

TENSOATIVOS

Prof. Patricia Matai

1. Introdução

Os tensoativos ou surfactantes estão presentes no nosso cotidiano de muitas formas e muito mais frequentemente do que se possa imaginar. São utilizados em preparados cosméticos (shampoo, cremes condicionadores, loções, cremes), em produtos para higiene pessoal (cremes dentais, enxaguantes bucais, sabões líquidos), em medicamentos e, principalmente nos produtos para lavanderia (sabões em pó, sabões líquidos para a lavagem de roupas, amaciantes) e desinfetantes.

São diversos os usos industriais dos tensoativos: em formulações para defensivos agrícolas, no processamento de couro, na manufatura de papel, no tratamento de petróleo, na flotação de minérios, nos lubrificantes, na fluidização de carvão mineral, nos lubrificantes, com aditivos para cimento, nas reações de polimerização por emulsão, em eletrodeposição, em detergentes para lavagem industrial, na indústria alimentícia e de bebidas.

2. Tensão superficial

A figura 1. representa: (a) um líquido em contato com o seu vapor e (b) a interface líquido-vapor. Um aumento na área da interface é conseguido trazendo-se moléculas do interior do líquido para superfície. Trabalho é realizado contra as forças coesivas do líquido. A energia livre molar no interior do líquido é menor do que a superfície, pois as moléculas no interior do líquido interagem com todas as moléculas em torno dela, ou seja, as forças de van de Waals são “sentidas” igualmente por todas as moléculas exceto por aquelas na região interfacial. Essa desigualdade nas forças de van de Waals faz com que as moléculas da região interfacial sejam puxadas para o interior do líquido. Consequentemente, a interface tende a se contrair espontaneamente. Para dois líquidos imiscíveis, ocorre uma situação semelhante. Não é tão óbvio o modo como a interface se curva, porém existe o mesmo desbalanceamento das forças intermoleculares e uma configuração que minimiza a energia livre interfacial.

Esta é a razão pela qual as gotas de líquidos e bolhas de gás tendem a adquirir a forma esférica porque tal forma reduz a energia livre de superfície.

Thomas Young (1805) demonstrou que as propriedades mecânicas de uma superfície podem ser relacionadas às de uma membrana hipotética esticada sobre aquela, estando então a membrana, num estado de tensão. Sendo uma tensão uma pressão negativa e pressão uma força atuando sobre uma unidade de área, a **tensão superficial é força por unidade de comprimento**. O CONCISE DICTIONARY OF CHEMISTRY (1990) define tensão superficial como

sendo “uma força agindo sobre a superfície por unidade de comprimento da superfície perpendicular à força”. Ou ainda, como a “energia requerida para aumentar a área superficial isotermicamente por um metro quadrado”. A unidade de tensão superficial no SI é:

$$\frac{N \times m}{m^2}$$

$$N \cdot m^{-1}(\text{newton}) \cdot m^{-1})$$

Ou de forma equivalente, Joules. M^{-2} .

Normalmente utiliza-se mili Newton. m^{-1} ($1 \text{ mN} \cdot m^{-1} = 1 \text{ dina.com}^{-2}$).

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 tensão, o plano divisor entre as duas referidas regiões. Segundo Moore (1976), pode-se provar que, 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.

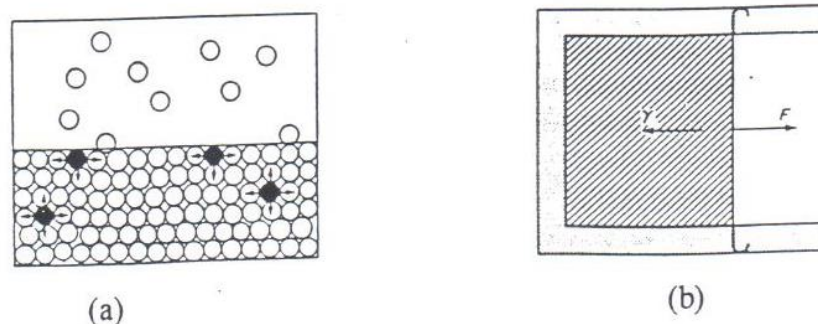


Figura 1. (a) Líquido em contato com o seu vapor; (b) Interface líquido-vapor vista de cima (Moore, 1976)

-As interfaces existem entre todas as fases imiscíveis. O termo interface refere-se 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,

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (\text{Equação 8.1})$$

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 polietileno não apresentam tensão superficial atribuída as forças polares. Nestes casos, $\gamma = \gamma_d$.

