



Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas

Unidade Curricular: **Física Aplicada**

Aulas Laboratoriais

Trabalho laboratorial n.º 2

Adsorção na Interface líquido-líquido

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DE UM SURFACTANTE E DO EXCESSO DE CONCENTRAÇÃO NA INTERFACE, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

Neste trabalho procede-se à determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) de um composto (dodecil sulfato de sódio) e estuda-se o excesso de concentração superficial em função da concentração, pela medida da variação da tensão superficial.

2.1 – BREVE REFERÊNCIA A ALGUNS CONCEITOS FUNDAMENTAIS

À superfície dos líquidos e sólidos ocorrem muitos fenómenos, nomeadamente a vaporização e a condensação, entre outras. Algumas delas ninguém dá conta da sua ocorrência. Entretanto, a superfície de um líquido tem propriedades interessantes por si mesma, incluindo a **tensão superficial**, e ver-se-á como a forma de uma superfície afeta o comportamento de um líquido. Essas propriedades são modificadas se um soluto está presente, e se o mesmo é um agente ativo na superfície. Efeitos superficiais também afetam profundamente as propriedades de coloides, particularmente a sua estabilidade.

Processos que ocorrem nas superfícies determinam muitos aspetos diários, incluindo a própria vida. Camadas de moléculas nas superfícies líquidas são usadas para reduzir a taxa de evaporação de água em regiões áridas e para estabilizar espumas, e as suas propriedades são importantes quando se consideram as características e o tratamento de poluentes, como nos derramamentos de petróleo no mar.

Ao aplicar-se uma força normal à superfície do líquido, este tende a aumentar de área. Porém, fica-se com a impressão de que a superfície do líquido é constituída por uma membrana a qual impede este aumento de área. O efeito desta "membrana" é consequência direta das forças de atração para o interior do líquido, chamadas forças de Van der Waals, e que são sentidas pelas moléculas da superfície. A esta força, que se opõe ao aumento da área do líquido, foi dado o nome de **tensão superficial**. Assim, quanto maiores as forças de coesão entre as moléculas de um líquido, maior será a sua tensão superficial.

A tensão superficial está presente nas interfaces entre dois fluidos (gás-líquido ou líquido-líquido) ou entre um fluido e um sólido (sólido-gás ou sólido-líquido).

Os líquidos, em particular, tendem a adotar formas que minimizam a sua área superficial, de modo a que se encontre no seio do seu volume um maior número de moléculas e, dessa forma, permaneçam cercadas por outras moléculas. Portanto, as gotas de líquidos tendem a ser esféricas, porque uma esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Entretanto, pode haver outras forças presentes que contrariem a tendência de assumir essa forma ideal como, por exemplo, as forças de gravidade que podem achatar essas esferas em poças ou oceanos.

Os efeitos de superfície podem ser expressos na linguagem de energias de Helmholtz e Gibbs. A ligação entre essas quantidades e a área superficial é o trabalho necessário para modificar a área de superfície de uma determinada quantidade, e o facto de que dA e dG são iguais (sob condições diferentes) ao trabalho efetuado para alterar a energia do sistema. O trabalho necessário para modificar a área superficial A de uma amostra por uma quantidade infinitesimal dA é proporcional a dA , ou seja:

$$dW = \gamma \cdot dA$$

O coeficiente γ é chamado de **tensão superficial**; as suas dimensões são energia/área (J m^{-2}). Entretanto, os valores de γ costumam ser apresentados em Newtons por metro (N m^{-1} , porque $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$). A volume e temperatura constantes, o trabalho de formação da superfície pode ser identificado com a variação da energia de Helmholtz.

Uma vez que a energia de Helmholtz decresce ($dW \rightarrow 0$) se a área superficial decresce ($dA \rightarrow 0$), as superfícies têm uma tendência natural para se contrair. Este é um modo mais formal de expressar o que foi referido.

Uma superfície líquida geralmente não é achatada. O efeito da tensão superficial é minimizar a área superficial de um líquido. Isto pode resultar na formação de uma superfície curva, como numa bolha. Quando um tubo capilar é imerso num líquido com tendência a aderir às paredes, a energia é tanto menor quanto mais o filme líquido cobre o vidro. À medida que o líquido sobe pelo lado interno da parede, tende a curvar à superfície. Essa curvatura faz com que a pressão, logo abaixo do menisco curvo, seja menor do que a pressão atmosférica. Essa variação de pressão é aproximadamente igual a $2\gamma/r$, onde r é o raio do tubo, considerando uma superfície hemisférica. A pressão imediatamente sob a superfície chata do lado de fora do tubo é P , a pressão atmosférica, mas dentro do tubo sob a superfície curva é de apenas $P - 2\gamma/r$. O excesso de pressão externa pressiona o líquido provocando a sua subida no tubo até ao equilíbrio hidrostático (igualdade de pressões em profundidades iguais). Uma vez que a pressão exercida por uma coluna de líquido de densidade ρ e altura h é $p = \rho \cdot g \cdot h$, o equilíbrio hidrostático ocorre quando

