TEMA B: QUÍMICA DE SURFACTANTES E FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE

1) OBJETIVO: Estudar e discutir vários fenômenos superficiais e coloidais, tais como a tensão superficial, a capilaridade e comportamento dos coloides de associação.

2) INTRODUÇÃO TEÓRICA:

Os fenômenos de superfície são extremamente importantes em diversas áreas, desde atividades do cotidiano até fenômenos biológicos. Esses fenômenos são difíceis de estudar, pois apenas poucas moléculas formam uma superfície.

Se consideramos, por exemplo, o interior de um volume de água, cada molécula de água sofre forte atração das moléculas vizinhas. Cada molécula de água tem um número de moléculas vizinhas que a atraem, mas a soma vetorial das forças de atração tem uma resultante nula, já que há vizinhas por todos os lados. No entanto, isso não ocorre com as moléculas de água que estão na superfície (Figura 1).

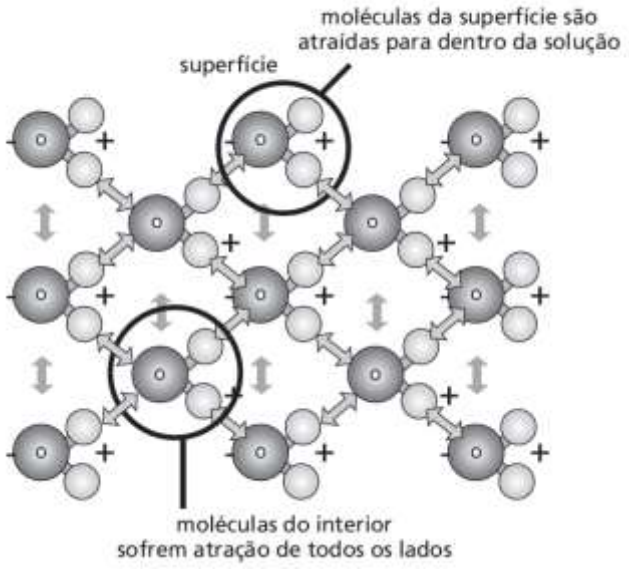

Figura 1. Diferença nas resultantes das forças de atração entre as moléculas do meio do líquido e da superfície

Por exemplo, as moléculas de água localizadas na superfície sofrem a atração das moléculas abaixo delas, mas não há moléculas de água acima delas. Isto faz com que as moléculas da superfície estejam "desbalanceadas", ou seja, com uma força resultante de atração perpendicular à superfície e voltada para dentro do líquido. Esta força está permanentemente puxando as

moléculas de água da superfície para dentro do líquido. Qualquer movimento do líquido que resulte no aumento da superfície (como a formação de uma gota em um conta-gotas) resulta em um número maior de moléculas do meio do líquido que devem ir para superfície, se movimentando contrariamente a essa força. O que naturalmente ocorre é a tendência de redução do número de moléculas que estão na superfície, fazendo com que as forças superficiais se tornem menores e o sistema mais estável. Quanto mais forte a força de atração entre as moléculas do líquido, maior a intensidade da força resultando e maior será esta tendência. Isso explica por que as gotas de líquidos de compostos fortemente polares tendem a adquirir o formato semelhante a esferas (forma geométrica de menor relação área/volume). A forma das gotas seria perfeitamente esférica se não fosse pela força peso e pela resistência do ar.

A força que deve ser vencida para o aumento de uma superfície líquida é conhecida como tensão superficial. Compostos com forças de atração intermoleculares mais altas (como os compostos polares) apresentam maior tensão superficial. Sendo assim, a tensão superficial ocorre pelo não balanceamento de atração das moléculas da superfície. Se o volume de líquido é grande o número de moléculas na superfície do líquido é muito pequeno em relação ao total de moléculas. Portanto, para volumes maiores de líquidos (como um litro), a tensão superficial pouco influencia no seu comportamento, pois, nessa proporção, a tensão superficial quase não é sentida como propriedade do líquido. Para volumes pequenos, como o de uma gota, a tensão superficial é uma característica físico-química de grande importância. Uma das características mais importantes da tensão superficial em gotas de líquido é que essa propriedade é que determina o tamanho da própria gota. Uma gota de água, ao ser formado na ponta de um conta-gotas, não cai imediatamente em virtude das forças de atração entre as moléculas de água da gota e aquelas moléculas de água que permanecem no tubo do conta-gotas. Conforme se vá aumentando o volume da gota, a força peso resultante dessa massa de água também aumenta, até o ponto em que a força peso da gota excede a força de atração entre as moléculas de água e a gota se destaca do conta-gotas e cai. Quanto maiores as forças de atração entre as moléculas do líquido, maior deverá ser o tamanho da gota para que ela se destaque do conta-gotas. Portanto, se comparamos líquidos (de densidade semelhante, aqueles que apresentem tensão superficial elevada formam gotas maiores que líquidos de tensão superficial baixa no mesmo conta-gotas.

