

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Henrique Nunes Uchôa

**Adaptação de um tensiômetro de força para
realização de reometria durante compressão e
expansão isotrópica de interfaces planas tipo
líquido-gás com presença de surfactante.**

Projeto de Graduação

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia
Mecânica da PUC-Rio

Orientador: Paulo Roberto de Souza Mendes
Coorientador: Bruno da Silva Fonseca

Rio de Janeiro
Novembro de 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador e ao coorientador.

Agradeço à PUC-Rio e às agências CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio concedido no desenvolvimento deste trabalho

RESUMO

Adaptação de um tensiômetro de força para realização de reometria durante compressão e expansão isotrópica de interfaces planas tipo líquido-gás com presença de surfactante.

A reometria se faz presente em diferentes setores da indústria farmacêutica, de cosméticos, alimentícia, na fabricação de tintas e cimento e em análises de comportamentos de polímeros como borracha, por exemplo.

Um segmento da reometria é o estudo das tensões e pressões superficiais na interface de fluidos e como a presença de surfactantes influencia essas variáveis. Um aparato experimental já existente é a cuba de Langmuir, desenvolvida para medir a tensão superficial de uma interface com surfactante, durante uma compressão unidirecional dela.

O projeto busca adaptar um tensiômetro de força para realizar medições análogas a da cuba só que através de uma compressão isotrópica, sem a presença de tensões cisalhantes ao longo do experimento. Para então comparar os valores obtidos no equipamento adaptado com os obtidos na cuba de Langmuir.

Palavras chaves: Reologia. Reometria. Coesão. Adesão. Interface. Superfície. Tensão Superficial. Isotrópica. Surfactante. Tensiômetro de Força. Anel de du Nouy. Monocamada. Filme de Langmuir. Cuba de Langmuir. Funil.

ABSTRACT

Adaptation of a force tensiometer to perform rheometry during compression and isotropic expansion of flat liquid-gas interfaces with the presence of surfactant.

Rheometry is present in different sectors of the pharmaceutical, cosmetics and food industries, in the manufacture of paints and cement and in behavior analysis of polymers such as rubber, for example.

One segment of rheometry is the study of surface tensions and pressures at the interface of fluids and how the presence of surfactants influences these variables. An existing experimental apparatus is the Langmuir's cuba, developed to measure the surface tension of an interface with surfactant, during its unidirectional compression.

The project seeks to adapt a force tensiometer to perform measurements analogous to the cuba, only through an isotropic compression, without the presence of shear stresses throughout the experiment. To then compare the values obtained in the adapted equipment with those obtained in the Langmuir apparatus.

Keywords: Rheology. rheometry. Cohesion. Accession. Interface. Surface. Superficial tension. Isotropic. Surfactant. Strength Tensiometer. Du Nouy Ring. Monolayer. Langmuir film. Langmuir's Cuba. Funnel.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO TEÓRICA	10
2.1 Tensão superficial	10
2.2 Métodos de medição	11
2.2.1 Anel de du Nouy	11
2.2.2 Placa de Wilhelmy	13
2.2.3 Rod de platina	13
2.3 Surfactantes	14
2.5 Cuba de Langmuir	16
3 TENSÍMETRO DE FORÇA	19
4 ADAPTAÇÕES	26
4.1 Primeira configuração	26
4.2 Segunda configuração	29
4.3 Terceira configuração	31
4.4 Quarta configuração	35
5 RESULTADOS	38
6 CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

Lista de figuras

Figura 2.1: Tensão Superficial

Figura 2.2: Anel de du Nouy

Figura 2.3: Placa de Wilhelmy

Figura 2.3: Rod de platina

Figura 2.5: Surfactante na interface

Figura 2.6: Molécula anfifílica

Figura 2.7: Saturação da superfície

Figura 2.8: Esquema da cuba de Langmuir

Figura 2.9: Monocamada na cuba de Langmuir

Figura 2.10: Mudança de formato superficial

Figura 3.1: Tensiômetro de força

Figura 3.2: Estrutura do tensiômetro

Figura 3.3: Carro inferior

Figura 3.4: Apoio para o recipiente

Figura 3.5: Carro intermediário

Figura 3.6: Carro superior

Figura 3.7: Controladora

Figura 3.8: Experimento

Figura 4.1: Primeiro reservatório

Figura 4.2: Primeiro funil

Figura 4.3: Primeira configuração

Figura 4.4: Experimento da primeira configuração

Figura 4.5: Segundo reservatório

Figura 4.6: Segundo Funil

Figura 4.7: Primeira adaptação no suporte da balança

Figura 4.8: Experimento da segunda configuração

Figura 4.9: Desenho do funil

Figura 4.10: Terceiro funil

Figura 4.11: Segunda adaptação no suporte da balança

Figura 4.12: Vistas do desenho da bancada

Figura 4.13: Posição de maior área

Figura 4.14: Posição de menor área

Figura 4.15: Experimento da terceira configuração

Figura 4.16: Terceiro reservatório

Figura 4.17: Desenho da quarta configuração

Figura 4.18: Experimento da quarta configuração

Figura 5.1: Tensão em compressão com 25 L de surfactante

Figura 5.2: Pressão em compressão com 25 L de surfactante

Figura 5.3: Tensão em compressão sem surfactante

Figura 5.4: pressão em compressão sem surfactante

Figura 5.5: Tensão em compressão seguida de expansão com 25 L de surfactante

Figura 5.6: Pressão em compressão seguida de expansão com 25 L de surfactante

Figura 5.7: Comparação dos dados do tensiômetro com os da cuba de Langmuir

Figura 5.8: Comparação entre a média dos valores obtidos em cada equipamento

Figura 5.9: Comparação dos dados com diferentes procedimentos de calibração

Figura 5.10: Comparação com tensão elétrica inicial menor

Figura 5.11: Comparação com tensão elétrica inicial média

Figura 5.12: Comparação com tensão elétrica inicial maior

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Tipos de Surfactante

1 INTRODUÇÃO

Reologia é o estudo do escoamento da matéria ou a resposta que um material possui a deformação. Responsável por descrever as relações entre taxa de tensão com a taxa de deformação de substâncias, geralmente fluidos não-newtonianos. Ela permite inferir sobre seu comportamento mecânico. A reometria é a medição das propriedades reológicas, que são influenciadas pela estrutura interna do material, forças externas que atuam sobre ele e condições em que se encontra. É extensivamente aplicada na produção industrial de substâncias como tintas e cimento, em estudos do comportamento de polímeros como borracha e plástico, e na elaboração de cosméticos e farmacêuticos. Com isso é interessante desenvolver equipamentos capazes de realizar diferentes tipos de medições para cada propriedade reológica de fluidos e materiais. Permitindo obter valores mais precisos que permitam explorar mais o comportamento deles. Dessa forma contribuindo para o desenvolvimento científico, utilizado nos diversos setores da indústria para atender às demandas da sociedade.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Tensão superficial

Existem dois conceitos importantes que caracterizam o comportamento de fluidos:

- Coesão: Atração que ocorre entre as moléculas de um mesmo fluido
- Adesão: Atração que ocorre entre moléculas de fluidos diferentes

Ambos estão relacionados com a força intermolecular presente dentro de uma substância, e entre substâncias distintas.

A coesão ocorre em função da força elétrica atrativa, de átomos com cargas opostas presentes em moléculas iguais, fazendo assim com que elas se reorganizem para que a distância entre cargas de sinais opostos fique o menor possível. Sendo assim, a energia potencial elétrica fica minimizada, configurando um estado de equilíbrio estável. O mesmo fenômeno ocorre na adesão, sendo que a força atrativa envolvida é proveniente de átomos presentes em moléculas distintas. Isso explica a formação de gotas, que se formam devido a essas forças interativas estarem presentes em um campo de forças externas que alteram o tamanho e formato desse arranjo molecular de equilíbrio.

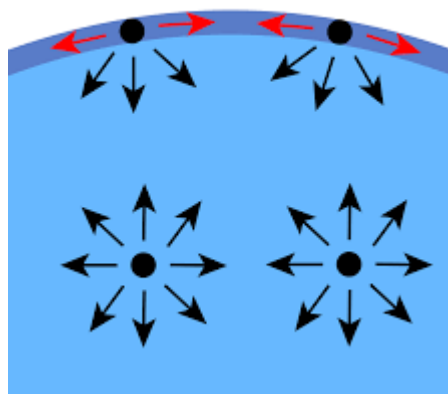


Figura 2.1: Tensão Superficial

A tensão superficial pode ser definida como a capacidade que a interface entre dois fluidos tem de resistir a forças externas, devido à coesão existente entre suas moléculas. A maior força de atração ocorre na superfície do fluido, já que a

ausência de moléculas dele na zona externa faz com que as vizinhas sofram maior atração e consequentemente fiquem mais próximas.

2.2 Métodos de medição

Para explorar as propriedades da tensão superficial e ter maior capacidade de inferir sobre resultados circunstâncias de fenômenos da natureza, é interessante realizar a medição da tensão superficial presente em interfaces líquido-líquido e líquido-gás. Para isso, podem ser utilizados por tensiômetros de força ou tensiômetros ópticos.

Para este projeto, é relevante entender o funcionamento de tensiômetros de força. Eles são aparelhos capazes de medir a força exercida em um corpo de prova posicionado na interface cuja tensão superficial deseja-se ser obtida. Esse é conectado a uma balança suficientemente sensível para que quando o corpo interaja com a superfície, seja possível se ter um valor da força que a tensão superficial exerce sobre o corpo de prova. Essa força depende de fatores como tamanho e formato do corpo de prova, ângulo de contato do corpo com a interface e o próprio valor de tensão superficial dos fluidos envolvidos. O material do corpo de prova é usualmente platina. Os métodos mais utilizados para realizar o procedimento de medição são o anel de Du Nouy e a placa de Wilhelmy, podendo também ser utilizado um rod metálico além destes.

2.2.1 Anel de Du Nouy

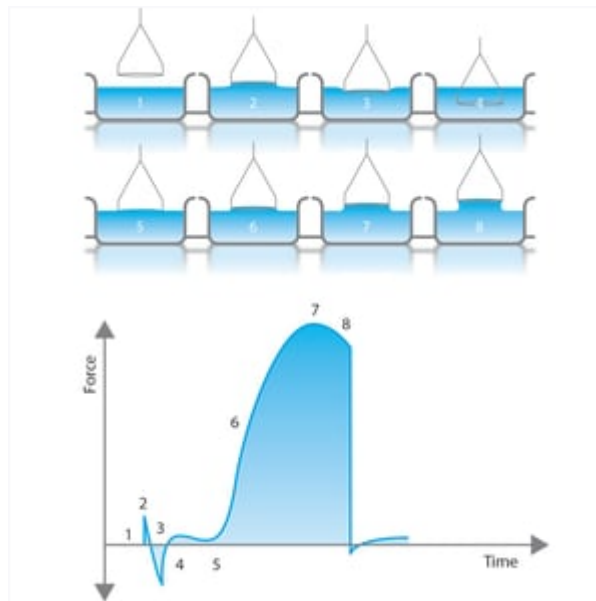


Figura 2.2: Anel de du Nouy

O corpo de prova utilizado no método é um anel de platina que, primeiramente é submergido no líquido, para depois emergir lentamente até o ponto em que este fica acima da superfície. Nesse ponto começa-se a formar um menisco em seu contorno com inclinação para o exterior do anel, e à medida que a distância entre da interface aumenta, a direção do menisco vai ficando mais vertical. Quando o menisco fica alinhado com o anel e o valor de força captado pela na balança fica maximizado. Continuando-se a levantar o anel, a inclinação do menisco passa a ficar para sua parte interior, até que ele se rompe e a superfície é desconfigurada. Para calcular a tensão superficial do respectivo fluido é utilizado o valor máximo de força obtido durante o experimento. O cálculo original é feito considerando diâmetro do anel infinito, e assim desconsidera o volume de líquido levantado em função da proximidade de uma extremidade a outra do anel. O líquido que fica localizado diretamente abaixo do anel está lá devido ao efeito de forças de capilaridade (responsáveis pelo escoamento de líquidos em espaços estreitos sem ajuda ou ainda dificultado por forças externas, como nesse caso a gravidade). Esse contribui para consideravelmente para o valor de força lido na balança, aumentando-o em aproximadamente 7%. Por isso, em alguns casos são implementados fatores de correção, que dependem da diferença de densidade entre os fluidos envolvidos no procedimento.

2.2.2 Placa de Wilhelmy

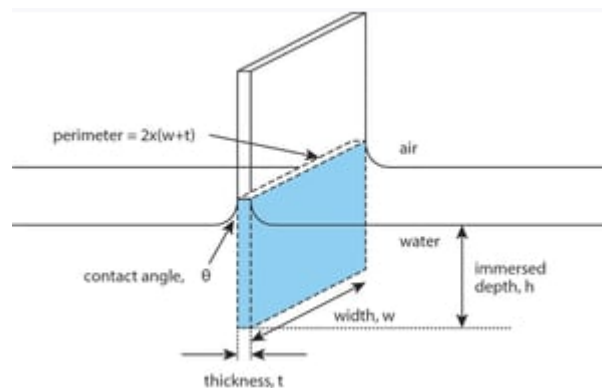


Figura 2.3: Placa de Wilhelmy

O corpo de prova utilizado nesse método é uma placa de platina. Para o cálculo da tensão superficial são utilizados o perímetro da placa, localizada na superfície, e a posição relativa entre elas. O instrumento detecta o instante em que ocorre o contato com a interface devido a mudança do valor de força captado pela balança. Em seguida a placa é semi-submergida de forma a deixar a superfície em uma região intermediária dela, para depois retornar ao ponto em que quase perde o contato com a interface. Nesse momento, é tomado o valor da força da balança que será utilizado para o cálculo da tensão superficial. Essa técnica também pode ser adaptada para realização em condições estáticas, permitindo medir a variação da tensão superficial enquanto outros parâmetros que compõem as propriedades do fluido são alterados.

2.2.3 Rod de platina



Figura 2.4: Rod de platina

Esse método utiliza um corpo de prova cilíndrico de dimensões consideravelmente menores do que as dos corpos utilizados nos procedimentos descritos anteriormente. Dessa forma ele é capaz de realizar a medição de amostras com volumes bem menores, porém existe uma distância mínima de aproximadamente 2 mm que deve existir entre o corpo de prova e a parede do recipiente que contém a amostra do líquido. Isso ocorre porque o menisco que é formado na parede do recipiente não pode estar perto do corpo de prova para não influenciar o experimento. Justamente por possuir um menisco menor, em função da geometria reduzida, as forças envolvidas no procedimento tem valores mais próximos às incertezas de medição e experimentais. Isso faz com que o mesmo possua um erro associado superior aos demais métodos, o que deve ser considerado na escolha do procedimento.

2.3 Surfactantes

Surfactante é o nome dado a substâncias compostas por moléculas anfifílicas, capazes de se posicionar na interface existente entre fluidos imiscíveis. Isso ocorre pois ela possui componentes que interagem com as moléculas de ambos. A presença dessas substâncias na superfície prejudica a coesão molecular na região interfacial, facilitando seu rompimento em função de forças externas e. Assim, os surfactantes desempenham o papel de diminuir a tensão superficial existente na interface entre dois fluidos. Por isso são de grande importância na estabilização de misturas compostas por substâncias imiscíveis.