$$\rho g h = 2 \gamma / r$$

De acordo com a equação acima, a tensão superficial pode ser expressa em termos da altura da coluna líquida num tubo capilar como:

$$\gamma = \rho g r h / 2$$

Assim, para dois líquidos diferentes, A e B, que sobem em tubos capilares idênticos, a razão entre as respetivas tensões superficiais é dada por

$$\gamma_A / \gamma_B = (\rho_A h_A) / (\rho_B h_B)$$

Conhecendo-se, portanto, a tensão superficial de um dos líquidos, pode-se determinar a do outro medindo as respetivas elevações em tubos capilares idênticos e aplicando a equação anterior. Tal método é conhecido como **método da ascensão capilar diferencial**.

Ao dissolver em água uma substância orgânica polar como, por exemplo, um álcool, a interação entre as moléculas de água e as moléculas do álcool produz uma variação na tensão superficial. Esta variação é função da concentração da substância orgânica e deve-se ao facto de haver maior concentração do soluto na interface que no seio da solução (**Lei de Gibbs**). Diz-se, então, que há adsorção na interface. No caso de uma solução diluída, não iónica, a relação entre a quantidade de soluto adsorvido, a concentração da solução e a tensão superficial é dada pela **equação de Gibbs**:

$$\left(\frac{\delta\gamma}{\delta \ln C} \right)_T = -\Gamma.R.T \quad (\text{Equação 1})$$

onde Γ é o excesso de concentração do soluto na camada superficial, por unidade de área, C é a concentração da solução e γ é a tensão superficial (R – constante universal dos gases = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹; T – Temperatura absoluta em Kelvin). $(\delta\gamma / \delta \ln C)$ é a variação da tensão superficial com a concentração do soluto; esta variação corresponde à inclinação da reta do gráfico da tensão superficial γ em função do logaritmo natural da concentração C .

Deste modo, conhecendo-se a variação de γ em função da concentração, a uma determinada temperatura, pode calcular-se Γ :

$$\Gamma = -\frac{1}{R.T} \left(\frac{\delta\gamma}{\delta \ln C} \right)_T$$

Os agentes superficialmente ativos compreendem uma importante classe dentro da indústria farmacêutica e cosmetologia. Eles são a base dos detergentes, além de serem fundamentais para a composição de emulsões, microesferas, suspensões e aerossóis. Um surfactante é definido como uma molécula capaz de reduzir a tensão superficial de soluções aquosas.

Os surfactantes apresentam na estrutura molecular uma região hidrofóbica, constituída por uma longa cadeia de hidrocarbonetos (de 8 a 18 átomos de carbono) e

Rui A. S. Lapa / Célia Gomes Amorim / Marcela Segundo

uma região hidrofílica, que é um grupo polar ou iónico. De acordo com a região hidrofílica, os surfactantes classificam-se em catiónicos, aniónicos, anfotéricos e não iónicos.

Tais substâncias tendem a acumular-se mais na superfície da água e, em muitos casos, elas formam um filme monomolecular de moléculas adsorvidas na superfície. Normalmente o filme superficial formado é bem homogéneo e não aceita mais nenhuma molécula quando a solução atinge uma determinada concentração, chamada de concentração micelar crítica (**CMC**). Se continuarmos a aumentar a concentração, acima dessa concentração crítica notaremos que a tensão superficial permanecerá constante. Para concentrações abaixo da concentração crítica, a equação 2 mostra que a tensão superficial varia linearmente com o aumento da concentração. O desvio da linearidade é observado em concentrações muito baixas ou muito altas, acima da concentração crítica.

$$\gamma = -\Gamma RT \ln C \quad (\text{Equação 2})$$

Tal como já referido anteriormente, a equação acima representada é chamada de isotérmica de adsorção de Gibbs, onde γ é a tensão superficial, Γ é a área transversal da molécula, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta e C é a concentração.

A **CMC** de um surfactante é uma propriedade física tão importante como os pontos de fusão e ebulição ou o índice de refração de substâncias puras. A **CMC** de um surfactante é determinada através do estudo da variação de propriedades físicas tais como a tensão superficial, a condutância elétrica e outras, em função da concentração do mesmo; graficamente ($\gamma = f(\ln C)$), uma descontinuidade na curva obtida indica o valor da **CMC**.

2.2 – MEDIDA DA TENSÃO SUPERFICIAL

A medição da tensão superficial é baseada no método do destacamento do anel de Du Nouy. Consiste na medição da força máxima necessária para produzir o destacamento de uma sonda mergulhada na solução a analisar, e que é equivalente ao valor da tensão superficial. A figura 1 demonstra a evolução dessa força.

