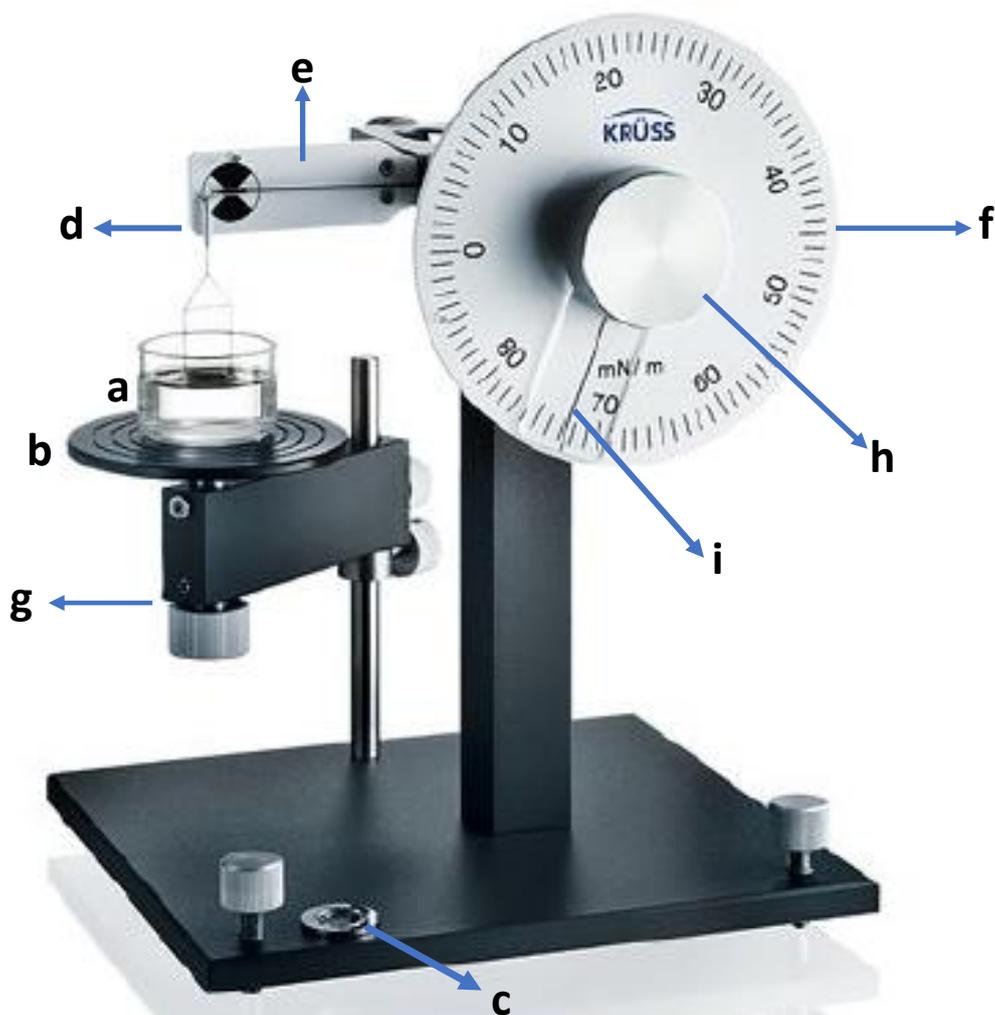


Figura 2 – Tensiômetro de anel de du Nuoy

(<https://www.directindustry.com/pt/prod/kruess-gmbh/product-14849-443809.html>).

(a) Cubeta contendo o líquido cuja tensão superficial se deseja determinar; (b) Bandeja para apoio da cubeta; (c) Nível de bolha redondo; (d) Anel de Pt-Ir; (e) Braço da balança de torção que deverá estar alinhado com marcador no equipamento (na figura o braço e a marca estão sobrepostos. O braço deve estar alinhado exatamente com o centro do círculo); (f) Escala para leitura da tensão superficial (antes do início do experimento a marca preta deverá estar posicionada na posição 0 (zero)); (g) Botão para elevar a bandeja contendo a cubeta até que o anel de Pt-Ir penetre a superfície da água; (h) Botão para girar o braço da balança de torção, puxando o anel de Pt-Ir para cima; (i) Leitura da tensão superficial.

