

L4 - Determinação da concentração micelar crítica por Tensiometria e Condutometria

Objetivos: Aprender a trabalhar com a técnica de tensiometria, determinar a concentração micelar crítica (cmc) de um tensoativo negativamente carregado por tensiometria e condutometria, avaliar a concentração de excesso superficial e o fenômeno de auto associação.

Introdução

Moléculas de tensoativos ou surfactantes são formadas por uma cabeça polar e uma cauda apolar, por esta razão são denominadas de anfifílicas. Em meio aquoso tendem a se auto-organizar, formando micelas a partir de uma dada concentração, a qual é chamada de concentração micelar crítica (cmc) [1-4]. O processo de micelização a temperatura ambiente geralmente é espontâneo e dirigido pelo ganho entrópico do sistema, devido à liberação das moléculas de água que hidratavam os monômeros de tensoativo antes da micelização. Concomitantemente, na região da cmc, ocorre a formação de uma monocamada de moléculas de tensoativo na interface líquido-ar [1-4]. Na monocamada a cauda hidrofóbica das moléculas de tensoativo se orienta para o ar, um meio hidrofóbico também, e a cabeça polar se orienta para o meio aquoso. O processo de micelização envolve equilíbrio dinâmico entre os monômeros de tensoativo livres no meio e (i) as micelas e (ii) a monocamada na interface líquido-ar, de forma que as estruturas organizadas (monocamada e micelas) são constantemente desfeitas e refeitas. A **Figura 1** mostra uma representação esquemática das moléculas de tensoativo livres, na micela e na monocamada.

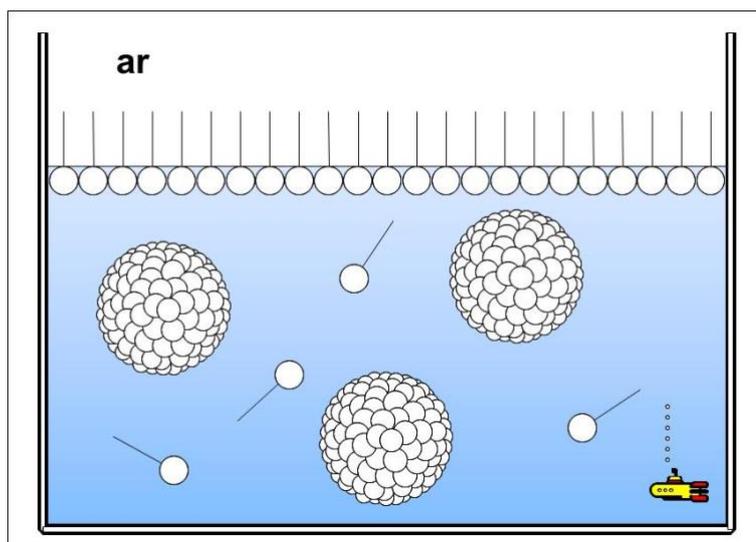


Figura 1. Representação esquemática dos monômeros de tensoativo livres no meio aquoso, as micelas e a monocamada na interface líquido-ar. (Fonte da imagem: Krüss GmbH)

A cmc pode ser determinada por diferentes técnicas como, por exemplo, tensiometria, condutometria (no caso de tensoativos carregados) e turbidez, como representado na Figura 2 [1-4]. A cmc não é um valor definido, e sim, uma região.