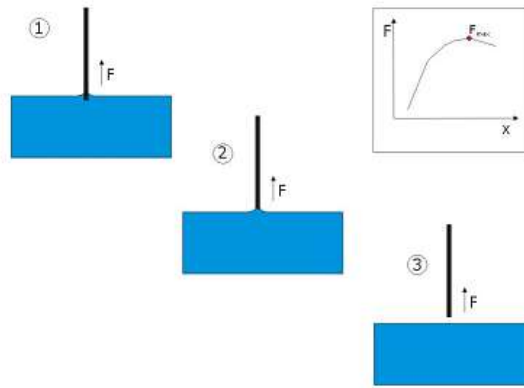


Figura 1. Adaptado de "Exercise in physical chemistry: Surface tension and adsorption", C. Johans and P. Suomalainen (2004).

A força de tração que atua na sonda é a resultante de duas componentes: a flutuabilidade decorrente do volume deslocado pela sonda, e a massa de líquido do menisco aderido à sonda. Este último está em equilíbrio com a tensão superficial, isto é,

$$2\pi r_p \gamma \cos\theta = m_m g$$

onde, r_p é o raio da sonda, γ é a tensão superficial e m_m é o peso do líquido junto da sonda. θ é o ângulo de contacto entre a sonda e a solução que é testada, e é insignificante para a maioria das soluções medidas com sondas da marca Kibron, podendo por isso considerar-se zero. Deste modo, a força medida pela balança é dada por:

$$F_p = m_m g + F_{flutuabilidade} = 2\pi r_p \gamma + F_{flutuabilidade}$$

onde, F_p é a força que atua na sonda e $F_{flutuabilidade}$ é a força proveniente da flutuabilidade. Na altura do destacamento ambas se equilibram podendo se traduzir a tensão superficial pela seguinte expressão (usando algumas simplificações):

$$\gamma = \frac{F_{m\acute{a}x}}{2\pi r_p}$$

2.3 – EXECUÇÃO LABORATORIAL

2.3.1 – Material e Reagentes

- Solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) com concentração 50 mM
- 12 balões volumétricos de 20,0 mL
- Pipeta volumétrica de 10,00 mL
- Pipetador automático
- Termómetro
- Gobelé de 400 mL
- Tensiómetro AquaPi

2.3.2 – Modo de proceder

- 1 – A partir da solução de dodecil sulfato de sódio 50 mM ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$), e utilizando os balões volumétricos de 20,0 mL, prepare diferentes diluições da mesma. Comece por encher o balão #12 com a solução anterior.
De seguida, retire 10,0 mL do balão volumétrico #12 para o balão #11 e complete o volume até à marca. Agite devagar e suavemente.
Passe a pipeta por água desionizada, e de seguida retire do balão #11 10,0 mL para o balão #10. Complete o volume no balão #10 até à marca.
Sucessivamente proceda do mesmo modo, para os restantes balões volumétricos até ao #1, não se esquecendo de passar a pipeta volumétrica por água desionizada entre cada diluição.
- 2 – Determine a tensão superficial das diferentes soluções preparadas anteriormente iniciando com a solução #1.
Com a solução #1, encha o vaso de ensaio e coloque-o no suporte, dentro do tensiómetro. Carregue na tecla "MSR/ON" (Measurement). Aguarde até que surja no visor "PKHOLD" e anote o valor. Repita a medição mais 2 vezes, anotando sempre o resultado.
Para medir a próxima solução, rejeite a amostra medida, encha o vaso de ensaio com a solução e repita o procedimento descrito anteriormente.
- 3 – Depois de terminada a experiência, lave o vaso de ensaio com água desionizada.

2.4 – TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

1 – Complete a seguinte tabela:

Amostra	C (mmol L ⁻¹)	Ln C (mmol L ⁻¹)	γ (mN/m)
#1			
#2			
#3			
#4			
#5			
#6			
#7			
#8			
#9			
#10			
#11			
#12			

2 – Faça um gráfico de tensão superficial (γ) em função do logaritmo da concentração (Ln (C)).

3 – Determine a CMC, que é o valor de concentração correspondente ao ponto de descontinuidade do gráfico traçado.

4 – O valor da tangente da reta obtida, dividido pelo produto da constante dos gases perfeitos (R) e a temperatura a que foi realizada a experiência (em K), dar-lhe-á o valor do excesso de concentração à superfície (Γ).

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N.m}$$

5 – Utilize os dados experimentais obtidos para calcular a área ocupada por uma molécula de SDS (expresse o valor encontrado em moléculas por Å^2). Para isso considere os seguintes dados:

$$N \text{ (N}^\circ \text{ de Avogadro)} = 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m, logo } 1 \text{ Å}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\text{Área ocupada por molécula (} w \text{)} = 1/(\Gamma \times N)$$