Se uma das fases em uma interface for completamente apolar, a interação através da interface fica restrita às forças de dispersão e a tensão interfacial entre as duas fases condensadas é expressa pela equação de Fowkes:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_{d1} \cdot \gamma_{d2}} \right) \quad (\text{Equação 8.2})$$

A equação inclui o componente polar da tensão superficial se as interações polares também agirem através da interface:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_{d1} \cdot \gamma_{d2}} + \sqrt{\gamma_{p1} \cdot \gamma_{p2}} \right) \quad (\text{Equação 8.3})$$

3. Tensão superficial das soluções

Considerando-se uma substância cuja moléculas seja composta por uma fração apolar (lipofílica ou ainda, hidrofóbica) e uma fração polar (hidrofílica) em solução aquosa, os grupamentos apolares encontram-se em um estado de elevada energia livre. Nesta 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 pobre) em soluto. Neste caso, o soluto é adsorvido negativamente na interface. Este é o caso por exemplo, da sacarose e dos sais inorgânicos.

4. Conceituação dos tensoativos; propriedades físicas e químicas de superfícies

Tensoativos ou surfactantes são moléculas híbridas constituídas por uma fração polar (hidrofílica) e uma fração apolar (lipofílica) constituída por radicais graxos com elevado número de carbonos (geralmente de 12 a 22 carbonos).

A 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 e 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 (agente desespumante). O fato dos tensoativos se concentram na interface, faz com que as propriedades físicas e químicas do sistema sejam diferentes na superfície comparativamente aqueles 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 a 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 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 hidrofílica.

5. Classificação dos tensoativos

Os tensoativos podem apresentar caráter iônico ou não iônico. Os iônicos podem ser de três tipos: aniônicos, catiônicos e anfóteros. Os iônicos, ao se ionizarem em solução, apresentam a carga negativa ligada ao radical graxo. Os principais tensoativos aniônicos são os sulfonatos

utilizados em detergentes, e os sulfatos utilizados em shampoos, sabões líquidos e outros. A principal aplicação desta classe de produtos visa, na maioria dos casos, a detergência.

Os tensoativos catiônicos apresentam uma carga positiva ligada ao radical graxo ao se ionizarem em solução. Esta classe de produtos é constituída pelos derivados de aminas graxas, principalmente e os sais quaternários de amônio e as aminas graxas etoxiladas. A principal aplicação dos catiônicos visa não a detergência, mas a capacidade que esta classe de produtos apresenta de adsorção em praticamente todas as superfícies sólidas possíveis. Por exemplo, os amaciantes de roupas são constituídos por um sal quaternário de amônio: os tensoativos catiônicos são bactericidas eficientes.

Os tensoativos anfotéricos possuem grupos catiônicos e aniônicos na mesma molécula, prevalecendo a carga positiva ou negativa, conforme o pH do meio. Possuem estrutura betáinica ou derivada de aminas graxas. A lecitina é um exemplo de tensoativo anfotérico natural. Estes compostos possuem um mínimo de atividade superficial no ponto isoelétrico, pH no qual, a carga total da molécula é zero. Ao contrário de muitos outros tensoativos, estes materiais apresentam a vantagem de serem não corrosivos aos metais em solução diluída.

Os tensoativos não iônicos são solúveis ou dispersáveis em água, devido à presença na molécula, de grupos hidroxila, éter ou oxigênio que fazem pontes de hidrogênio. Estes materiais possuem a característica de inverter a solubilidade. Com o aumento da temperatura, um ponto é atingido no qual o material se torna insolúvel. Esta temperatura é denominada ponto de turvação. A explicação para a inversão da solubilidade se deve à quebra das pontes de hidrogênio entre a água e o tensoativo que ocorre com o aumento da temperatura. Na categoria dos não iônicos estão as alcanolamidas de ácidos graxos, os derivados etoxilados dos alquil fenóis, os álcoois graxos, os ácidos graxos, as aminas graxas, as mercaptanas graxas, os polióxipropileno glicóis, os ésteres graxos de sacarose, as polissiloxanas e os fluorocarbonos.

