

NAP-Fcx

Núcleo de Apoio à Pesquisa de
Fluidos Complexos

**INSTITUTO DE
FÍSICA - USP**

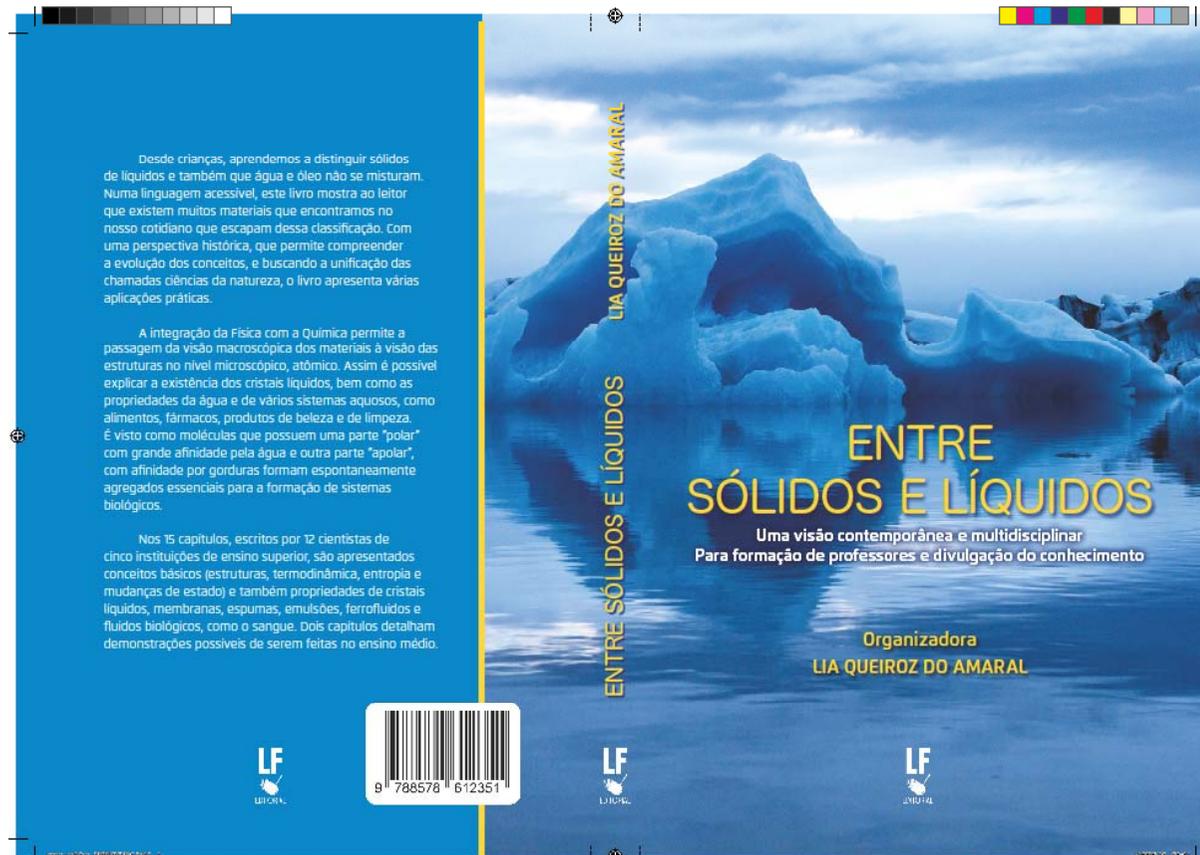
Estruturas da Matéria Condensada e da Matéria Mole

**Lia Queiroz do Amaral
2015**

amaral@if.usp.br

ENTRE SÓLIDOS E LÍQUIDOS

Uma visão contemporânea e multidisciplinar
Para formação de professores e divulgação do conhecimento
Organizadora: Lia Queiroz do Amaral



Editora Livraria da Física - 2014

Contra-capa

Aprendemos todos, desde crianças, a distinguir sólidos de líquidos, e também que água e óleo não se misturam. Este livro mostra, numa linguagem acessível ao público bem informado, que existem muitos materiais que encontramos no nosso cotidiano que escapam dessa classificação. Com uma perspectiva histórica, que permite compreender a evolução dos conceitos, e buscando a unificação das chamadas ciências da natureza, o livro chega a aplicações práticas.

A integração da Física com a Química permite a passagem da visão macroscópica dos materiais à visão das estruturas no nível microscópico, atômico. Assim é possível explicar a existência dos cristais líquidos, e também as propriedades da água e de vários sistemas aquosos, como alimentos, fármacos, produtos de beleza e de limpeza. É visto como moléculas que tem uma parte “polar” com grande afinidade pela água e outra parte “apolar” com afinidade por gorduras formam espontaneamente agregados essenciais para a formação de sistemas biológicos.

Em 15 capítulos, escritos por 12 cientistas de 5 instituições de ensino superior, são apresentados conceitos básicos (estruturas, termodinâmica, entropia e mudanças de estado) e também propriedades de cristais líquidos, membranas, espumas, emulsões, ferrofluidos e fluidos biológicos, como o sangue. Dois capítulos detalham demonstrações possíveis de serem feitas no ensino médio.

Sumário

Prefácio	5
Apresentação	7
CVs resumidos dos autores	11
Agradecimentos	15
CAPÍTULO I	
Introdução: Do modelo atômico aos materiais do cotidiano.....	19
LIA QUEIROZ DO AMARAL, <i>IFUSP</i>	
CAPÍTULO II	
Determinação do número de Avogadro.....	29
HATSUMI MUKAI E PAULO RICARDO GARCIA FERNANDES, <i>DFI/UEM</i>	
CAPÍTULO III	
Matéria Condensada.....	39
LIA QUEIROZ DO AMARAL, <i>IFUSP</i>	
CAPÍTULO IV	
Termodinâmica, o que é possível e o que é espontâneo	61
THOMÁS A. S. HADDAD E ADRIANA TUFAILE, <i>EACH – USP</i>	
CAPÍTULO V	
Transições de Fase	77
LIA QUEIROZ DO AMARAL, <i>IFUSP</i> , HATSUMI MUKAI, <i>DFI/UEM</i> , E THOMÁS A. S. HADDAD, <i>EACH – USP</i>	

CAPÍTULO VI	
Água	97
LIA QUEIROZ DO AMARAL, <i>IFUSP</i>	
CAPÍTULO VII	
Ionização da água e pH.....	111
PAULO BOSCHCOV, <i>EPM/UNIFESP</i> , CLAUDETE J. VALDUGA, <i>UNIBAN</i> E HATSUMI MUKAI, <i>DFI/UEM</i>	
CAPÍTULO VIII	
Sistemas Micelares	129
LIA QUEIROZ DO AMARAL, <i>IFUSP</i>	
CAPÍTULO IX	
Cristais Líquidos e Mostradores	145
PAULO RICARDO GARCIA FERNANDES, <i>DFI/UEM</i> E ANTONIO M. FIGUEIREDO NETO, <i>IFUSP</i>	
CAPÍTULO X	
Medidas em Mostradores de Cristal Líquido.....	159
PAULO RICARDO GARCIA FERNANDES E HATSUMI MUKAI, <i>DFI/UEM</i>	
CAPÍTULO XI	
Calorimetria aplicada a Membranas e Proteínas.....	167
KARIN A. RISKE E KATIA REGINA PEREZ, <i>EPM/UNIFESP</i>	

CAPÍTULO XII	
As Espumas	193
ALBERTO TUFAILE E ADRIANA P. BISCAIA TUFAILE, <i>EACH – USP/LESTE</i>	
CAPÍTULO XIII	
Emulsões	215
CLAUDETE J. VALDUGA, <i>UNIBAN</i>	
CAPÍTULO XIV	
Ferrofluidos	229
GIANCARLO E. S. BRITO, <i>IFUSP</i>	
CAPÍTULO XV	
Fluidos Biológicos	239
PAULO BOSCHCOV, <i>EPM/UNIFESP</i>	
Comentários Finais	269
LIA QUEIROZ DO AMARAL, <i>IFUSP</i>	

Perguntas para avaliação:

- 1 – Discuta os conceitos novos que você não conhecia e aprendeu nesta aula.**
- 2 – Pense num tema de pesquisa que você teria interesse a partir do que viu nesta aula.**

Referencias importantes citadas, relativas aos trabalhos que estão sendo desenvolvidos na área de cristais líquidos liotrópicos:

- 1 - Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1976, 72, 1525.
*teoria***
- 2 - Radley, Reeves & Tracey - JPC 80, 174 (1976)
*experiência***

“ESTRUTURA DA MATÉRIA” VISTA NA GRADUAÇÃO

**Átomo : núcleo pesado + (protons + neutron) + eletrons leves
Essencialmente “vazio”**

Passagem para a visão macroscópica (MATERIAIS) ???