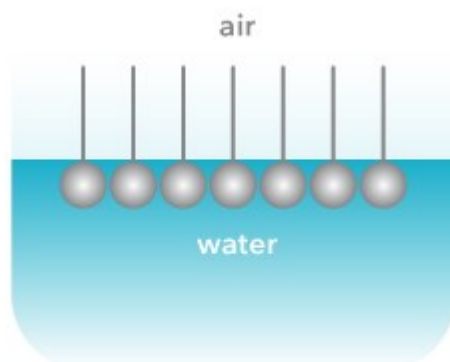


Figura 2.5: Surfactante na interface

As moléculas do surfactante são chamadas de anfifílicas, isso porque possuem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. A molécula é dividida em duas partes, a cabeça, parte polar hidrofílica e o rabo, parte apolar hidrofóbica, geralmente composta por hidrocarbonetos, fluorcarbonetos e siloxanos. Os surfactantes são classificados de acordo com a sua carga de suas cabeças, caso ela não tenha carga elétrica, é chamado de não-iônico, caso seja positiva, chamado de catiônico, e negativa, aniônico. Alguns ainda possuem cabeças com ambas as cargas e são conhecidas como zwitteriônico.

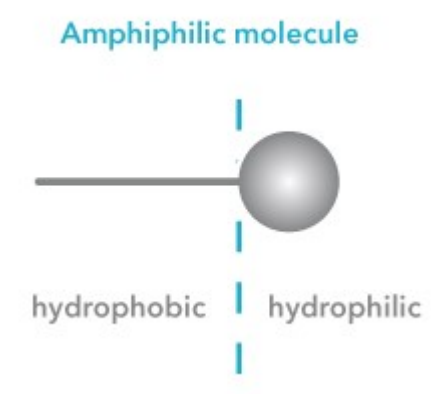


Figura 2.6: Molécula anfifílica

Os diferentes tipos de surfactantes são formados por substâncias com diversas utilizações e aplicações nos mais variados setores. Segue a tabela com alguns exemplos:

Tipo	Substância	Utilização
aniônico	sulfonato de alquilbenzeno linear(LAS), sabões, Calsoft, Texapon	detergente para roupas e louça, xampu
catiônico	sais quaternários de amônio	amaciantes e detergentes para limpeza industrial
não-iônico	aminas etoxiladas, álcoois, polietilenoglicol, alquilfenóis, surfactantes à base de polioxietileno, Span, Tergitol	emolientes e umectantes para cosméticos

zwitteriônico	betaínas, anfocetos	xampu, detergente para louça
---------------	---------------------	------------------------------

Tabela 2.1: Tipos de Surfactante

À tensão superficial diminui à medida que a concentração de surfactante na superfície aumenta. Porém existe um ponto em que a interface atinge sua capacidade máxima de moléculas do surfactante, ele é chamado de ponto de saturação da superfície. Quando a concentração é superior à de saturação a tensão superficial para de cair.

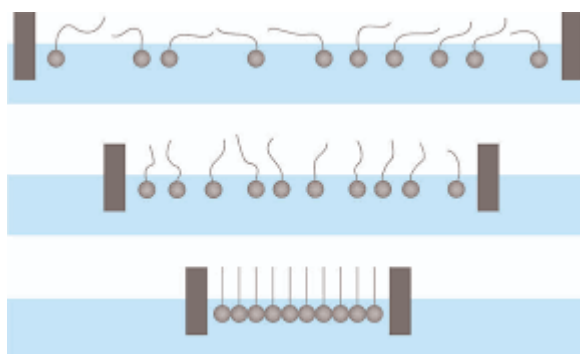


Figura 2.7: Saturação da superfície

Os surfactantes presentes na interface formam a chamada monocamada ou filme de Langmuir.

2.4 Cuba de Langmuir

Com o intuito de estudar como as diferentes concentrações de surfactante influenciam a tensão superficial dos fluidos, o físico-químico norte-americano Irving Langmuir desenvolveu um aparato experimental chamado de cuba de Langmuir, em sua homenagem.

Ele é composto de um reservatório retangular raso, onde é depositado o(s) fluido(s) cuja tensão superficial deseja ser estudada. No centro do reservatório é posicionado um corpo de prova, geralmente uma placa de Wilhelmy, conectado à uma balança. Nas laterais do reservatório existem duas barreiras móveis posicionadas na altura da superfície. Assim, é possível depositar sobre a interface

certa quantidade de surfactante e à medida que as barreiras se aproximam uma da outra a área superficial com da interface decresce deixando a monocamada com cada vez maior concentração de surfactante. Ele fica no espaço entre as barreiras pois ficam somente na interface e são impedidos de se espalhar para a área exterior devido a presença das barreiras. Dessa forma, com a quantidade inicial de surfactante constante e a área decrescendo, sua concentração na interface cresce, fazendo com que a tensão superficial diminua até o ponto em que ocorre a saturação da monocamada.

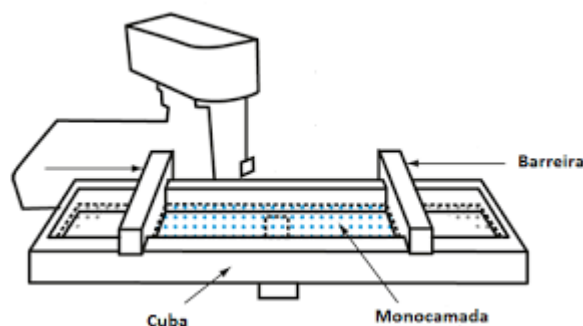


Figura 2.8: Esquema da cuba de Langmuir

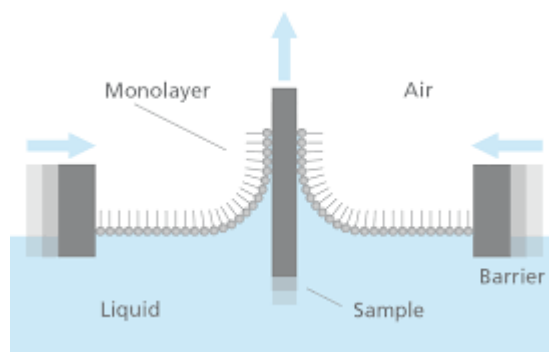


Figura 2.9: Monocamada na cuba de Langmuir

Uma característica relevante da cuba é que ela realiza uma contração de área junto com uma mudança no seu formato, em função de uma variação da proporção entre as suas dimensões.

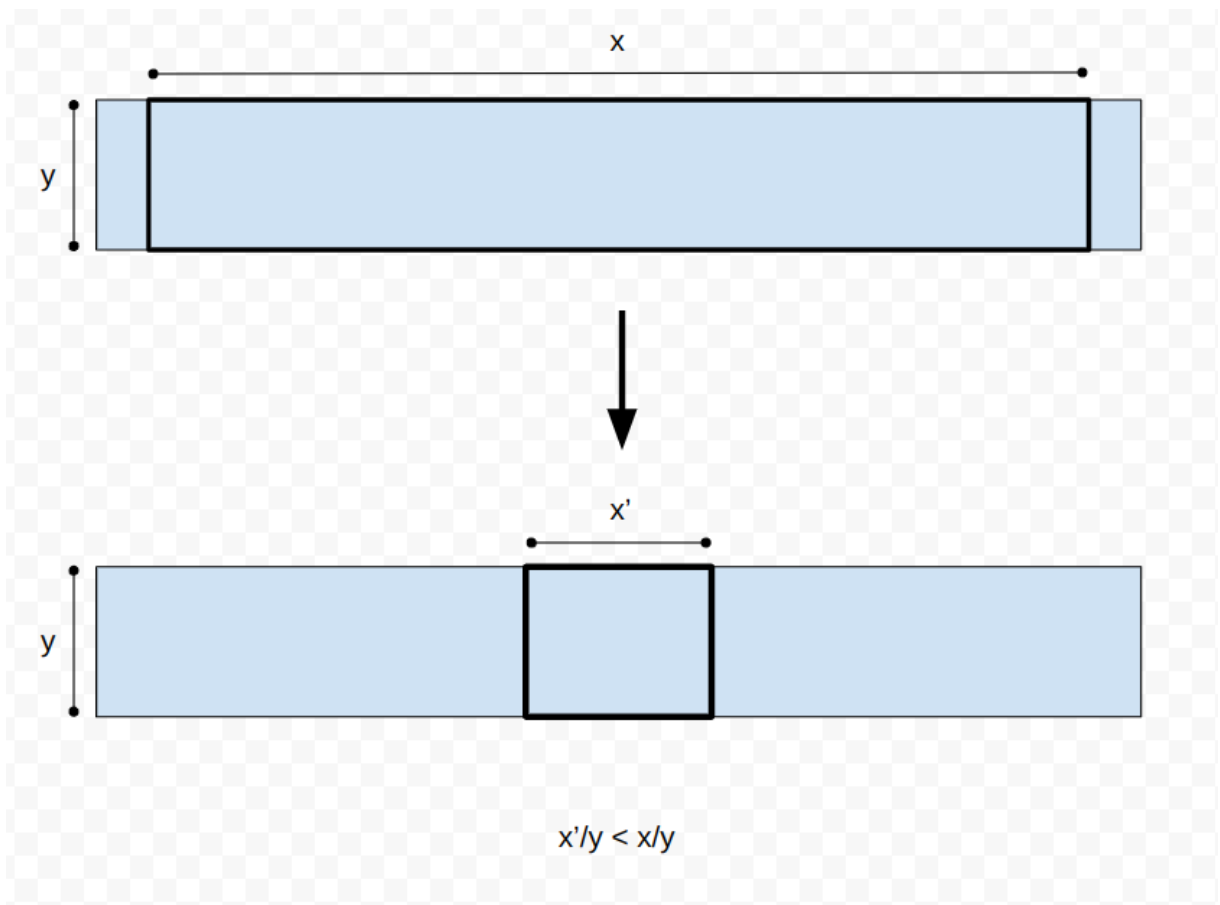


Figura 2.10: Mudança de formato superficial

Por esse motivo acabam sendo geradas tensões cisalhantes internas à superfície além das tensões normais que ocorrem em função da diminuição da área. E essa contração é longitudinal, em função do movimento unidimensional das barreiras durante o experimento.

3 TENSÍÔMETRO DE FORÇA

No laboratório do Grupo de Reologia da PUC-Rio (Greo), um tensiômetro de força, fabricado pela empresa alemã Lauda®, é utilizado para realizar o procedimento experimental descrito pelo método do anel de Nouy.

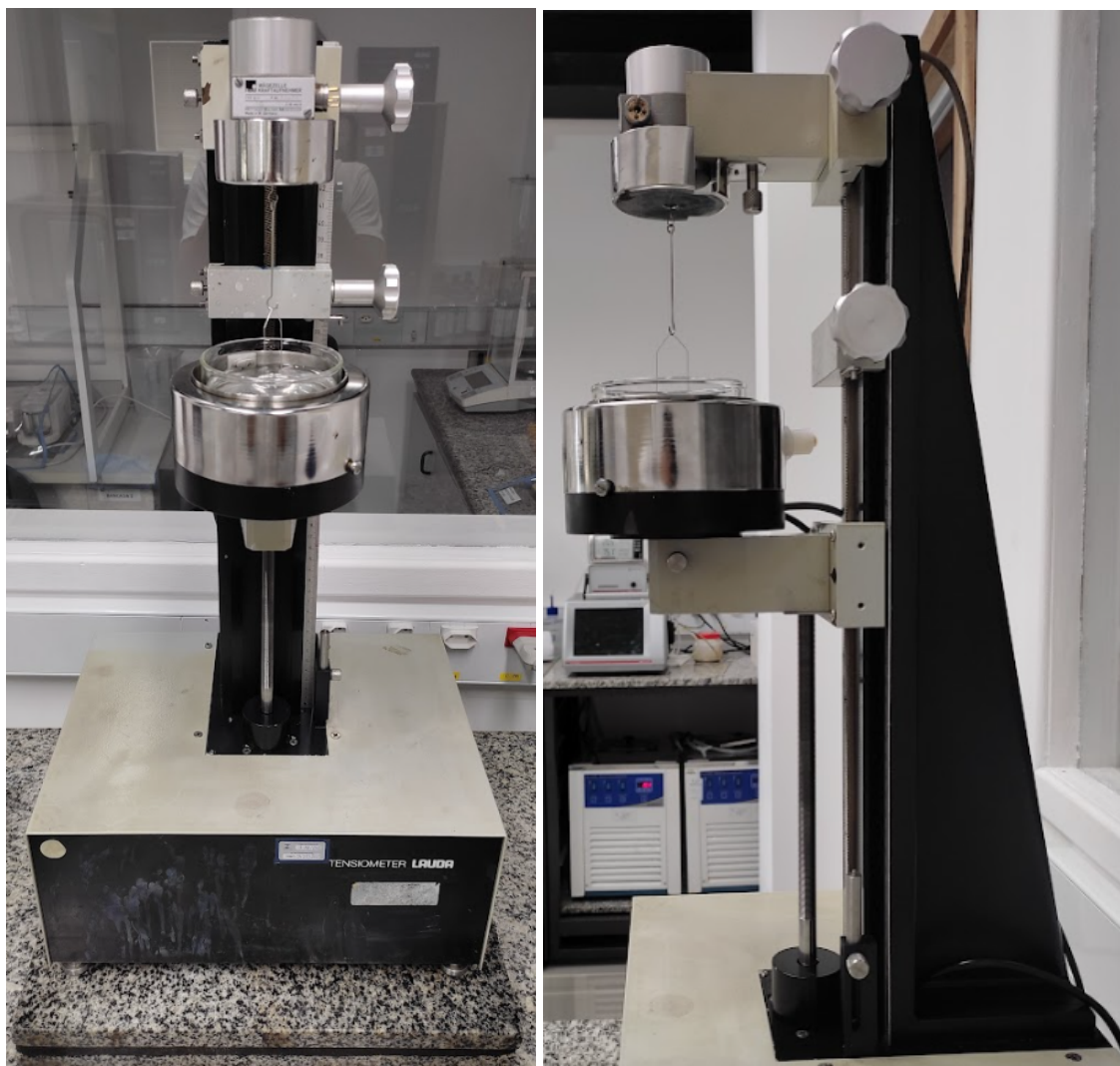


Figura 3.1: Tensiômetro de força

O tensiômetro é apoiado em cima de uma base anti-vibrações, que minimiza a interferência de movimentação relativa da mesa com o tensiômetro, além de diminuir a influência da rotação do motor durante o experimento. Na parte inferior do tensiômetro está localizada uma caixa preta onde ficam uma placa eletrônica e o motor elétrico. Ele é responsável por realizar a rotação do fuso que passa pela parte

superior da caixa. Em cima dela fica um trilho vertical com marcações laterais, com precisão de milímetros, da distância até a base da caixa do motor.

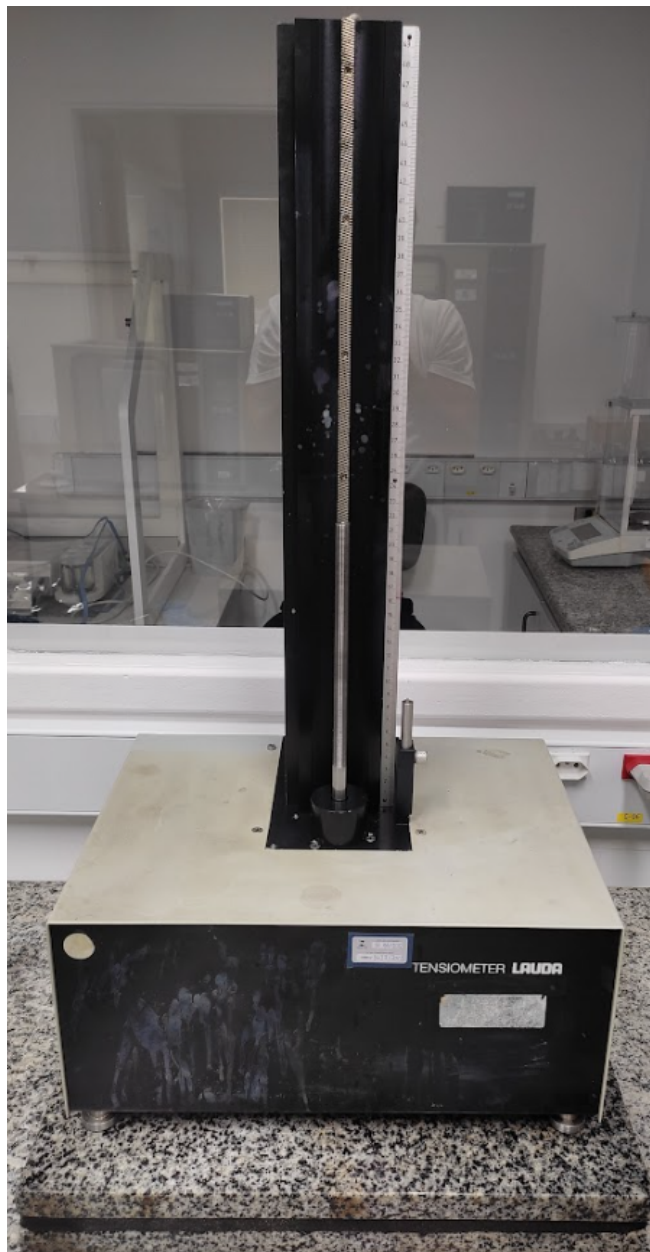


Figura 3.2: Estrutura do tensiômetro

Nele ficam posicionados 3 carros. O carro inferior possui um suporte com um furo pelo qual o fuso atravessa. Ele sustenta o apoio para o recipiente em que se encontra o fluido cuja tensão superficial deseja-se obter, e em sua lateral fica acoplado um sensor de contato conectado à placa eletrônica do interior da caixa inferior.