6 Micelas e solubilização

Visando encontrar a condição de menor energia requerida por todos os sistemas, a fração apolar das moléculas dos tensoativos deve ter o mínimo possível de interação com as moléculas da água. Isso ocorre quando as moléculas dos tensoativos se concentram na interface água/ar. A fração polar se volta para a fase aquosa enquanto que a fração apolar se volta para o ar. No interior da solução, as moléculas do tensoativo formam aglomerados com uma configuração tal que as frações apolares se voltam para o interior. Estes aglomerados são denominados micelas. A quantidade de material presente em cada estado é determinada pela estrutura do tensoativo, atividade e composição e natureza do solvente. A figura 2. apresenta a formação de micelas.

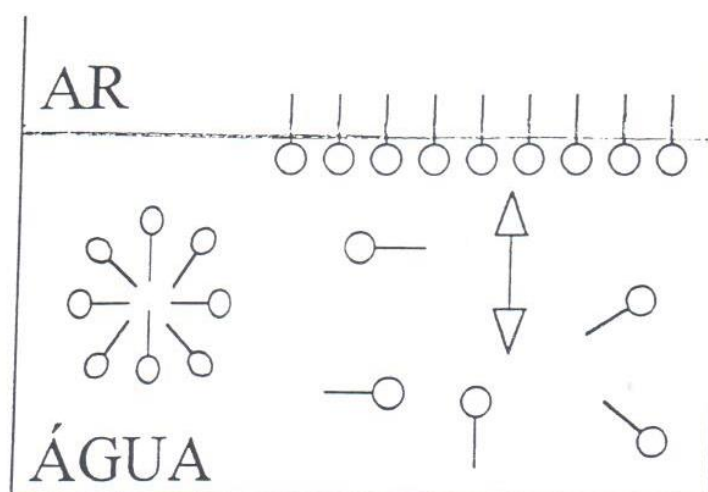


Figura 2. Formação de micelas.

As soluções dos tensoativos mostram mudanças abruptas nas suas propriedades físicas em uma faixa estreita de concentração. Essa mudança está relacionada ao ponto onde as micelas começam a aparecer e é denominada concentração micelar crítica (CMC). A CMC representa o valor mínimo da tensão superficial, ou seja, acima deste, os valores não mais se alteram. As micelas agem como um reservatório. As propriedades de espumação dos tensoativos estão relacionadas com a CMC.

Substâncias que são pouco solúveis em água, tornam-se muito mais solúveis em solução de tensoativos acima da CMC. Este aumento na solubilidade devido à presença de micelas é denominado solubilização. A micelização e a adsorção superficial possibilitam que a quantidade de tensoativo presente em um dado sistema exceda em muito as suas limitações de solubilidade, enquanto que a solubilização aumenta a solubilidade de materiais pouco solúveis.

7. Balanço hidrofílico/ lipofílico (HLB)

O valor HLB é um valor prático que reúne os tensoativos não iônicos em uma escala de 0 a 20. No caso ideal, o valor HLB é definido como sendo a relação, multiplicada por 20, entre a massa molecular M_h da fração hidrofílica da molécula e a massa molecular total M de um tensoativo. Assim,

$$HLB = 20 \frac{M_h}{M}$$

Apesar de existirem outras formas de classificar e selecionar os tensoativos, a escala de HLB permite uma classificação aproximada dos tensoativos não iônicos, de acordo com a sua solubilidade em água, e suas possíveis áreas de aplicação. A tabela 1 relaciona exemplos de usos de tensoativos com faixas de HLB e comportamento em água.

Tabela 1 Valores de HLB, comportamento em água e exemplo de usos de tensoativos não iônicos (Fonte: Kosswig, 1994).

Faixa de HLB	Comportamento em água	Exemplos de aplicação
0-3	Insolúvel.	
3-6	Insolúvel-dispersante.	Agentes desespumantes, dispersantes para sólidos em óleo, agente reengraxantes, coemulsificantes.
6-9	Dispersável (soluções com aspecto leitoso).	Emulsões água em óleo, co-emulsificantes.
8-10	Solúvel (soluções turvas leitosas a soluções translúcidas).	Agentes umectantes, emulsões água em óleo.
10-13	Solúvel (soluções translúcidas a transparentes).	Agentes umectantes.
13-15	Solúvel (Soluções transparentes)	Emulsões óleo em água, detergentes e agentes de limpeza.
>15	Solúvel (Soluções transparentes)	Solubilizantes, agentes de limpeza.