Como átomos e moléculas se organizam no espaço para compor os materiais que vemos, sentimos e utilizamos ?

União da Química com a Física na virada do século 19 – 20

**Elementos químicos : camadas eletrônicas mais internas preenchidas
Elétrons da ultima camada, os chamados “elétrons de valência” ou externos, tem uma energia de ligação menor e são responsáveis pelas interações com os átomos vizinhos.**

**Como moléculas interagem entre si na Materia Condensada ??
sólidos, líquidos e estados intermediários**

Física do Estado Sólido : Antecedentes ao longo do século 19

**Estudos de sólidos oficializados em escolas de engenharia em meados do século 19 na Alemanha e Inglaterra, seguidos por USA
Em particular, elasticidade e resistência de materiais era essencial, junto com metalurgia, mineralogia e cristalografia**

Cartoon de 1908, 10º aniversário do instituto de Gottingen – cooperação entre ciência e indústria. A indústria traz dinheiro e ganha conhecimento. O matemático Felix Klein é visto como o sol.

Físicos focalizam cristais ideais, numa direção oposta à da química e da engenharia, mas depois iniciam-se laboratórios de física prática

Temas de Física como cristalografia, metalurgia, elasticidade, magnetismo, crescem a partir de 1920, mas eram consideradas áreas separadas, até que ~ 1940 foram agrupados como Física do Estado Sólido, que com essa denominação cresce ao longo dos anos 50.

Na introdução a “Kinetic theory of liquids”, de 1947, J. Frenkel diz que seria mais correto unir sólidos e líquidos como “condensed bodies”.

O termo Física da Matéria Condensada se divulga ~ 1960, quando o estudo de líquidos é adicionado à lista.

Matéria Mole x Fluidos Complexos

Soft Matter : physical states that are easily deformed by thermal stresses or thermal fluctuations.

Tem uma escala de energia comparável à energia térmica da temperatura ambiente, em que aspectos quânticos em geral não são importantes. De Gennes, que ganhou o prêmio Nobel em 1991, é considerado fundador da “soft matter”, com estudos em cristais líquidos e polímeros

Complex Fluids : Complex fluids are binary mixtures that have a **coexistence between two phases**: solid–liquid (soluções complexas) solid–gas (granular) liquid–gas (espumas) and liquid–liquid (emulsões). They exhibit unusual mechanical responses to applied stress or strain due to the **geometrical constraints that the phase coexistence imposes**. The mechanical response includes transitions between solid-like and fluid-like behavior as well as fluctuations. Their mechanical properties can be attributed to characteristics such as high disorder, caging, and **clustering on multiple length scales**.

Em português foi preferido o termo Fluidos Complexos, unindo Soft Matter com Complex Fluids

IOP - The Institute of Physics

40.000 membros atuando em ~ 50 grupos

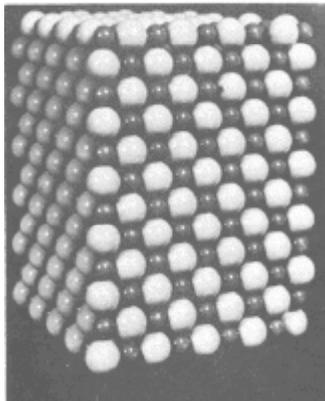
The Liquids and Complex Fluids Group aims to advance research into the liquid state of matter, complex fluids, and soft condensed matter by fostering collaborations between experimentalists, theorists and computer simulators working in these fields.

Its scope encompasses both structure and dynamics from microscopic to mesoscopic and macroscopic length scales in systems ranging from simple liquids to **all kinds of complex fluids and soft materials** such as polymers, emulsions, gels, foams, colloids, liquid crystals, and their biological counterparts. As such, the group enjoys close links with the Polymer Physics Group and the Biological Physics Group.

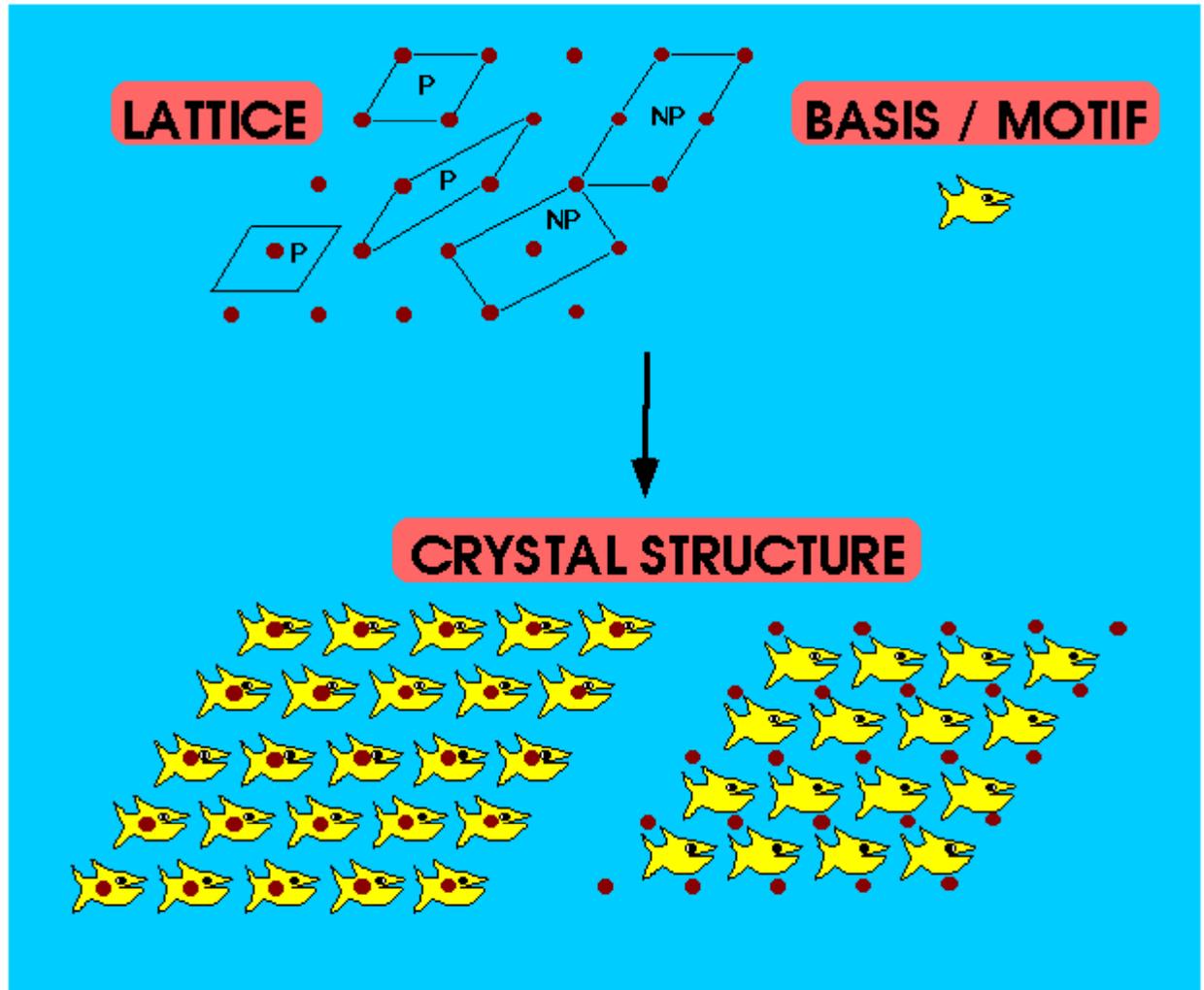
Other topics covered include liquid mixtures and solvation phenomena, liquids and glasses under extreme conditions, confined liquids and fluids at interfaces, the glass transition and arrested states of matter (including the structure of glasses and amorphous solids), crystal growth in liquids, and self-assembly from solution.