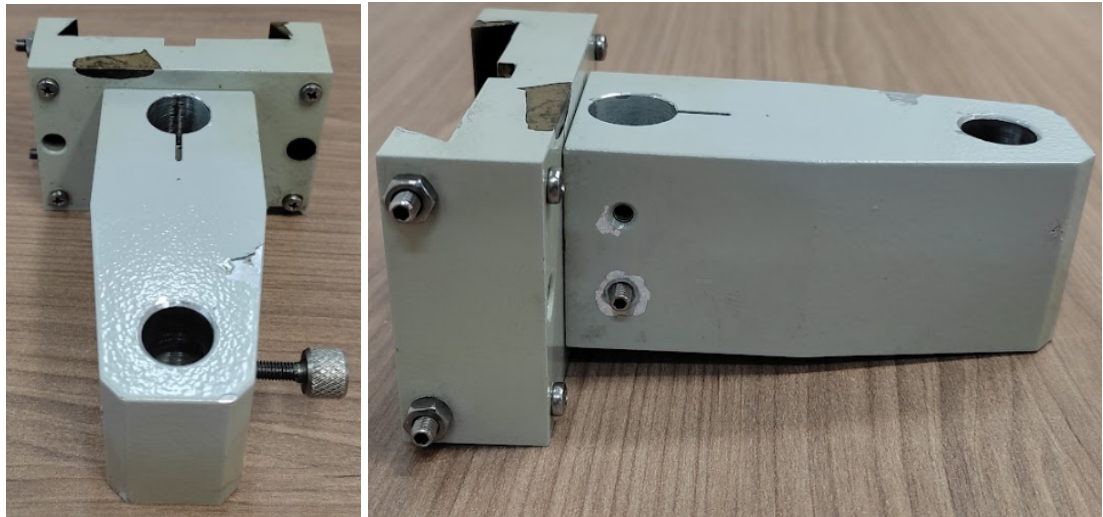


Figura 3.3: Carro inferior



Figura 3.4: Apoio para o recipiente

O carro intermediário possui um limitador, composto por um pino metálico lateral que determina o limite superior para o deslocamento do carro inferior. O limite inferior é determinado por outro pino metálico lateral, apoiado diretamente na caixa do motor, com regulagem manual.

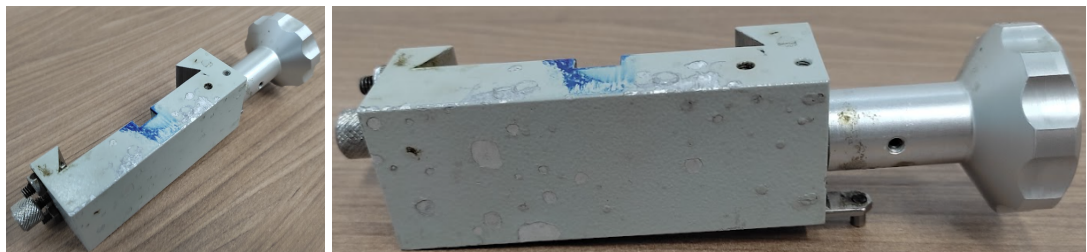


Figura 3.5: Carro intermediário

O carro superior contém o suporte para a balança, em que se pendura a geometria utilizada no método, nesse caso o anel de du Nuoy. A balança fica conectada por um fio que passa por dentro do trilho até a placa eletrônica que se encontra no interior da caixa preta.

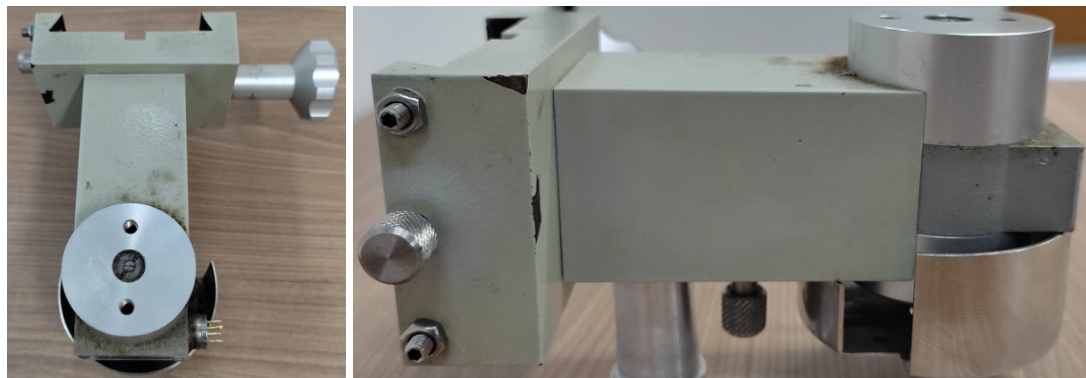


Figura 3.6: Carro superior

A controladora fica conectada ao tensiômetro por um fio que passa por trás dele. Nela, fica conectado um multímetro que mostra a tensão elétrica enviada pela balança do tensiômetro. Ela é responsável por ligar e tarar a balança, regular a tensão elétrica para realização do procedimento de calibração, ligar a movimentação do carro inferior e também alterar seu sentido de velocidade.





Figura 3.7: Controladora

Esses são os componentes originais do tensiômetro. O procedimento de calibração mencionado anteriormente, é realizado com a controladora ligada e o multímetro conectado. Ele consiste em pendurar anel de du Nouy, tarar a balança e adicionar ao gancho um peso padronizado de 0,500 g. Em seguida regular a tensão elétrica até que apareça no multímetro o valor de tensão, especificado no manual do equipamento, de 0,408 V. Para então retirar o peso, tarar a balança e começar o experimento.

No experimento, com o fluido depositado no recipiente, o carro superior é rebaixado até o corpo de prova ficar submerso. Então é realizada a descida do carro inferior verificando o valor mostrado no multímetro. À medida que o anel emerge, é formado o menisco e o valor de tensão mostrado aumenta até um ponto máximo e decresce até seu rompimento.

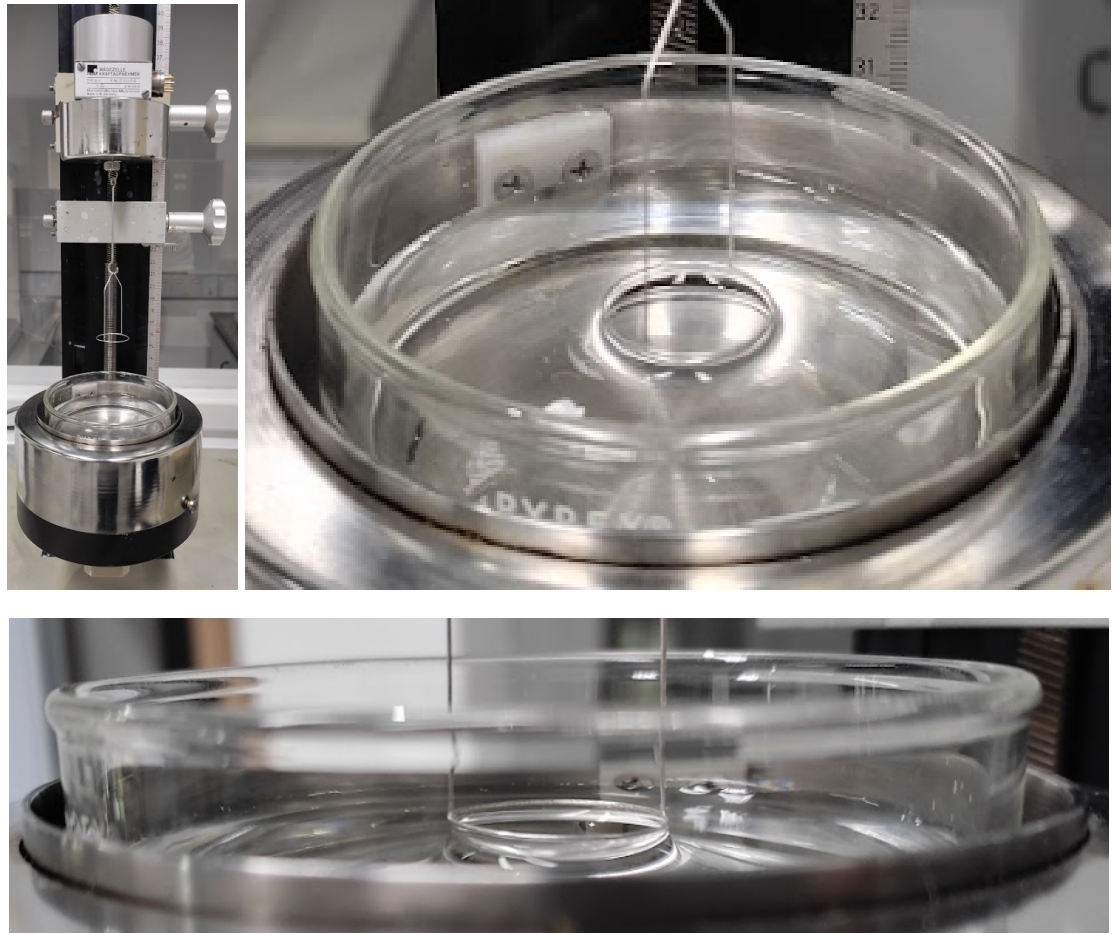


Figura 3.8: Experimento

O valor máximo obtido é utilizado na seguinte fórmula para a conversão de tensão elétrica para tensão superficial:

$$\sigma_L = \left(a_0 + \left(\frac{a_1 + a_2 \cdot \sigma_i}{\rho_L - \rho_a} + a_3 \right)^{\frac{1}{2}} \right) \cdot \left(\frac{g_0}{g_1} \right) \cdot (a_4 + a_5 \cdot \sigma_i) + a_6 \cdot \sigma_i + a_7 \cdot T_L a_8 \quad (1)$$

Os valores das constantes $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8$ da equação (1) são os seguintes:

- $a_0 = 0,7250$
- $a_1 = 0,000017 \text{ g / cm}^3$
- $a_2 = 0,040443 \text{ g.cm}^{-3}.\text{V}^{-1}$
- $a_3 = 0,012798$

- $a_4 = 0,042503 \text{ mN / m}$
- $a_5 = 100,180478 \text{ (mN / m). V-1}$
- $a_6 = - 1,097323 \text{ (mN / m). V-1}$
- $a_7 = - 43,604765 \text{ (mN / m) . } ^\circ\text{C-1}$
- $a_8 = 881,090101 \text{ mN / m}$

Em que:

- σ_L é a tensão superficial do líquido corrigida, em mN/m
- σ_i é a tensão superficial indicada no tensiômetro, em V
- T_L é a temperatura do líquido, em $^\circ\text{C}$
- ρ_L é a densidade do líquido em g/cm^3
- ρ_a é a densidade do ar em g/cm^3
- g_0 é a aceleração da gravidade no local da calibração, em m/s^2
- g_1 é a aceleração da gravidade no local da utilização do tensiômetro, em m/s^2

Foram utilizados os seguintes valores para as grandezas:

- $T_L = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $\rho_L = 0,9982 \text{ g/cm}^3$
- $\rho_a = 0,0012 \text{ g/cm}^3$
- $g_0 = 9,78748 \text{ m/s}^2$
- $g_1 = 9,788 \text{ m/s}^2$

4 ADAPTAÇÕES

O projeto consiste em fazer adaptações no tensiômetro de força descrito anteriormente, permitindo que ele seja capaz de medir o comportamento da tensão superficial de fluidos, analogamente a Cuba de Langmuir, só que fazendo a contração interfacial de forma isotrópica.

Para isso, no lugar das barreiras que se movem horizontalmente, será realizado o deslocamento vertical de um funil, de maneira a variar a área circular interna da interface. Com isso o formato da superfície é sempre um círculo, com variação apenas de seu raio, o que caracteriza uma mudança de área sem alteração de seu formato. Assim a contração da interface é feita de maneira isotrópica, sem a presença de tensões cisalhantes ao longo do processo, que fica restrito a tensões normais ao limite da superfície.

4.1 Primeira configuração

Como uma tentativa de adaptar o equipamento, foi construído um primeiro reservatório, para depositar o fluido a ser estudado. Foram utilizadas placas de acrílicos, com 5 mm de espessura, cortadas na fresadora e depois coladas utilizando clorofórmio, que reage com o acrílico de forma a fixá-lo. Esse reservatório possui 30 cm de comprimento, 11,5 cm de largura e 7,5 cm de profundidade, com área superficial de 345 cm² e capacidade de 2,59 L. Abaixo dele existe um encaixe para o apoio do recipiente, que fica no carro inferior.



Figura 4.1: Primeiro reservatório

Foi fabricado um primeiro funil feito de resina, utilizando impressão 3d. Ele contém maior diâmetro interno de 11 cm e menor de 3 cm, com altura de 4 cm, configurando uma área máxima de 95 cm² e área mínima de 7,1 cm². O funil ficava acoplado no carro intermediário e sua movimentação vertical era feita manualmente.

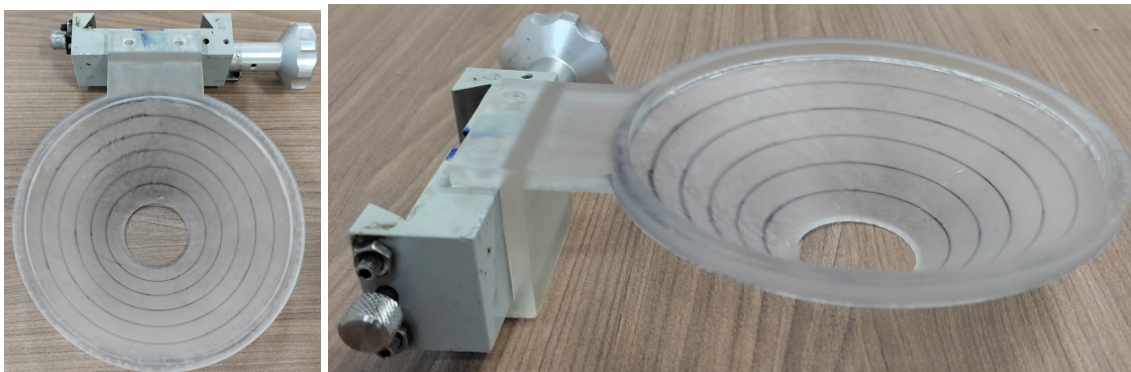


Figura 4.2:Primeiro funil

Com a primeira configuração montada, foi realizado o experimento com o reservatório preenchido com água deionizada, coletada no laboratório. O funil foi posicionado inicialmente com sua altura mínima, de forma a ter maior área de superfície interna, para então ser depositado 5 µL da solução de surfactante.