8. 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. A figura 3. mostra uma representação das pontes de hidrogênio na água.

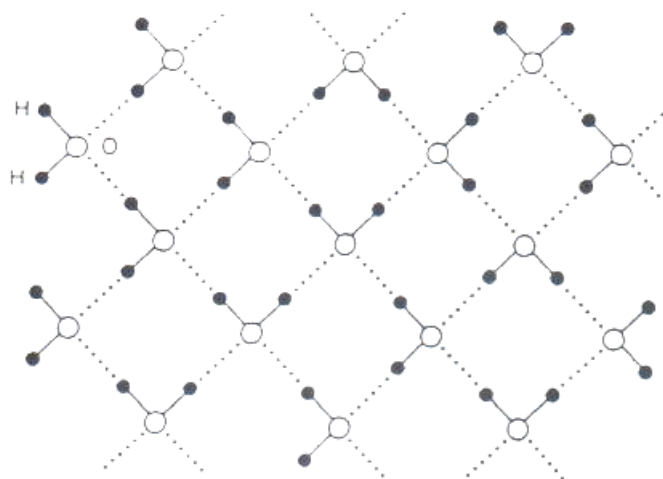


Figura 3. Representação das pontes de hidrogênio na água.

(Wittcoff; Reuben, 1980).

Quando um sal é dissolvido na água, algumas pontes de hidrogênio são quebradas porque os íons se posicionam entre as moléculas da água. As moléculas altamente polares da água comportam-se como 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 4. traz uma representação de uma molécula de tensoativo em solução mostrando a solvação 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.

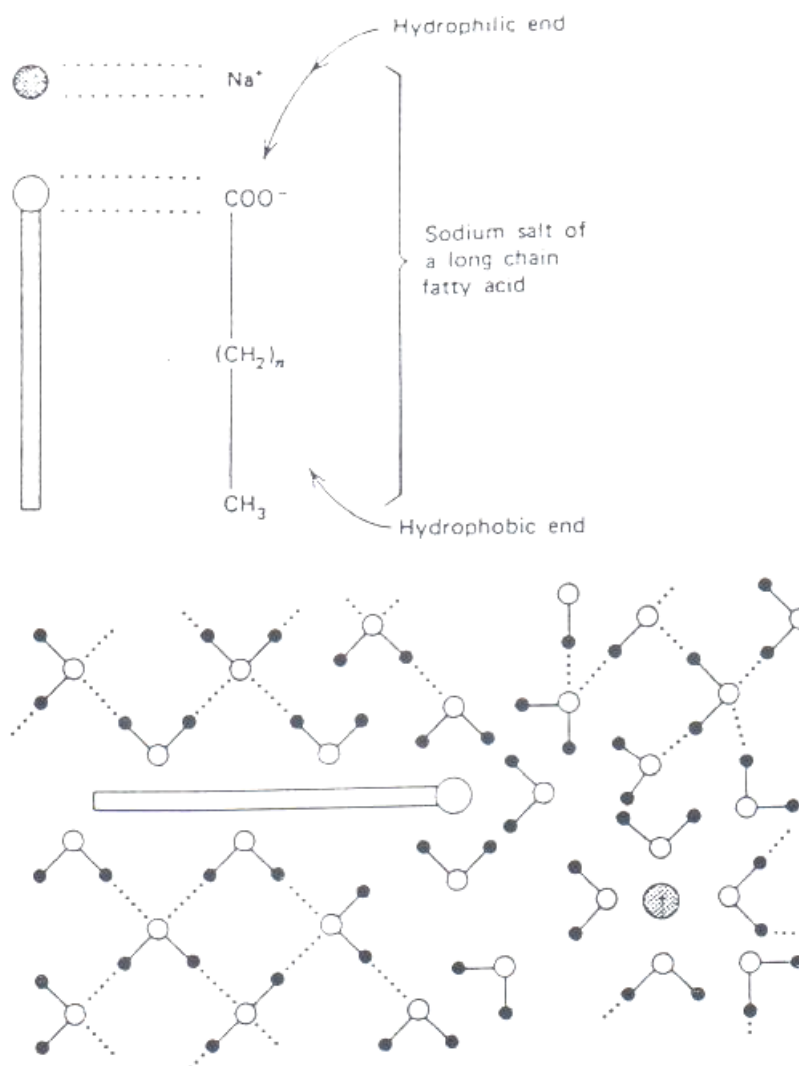


Figura 4. Representação de uma molécula de tensoativo em solução mostrando a solvatação de íons positivos e negativos pela água e a quebra das pontes de hidrogênio da água pela fração apolar (fração lipofílica) da molécula do tensoativo.