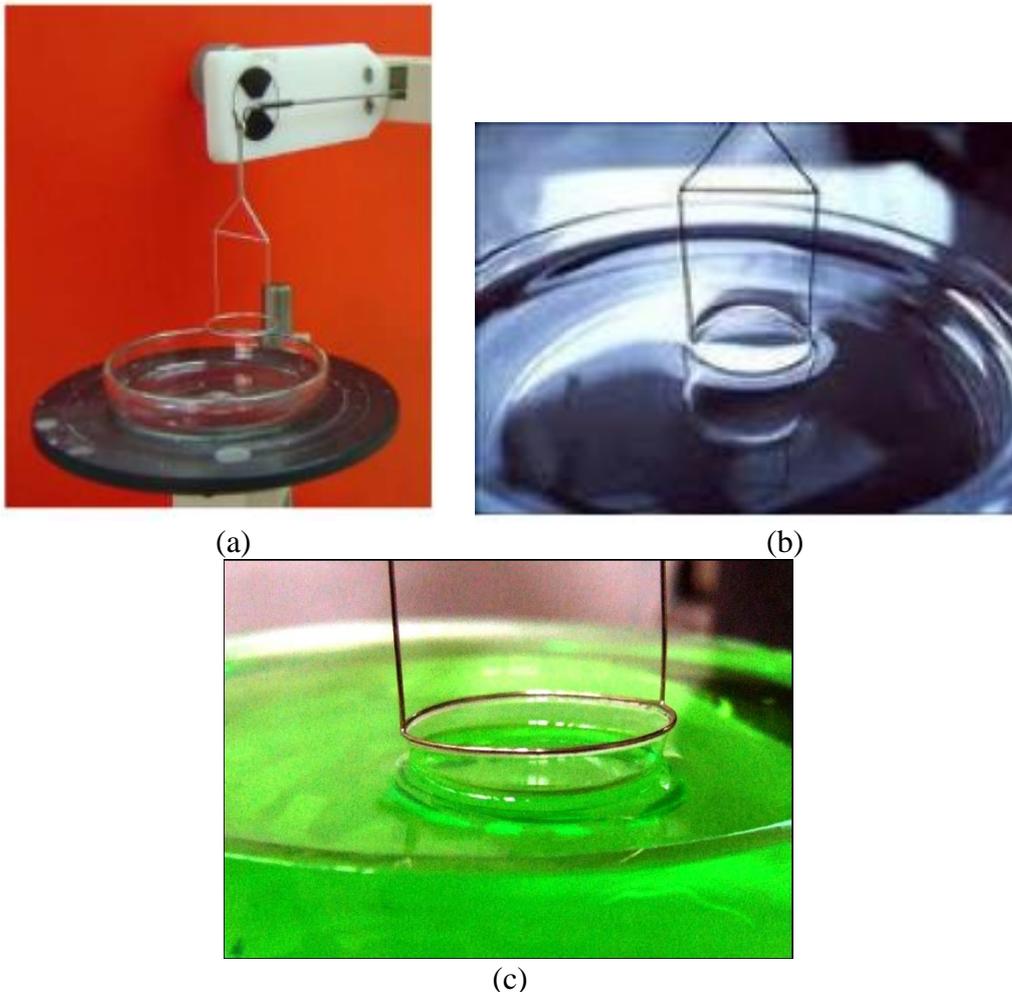


Figura 3 – (a) Fotografia do anel de Pt-Ir – tensiômetro de du Nuoy. Fonte: Dissertação de Mestrado: Partículas Híbridas de Polissacarídeos e Polímeros Sintéticos. ALLINY FERREIRA NAVES. Instituto de Química-Universidade de São Paulo. (2005);  
 (b) Anel posicionado na superfície do líquido (Laboratório do Domínio Metrológico de Tensão Superficial – Enquadramento teórico (<http://www1.ipq.pt/PT/Metrologia/SPropLiquid/TensSuper/Documents/Laborat%C3%B3rio%20do%20Dom%C3%ADnio%20Metrol%C3%B3gico%20de%20Tens%C3%A3o%20Superficial.pdf>));  
 (c) Imagem aumentada do anel de Pt-Ir pouco antes deste se desprender da superfície do líquido (observe que o anel parece estar envolto em uma película elástica) ([https://fr.wikipedia.org/wiki/Tensiom%C3%A8tre\\_%C3%A0\\_anneau\\_de\\_du\\_No%C3%BCy](https://fr.wikipedia.org/wiki/Tensiom%C3%A8tre_%C3%A0_anneau_de_du_No%C3%BCy))

Para a execução da medida o anel deve estar posicionado paralelamente à superfície do líquido, que está contido no interior de uma cubeta (a). A cubeta é posicionada sobre uma mesa móvel de apoio (b). Para garantir que a superfície do líquido está exatamente horizontal o equipamento dispõe de um nível de bolha redondo (c) que deverá ser verificado e, se necessário, ajustado com auxílio dos parafusos que se encontram na base do equipamento. Por sua vez, para garantir que o anel de Pt-Ir (d) se encontra exatamente horizontal e paralelo à superfície do líquido, o equipamento dispõe de uma marca à qual deve se sobrepor o braço da balança de torção antes de iniciar a medida (e) (Na Figura 2 o braço da balança está sobreposto à marca, que corresponde ao centro do círculo

“desenhado” no braço branco do equipamento). A Figura 3(a) apresenta a imagem do anel de Pt-Ir

No procedimento para determinar a tensão superficial, uma vez que as etapas descritas no parágrafo anterior são completadas, com a escala de leitura da tensão superficial posicionada no 0 (zero) (**f**), eleva-se a cubeta até o nível do anel girando o botão (**g**) que irá elevar a mesa (**b**) onde esta se encontra apoiada. Quando o anel de Pt-Ir penetra a superfície do líquido este será puxado para baixo devido à tensão superficial (ver detalhe na Figura 3(b)).