Durante todo o projeto foi utilizada uma solução de 1g/ml de ácido esteárico. Já que existiam dados referentes a experimentos realizados na cuba de Langmuir utilizando essa mesma substância.

Em seguida, o corpo de prova era submergido e levantado até o ponto em que o menisco ficasse vertical à superfície, configurando um valor máximo de tensão elétrica mostrado no tensiômetro. De maneira manual, o operador subia lentamente o funil, fazendo com que a concentração de surfactante na superfície aumentasse em função de uma diminuição da área interna. Dessa forma, a tensão superficial caía.

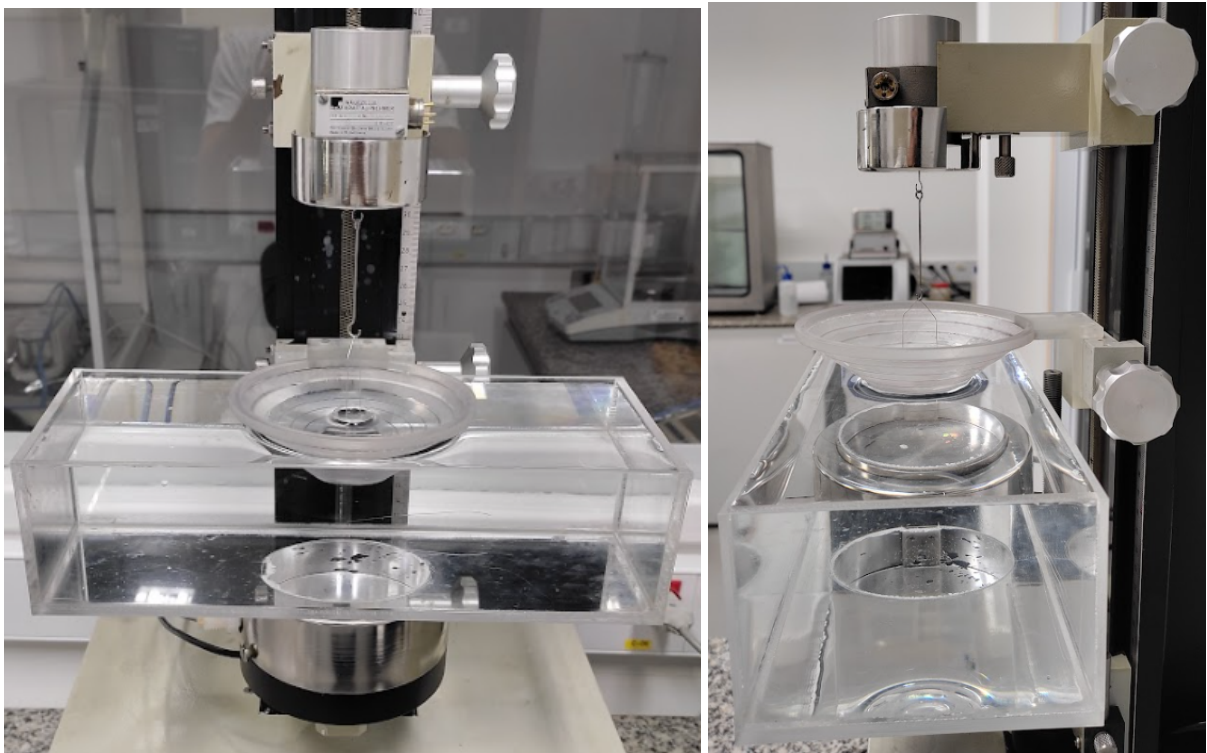


Figura 4.3: Primeira configuração

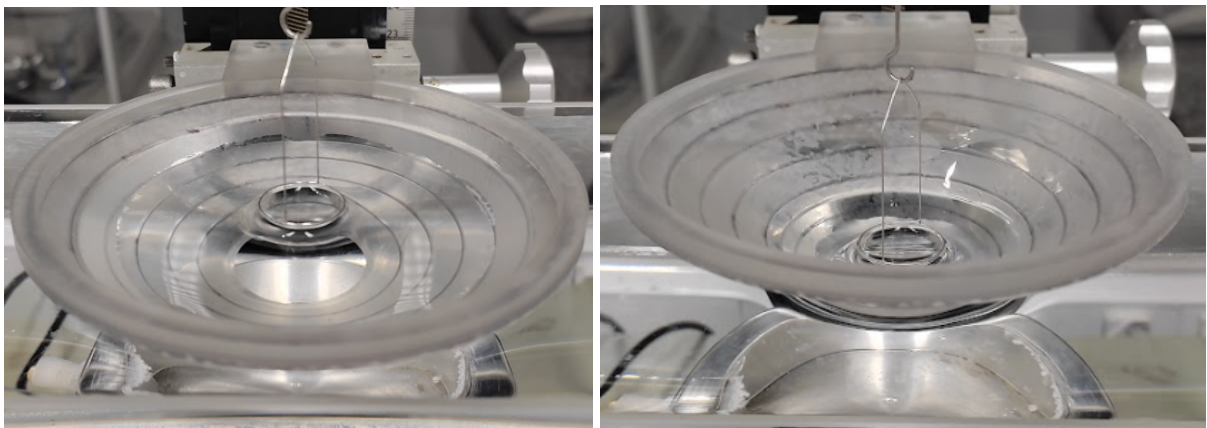


Figura 4.4: Experimento da primeira configuração

Porém, foi notado que o menisco estava se rompendo durante o experimento. E como forma de contornar esse problema, o corpo de prova passou a ser posicionado até um ponto inferior ao de tensão máxima.

Mesmo assim, os valores mostrados no multímetro eram inconsistentes e instáveis ao longo dos experimentos. Também foi observado que parte do surfactante ficava depositado ao longo da parede do funil, com sua subida. Fazendo

com que se levantasse a hipótese se que as moléculas do surfactante interagem com a resina do funil, através do fenômeno de adesão.

4.2 Segunda configuração

Dessa vez, foi fabricado um reservatório de acrílico com 60 cm de comprimento, 40 cm de largura e 5 cm de profundidade, com área superficial de 2400 cm² e capacidade de 12 L que fica apoiado sobre uma mesa de madeira.



Figura 4.5: Segundo reservatório

Para evitar o depósito de surfactante na parede do funil, foi construído um funil de aro de acrílico com paredes de teflon, já que é o mesmo material utilizado nos componentes da cuba de Langmuir existente no laboratório. O segundo funil possui maior diâmetro interno de 20 cm, menor de 5 cm e altura de 3 cm, o que faz com que sua área máxima seja de 314,16 cm² e mínima de 19,63 cm². Ele possui um suporte metálico com um furo para o fuso passar, e fica acoplado no carro inferior, o que faz com que seu movimento possa ser regulado na controladora, diminuindo a imprecisão no experimento.

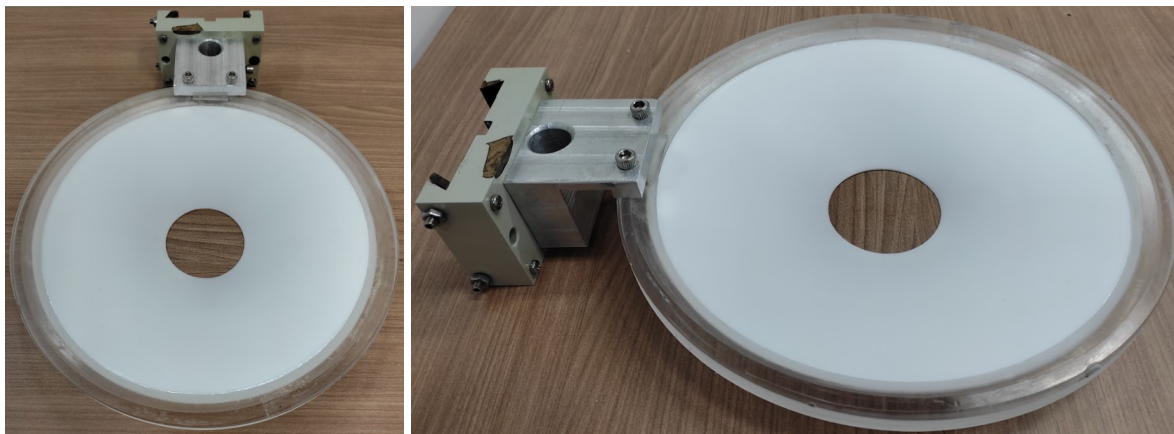


Figura 4.6: Segundo Funil

Como o diâmetro do funil foi aumentado, e o corpo de prova precisa ficar localizado no seu centro, foi feita a primeira adaptação no suporte da balança, estendendo-o.

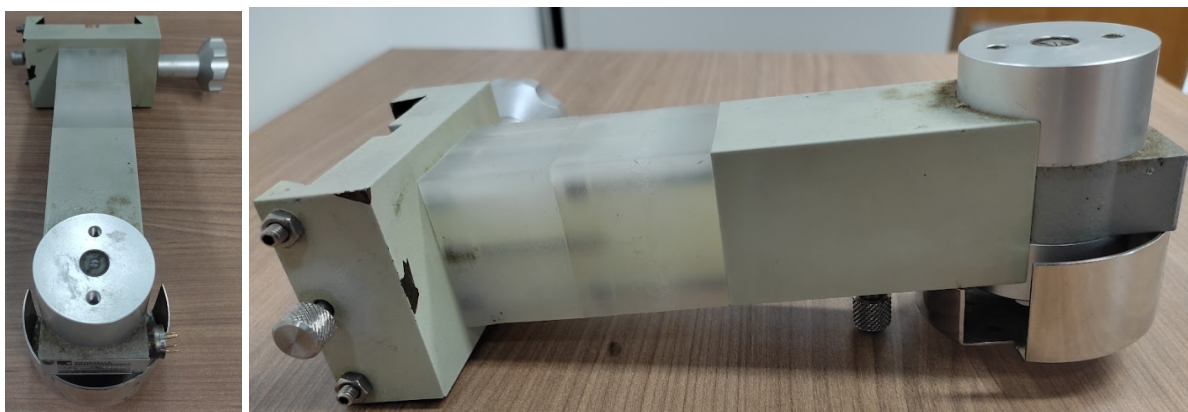


Figura 4.7: Primeira adaptação no suporte da balança

Assim, foram feitos os experimentos com a segunda configuração montada. Os valores indicados no multímetro foram mais consistentes e não houve depósito de surfactante na parede de teflon, permitindo fazer o projeto de um funil definitivo feito inteiramente do material.

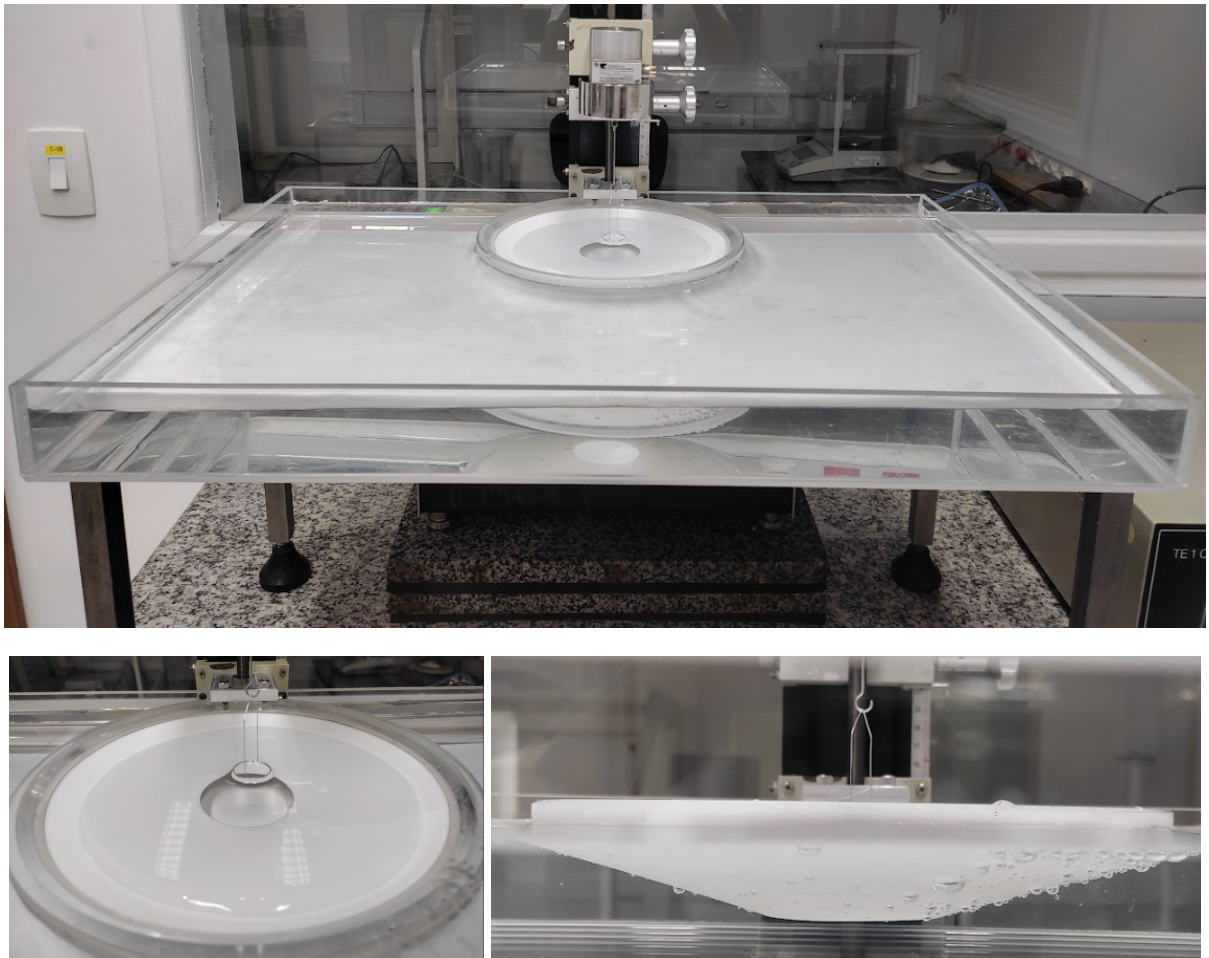


Figura 4.8: Experimento da segunda configuração

4.3 Terceira configuração

O desenho do funil definitivo foi feito para depois ser realizada a sua fabricação. Ele foi feito de maneira que as áreas máximas e mínimas ficassem próximas a da cuba de Langmuir do laboratório, 467 cm^2 e 28 cm^2 , respectivamente. Ficou com $24,4 \text{ cm}$ de diâmetro interno máximo e 6 cm de diâmetro interno mínimo, com altura de 4 cm . Ele fica suportado por um aro metálico que fica ligado ao encaixe do carro inferior, que é responsável pelo deslocamento através da rotação do fuso que passa por ele. Sua movimentação é regulada através da controladora que comanda a rotação do motor ligado ao fuso.