ESTRUTURAS DA MATERIA CONDENSADA

A maioria dos sólidos tem estrutura de **CRISTAL** : CELA UNITÁRIA que se repete por distâncias grandes, formando uma REDE que ocupa todo o espaço



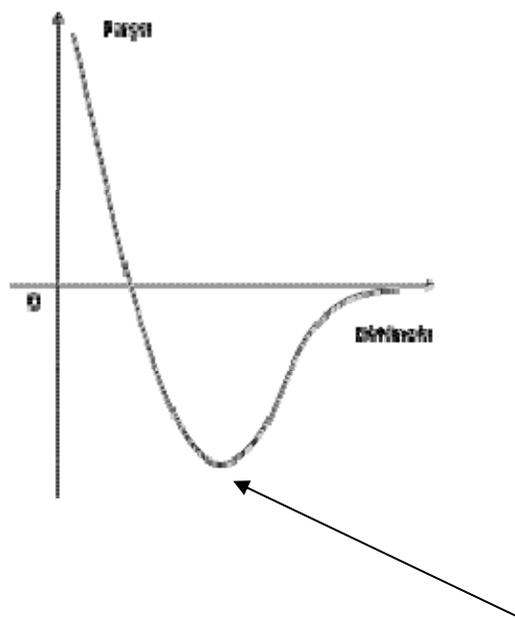
Estrutura do NaCl
Sal de cozinha



As forças intermoleculares não são tão fortes como as intra-moleculares (ligações iônicas ou covalentes), mas são também de natureza eletrostática.

São as forças elétricas que dão coesão e solidez aos materiais sólidos e líquidos.

Uma molécula pode ter carga total nula, mas pode ter uma distribuição de carga assimétrica, que leva à existência de dipolos elétricos com uma força de interação resultante não nula.



Forças de Van der Waals – Nobel de Física de 1910

Potencial de Lennard-Jones - matemático considerado o pai da química computacional moderna : $A / r^{12} - B / r^6$

abaixo da linha de zero a força é atrativa

acima da linha do zero a força é repulsiva

distancia de equilíbrio

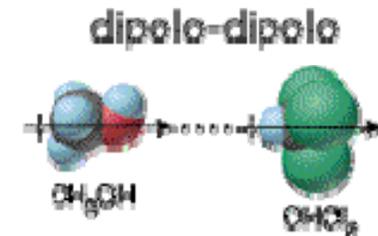
GASES IDEAIS

$$PV = nRT$$

1873 J.D. van der Waals
gases REAIS

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

- a** depende das forças atrativas
- b** depende do diâmetro esférico



Forças de van der Waals:

- interação dipolo-dipolo
- interação dipolo-dipolo induzido
- forças de dispersão (ou forças de London)
devidas a dipolos dependentes do tempo por
flutuação eletrônica

Para algumas finalidades, os átomos podem ser representados por bolas cujo raio é definido pelo alcance dessas interações

O “raio de Van der Waals” é o raio de uma esfera sólida imaginária usada para representar um átomo

Átomos ligados de forma covalente : distancia entre seus centros será menor.

No estado condensado átomos e moléculas preenchem o espaço (três dimensões) de forma compacta.

Critério Básico : PREENCHIMENTO DO ESPAÇO

A densidade da matéria condensada é a mesma no nível atômico e no nível macroscópico, desde que não existam buracos vazios no seu interior.

Estado Sólido: moléculas fixas em posições permanentes em 3 dimensões

Estado Líquido: moléculas móveis trocam posição livremente

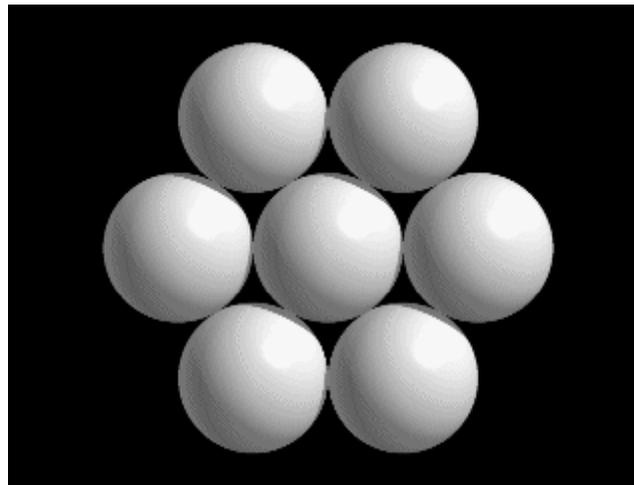
Cristais Líquidos: orientações fixas e /ou posições fixas só em 1 ou 2 dimensões

Matéria Mole: restrições à liberdade de permutações (polímeros, emulsões, espumas, coloides, materiais granulares)

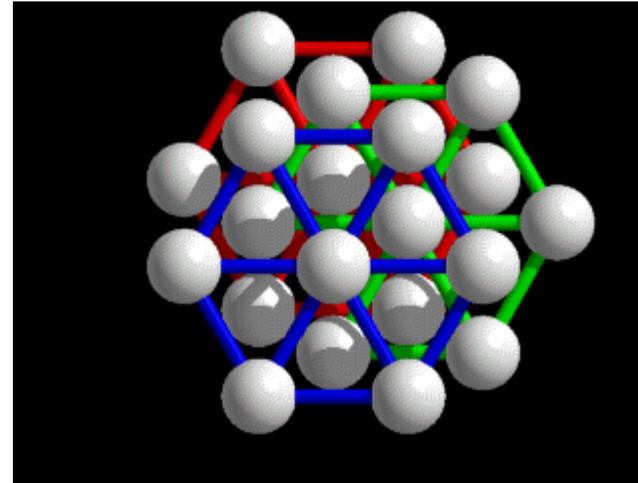
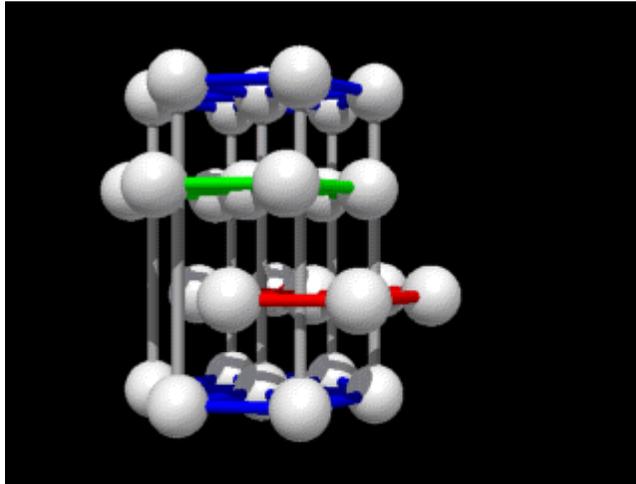
Estruturas de máximo empacotamento

Empacotamento próximo de átomos ou íons em camadas hexagonais

Muito usado com objetos macroscópicos, como bolas, laranjas, e objetos redondos em geral, sendo válido também para átomos de forma esférica.



Essas camadas hexagonais podem ser superpostas de forma diferente no espaço, originando duas formas de estrutura com alto empacotamento, ambas com **fator de empacotamento 0.74** para átomos iguais : hexagonal compacta ou cúbica compacta.