O termo ***molhabilidade*** é utilizado para descrever o quanto uma gota de líquido se espalha sobre uma superfície, molhando-a. Compostos de elevada tensão superficial tendem a se comportar como gotas esféricas sobre uma superfície apolar, espalhando-se pouco, já que as moléculas apresentam forte atração entre si e tendem a se manter juntas. Ou seja, os líquidos de alta tensão superficial têm baixa molhabilidade. Quando a tensão superficial é menor, o líquido se espalha mais sobre esta superfície, adquirindo um formato chamado de *lente*. Essa lente

apresenta um determinado ângulo de contato com a superfície sólida que depende diretamente da tensão superficial do líquido (Figura 2).

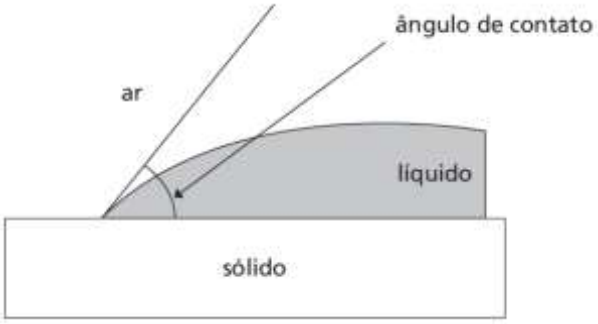

Figura 2. Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida.

O sólido se mostrará completamente molhado pelo líquido se o ângulo de contato for zero, e somente parcialmente molhado se o ângulo de contato tiver valor finito. A redução da tensão superficial do líquido diminui o ângulo de contato e aumenta a área da superfície molhada. O alto valor de tensão superficial da água faz com que água forme gotas na superfície do vidro de uma vidraça após a chuva que, com o tempo, secam e mancham os vidros. O álcool etílico apresenta tensão superficial muito menor que a da água, tendo menos tendência para formação de gotas sobre a superfície do vidro que a água. É por isto que muitas pessoas limpam vidros utilizando papel umedecido com álcool. Como a formação de gotas é diminuída, existe menor chance de manchar os vidros após a secagem.

Outro fenômeno interessante relacionado à tensão superficial é a ***capilaridade***. Ao colocarmos uma das extremidades de um tubo capilar de vidro (relativamente polar) dentro de um recipiente com água, observa-se que a água sobe no tubo e entra em repouso a uma determinada altura acima da superfície da água no recipiente. Se ao invés de água utilizarmos mercúrio, observa-se que o nível de mercúrio dentro do tubo capilar se estabiliza a uma distância abaixo do seu nível no recipiente. No primeiro caso, ocorre uma ascensão capilar e no segundo uma depressão capilar. A capacidade da água de molhar o vidro é muito maior do que a do mercúrio.

A força de adesão é a atração entre moléculas diferentes, ou seja, a afinidade das moléculas do líquido com as moléculas do tubo sólido. Atua no sentido de o líquido molhar o sólido. A força de coesão é a atração intermolecular entre moléculas semelhantes, ou seja, a afinidade entre as moléculas do líquido. Atua no sentido de manter o líquido em sua forma original.

Se a força de adesão for superior à de coesão, o líquido vai interagir favoravelmente com o sólido, molhando-o, e formando um menisco. Se a superfície sólida for um tubo de raio pequeno, como um capilar de vidro, a afinidade com o sólido é tão grande que líquido sobe pelo capilar.

No caso do mercúrio, acontece o contrário, pois este não tem afinidade com o vidro e possui uma força de coesão (e tensão superficial) muito maior que a da água.