(Wittcoff, Reuben, 1980).

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 na água.

No caso dos íons dos tensoativos existe a possibilidade de que permaneçam em soluções 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 tem 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 forme espumas e bolhas. A figura 5. mostra o posicionamento dos tensoativos na superfície ar/água.

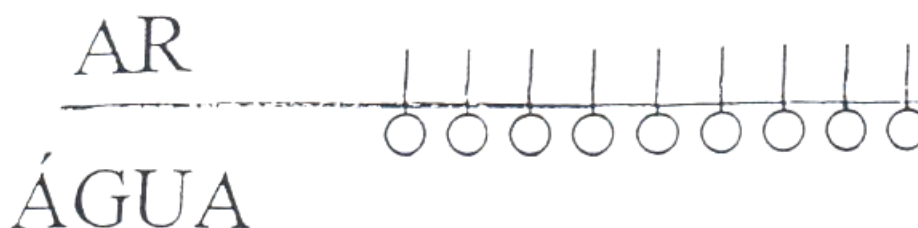


Figura 5. Posicionamento dos tensoativos na superfície ar/água.

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 (conforme visto no item 8.6). 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 a levando-a para o interior da solução. As gotículas da fase descontínua são muito 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 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 8.6. mostra o efeito solubilizante dos tensoativos. O que se observa são os seguintes fenômenos:

- a) A sujidade oleosa entra contato com a solução do tensoativo;
- b) Os grupamentos lipofílicos dos tensoativos se posicionam na parte oleosa;

- c) 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;
- d) 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 frequentemente se dá de forma completa ($\theta > 90^\circ$) conforme mostrado nos diagramas à esquerda da figura 8.6.

A agitação tem que ser parte integrante do processo de remoção de sujidades.