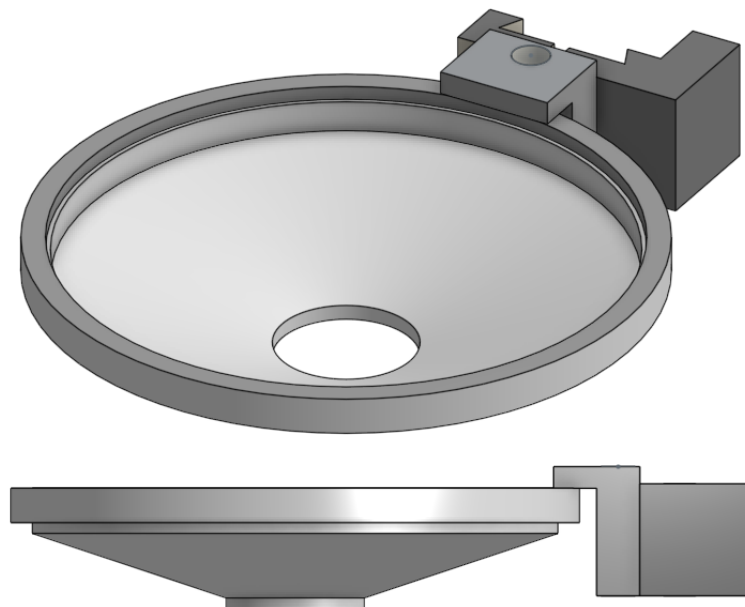


Figura 4.9: Desenho do funil

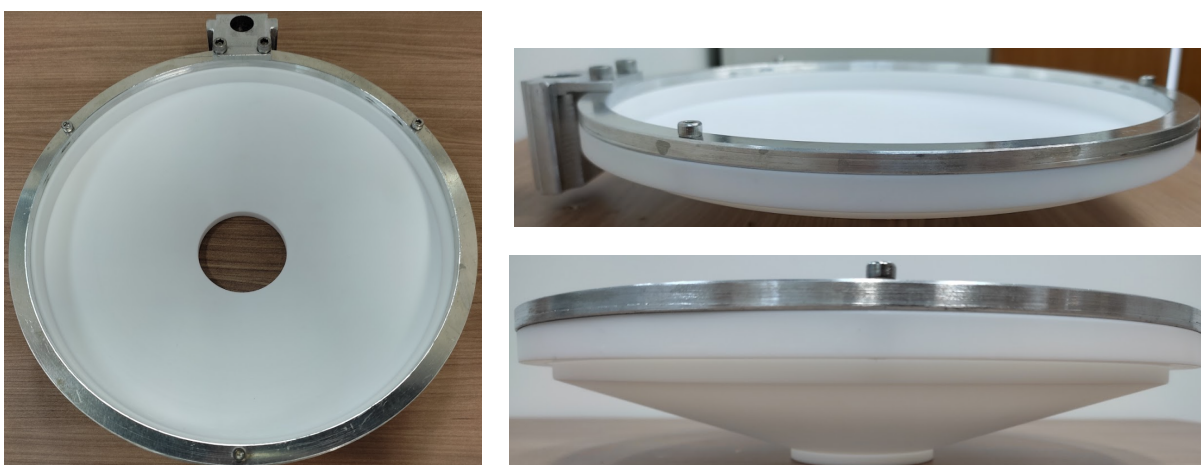


Figura 4.10: Terceiro funil

Pelo mesmo motivo da configuração anterior, foi necessário uma extensão ainda maior para o suporte da balança.

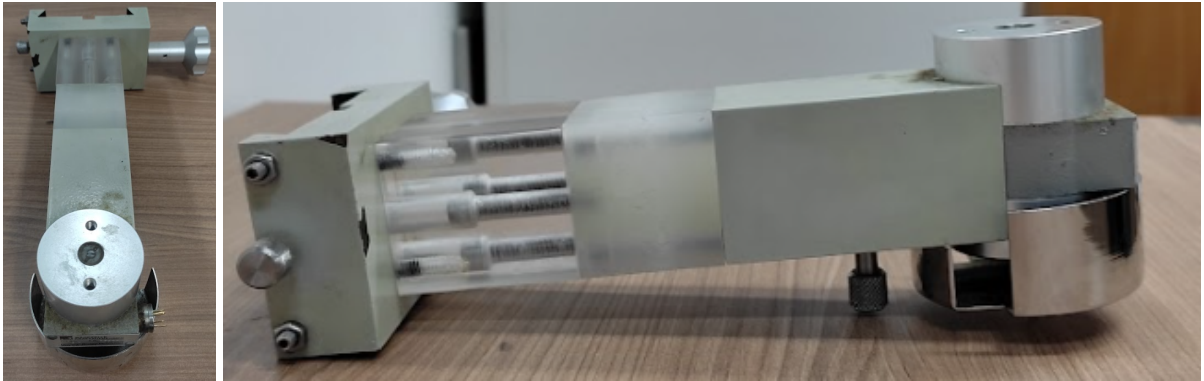


Figura 4.11: Segunda adaptação no suporte da balança

Além disso, foi feito o desenho de toda a bancada experimental.

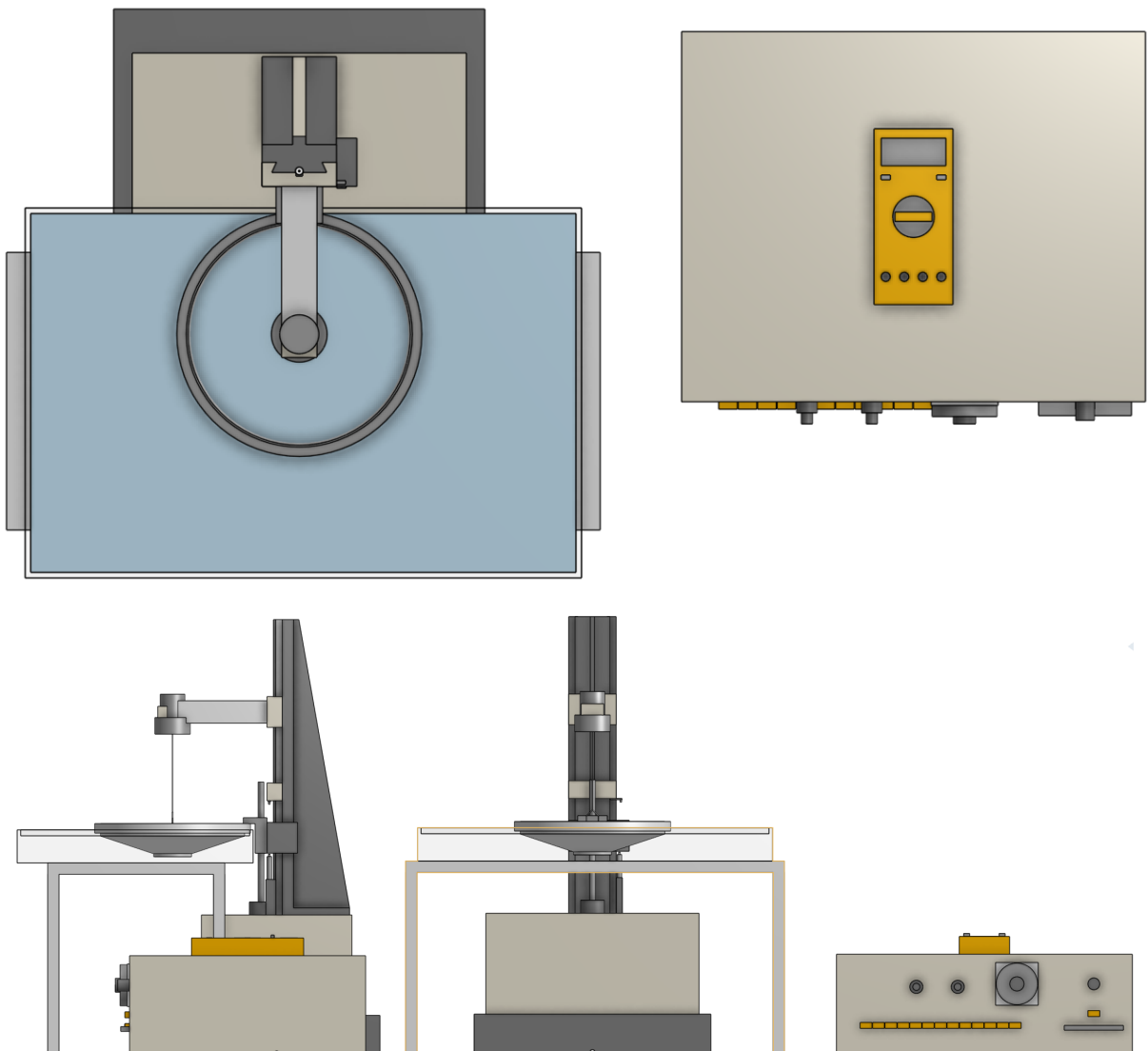


Figura 4.12: Vistas do desenho da bancada

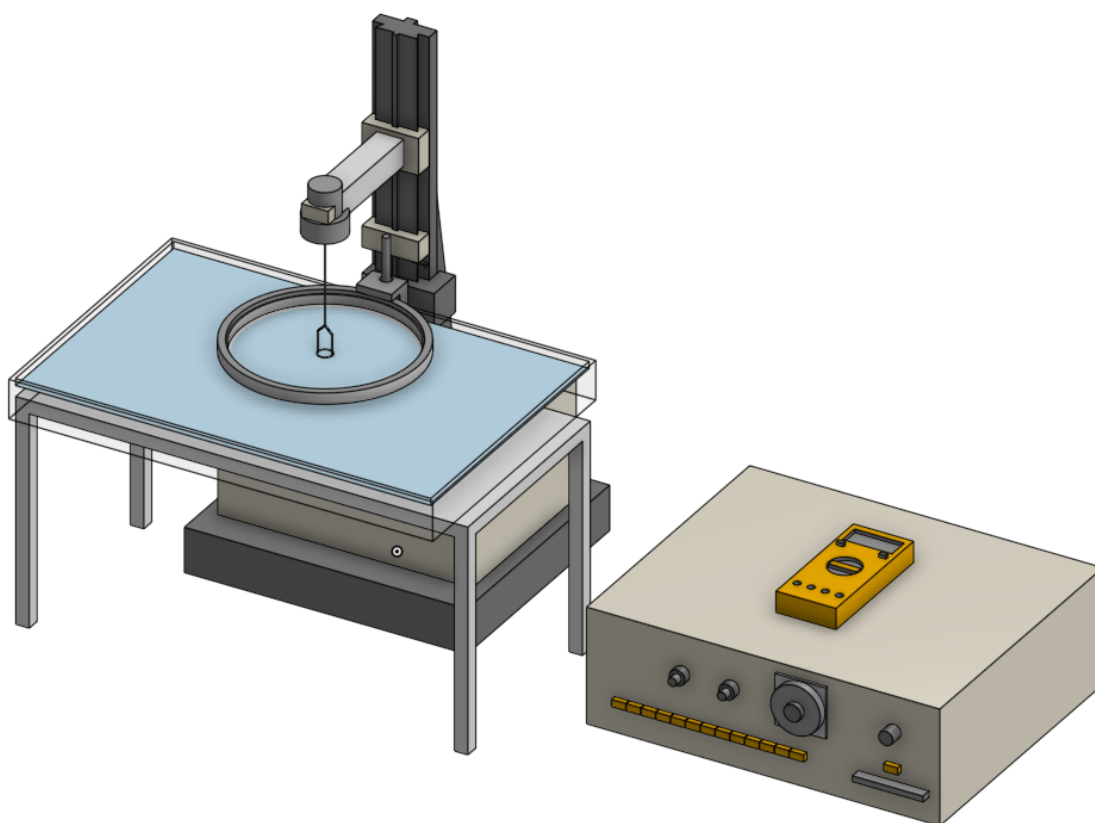


Figura 4.13: Posição de maior área

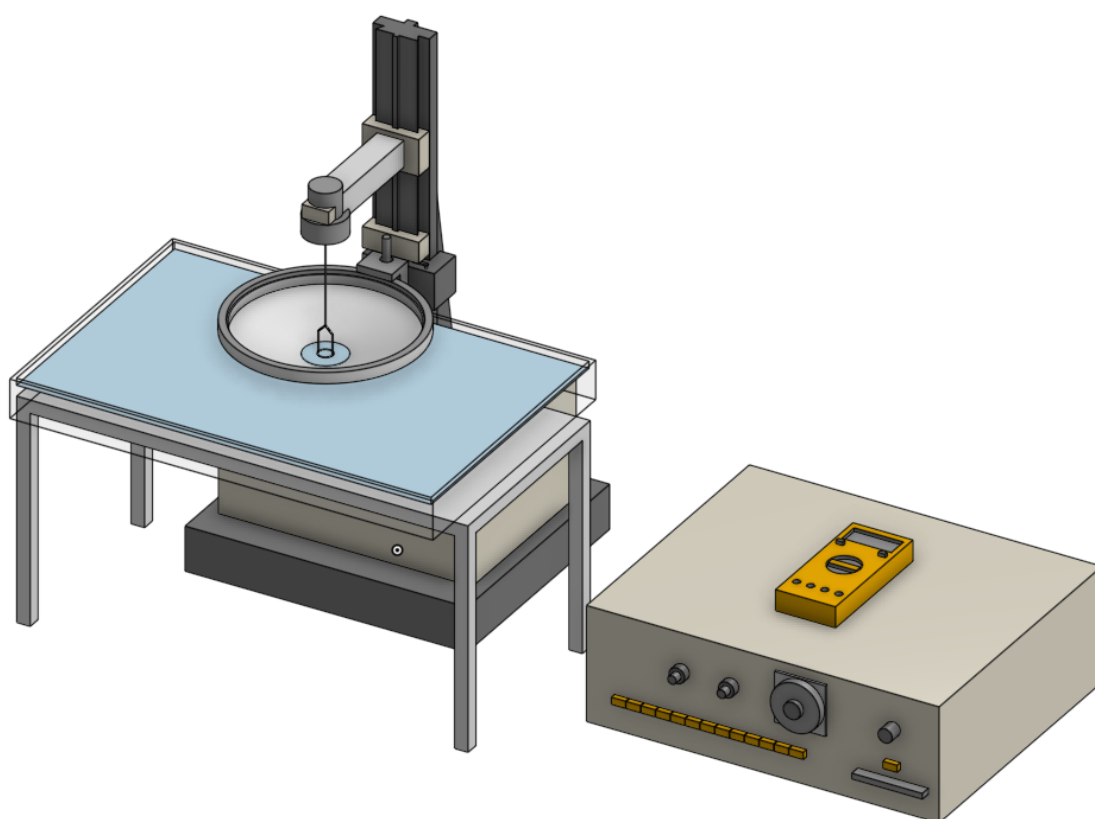


Figura 4.14: Posição de menor área

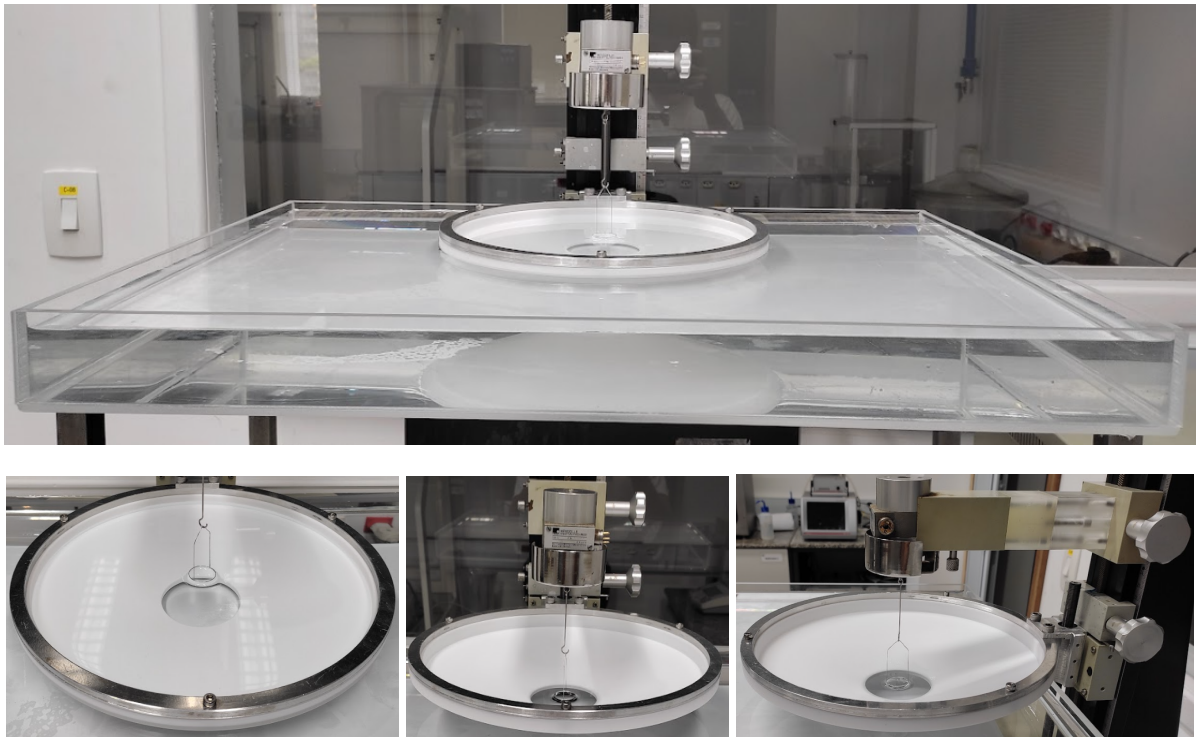


Figura 4.15: Experimento da terceira configuração

Durante os experimentos feitos com essa configuração, foi notado uma variação de nível da água significativa. Isso afetava diretamente as medições da balança, que era de sensibilidade muito alta. Quando o funil era erguido, o nível de água descia, devido ao volume submerso retirado, aumentando a distância entre o corpo de prova e a superfície. Assim o menisco era alongado influenciando as medições.

