

# QUÍMICA FÍSICA II

## DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE TENSIOATIVOS

**Objetivo:** Aplicação do método tensiométrico do anel de Du Nüoy e da medição de ângulos de contato na obtenção da concentração micelar crítica de diferentes sistemas de tensioativos em solução aquosa.

**Introdução** - O fenómeno da tensão superficial está intimamente ligado ao nosso dia a dia e é a razão da existência das bolhas do azeite na água, do fato da chuva cair em gotas, de alguns insetos patinarem em cima da água sem se molharem e da seiva chegar ao topo de uma árvore.

Pode visualizar-se a tensão superficial como a força exercida por unidade de comprimento por uma película virtual que separa as duas fases, atuando paralelamente à superfície da interface.

### Medição da tensão superficial

Um dos métodos experimentais utilizados para se medir tensões superficiais em interfaces líquido-vapor é o tensiómetro de anel, como seja o tensiómetro de Du Nüoy, que mede a força necessária para separar um anel de platina iridiada da superfície da solução.

$$\gamma_{ap} = \frac{Mg}{4\pi R} F \quad (1)$$

onde:

M, é o peso máximo do líquido levantado acima da superfície do líquido;

g, é a constante gravitacional ( $9,8 \text{ ms}^{-2}$ );

R, é o raio do anel de platina;

F, fator de correção.

O fator de correção  $F$  depende das dimensões do anel, podendo ser determinado por intermédio de tabelas, desde que se saiba o raio do anel, o raio do fio de platina e a densidade do líquido a estudar à temperatura de trabalho.

O aparelho usado neste trabalho calcula a força máxima a exercer na subida do anel que contrapõe a tensão superficial que puxa o anel para baixo.



Figura 1 – Tensiómetro de De Nüoy

### Medição de ângulos de contato

Quando uma pequena gota de líquido é depositada sobre uma superfície sólida, a forma que adota resulta do efeito simultâneo de três forças:

$\gamma_{sv}$  – tensão interfacial sólido/vapor

$\gamma_{lv}$  – tensão interfacial líquido/vapor

$\gamma_{sl}$  – tensão interfacial sólido/líquido



Figura 2 – Balanço de forças numa gota de líquido sobre a superfície de um sólido.

definindo-se, **ângulo de contato**,  $\theta$ , (ver figura 2), como o ângulo entre a superfície sólida e a tangente à gota (ângulo entre  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$ ). Assim, quando um líquido é colocado sobre a superfície sólida, não a molha completamente, mas permanece em forma de gota com um ângulo de contato que se relaciona com aquelas tensões através da **equação de Young**:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (2)$$

ou  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta$ . O lado esquerdo desta equação é um parâmetro de adesão, que descreve a tendência de um líquido para se espalhar sobre a superfície do sólido, isto é, a **molhabilidade**. Assim, diz-se que um líquido molha completamente o sólido se  $\theta=0$ , ou parcialmente se  $0 < \theta < \pi/2$  (exemplo: água sobre vidro). Líquidos cujos ângulos de contato são superiores a  $90^\circ$  diz-se que não molham a superfície sólida (exemplo: mercúrio sobre vidro,  $\theta=140^\circ$ ). Na figura 3 ilustram-se os dois últimos exemplos de líquidos.

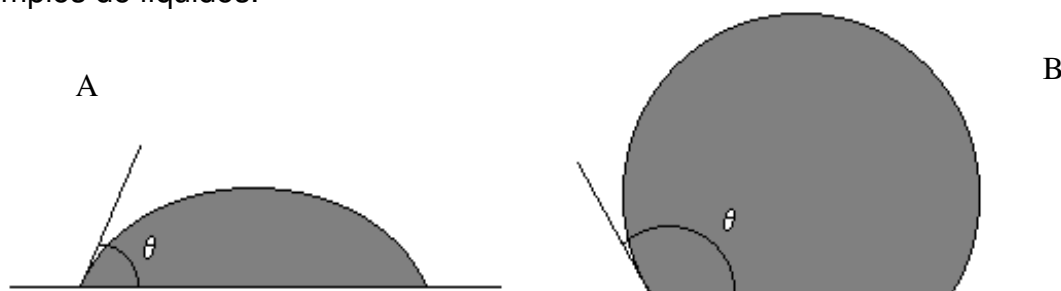


Figura 3 – Líquidos de diferentes molhabilidades: A) molha o sólido, B) não molha o sólido