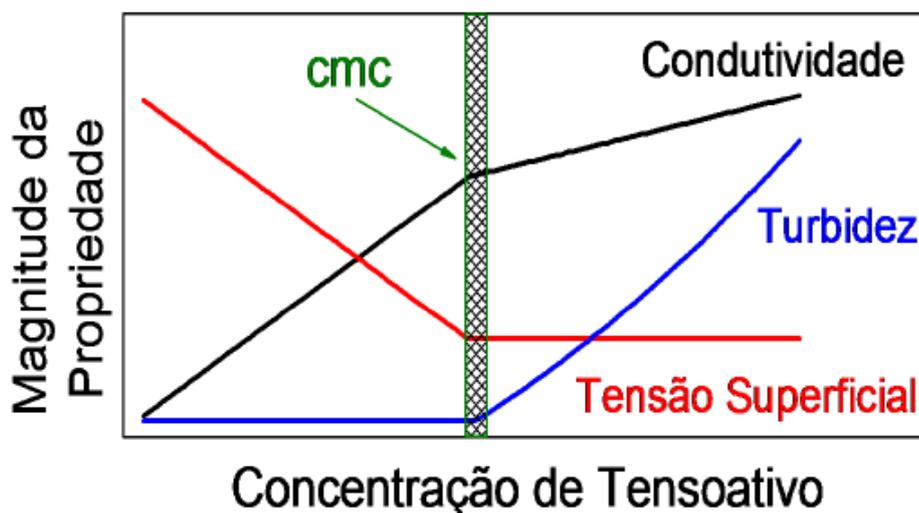


Figura 2. Variação de tensão superficial, condutividade iônica e turbidez em função da concentração de tensoativo. A região hachurada corresponde à cmc.

Propriedades físico-químicas de soluções de tensoativos em água

A tensão superficial (γ) é definida como o trabalho (dW) necessário para aumentar uma dada área em dA [2-4]:

$$dW = \gamma dA \quad (1)$$

O trabalho a ser realizado (dW) será grande se as forças intermoleculares presentes na interface líquido-ar forem altas, como as ligações de H, tipicamente ~ 20 kJ/mol. Entretanto, se as interações intermoleculares forem fracas, será necessária a realização de pouco trabalho para aumentar a área superficial e vencer as forças intermoleculares. Esta situação é observada quando há a formação de monocamada de tensoativos ou álcoois na interface líquido-ar, pois as caudas hidrofóbicas são formadas por hidrocarbonetos, cujas forças intermoleculares são forças de van der Waals, tipicamente ~ 2 kJ/mol. A **Figura 3** mostra esquematicamente o arranjo de moléculas de água e de etanol na interface líquido/ar. A interface água/ar apresenta alta tensão superficial devido às fortes interações intermoleculares (ligações de H) entre as moléculas de água e pouquíssima interação com o ar. Como consequência, a tensão superficial da água é alta ($72 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$) a 20°C . Por outro lado, a tensão superficial de etanol é $22 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ a 20°C . A adição de moléculas de tensoativo à

água leva a uma redução da tensão superficial porque moléculas do tensoativo se orientam para a interface líquido-ar, expondo a parte apolar para o ar e a parte hidrofílica para água, como representado na **Figura 4**.

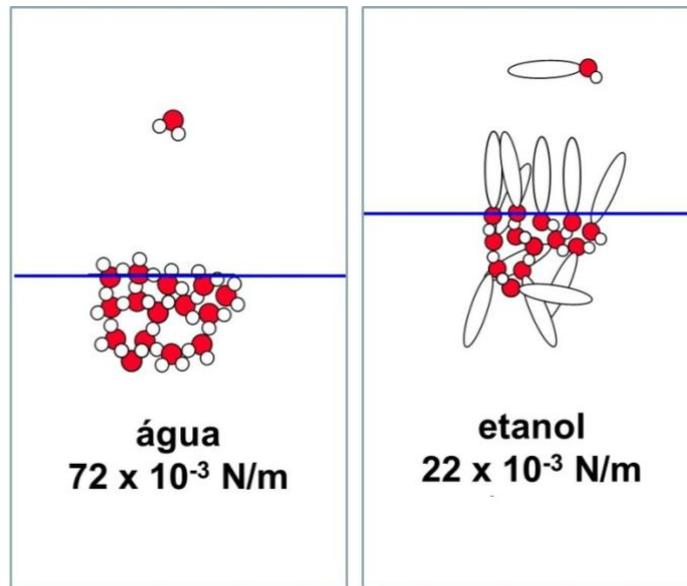


Figura 3. Arranjo de moléculas de água e etanol na interface líquido/ar.

