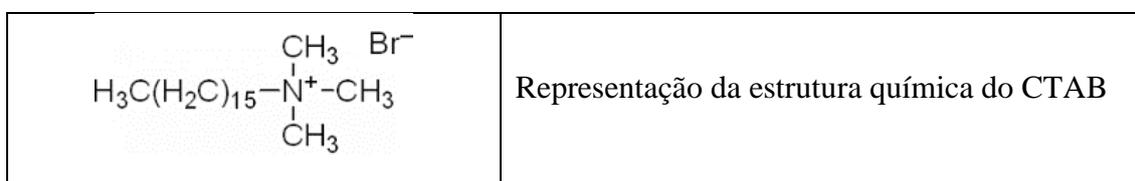


Lista 9 – Aula 12

1) Defina tensão superficial.

2) Os valores de tensão superficial da água e de uma amostra de etanol a temperatura ambiente (~ 25 °C) são $72,0 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ e $30,0 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, respectivamente. Explique porque os valores encontrados diferem tanto entre si. Se as medidas tivessem sido feitas a 50 °C, o que aconteceria com os valores de tensão superficial?

3) À água adicionou-se o tensoativo catiônico brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) em diferentes concentrações a 25 °C. Para cada concentração foram medidos os valores de tensão superficial (γ) e de condutividade iônica (Λ), como mostram as tabelas abaixo.



[CTAB] (mmol/L)	γ (mN/m)
0,1	65,78
0,37	50,00
0,5	46,22
0,75	38,00
1,0	37,10
2,5	36,09
5,0	35,95
7,5	35,91
10,0	35,97

[CTAB] (mmol/L)	Λ ($\mu\text{S/cm}$)
0,01	3,31
0,1	13,8
0,5	58,6
0,75	85,7
1,0	106,8
2,5	149,0
5,0	208,0
7,5	264,0
10,0	322,0

a) Construir um gráfico de $\gamma \times \ln[\text{CTAB}]$. A partir do gráfico, (i) estimar a concentração micelar crítica (c.m.c.) do CTAB, (ii) calcular a concentração superficial de excesso (Γ , expressa em mol/m²) na interface líquido-ar e a área ocupada por cada molécula através da isoterma de adsorção de Gibbs (eq. 1). (iii) Calcule a área ($A = 1/\Gamma$) ocupada pela cabeça polar de uma molécula de CTAB na interface líquido-ar.

Equação da isoterma de adsorção de Gibbs:

$$\Gamma = - (RT)^{-1} \cdot (\delta \gamma / \delta \ln c) \quad (1)$$

onde c é a concentração do tensoativo.

b) Em soluções aquosas de tensoativos abaixo da (cmc), a adição de tensoativo faz com que a condutividade específica da solução aumente linearmente com o aumento da concentração. Quando a cmc é atingida, as moléculas de tensoativo se auto-associam,

formando micelas. Estes macro-íons apresentam mobilidade e, portanto, condutividade específica menores do que as das moléculas de tensoativo livres. Os contra-íons do tensoativo também se associam parcialmente às micelas formadas, contribuindo menos para a condutividade iônica. Desse modo, a condutividade da solução acima da cmc, com a adição de tensoativo aumenta linearmente com o aumento da concentração numa taxa menor do que abaixo da cmc. A curva obtida em um gráfico de medidas de condutividade específica em função da concentração para um tensoativo apresenta, portanto, uma mudança "abrupta" em sua inclinação na região da c.m.c.

Os dados de condutividade em função da concentração também permitem a obtenção dos valores de grau de dissociação do contra-íon (α_{mic}). O grau de dissociação indica a porção relativa de contra-íons que estão neutralizando as cabeças polares e que estão livres (dissociados) em solução. A razão entre os coeficientes angulares das retas, nos gráficos de condutividade específica em função da concentração, após e antes da cmc, fornece uma estimativa do valor de α_{mic} [1]:

$$\alpha_{mic} = \frac{S_2}{S_1} \quad (2)$$

sendo: S_2 e S_1 = coeficientes angulares das retas após e antes da cmc, respectivamente.

Neste tratamento, a contribuição da micela à condutividade total da solução é considerada como sendo muito baixa em relação à dos monômeros do tensoativo, o que ocasiona uma superestimativa do grau de dissociação.

Construir um gráfico $\Lambda \times [CTAB]$ e estimar a partir dele os valores de c.m.c. e de α_{mic} .

[1] Galgano, P. D., El Seoud, O. A., J. Colloid Interface Sci., 2010, 345, 1.

4) Por que a micelização em meio aquoso é um processo espontâneo?

5) A concentração micelar crítica (cmc) do dodecil sulfato de sódio (SDS) a 25 °C é 0,008 mol/L. O que você espera que aconteça com o valor da cmc se:

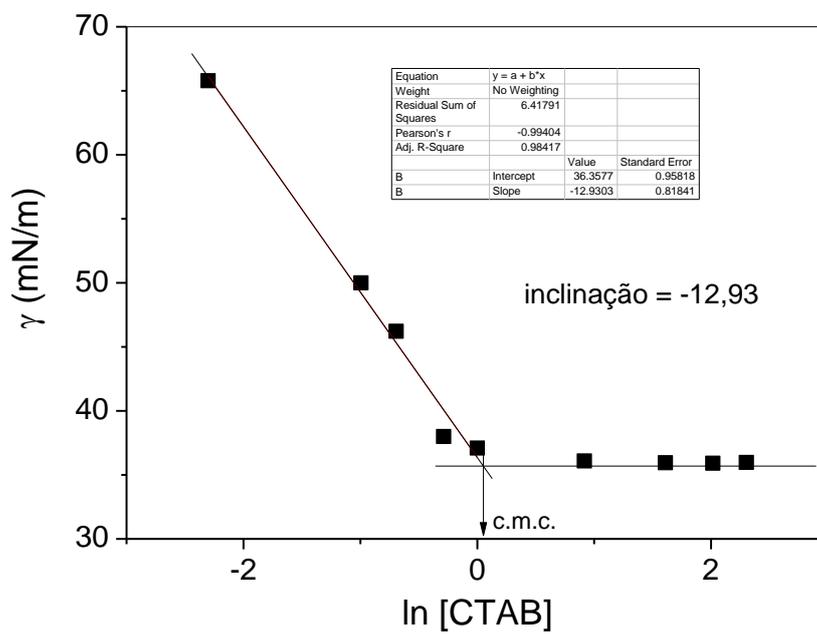
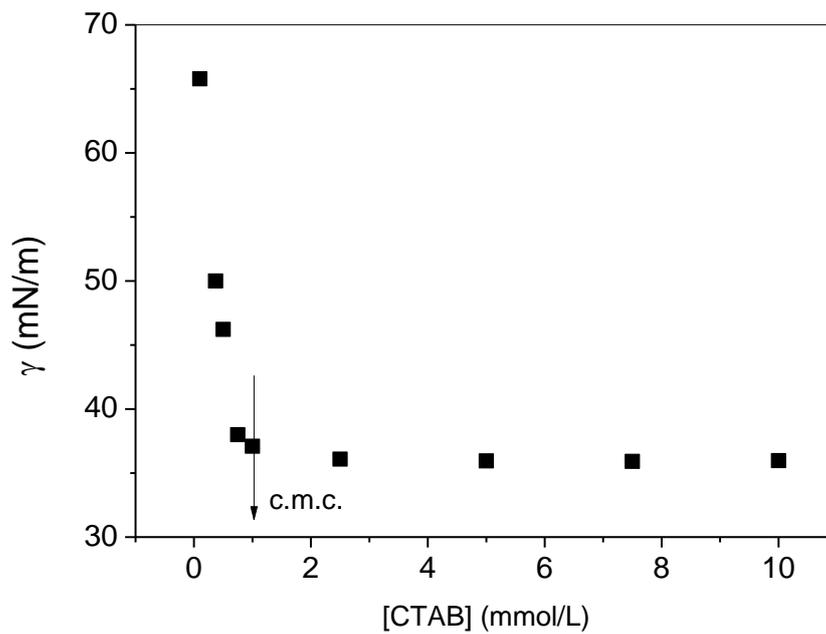
- for adicionado 0,3 mol/L de NaCl
- se a cabeça polar (sulfato de sódio) for trocada por oligômeros de poli(etileno glicol)
- se a cadeia de hidrocarbonetos for de hexadecil ao invés de dodecil

Justifique suas respostas.

6) Explique os efeitos observados no vídeo:

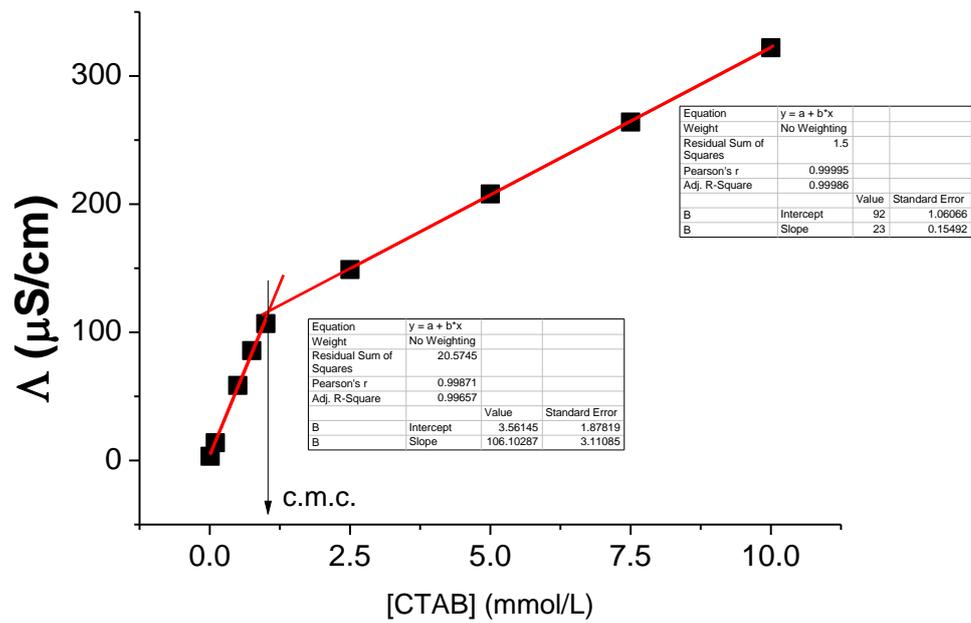
<https://www.youtube.com/watch?v=OU76wwmg9Hs>

Questão 3ª)



A c.m.c do CTAB é de ~1,0 mmol/L.

Questão 3b)



A c.m.c do CTAB é de ~1,0 mmol/L.

$$\alpha_{mic} = \frac{S_2}{S_1} = \frac{23}{106,10} = 0,22$$