Dupré, define para a interface sólido-líquido, o **trabalho de adesão**,  $W_{SL}$ , como o trabalho necessário para separar  $1 \text{ cm}^2$  da interface sólido-líquido em duas interfaces sólido-vapor e líquido-vapor, sendo dado por:

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

Combinando as equações (2) e (3) obtém-se a **equação de Young e Dupré**:

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (4)$$

Assim, conhecendo a tensão superficial do líquido e medindo o ângulo de contato entre uma gota de líquido e a superfície sólida, é possível determinar o trabalho de adesão para a interface líquido-sólido e que será tanto maior quanto maior a molhabilidade, isto é, maior a afinidade do líquido para a superfície. Quando o líquido possui forças coesivas fortes, caso do mercúrio, tem pouca afinidade para a superfície (ex. vidro) e o trabalho de adesão ou, visto de outra forma, o trabalho para o separar

do sólido, é menor. Assim, um líquido não molha o substrato quando o seu trabalho de coesão, que indica a atração por ele próprio, é maior do que o trabalho de adesão e, inversamente, um líquido espalha-se sobre o substrato quando o trabalho de coesão é inferior ao trabalho de adesão.

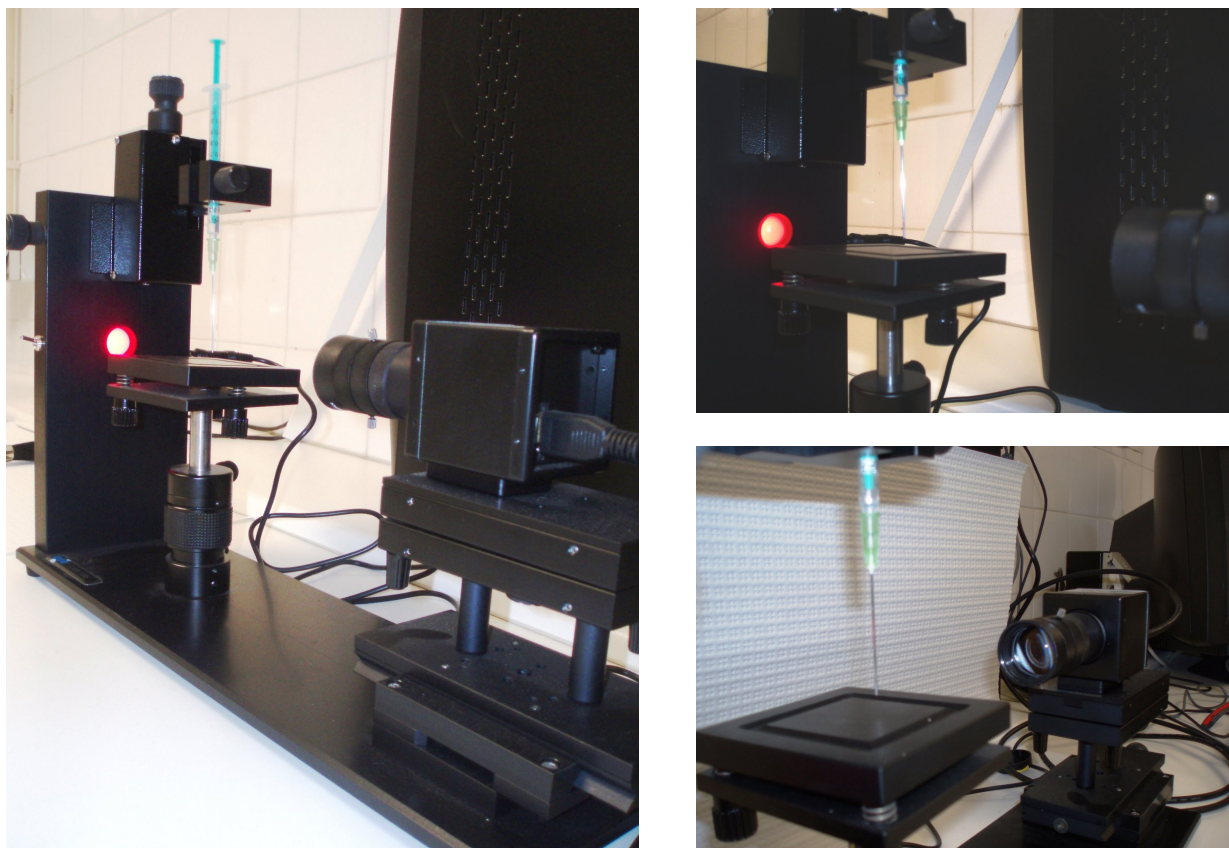


Figura 4 – Goniómetro de ângulos de contato.