4.4 Quarta configuração

Como forma de amenizar o efeito da variação do nível da água durante o experimento, foi construído um terceiro reservatório ainda maior, com 3720 cm^2 e capacidade de 18,6 L. Para suportar o novo reservatório foi construída também uma mesa metálica.



Figura 4.16: Terceiro reservatório

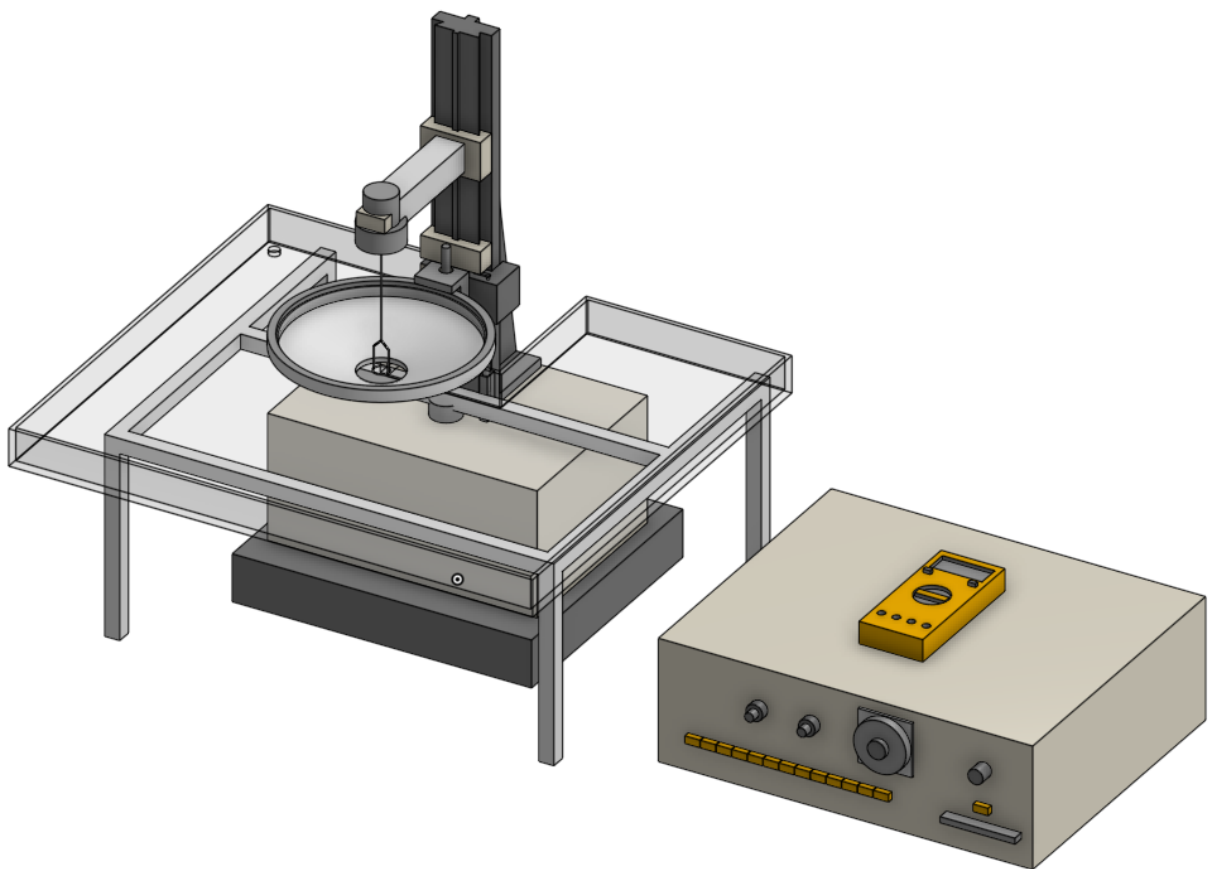


Figura 4.17: Desenho da quarta configuração

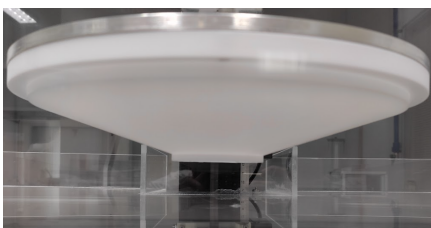
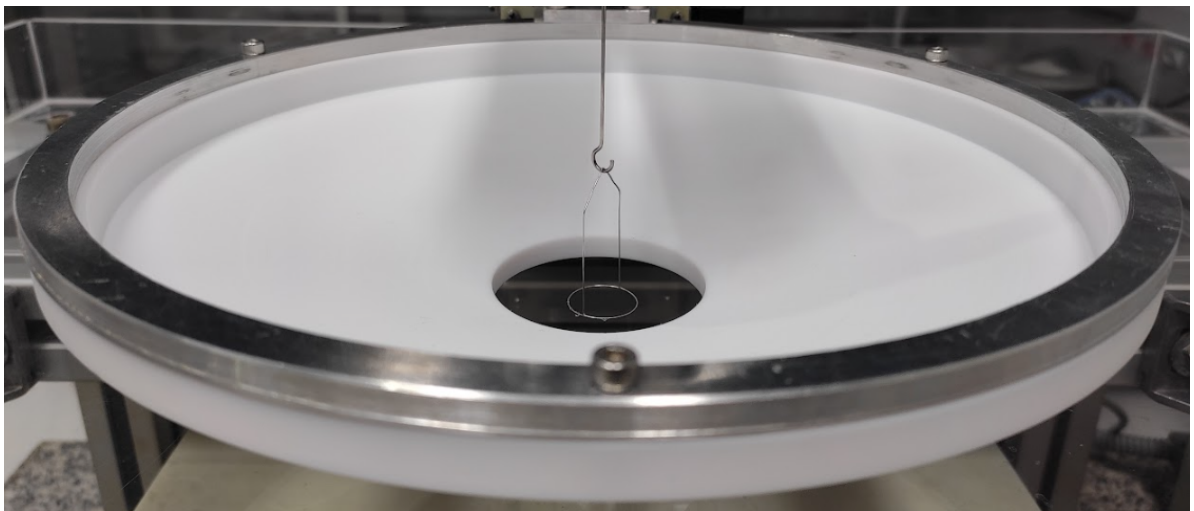
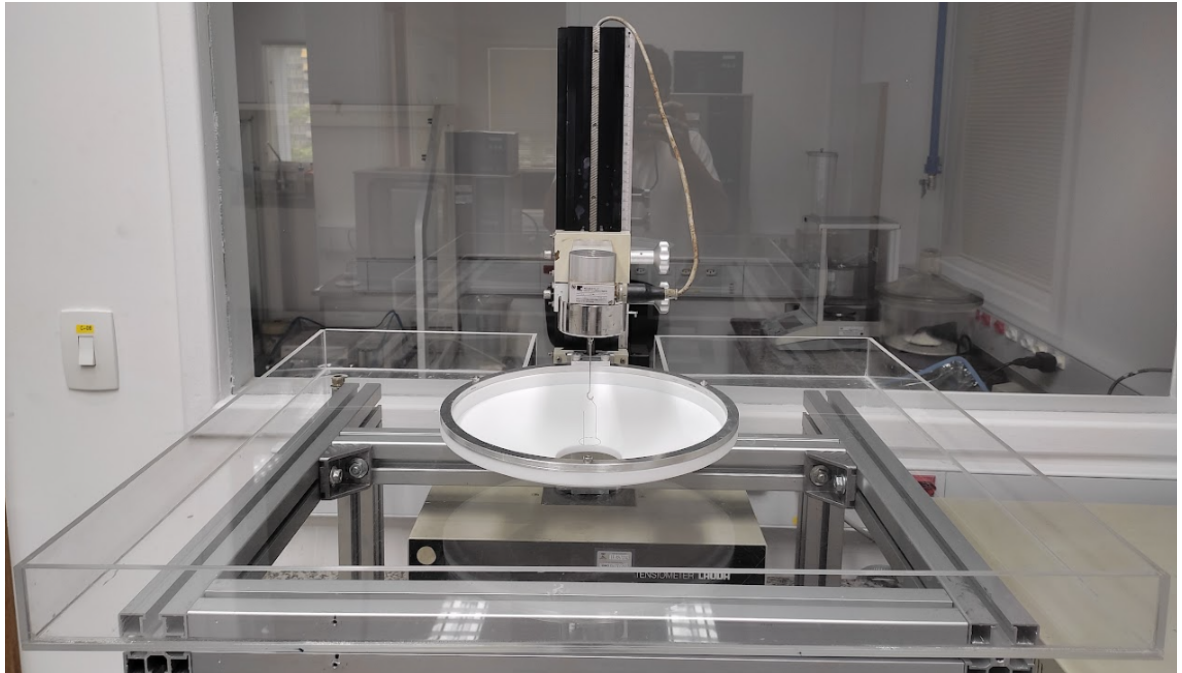


Figura 4.18: Experimento da quarta configuração

5 RESULTADOS

Após realizadas as adaptações, foram realizados alguns experimentos no tensiômetro modificado e na cuba de Langmuir para fazer a análise e comparação dos dados coletados.

Primeiro foi realizada uma compressão interfacial utilizando diferentes valores iniciais de tensão no multímetro. Para isso, após a calibração da balança, o funil era abaixado até a posição de maior área e 25 μL da solução de ácido esteárico eram depositados na superfície de água deionizada. Com isso o anel de du Nouy era submergido e levantado lentamente até o multímetro marcar a tensão inicial desejada. A partir daí o motor era ligado com velocidade baixa realizando a subida do funil. Foram realizadas 4 compressões com tomada de dados manual em 15 posições de altura do funil, configurando diferentes áreas superficiais. Os valores iniciais de tensão foram respectivamente de 0,5 V, 0,6 V, 0,7 V, e 0,79 V. Os valores de tensão superficial foram obtidos através da fórmula descrita anteriormente e os valores de pressão foram calculados pela seguinte expressão:

$$p = \sigma_0 - \sigma_L$$

Em que:

- p = Pressão
- σ_0 = Tensão superficial de referência
- σ_L = Tensão superficial obtida no experimento

O valor de tensão superficial de referência é geralmente a da água, de 72 mN/m, só que como o valor máximo obtido no experimento foi de 82,3 mN/m esse foi o utilizado a fim de ser evitado valores negativos de pressão.