Para determinar a tensão superficial o operador deverá girar lentamente e com velocidade constante o botão (**h**). Isto faz com que o braço da balança de torção puxe lentamente o anel de Pt-Ir para cima. Quando a força aplicada for suficiente para vencer a tensão superficial o anel se desprende da superfície. O valor indicado pelo posicionamento do marcador (**i**), corresponderá à medida da tensão superficial. Na Figura 2, o valor da tensão superficial indicada (aproximadamente  $72 \text{ mN.m}^{-1}$  corresponde aproximadamente à tensão superficial da água a  $20^\circ \text{ C}$ ).

A Figura 3(c) apresenta uma visão aumentada do anel de Pt-Ir imediatamente antes do mesmo vencer a tensão superficial. Verifique que o anel parece estar recoberto por uma película elástica. O equipamento é calibrado de modo que o peso do anel, que é padronizado, não interfere na medida.

No procedimento experimental (**descrito com mais detalhes na apostila**) deverá inicialmente ser medida a tensão superficial da água destilada ( $\gamma_{\text{lido}}$ ). Em seguida será consultado, em uma tabela disponível no laboratório, o valor teórico da tensão superficial da água na temperatura de execução do experimento ( $\gamma_{\text{tabelado}}$ ) (o aluno encontrará um termômetro dentro de um béquer com água para a determinação da temperatura). A razão determinada pela equação (1) será o fator de correção que deverá multiplicar os valores de tensão superficial determinados para a água destilada contendo diferentes concentrações de tensoativos.

$$K = \frac{\gamma_{\text{tabelado}}}{\gamma_{\text{lido}}} \quad \text{Eq. (1)}$$

O procedimento para determinar a concentração micelar crítica (CMC) consistirá em medir a tensão superficial (TS) da água contendo diferentes concentrações de tensoativos. Três medidas serão realizadas para cada condição e extraída a média. A TS para cada concentração de tensoativo corresponderá à média multiplicada pelo fator de correção determinado na Eq. 1.

**Tensoativos** – são moléculas anfifílicas (que possuem uma região hidrofílica (polar) e outra hidrofóbica (apolar)). Os tensoativos diminuem a tensão superficial da água ao se posicionarem na superfície do líquido, pois, nesta condição, a molécula anfifílica se encontra na condição menos energética, pois a sua parte apolar (hidrofóbica) não interage com as moléculas polares de água, estando voltadas para fora e sua parte polar fica voltada para o interior do líquido, interagindo com as moléculas polares de água. Isto diminui as forças de interação do líquido na superfície, diminuindo a tensão superficial.

Quando a superfície se encontra saturada de tensoativo (não tem mais lugar para acomodar as moléculas), o excesso de tensoativo formará micelas no interior da solução. Micelas são aglomerados de moléculas de tensoativo nas quais as partes das moléculas

com mesma funcionalidade ficam voltadas para o interior, e a parte com a outra funcionalidade fica voltada para o exterior e fica em interação eletrostática com a fase dominante. No caso da água, que é um líquido polar, a parte apolar do tensoativo ficará voltada para o interior da micela e a parte polar para o exterior, interagindo com as moléculas de água (para uma definição mais precisa do que sejam as micelas, consultar a apostila de laboratório). As micelas podem assumir diversas formas.

A Figura 4(a) apresenta um esquema das moléculas de água na superfície e suas forças de interação. Quando as moléculas de tensoativos se posicionam na superfície (Figura 4(b)) as forças de interação entre as moléculas da superfície diminuem, provocando a queda da tensão superficial (TS). A diminuição da TS é progressiva até que a interface se encontre saturada (Figura 4(c) – não cabem mais moléculas de TS na superfície). Quando a superfície está saturada com o tensoativo, não haverá mais modificação da TS e o excesso de tensoativos irá formar micelas no interior da solução.

Um dos objetivos da experiência é determinar a concentração micelar crítica (CMC), que corresponde à concentração de tensoativo para a qual a TS é mínima. Observe que esta é uma propriedade crítica e, como representado no esquema do gráfico apresentado na apostila, não ocorre uma mudança progressiva da TS para este valor mínimo com o aumento da concentração de tensoativo na solução. Existe o comportamento antes da CMC e após o líquido ter atingido a CMC, a partir da qual a TS fica constante.