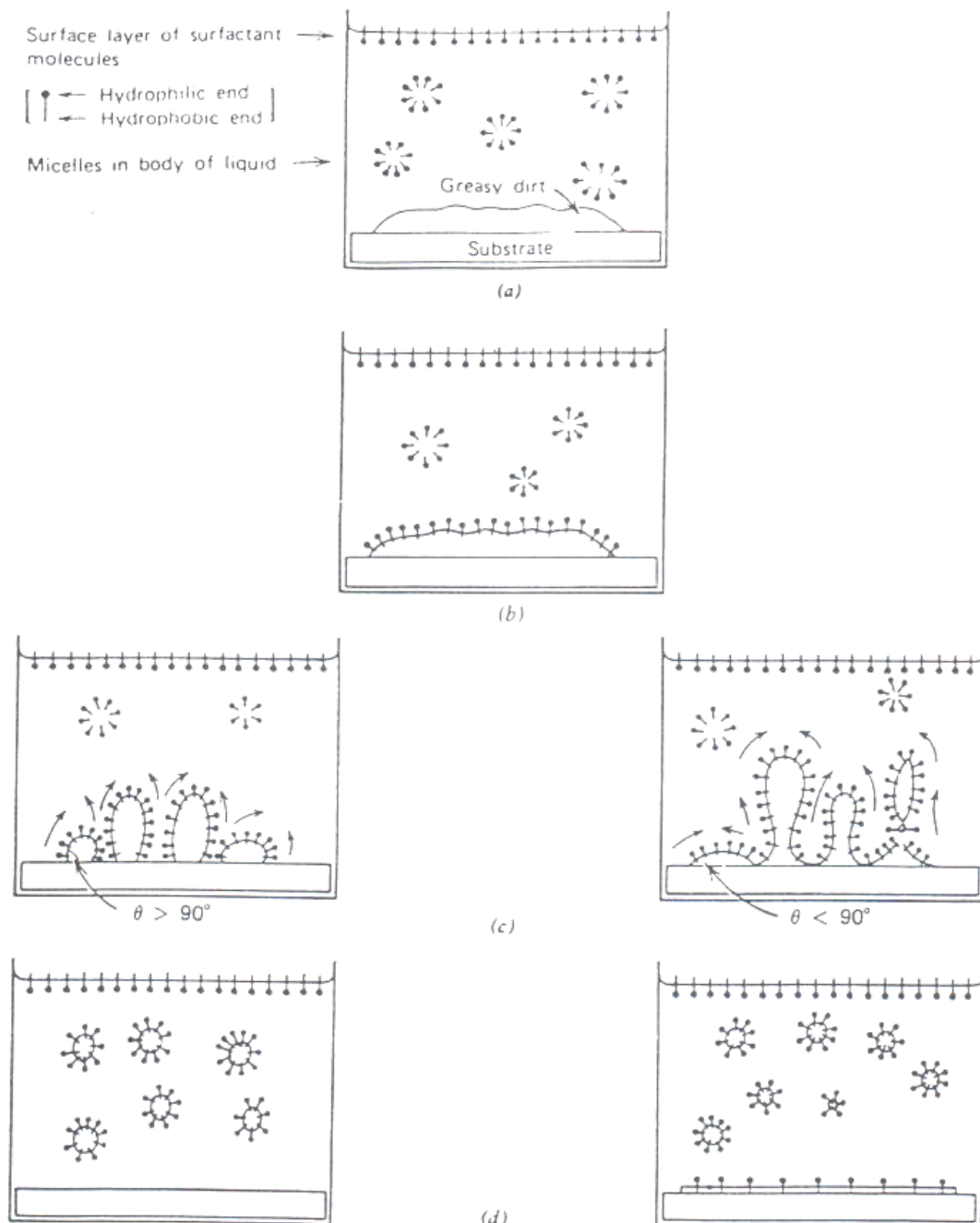


Figura 6. O efeito solubilizante dos tensoativos (Wittcoff; Reuben, 1980).

9. Os tensoativos e o meio ambiente

Os efeitos causados pelos tensoativos no meio ambiente têm sido objeto de preocupação e de estudo principalmente no que se refere aos reservatórios subterrâneos de água e aos tratamentos de esgoto e de efluentes industriais. Apesar de ser tecnologicamente possível, a remoção completa de resíduos de tensoativos apresentaria custos demasiadamente elevados. Dessa forma, deixa-se para a natureza a tarefa de resolver o problema através de mecanismos de biodegradabilidade.

A biodegradação pode ser definida como sendo a remoção ou destruição de compostos químicos pela ação de microorganismos. Ocorre em dois estágios: (a) degradação primária que leva à modificação da estrutura química do material o suficiente para eliminar propriedades de atividade superficial; (b) degradação final na qual o material é completamente removido do ambiente na forma de sais inorgânicos, dióxido de carbono, água e subprodutos resultantes da atividade microbiológica.

Apesar dos mecanismos de biodegradação continuarem a ser estudados, existem conclusões que indicam que:

- a) a estrutura da química do grupamento lipofílico é o fator controlador da degradação. Grupamentos muito ramificados inibem a degradação por microorganismos;
- b) a natureza dos grupamentos hidrofílicos tem pequena influência na degradação;
- c) quanto maior a distância entre o grupamento hidrofílico e a extremidade do grupamento lipofílico, maior a velocidade de degradação primária.

BIBLIOGRAFIA

CONCISE DICTIONARY OF CHEMISTRY – New Edition (Oxford reference) Oxford, Oxford University Press, 1990

KOSSWIG, K. Surfactants. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5.ed., v.p.784-5, 1994.

MATAI, P.H.L.S. Notas de aula da disciplina PQI 418 Química Industrial VIII: Processos Químicos Orgânicos, 1998.

MEDINA, S. Surface- Active Agents are on the case. Chemical Engineering, Jun. p-80-90, 1966.

MOORE, W. Física Química. v. 2 trad. 4ª Ed. São Paulo. Editora Edgard Blucher, 1976.

MYERS, D. Surfactant Science and Technology. 2ed. New York. VCH Publishers, 1992.

WITTCOFF, H. A.; REUBEN, B. Industrial Organic Chemicals in Perspective. Part II: Technology, Formulation and Use. New York, John Wiley and Sons, 1980.