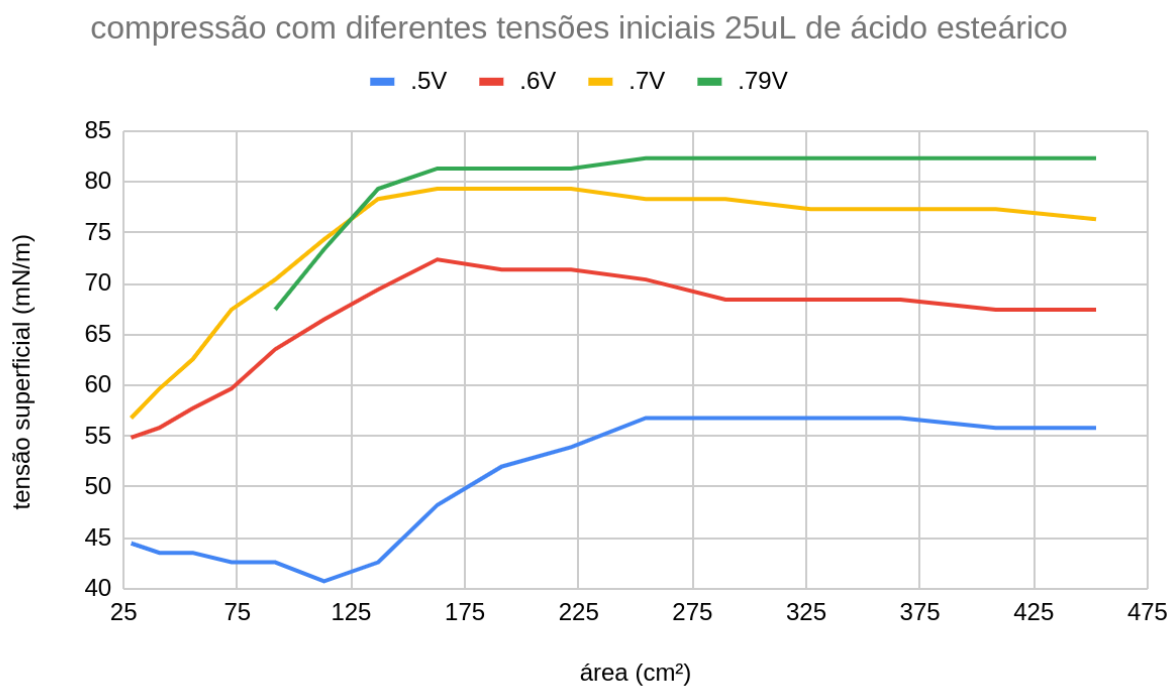


Figura 5.1: Tensão em compressão com 25 μ L de surfactante

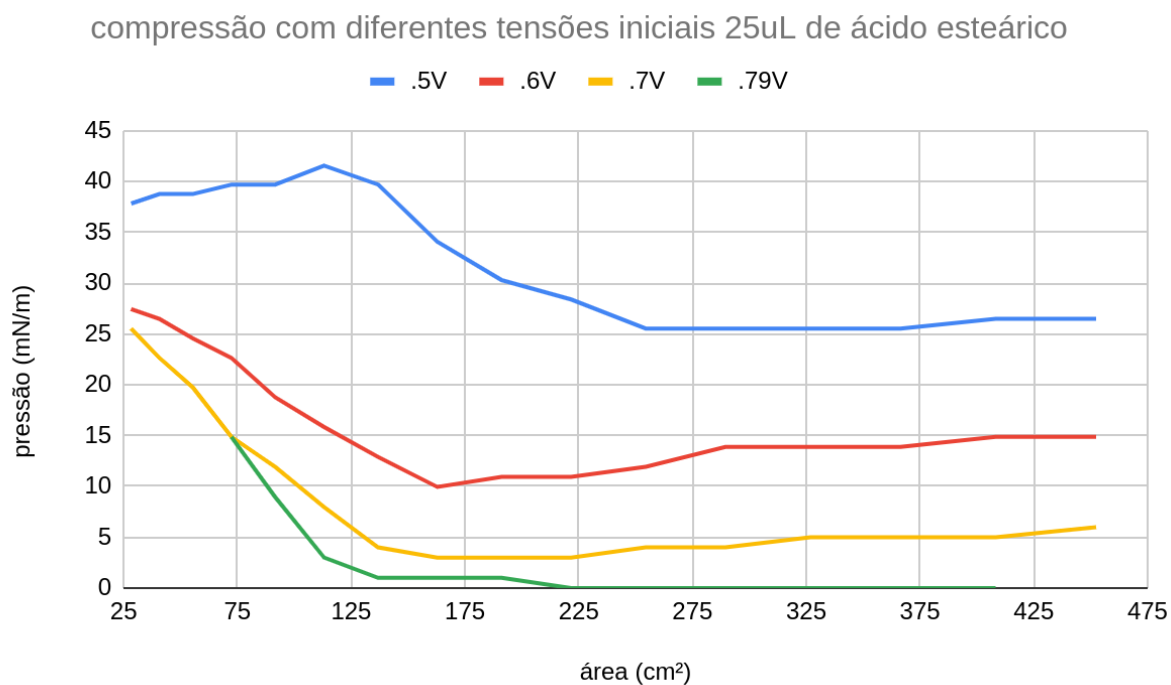


Figura 5.2: Pressão em compressão com 25 μ L de surfactante

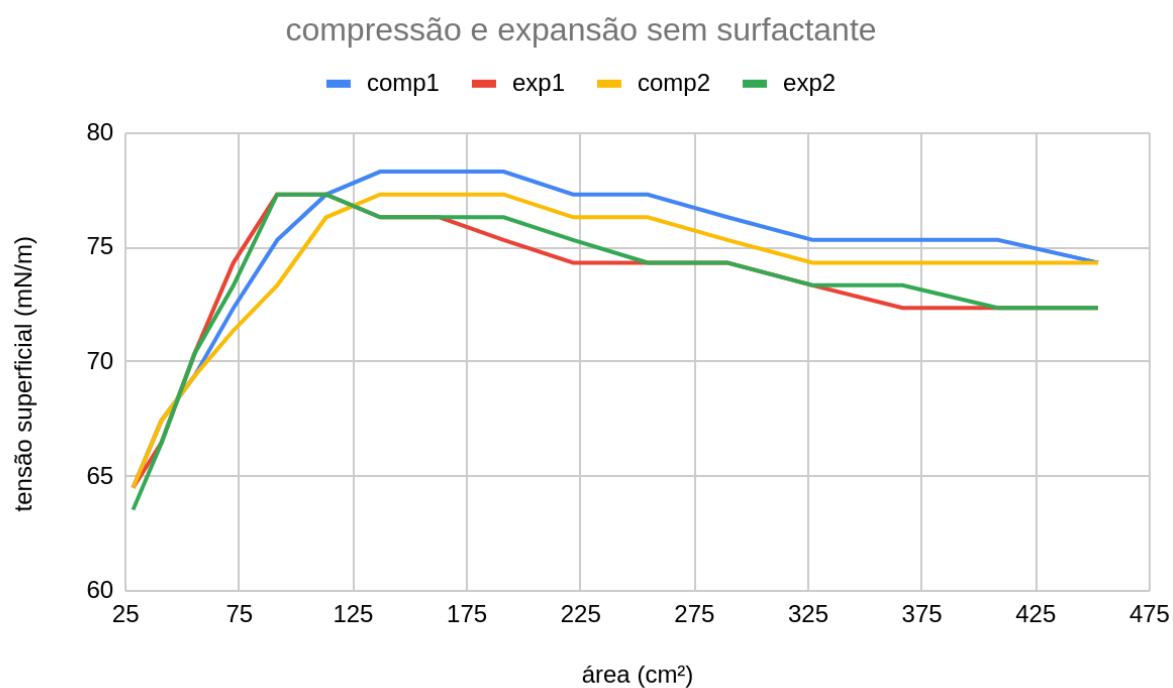


Figura 5.3: Tensão em compressão sem surfactante

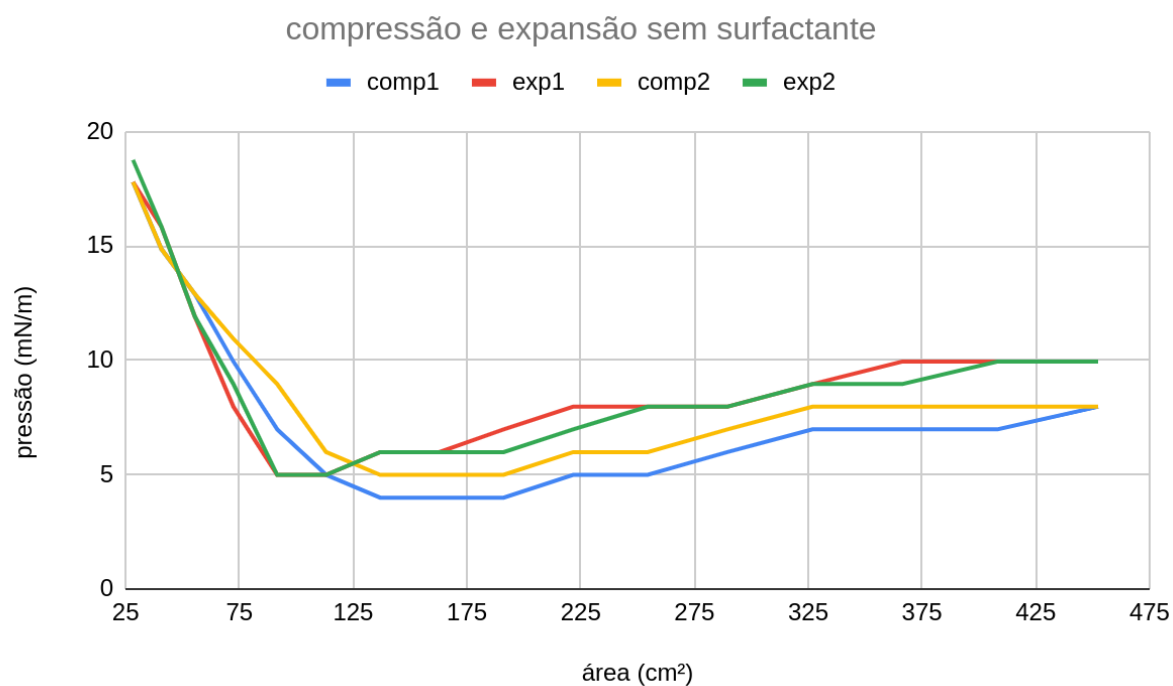


Figura 5.4: pressão em compressão sem surfactante

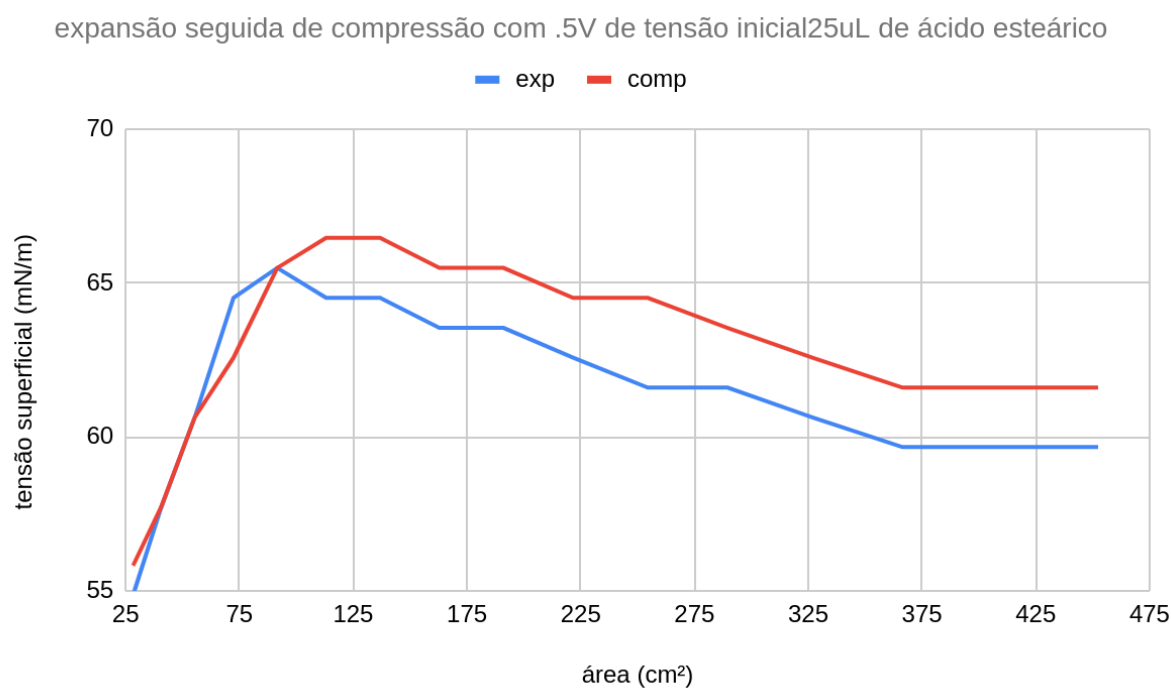


Figura 5.5: Tensão em compressão seguida de expansão com 25 μ L de surfactante

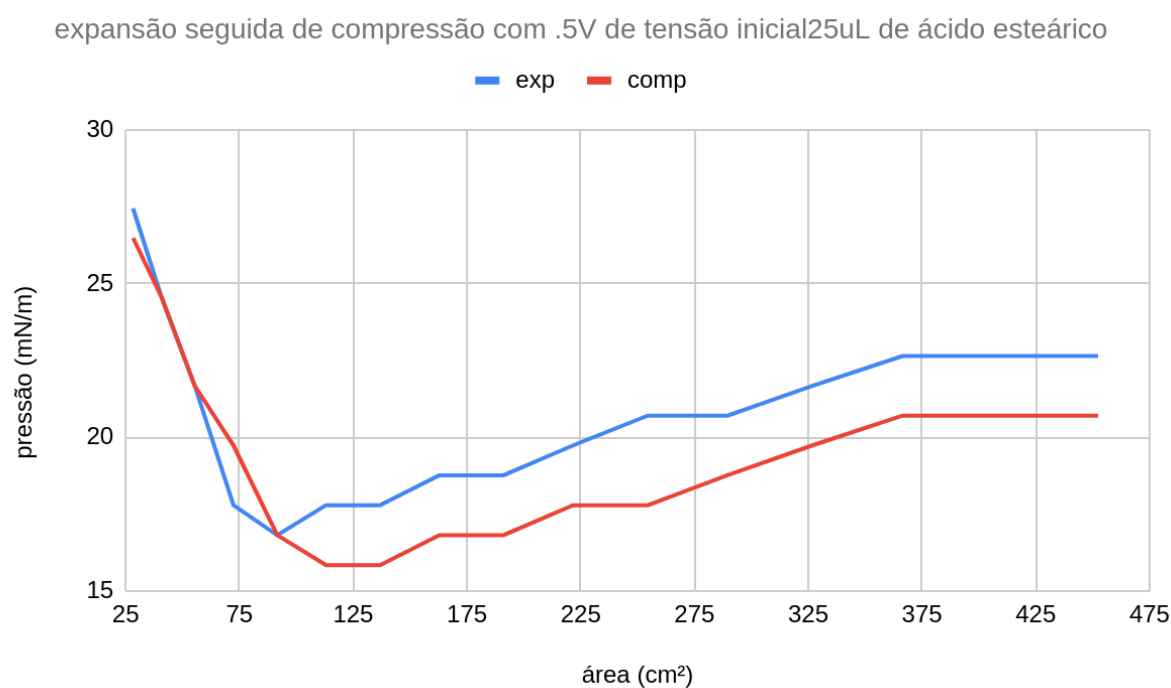


Figura 5.6: Pressão em compressão seguida de expansão com 25 μ L de surfactante

Para ajustar a tensão de referência, máxima, para ficar igual à da água pura foi reformulado o procedimento de calibração modificando a tensão elétrica inicial

colocada no experimento. Também foi modificada a quantidade da solução de ácido esteárico para 10 μL da solução de ácido esteárico para igualar as condições em que foram coletados os dados dos experimentos com a cuba de Langmuir já disponíveis no laboratório.

10 μL de surfactante no tensiômetro (t), com voltagem inicial e 0.69, 0.60 e 0.50 respectivamente e na cuba (c)

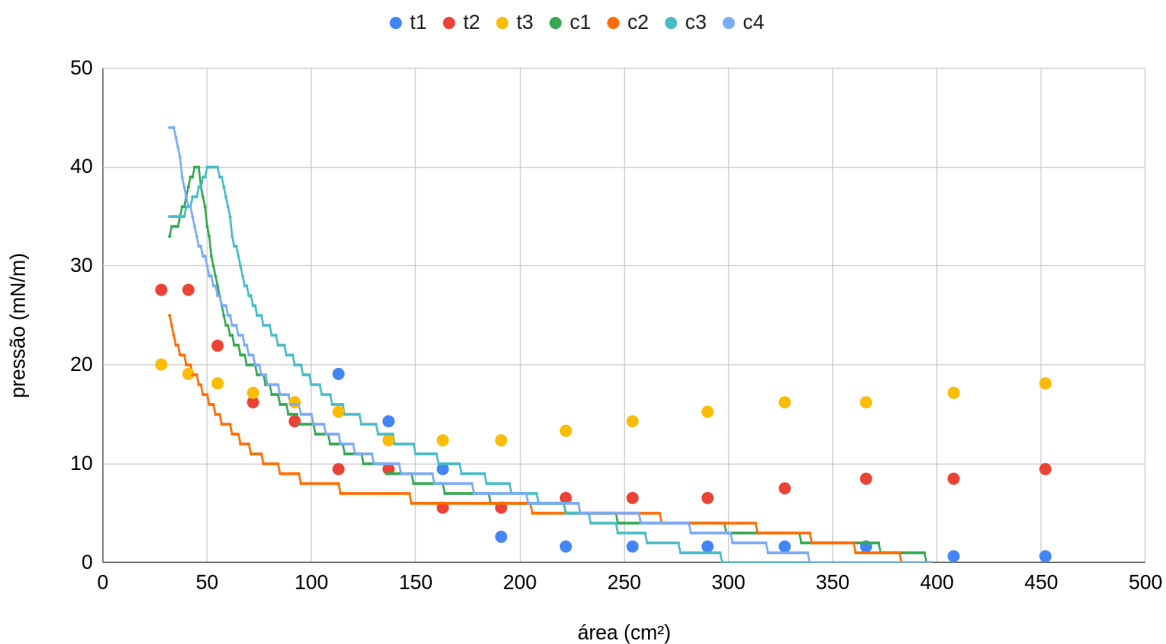


Figura 5.7: Comparação dos dados do tensiômetro com os da cuba de Langmuir

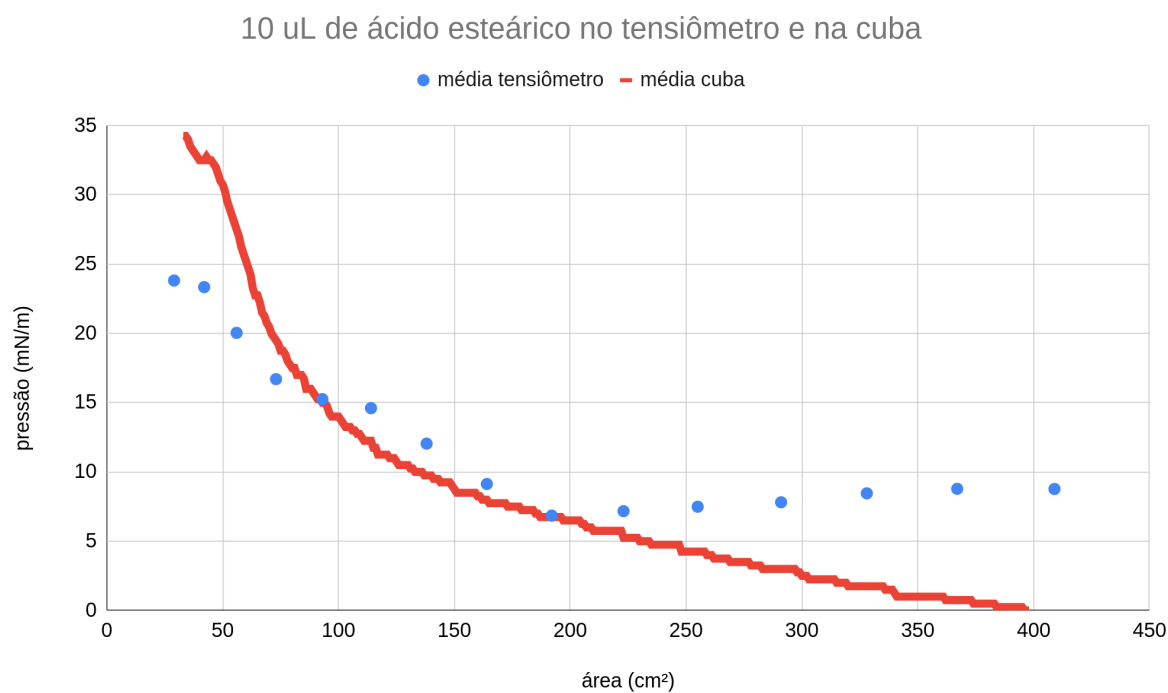


Figura 5.8: Comparação entre a média dos valores obtidos em cada equipamento

Também foi realizada a comparação dos dados obtidos com os diferentes procedimentos de calibração.