E como podemos alterar a tensão superficial de um líquido? Para isso, precisamos dos surfactantes ou tensoativos, que são um tipo de moléculas que apresentam uma parte com característica apolar ligada a outra parte com característica polar. Para representar esse tipo de molécula, usa-se tradicionalmente a figura de uma barra/cauda (que representa a parte apolar da molécula – portanto solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras) e uma cabeça/círculo (que representa a sua parte polar, solúvel em água), como representado na Figura 3.

Figura 3. Representação esquemática de uma molécula de surfactante com suas partes apolar e polar.

A parte apolar (ou hidrofóbica) de um surfactante normalmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas). A parte polar (ou hidrofílica) deve ser formada por átomos que apresentem concentração de carga, com formação de um polo negativo ou positivo ou que formem ligações de hidrogênio. Assim, esta parte polar é responsável pela solubilidade em água.

Quando uma molécula de surfactante é solubilizada em água, existe um balanço de forças, já que a parte polar (hidrofílica) da molécula auxilia na sua solubilização, enquanto a parte apolar (hidrofóbica) diminui sua solubilidade. Caso a parte hidrofílica seja suficientemente polar para solubilizar a parte apolar, a solução é estável, mas continua havendo uma tensão entre a estabilidade provida pela parte hidrofílica e a instabilidade gerada pela parte hidrofóbica. De maneira semelhante, a mesma molécula de surfactante, quando solubilizada em uma fase orgânica (como um óleo) tem a parte hidrofóbica (ou lipofílica) responsável pela sua solubilidade. Caso a parte lipofílica seja suficientemente grande em comparação com a polaridade da parte hidrofílica, o surfactante se mantém solúvel em óleo, apesar da tensão gerada pela instabilidade da parte hidrofílica.

Bibliografia:

Daltin, D.: Tensoativos: Química, Propriedades e suas Aplicações, Blucher (2011).

3) Roteiro

Para cada grupo, haverá um kit de cada procedimento na bancada, que vocês deverão identificar.

Procedimento 1.

1. Coloque uma moeda limpa e seca sobre papel. Adicione água com um conta-gotas, **lentamente e com cuidado**, sobre a superfície da moeda. Observe o formato adquirido pelo líquido acumulado na moeda. Conte o número de gotas que podem ser adicionados antes que a água ultrapasse a moeda e se derrame no papel.

2. Seque a moeda.

3. Repita o mesmo experimento substituindo água por uma solução aquosa de surfactante (SDS / lauril sulfato de sódio). Cuidado para não contaminar os conta-gotas.

4. Compare o número de gotas e o formato adquirido pelo líquido, comentando suas observações com base no fenômeno de tensão superficial.

Procedimento 2.

1. Goteje lentamente uma pequena quantidade de água destilada (cerca de 4-5 gotas), formando uma pequena poça - no centro de uma placa de Teflon.

2. Observe o formato da poça.

3. Submerja a ponta de uma pequena varinha plástica (pazinha) em uma pequena quantidade de detergente comum e toque cuidadosamente com a ponta a superfície da água. Anote as suas observações e comente o resultado com base na ação do detergente. Por que o detergente comum de lavar louça faz que a água "molhe" melhor?

Procedimento 3.

1. Identifique um copinho contendo água destilada com uma gota de corante azul e outro copinho contendo o mesmo volume de solução de surfactante e uma gota do mesmo corante.

2. Coloque um tubo capilar de vidro aberto em cada recipiente. Lentamente, retire o tubo capilar. Compare a altura que o líquido alcançou em cada tubo e comente suas observações, com base no fenômeno de capilaridade.

3. Aguarde alguns segundos para observar *se* (e como) ocorre o gotejamento de cada líquido.

Procedimento 4.

1. Coloque água destilada em uma placa de Petri. Adicione cuidadosamente pimenta-do-reino sobre a superfície da água.

2. Submerja a ponta de uma pequena varinha plástica (pazinha) em uma pequena quantidade de detergente comum e toque cuidadosamente com a ponta a superfície da água. Anote as suas observações e comente o resultado com base na ação do detergente.

Procedimento 5.

1. Realizar todo o experimento acima de um recipente de descarte ou na pia.

2. Use um pissette com água destilada para preencher cerca de 2/3 de um tubo de centrífuga tampado com uma rede (através da rede).

3. Coloque o quadrado de papel acima da rede e inverta o tubo cuidadosamente até a posição vertical.

3. Remova cuidadosamente o papel. Anote as observações e explique as mesmas com base nas forças de adesão e coesão.

4. Incline o tubo, observe o que acontece e explique as suas observações.