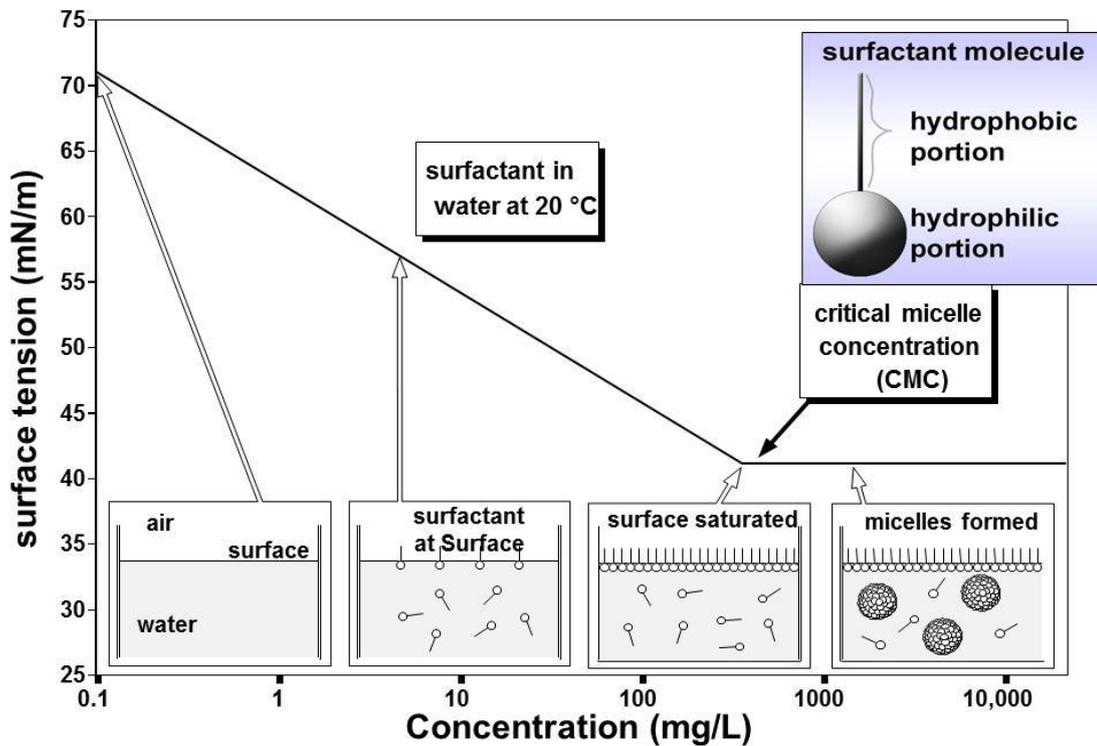


Figura 4. Representação esquemática dos monômeros de tensoativo livres no meio aquoso, as micelas e a monocamada na interface líquido-ar em função da concentração de tensoativo no meio. (Fonte da imagem: Krüss GmbH)

Parte A) Tensiometria – método do anel

OBS: Todos os grupos devem realizar a medida da tensão superficial da água e etanol comercial. Soluções aquosas de dodecil sulfato de sódio (SDS) (concentrações na Tabela 1) serão distribuídas entre os grupos (cada grupo medirá 3 concentrações). Realizar duas ou três (depende da reprodutibilidade) medidas para cada solução.

1 – 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.

2 – Tensiômetro de Du Nouy: 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 a altura da plataforma até que o anel entre no líquido. Verifique se o tensiômetro está no zero de sua escala e ajuste a altura da plataforma até que o braço esteja posicionado horizontalmente, dentro da marcação do aparelho, como demonstrado na **Figura 5**.

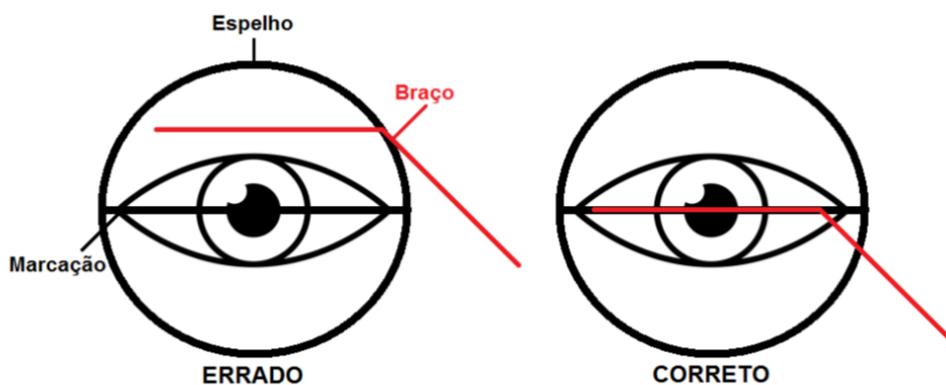


Figura 5. Demonstração de como deve estar posicionado o braço durante o experimento.