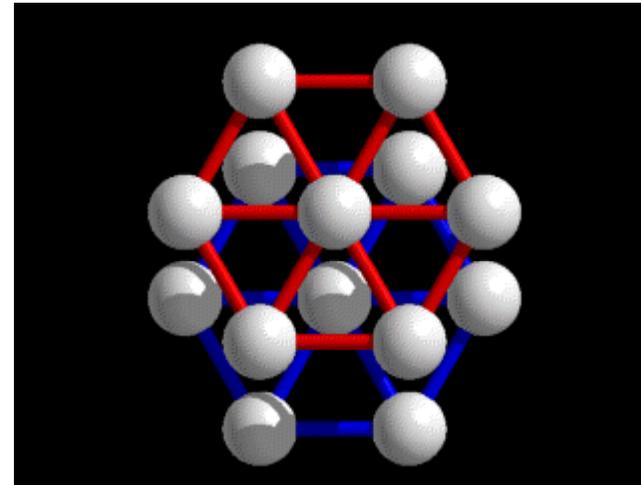
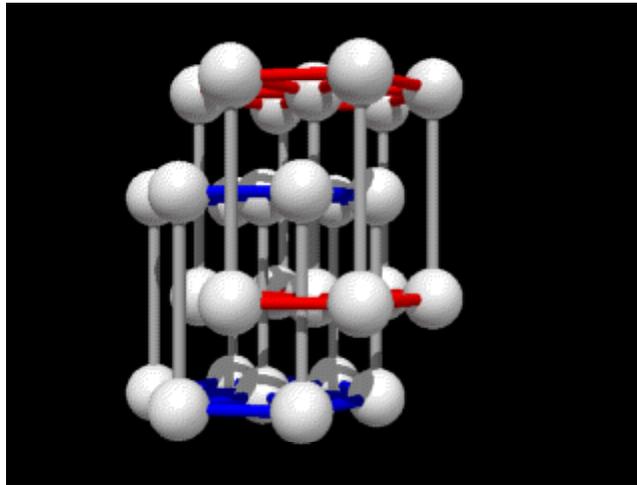
Num tipo de estrutura as camadas hexagonais são superpostas na forma **ABC**, de forma que a quarta camada fica exatamente em cima da primeira, a quinta sobre a segunda, etc.

Isto está mostrado nas linhas verticais na figura, ligando a primeira e a quarta camadas.

O empacotamento ABC das camadas hexagonais gera a estrutura cúbica de face centrada **FCC**

As camadas hexagonais também podem ser superpostas na forma **ABAB**, como visto na figura. Note que 2 camadas vermelhas estão imediatamente em cima uma da outra, assim como as duas azuis.

Linhas verticais mais longas ligam as camadas para melhor clareza. O empacotamento na forma ABAB leva à estrutura hexagonal **HCP**



A Repare também nos canais existentes na estrutura.

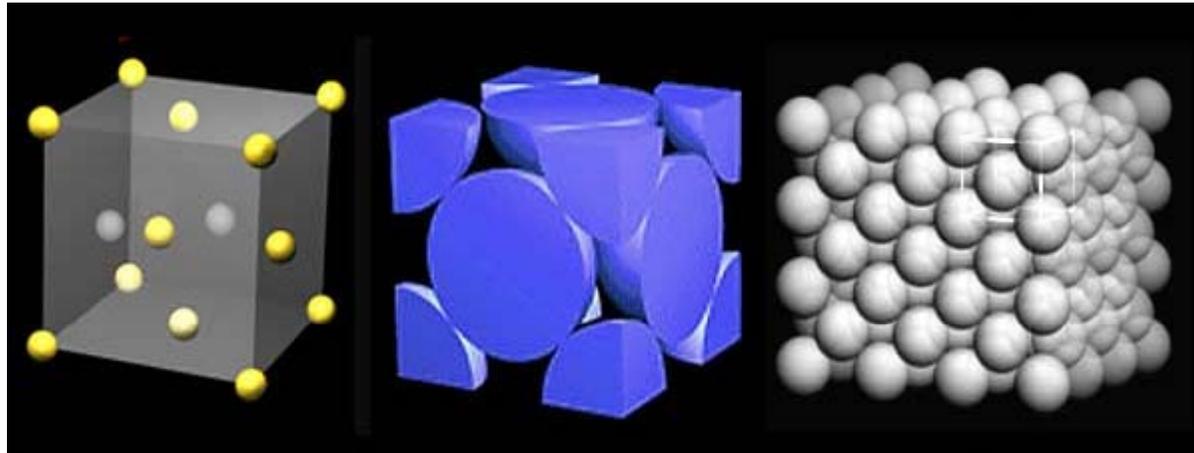
Esses “buracos” existem também na estrutura ABC, a densidade de empacotamento é igual nos empacotamentos ABC (FCC) e AB (hexagonal).

No caso de empacotamento AB os buracos estão distribuídos de tal forma que é possível “ver” através da estrutura.

Estrutura FCC

4 átomos por cela unitária

Numero de coordenação 12.

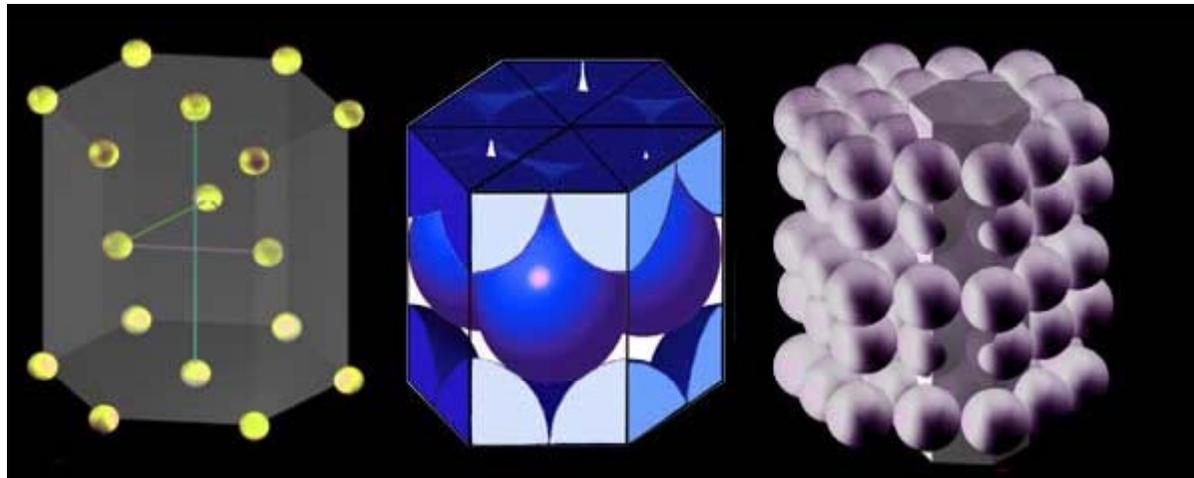


Exemplos: alumínio, cobre, ouro, irídio, chumbo, níquel, platina, prata.

Estrutura HCP

6 átomos por cela unitária

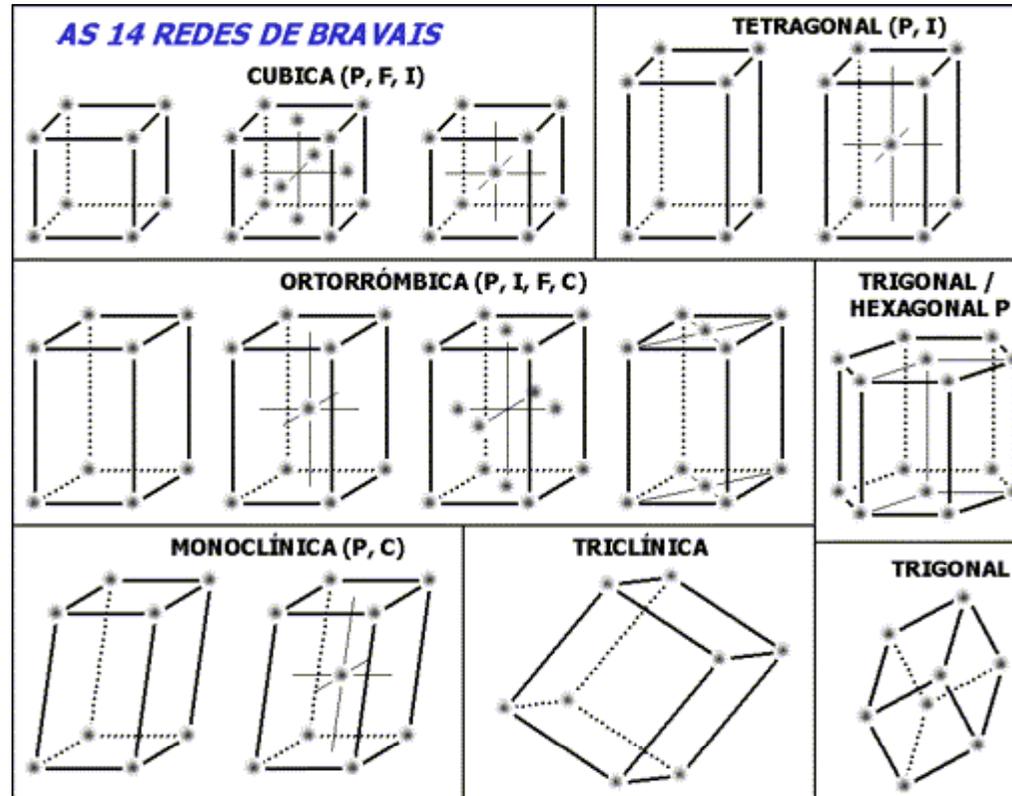
Numero de coordenação 12.



