

## 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 ( $\Delta G_{mic}^0$ ).

### 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<sup>-1</sup> e no SI é N.m<sup>-1</sup>.

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 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 ( $\Gamma$ , expressa em mol.m<sup>-2</sup>) na interface líquido-ar na região da cmc pode ser calculada pela equação:

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

Para soluções diluídas esta equação pode ser simplificada para:

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

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

$$A = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A} \quad N_A = \text{número de Avogadro}$$

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 ( $\Delta G_{mic}^0$ ) 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 ( $\gamma$  x  $c$ ) e ( $\gamma$  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.

#### **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", 7<sup>th</sup> 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, 5<sup>th</sup> 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<sup>a</sup> ed., Hoboken: Wiley-Interscience, 2004.