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.

3 – 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:

$$F = \gamma_{(\text{H}_2\text{O-Literatura})} / \gamma_{(\text{H}_2\text{O-Medido})} \quad (2)$$

Tabela 1. Tensão superficial em função da concentração de SDS. Unidades!

<i>Amostras</i>	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>Média ± s</i>	<i>Temperatura</i>
<i>H₂O</i>				
<i>SDS 0,25 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 0,50 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 1,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 2,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 4,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 6,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 8,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 10 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 20 mmol L⁻¹</i>				
<i>Álcool comercial</i>				

Para o relatório:

- 1) Construir dois gráficos: γ X [SDS] e γ X ln[SDS]. Estimar a concentração micelar crítica (cmc) do SDS. Comparar com o valor da literatura e discutir o significado físico-químico desta região de concentração.
- 2) 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. 3) [2-4]. Estime a área ocupada pela cabeça polar de uma molécula de SDS na interface líquido-ar, como se fosse a área de um disco ($A = \pi r^2$), considerando o raio do disco como o tamanho de ligação S-O. Compare esse valor com o estimado a partir de Γ e faça uma análise crítica.

$$\Gamma = - (RT)^{-1} \cdot (\delta \gamma / \delta \ln c) \quad (3)$$

Em que c é a concentração do tensoativo.

- 3) Comparar e explicar os valores de tensão superficial da água, etanol comercial e solução de SDS 8 mmol L⁻¹.

Dado: Tamanho da ligação S–O no SO₄²⁻ = 1,49 Å (Handbook of Chemistry and Physics, CRC, 64th ed)

Parte B) Condutometria

Em soluções aquosas diluídas de tensoativos - abaixo da concentração micelar crítica (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. Desse modo, a condutividade específica 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 cmc.

Os dados de condutividade específica, 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} [4,5]:

$$\alpha_{mic} = \frac{S_2}{S_1} \quad (4)$$

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.

Metodologia:

Determinar os valores de condutividade (κ) e graficar κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) versus [SDS] (mmol L^{-1}). A partir do gráfico, determinar a cmc, α_{mic} e posteriormente calcular ΔG^0_{mic} . Comparar os valores obtidos com dados de literatura. Lembrando 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^0_{mic}) está relacionada com a cmc [2-4]:

$$\Delta G^0_{mic} = (2 - \alpha_{mic}) RT \ln cmc \quad (5)$$

Tabela 2. Condutividade específica em função da concentração de SDS. Unidades!

<i>Amostras</i>	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>Média ± s</i>	<i>Temperatura</i>
<i>H₂O</i>				
<i>SDS 0,50 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 1,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 2,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 4,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 6,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 8,0 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 10 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 12 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 16 mmol L⁻¹</i>				
<i>SDS 20 mmol L⁻¹</i>				

Para o relatório:

- 1) Compare os valores de: cmc_{cond} e α_{mic} SDS com dados de literatura [6].
- 2) Compare o valor encontrado de cmc_{cond} com $cmc_{tensiometria}$ determinados para SDS, quais são as principais fontes de erro em cada método?
- 3) Faça uma análise crítica das duas técnicas utilizadas para determinar a cmc do SDS.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Decio Daltin, Tensoativos – Química, propriedade e aplicações, 2011, Ed. Edgar Blucher.
- [2] Duncan J. Shaw. Introdução à Química dos Coloides e de Superfícies, 1975, (Ed. Edgar Blücher Ltda e EDUSP).[3] P. W. Atkins. Physical Chemistry, 5th ed. Oxford University Press, 1994.
- [4] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed., Marcel Dekker, 1997, cap. 10.
- [5] Frahm, J., Diekmann, S., Haase, A. *Ber. Bunsen-Ges.* 1980, **84**, 566.
- [6] W. Al-Soufi, L. Pineiro, M. Novo, A model for monomer and micellar concentrations in surfactant solutions: Application to conductivity, NMR, diffusion, and surface tension data. *J. Coll. and Inter. Sci.* 2012, **370**, 102-110.