Exemplos : berílio, cádmio, magnésio, titânio, zinco, zircônio.

A simetria da cela unitária define

- 7 Sistemas Cristalinos
- 14 Redes de Bravais



NaCl : anions e cátions formam estruturas FCC entrelaçadas (motivo : 1 Na + 1 Cl) - Também : KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO.

Foram definidas MATEMATICAMENTE, ainda no século 19, ANTES da estrutura atômica ser definida, as formas de preencher o espaço tridimensional através de operações de simetria (translações, rotações, inversões, reflexões) e encontrados exatos **230 grupos espaciais** onde os cristais podem existir.

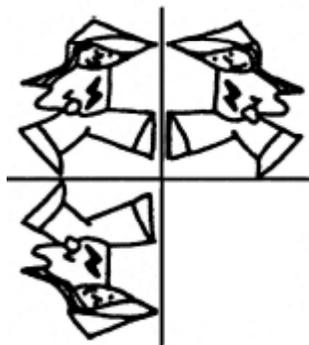
Existem condições estritas de empacotamento que precisam ser obedecidas



Translação com deslocamento facilita empacotamento



Simetria de inversão facilita empacotamento



Simetria espelho não facilita empacotamento

Não é possível até hoje prever exatamente como será a organização cristalina dos compostos em geral

É possível determinar experimentalmente através de técnicas como a difração de raios X (mais recentemente também por NMR) qual é a estrutura, verificando em qual dos 230 grupos possíveis eles cristalizam

Depois se procura uma sistematização dessas estruturas

Mas esse arranjo cristalino dos átomos, visto até agora como perfeito, se estende até onde no espaço??

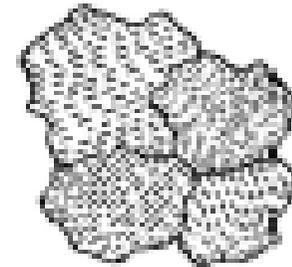
Cristais possuem ordem de longo alcance.

Se esse arranjo se estende perfeito até dimensões macroscópicas, temos um **monocristal** (por exemplo, pedras preciosas).

Cristais grandes e perfeitos são formados na natureza em condições especiais de pressão e temperatura, ou então crescidos em laboratório em condições controladas.

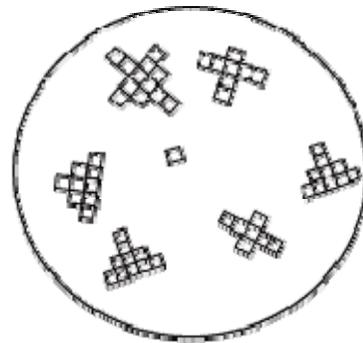
Caso o arranjo só exista em dimensões de microns ou mm temos um **policristal**

Metais em geral são policristalinos, nos metais em pó cada grão é um cristal.

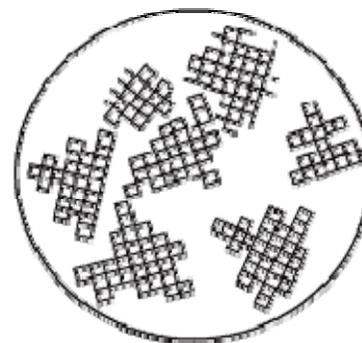


Se o arranjo alcança poucos nanômetros temos nanocristais

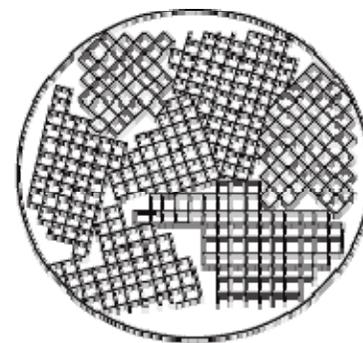
Crescimento de grãos cristalinos até chegar no material policristalino com fronteiras entre os grãos



(a)



(b)



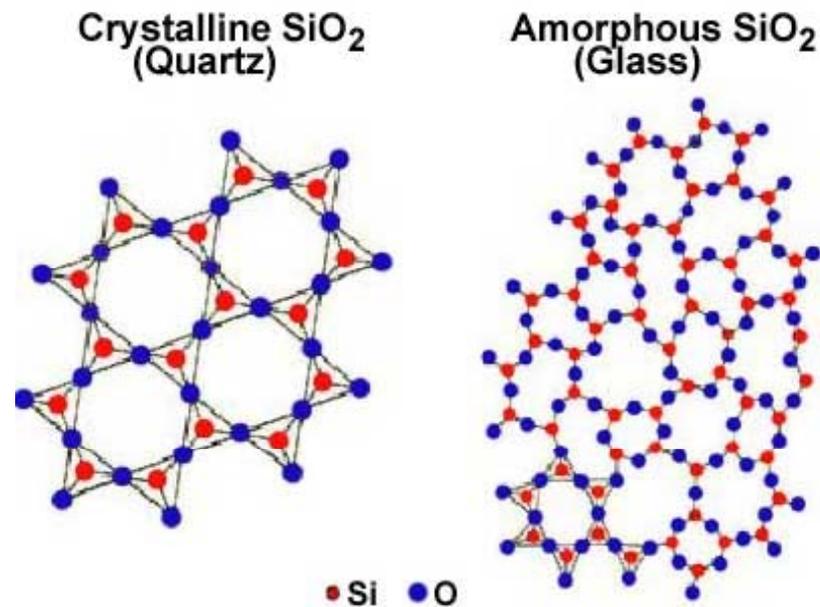
(c)



(d)

Líquidos e sólidos amorfos : não existe REDE

Ordem local entre vizinhos próximos (primeiros e segundos vizinhos) chamada **ordem de curto alcance**.



A estrutura de sólidos amorfos e de líquidos é semelhante, mas a dinâmica é diferente

CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

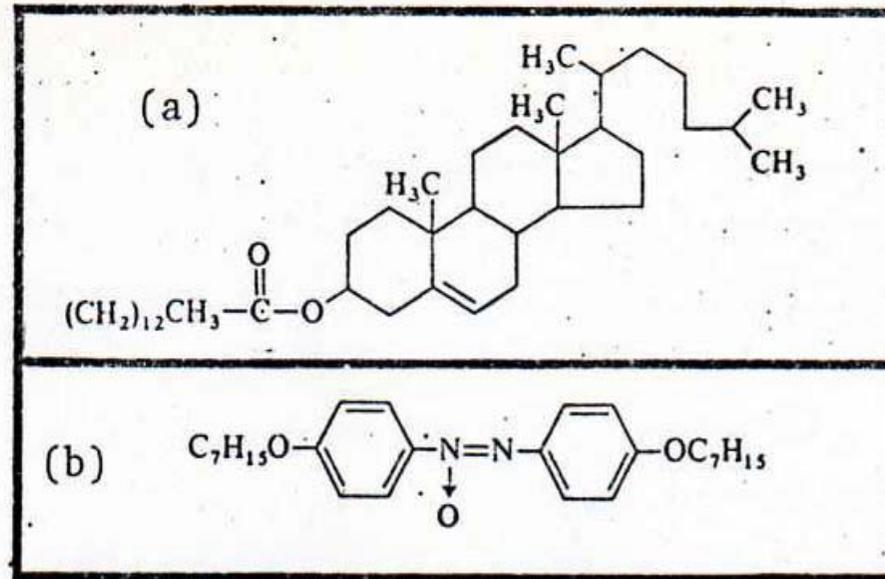
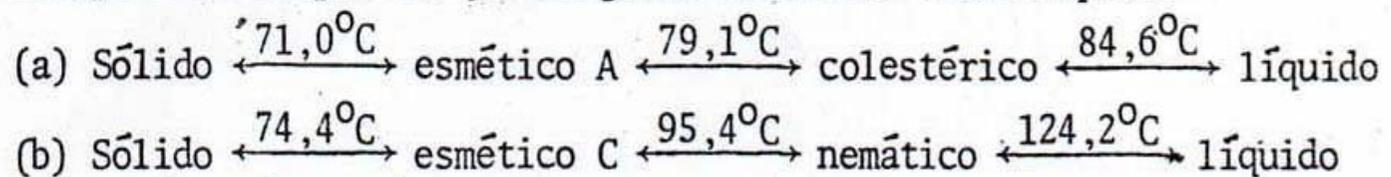


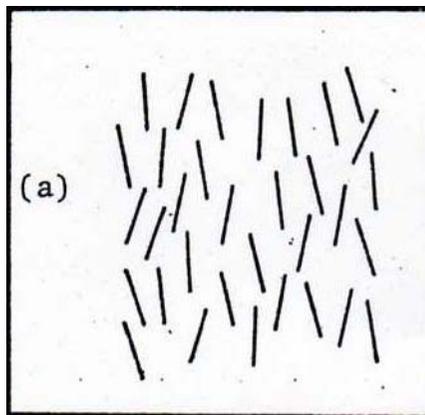
FIG. 1 - Exemplos de compostos que originam mesofases termotrópicas



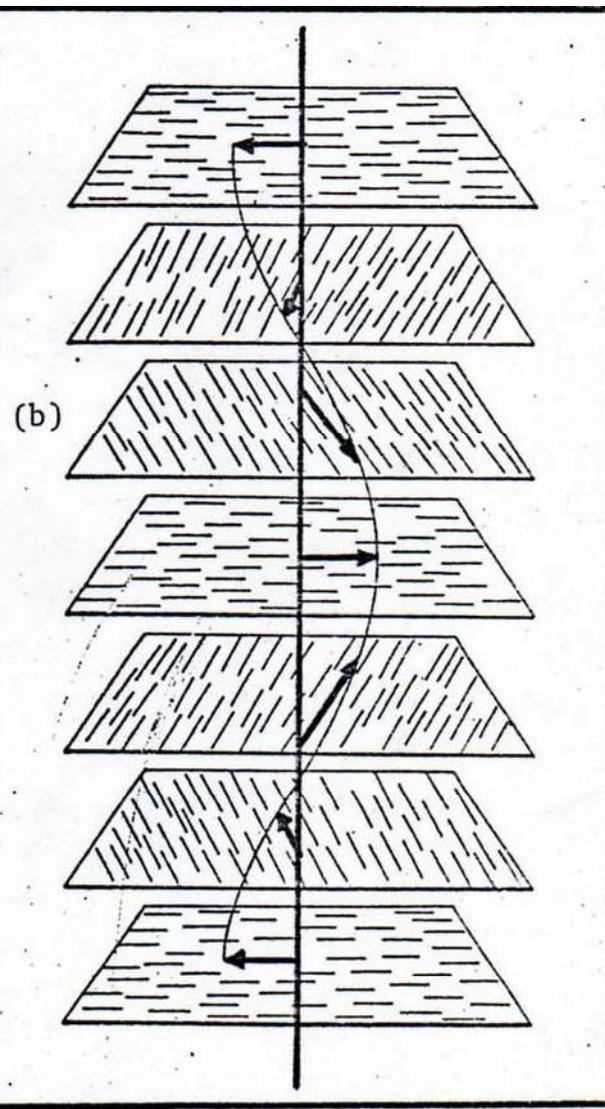
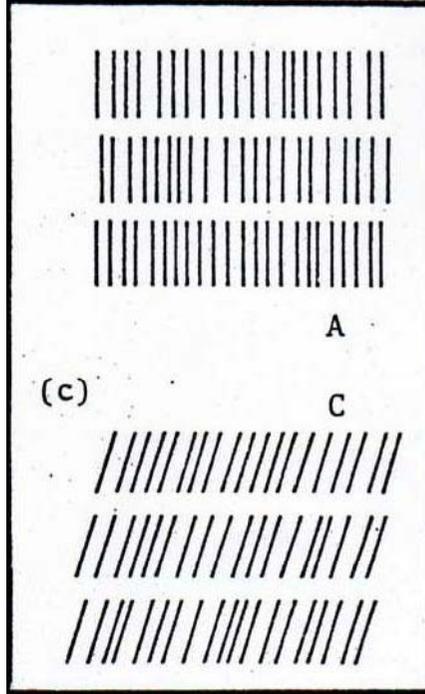
Cilíndricos

Descobertos no século 19

nemático

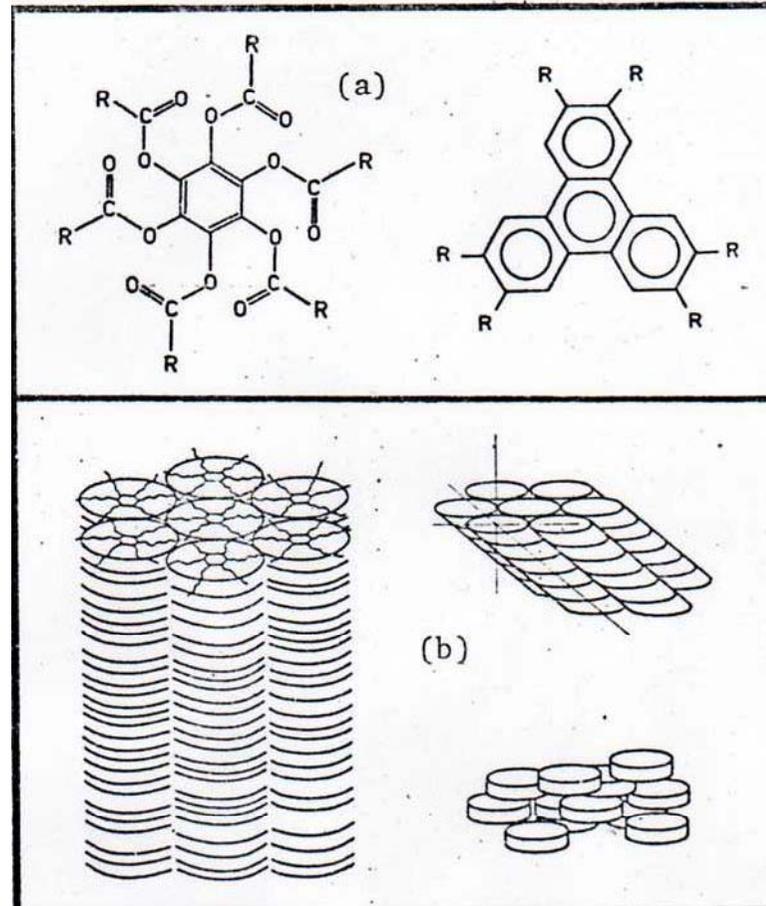


esmético



Coolestérico

Discóticos



Década de 70

Fases Nemáticas de Cristais Líquidos Termotrópicos

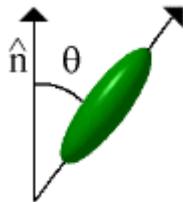
Grande interesse tecnológico devido a propriedades ANISOTRÓPICAS que unem fluidez com orientação numa direção preferencial

Propriedades ópticas e respostas a campos elétricos e magnéticos

Usados em visores de inúmeros aparelhos do cotidiano, como celulares, TV, etc.