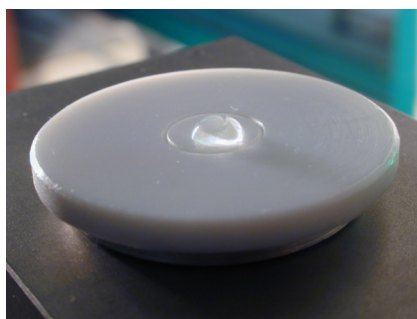


Figura 5 – Gota de água sobre uma superfície de Teflon.

## Sistemas a estudar

Compostos tensioativos são compostos que possuem uma região polar e outra apolar. A região apolar ou hidrofóbica da molécula é normalmente uma cadeia hidrocarbonada flexível, ou grupos hidrofóbicos aromáticos. A outra região, a polar ou hidrofílica, pode ter cargas negativas ou positivas originando tensioativos aniónicos (como o SDS) ou catiónicos (como o TAB), respetivamente, ou pode ser constituída por cadeias polioxietileno, como na maioria dos tensioativos não-iónicos (como o Triton X-100). Esta natureza dual é responsável pelo fenómeno de tensioativo, e da sua micelanização e solubilização. Estes tensioativos são normalmente denominados de detergentes e sabões.

A sua adição à água produz a descida do valor da tensão superficial na solução, sendo esta descida proporcional à quantidade de detergente adicionada, até que seja atingida a **concentração micelar crítica**, CMC, a partir da qual a tensão superficial da solução passa a ter um valor constante. O abaixamento da tensão superficial deve-se ao fato das moléculas de detergente irem posicionar-se preferencialmente na superfície do líquido, devido a apresentarem uma região hidrofóbica, ficando ancoradas naquela através da sua região hidrofílica. São também estas propriedades que levam à diminuição das forças de atração entre as moléculas situadas na interface líquido-vapor e as moléculas do seio do líquido, o que produz a dita descida da tensão superficial. Diz-se que estas moléculas de tensioativos estão adsorvidas positivamente na interface.

A acumulação de moléculas de detergente à superfície do líquido verifica-se até ao momento em que a quantidade de composto adicionada é tal que se forma um filme à superfície do líquido, passando as moléculas “excedentárias” para o seio do líquido onde formam **micelas**. É à concentração em que isto acontece que se dá o nome de *concentração micelar crítica*.

O sistema a estudar poderá ser um dos seguintes:

1) **Sistema TX-100/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de TX-100 de:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ , e  $1 \times 10^{-3}$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $10^{-3}$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

2) **Sistema TX-101/Água (desionizada)**, (TX-101 é o TX-100 com C<sub>9</sub>), soluções em balões de 50 ml com concentração de TX-101 de:  $5 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,



$6 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $2 \times 10^{-3}$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

3) **Sistema TX-114/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de TX-114 de:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $10^{-3}$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

4) **Sistema TX-405/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de TX-405 de:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $2 \times 10^{-3}$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

5) **Sistema T-NP9/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de T-NP9 de:  $1 \times 10^{-6}$ ,  $3 \times 10^{-6}$ ,  $7 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $5 \times 10^{-4}$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

6) **Sistema SDS/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de SDS de:  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $8 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-2}$ ,  $3 \times 10^{-2}$  e  $5 \times 10^{-2}$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $5 \times 10^{-2}$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

7) **Sistema TX-45/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de TX-45 de:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $7 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ , e  $1 \times 10^{-3}$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $10^{-3}$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

8) **Sistema TAB (C<sub>16</sub> ou C<sub>14</sub>)/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de TAB de:  $6 \times 10^{-5}$ ,  $1,2 \times 10^{-4}$ ,  $4,8 \times 10^{-4}$ ,  $1,2 \times 10^{-3}$ ,  $4,8 \times 10^{-3}$ ,  $1,2 \times 10^{-2}$  e  $3 \times 10^{-2}$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $3 \times 10^{-2}$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