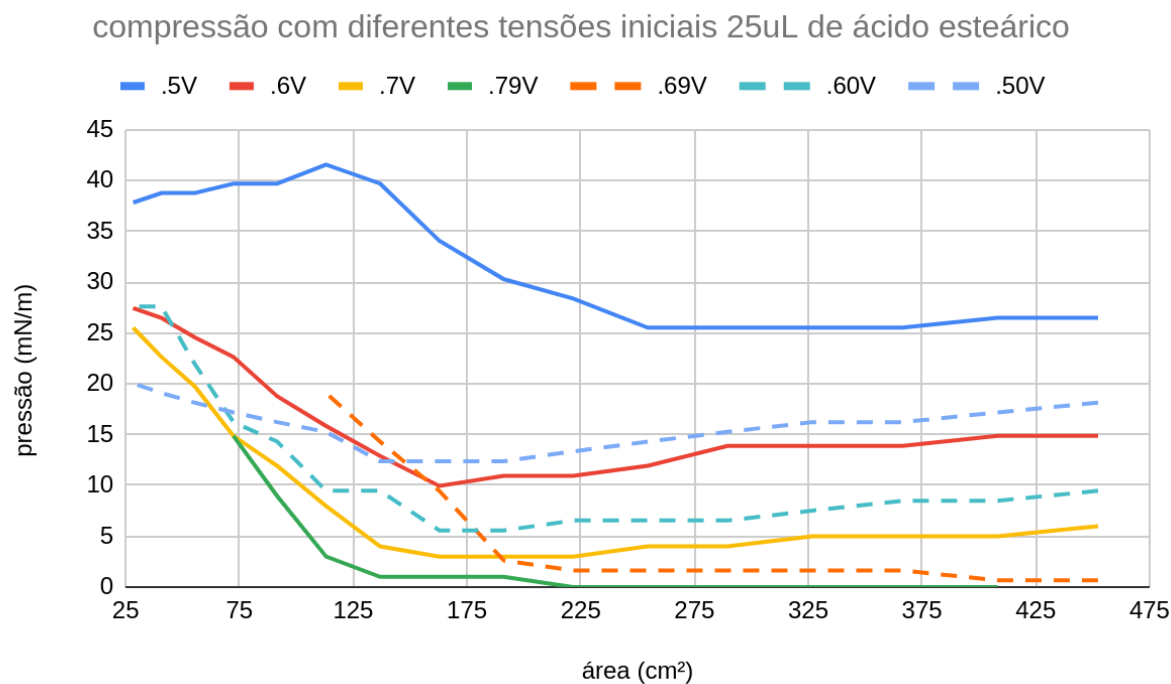


Figura 5.9: Comparação dos dados com diferentes procedimentos de calibração

compressão com tensão mínima inicial de 0.6V e 0.5V respectivamente

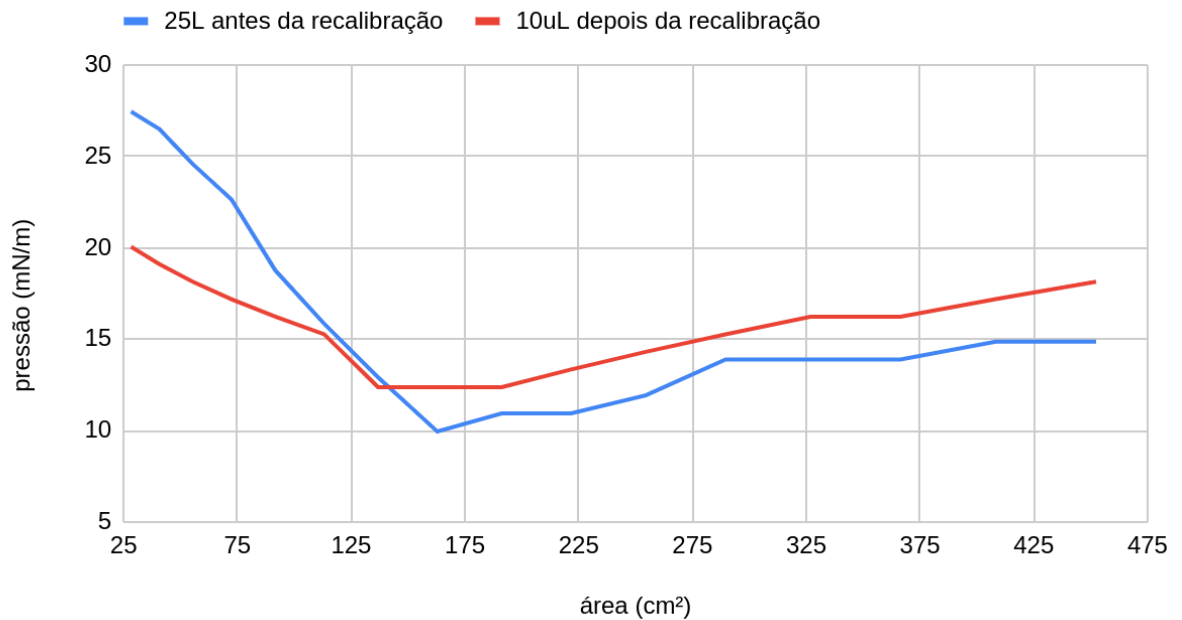


Figura 5.10: Comparação com tensão elétrica inicial menor

compressão com tensão média inicial de 0.7V e 0.6V respectivamente

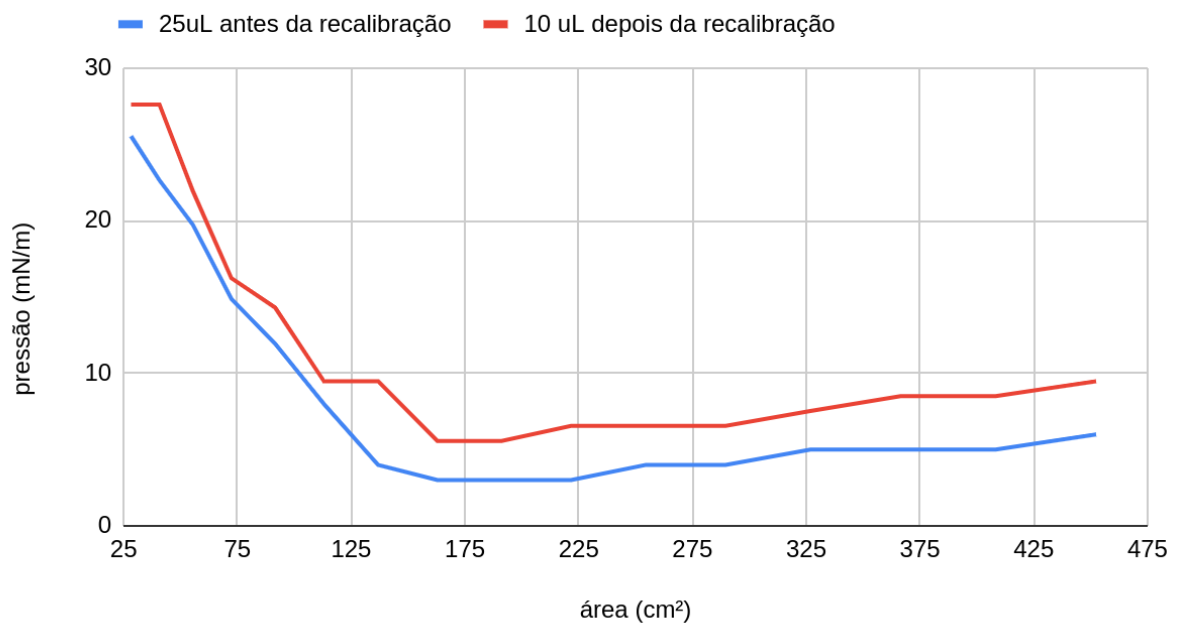


Figura 5.11: Comparação com tensão elétrica inicial média

compressão com tensão máxima inicial de 0.79V e 0.69V respectivamente

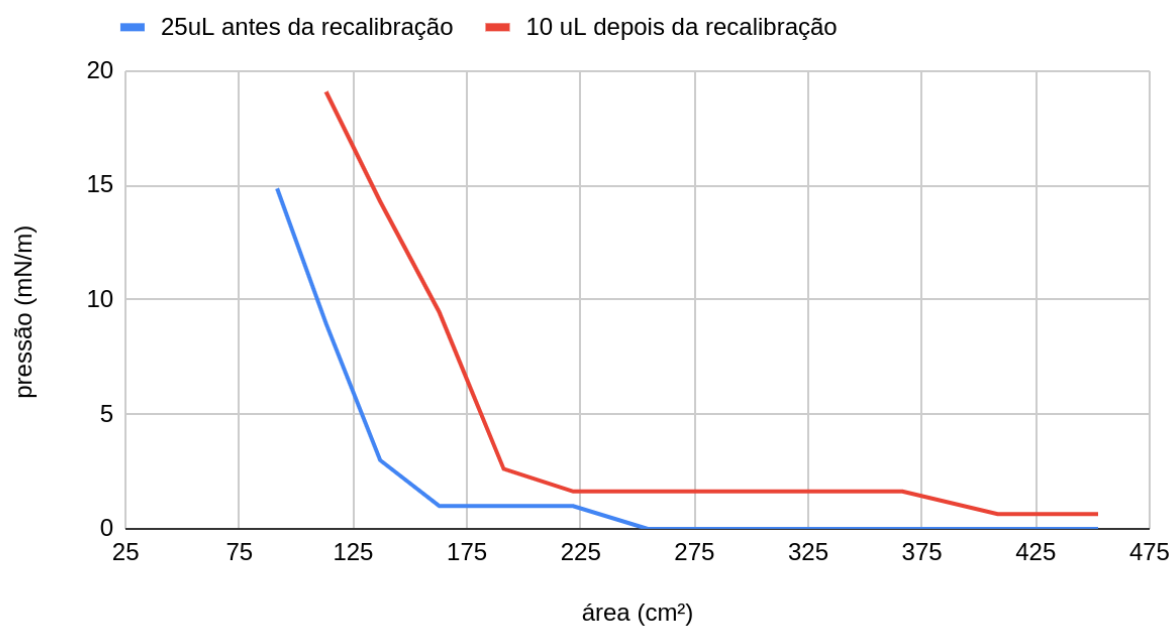


Figura 5.12: Comparação com tensão elétrica inicial maior

6 CONCLUSÃO

O comportamento da tensão superficial e pressão, com a compressão da interface e aumento da concentração de surfactante da monocamada, obtido nos resultados, condizem com o esperado. Quando ocorre a compressão, a concentração de ácido esteárico aumenta, diminuindo a tensão superficial e aumentando a pressão da interface. Isso pode ser observado nos gráficos com presença de surfactante tanto antes, quanto depois da modificação do procedimento de calibração.

Além disso, as figuras 5.7 e 5.8 indicam que os experimentos realizados no tensiômetro de força adaptado possuem significativa semelhança com os realizados na cuba de Langmuir. Assim, o objetivo do projeto de modificar o equipamento para realizar uma compressão interfacial, análogo ao da cuba, só que de maneira isotrópica, foi alcançado e validado pelos resultados obtidos

As figuras 5.1 e 5.2, mostram que utilizando tensões elétricas iniciais mais altas, o comportamento da tensão e pressão nos experimentos fica mais consistente com o esperado. Nessas circunstâncias, o menisco formado inicialmente fica com inclinação mais vertical, abaixo do anel de du Nouy, fazendo com que os valores obtidos fiquem mais próximos do máximo. Como a expressão para cálculo da tensão, no tensiômetro de força, pressupõe um ângulo nulo entre o menisco e a vertical do corpo de prova, a configuração com tensões mais próximas da máxima, são melhores aproximadas pelo cálculo. Logo é interessante trabalhar próximo a esses valores.

Observa-se nas figuras 5.5 e 5.6 que o efeito de histerese entre a compressão e expansão da superfície não é de muita relevância, configurando comportamentos muito similares em sentidos opostos.

É possível perceber, também, que a alteração do procedimento de calibração não influenciou no comportamento da tensão frente à compressão interfacial. Isso pode ser verificado nas figuras 5.9, 5.10, 5.11, 5.12.

As figuras 5.3 e 5.4 em que foram realizadas compressões e expansões sem surfactante, sinalizam uma queda da tensão e, conseqüentemente, aumento da pressão com a diminuição da área, e depois uma inversão do comportamento nas áreas próximas às mínimas. Isso não era esperado de acontecer idealmente, o que fez com que fosse levantada a hipótese de ainda existir influência da variação do

nível da água, em função da subida do funil na compressão e descida dele na expansão. Essa variação foi calculada utilizando o volume total submerso do funil, que configura uma variação de 2,7 mm de variação do nível, que possui mesma ordem de grandeza que as dimensões do menisco formado. Além disso, a variação intensa de tensões na região de menor área, pode estar relacionada com a presença de impurezas superficiais, que passam a influenciar a medida que a área fica suficientemente pequena.

Como tentativa de estabilização do nível de água ao longo do experimento, é interessante buscar desenvolver um mecanismo que submerge e emerge um corpo com mesma área de seção transversal que o funil, à medida que ele sobe e desce, respectivamente. Isso fará com que o volume geral submerso seja constante, estabilizando o nível de água durante a realização do experimento.

Para eliminar a influência de impurezas presentes na superfície, é interessante aspirar a superfície fazendo uso de uma bomba, antes de iniciar o procedimento, com o experimento montado e preparado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GARETH R.(Ed.). Langmuir-Blodgett films. Springer Science & Business Media, 2013.PAVINATTO, F. J. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Azopolímeros com controle do tamanho da cadeia e posições dos Cromóforos. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2006.

FERREIRA, Marystela et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). Química Nova, v. 28, n. 3, p. 502-510, 2005.

NUNES, Bruno Moser. Fabricação e caracterização de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados do politiofeno. 2012.

CRUZ, Cláudia Bonardi Kniphoff da. Potencial de superfície de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. 1995. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo.

PETTY, Michael C. Langmuir-Blodgett films: an introduction. Cambridge University Press, 1996.

FONSECA, Bruno da Silva. Proposta de protótipo alternativo para cuba de Langmuir. 2022.