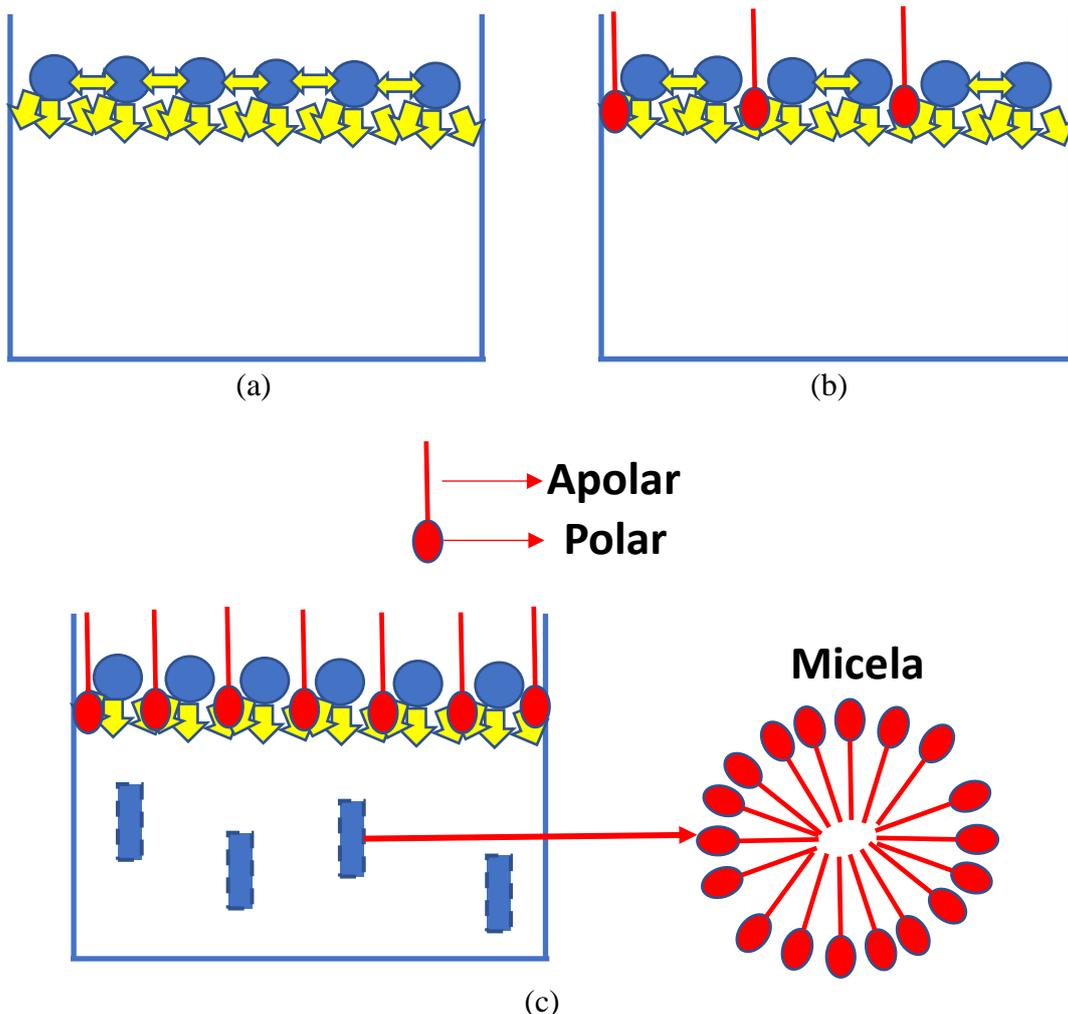


Figura 4 – Moléculas de água na superfície do líquido e suas interações; (b) Interface não saturada e posicionamento da molécula de tensoativo; (c) Interface saturada e micelas no interior do líquido. **Isto são imagens meramente ilustrativas, a distribuição de tensoativos na superfície não precisa ser simétrica. Lembrar que o posicionamento de tensoativos na superfície, necessariamente, passa pelo deslocamento de algumas moléculas de água deste região.**

Referências:

- 1 - Procedimento de laboratório de físico-química da superfície, Tensão Superficial, Universidade de Mons, Faculdade Politécnica, J. Rodriguez, M. Olivier
- 2 - <https://www.infoescola.com/fisica/tensao-superficial/>
- 3 - [https://pt.wikipedia.org/wiki/Umidade\\_relativa](https://pt.wikipedia.org/wiki/Umidade_relativa)
- 4 - [https://pt.wikipedia.org/wiki/Tens%C3%A3o\\_superficial](https://pt.wikipedia.org/wiki/Tens%C3%A3o_superficial)
- 5 - <https://www.brseq.com.br/medidor-tensao-superficial>