9) **Sistema TAB C<sub>12</sub>/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de TAB de:  $3 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $2,4 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$ ,  $2,4 \times 10^{-2}$ ,  $6 \times 10^{-2}$  e  $0,15$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $0,15$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

10) **Sistema TAB C<sub>10</sub>/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de TAB de:  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-1}$  e  $0,15$  M. Todas as soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de  $0,15$  M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

11) **Sistema TAB C<sub>8</sub>/Água (desionizada)**, soluções em balões de 50 ml com concentração de TAB de:  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$ ,  $0,1$ ,  $0,2$ , e  $0,3$  M. Todas as

soluções são preparadas a partir de uma solução mãe de 0,3 M. Para comparação medir igualmente a tensão superficial da água.

### **Protocolo Experimental para a utilização do Tensiómetro e do goniómetro de ângulos de contato**

A partir da solução-mãe fornecida de tensioativo, prepare por diluição as soluções necessárias para o sistema escolhido.

Para medir a tensão superficial de uma solução, use o reservatório de vidro do Tensiómetro de De Nüoy cheio a 2/3, aproxime o anel da superfície do líquido e siga as instruções do aparelho.

Lave bem o anel e o reservatório de vidro com água desionizada entre duas medições de soluções diferentes. Confirme o valor da água desionizada para garantir que tudo está bem lavado. Comece por medir a tensão superficial da água e siga para concentrações de tensioativo sempre crescentes.

Para a medição de ângulos de contato de soluções sobre uma placa de Teflon, encha a seringa com a solução a analisar e posicione-a com a agulha perto da superfície do Teflon. Rode o êmbolo de modo a formar uma gota que quase toque a superfície do Teflon. Prepare o software do aparelho para tirar 10 fotografias, de 5 em 5 segundos. Comece a aquisição das fotografias quando a gota tocar a superfície de Teflon. Comece por medir o ângulo de contato da água e siga para concentrações de tensioativo sempre crescentes. Lave bem a seringa e agulha entre duas soluções diferentes.

### **BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA**

- (1) ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 5ª ed., 1994.
- (2) ATTWOOD, D., et al. *Surfatant Systems*. London: Chapman and Hall, 1983.
- (3) GAONKAR, A. G., et al. (1984). "The effect of Wettability of Wilhelmy Plate and du Nüoy Ring on Interfacial Tension Measurements in Solvent Extration Systems". *Journal of Colloid and Interface Science*, **98**, 112-119.
- (4) Harkings, W. D., et al. (1930). "A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring". *J Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751-1782.
- (5) HARKINS, W.D. (1949). "Determination of Surface and Interfacial Tension". In WEISSBERGER, A. (ed.) (1949). *Physical Methods of Organic Chemistry, Technique of Organic Chemistry*, vol. 1. London: Interscience Publishers, Inc.
- (6) HELENIUS, A. et al. (1975). "Solubilization of membranes by detergents". *Biochim. et Biophys. Acta*, **415**, 29-79.

- (7) LIDE, D. R. (1991-92). Handbook of Chemistry and Physics. CRC, 5th Edition.
- (8) REID, R. C., et alii (1982). "Surface Tension". The Properties of Gases and Liquids. New York: Mc Graw-Hill Book Company, 3rd Edition.
- (9) SANCHEZ-RUBIO, M. et alii. (1983). "An Inexpensive Du Nüoy Tensiometer". *J. Chem. Ed.*, **60**, 70-71.
- (10) TAYLOR, R.J. et al. (1978). Theory of Detergency. London: A Unilever Educational Booklet.
- (11) Dionísio, M, Sotomayor, J (2000), "A surface chemistry experiment using an inexpensive contact angle goniometer", *J. Chem. Ed.*, **77**, 59-62.
- (12) C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chandhury, *Langmuir*, vol 4, pg 884 (1988).
- (13) A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, 1990.
- (14) W. D. Harkins, A. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.44, nº12, pg.2665, (1922).
- (15) K. G. Kabza, K. Cochran, *J. Chem. Ed.*, vol. 74, nº3, pg. 322, (1997).
- (16) M. Schrader, *J. Coll. Interface Sci.*, vol. 100, nº3, pg.372 (1984)

### **Sites na Internet**

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

<http://chemfinder.cambridgesoft.com/>