Conceito de DIRETOR - grandeza MACROSCÓPICA

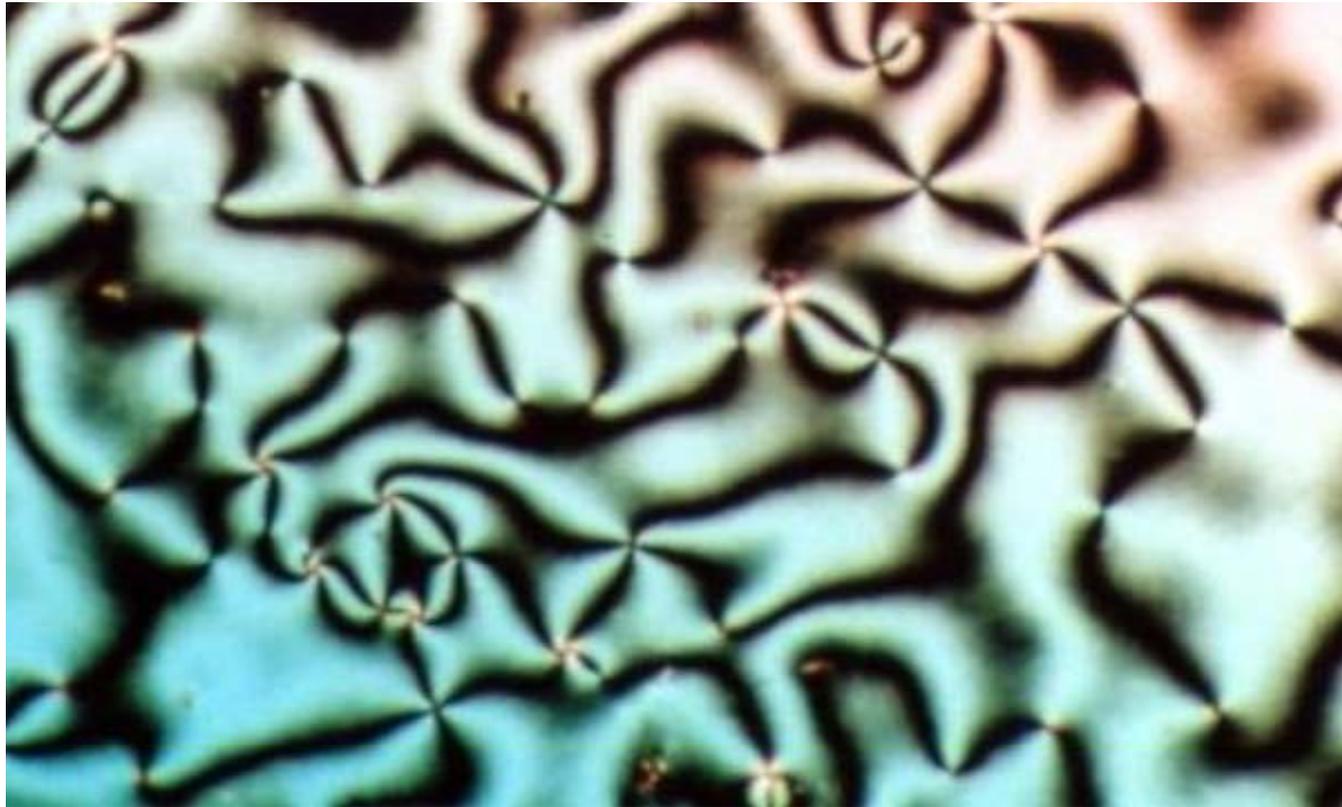
As moléculas tem uma direção preferencial, definida por um vetor unitário



Parâmetro de Ordem

$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

O comportamento da fase nemática respondendo a campos externos é estudado através da Teoria Elástica Continua de Frank-Oseen, desenvolvida nos anos 20-30, re-analizada por Saupe em 1971 (JCP 54, 337)



Textura Schlieren típica de fase nemática macroscopicamente desorientada, vista em Microscópio Ótico de Luz Polarizada.

As diferenças de cores são devidas a mudanças na direção do diretor. Os cruzamentos das linhas pretas são defeitos topológicos do campo do diretor

CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Formados por soluções, em geral aquosas, de moléculas que tem uma parte polar, com afinidade pela água, e uma parte insolúvel em água.

Formam espontaneamente, por auto-associação, estruturas complexas, com agregados cuja forma depende da concentração e temperatura, mesmo no estado líquido isotrópico.

Podem apresentar fases líquido cristalinas complexas, usadas na indústria de detergentes e cosméticos, e que existem em toda a matéria viva.

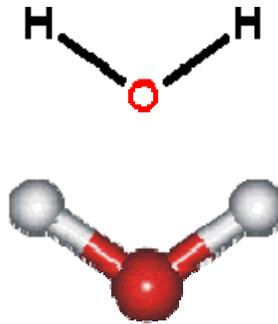
Descobertos no século 19, de forma totalmente INDEPENDENTE dos CL Termotrópicos, e NÃO existe teoria molecular unificada que englobe esses 2 tipos de cristais líquidos

Para entendê-los é necessário ANTES estudar um pouco

ÁGUA e SISTEMAS AQUOSOS

Molécula de Água

Visões esquemáticas



GÁS

Distância O-H 0.96 Å

Ângulo H-O-H 104.5°

Por que a molécula de água tem esse ângulo ???

H = 1 próton + 1 elétron

O = 8 prótons + 8 nêutrons + 8 elétrons

H₂O = 10 elétrons emparelhados em 5 orbitais

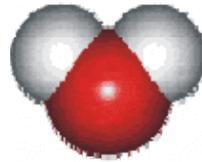
1 par associado proximamente com O

2 pares associados com O como elétrons externos

2 pares formando cada uma das 2 ligações covalentes O - H iguais

Os pares de elétrons formam nuvens espalhadas em torno do O, que se repelem e dão origem ao ângulo da molécula de água.

Mais próximo da realidade
Carga negativa no O



As 8 cargas positivas do núcleo O atraem os elétrons muito mais que a carga do H, deixando o H parcialmente sem elétrons, e portanto H^+ e O^-



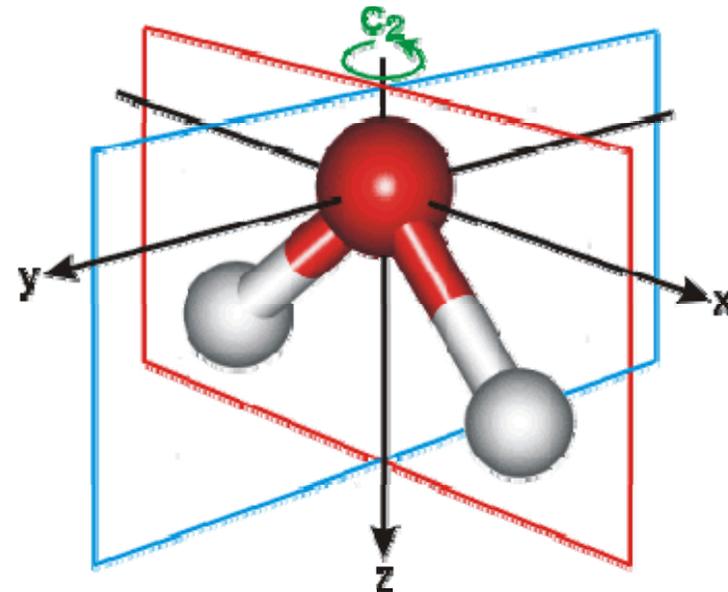
O centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas resultando um dipolo elétrico de separação 0.61 nm, responsável pela natureza polar da água

Molécula e suas **simetrias**:

2 planos espelhos

1 eixo de rotação 2

Momento de Dipolo
na direção z



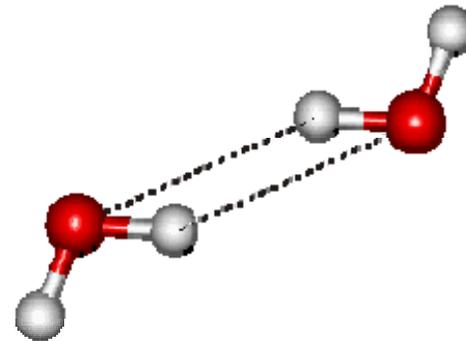
LIGAÇÃO HIDROGÊNIO



**A ligação hidrogênio é a mais intensa de todas as ligações intermoleculares
É 90% eletrostática e 10% covalente**

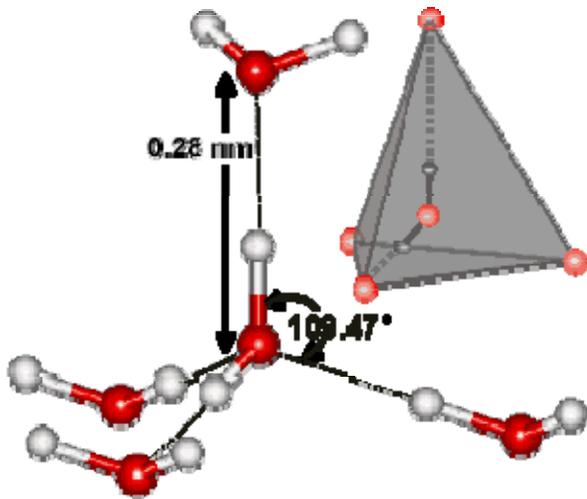
Cada molécula de água pode formar 2 ligações H envolvendo seus átomos de H e um átomo de O de uma molécula vizinha mais 2 ligações H envolvendo seu O com átomos de moléculas vizinhas.

Uma possibilidade é a formação de um dímero com 2 moléculas de água. Entretanto, na matéria condensada não temos em geral dímeros, mas a formação de uma rede extensa de moléculas interligadas.



Cada molécula de água pode formar 2 ligações H envolvendo seus átomos de H e um átomo de O de uma molécula vizinha mais 2 ligações H envolvendo seu O com átomos de moléculas vizinhas.

Esses 4 átomos de H se arranjam idealmente num tetraedro em torno de cada molécula de água. Na água líquida a energia térmica distorce e às vezes quebra essas ligações H.



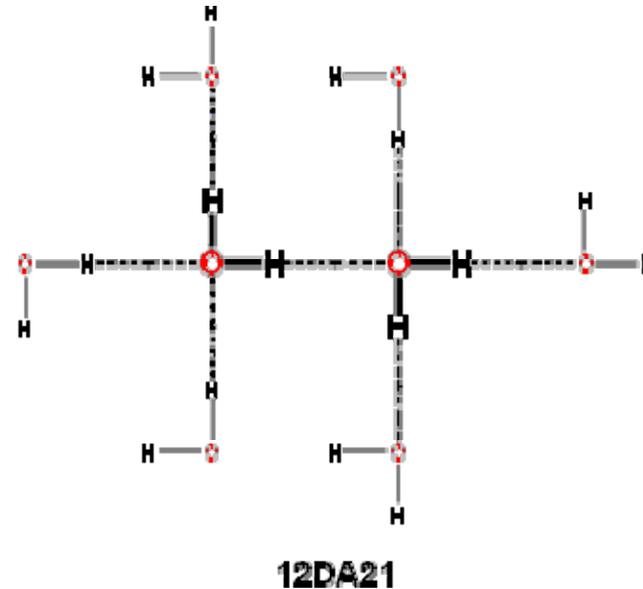
O arranjo tetraédrico com 5 moléculas de água existe de forma extensiva em cristais de gelo.

Na água líquida esse arranjo existe só localmente e diminui com a temperatura.

Entretanto, longas cadeias com ligações H conectam moléculas separadas por distâncias grandes.

A água líquida consiste de uma mistura de ligações H curtas e fortes com outras longas e fracas, e com muitos estados intermediários entre esses dois extremos.

ligações H em torno de um par central doador – receptor



O arranjo é essencialmente completo na temperatura ambiente, ou seja, praticamente todas as moléculas estão ligadas pelo menos por um caminho de ligações H não rompidas.

A vida média da ligação H é $1 \cdot 10^{-20}$ ps, enquanto a vida média das ligações partidas é 0.1 ps.

A proporção de ligações “soltas” por mais de 1 ps é insignificante.

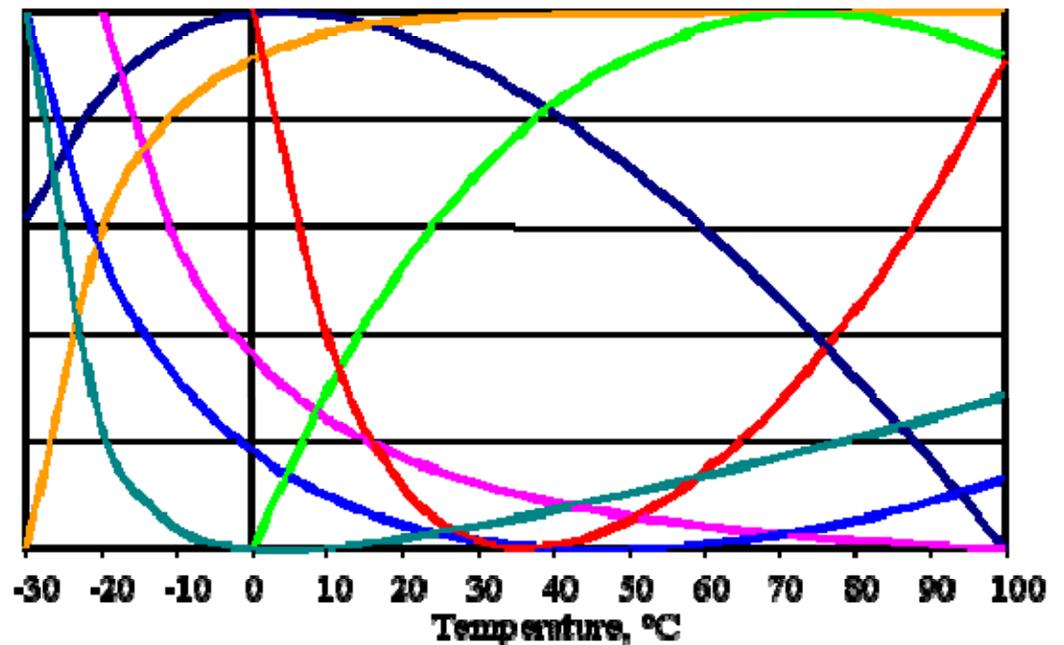
Água em seus 3 estados (vapor, líquido, gelo)

<http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>

Propriedades especiais da água

63 anomalias listadas para a água

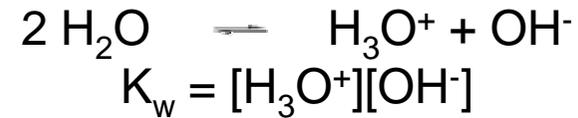
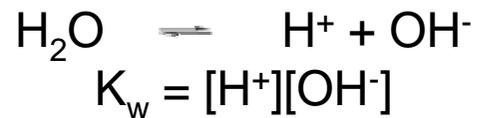
- Density
- Viscosity
- Change in viscosity with pressure
- Compressibility
- Speed of sound
- Specific heat (C_p)
- (Thermal expansivity)²



Água líquida tem um máximo na densidade a 3.984 °C

porisso o gelo flutua na água

Ionização da Água



No estado líquido, apesar de 80% dos elétrons estarem envolvidos em ligações, os 3 átomos da molécula de água não ficam juntos, pois os átomos de H estão sendo constantemente trocados entre moléculas de água devido ao processo de protonação / deprotonação.

Essa troca define o pH da água

Ácidos e bases catalizam esta troca e mesmo na menor troca (em pH 7), o tempo de residência é de apenas milisegundos.

Entretanto, como esse tempo é muito maior que os tempos da ponte H e das propriedades de hidratação, a molécula de água é usualmente tratada como uma estrutura permanente.

A ionização mudaria bastante se a ligação H fôsse mais forte ou mais fraca do que é (neste caso teríamos bem mais ions H⁺)

FORMAÇÃO DE MICELAS & AGREGADOS

Moléculas **anfifílicas**:

cabeça polar com afinidade pela água (parte hidrofílica) +
cadeia parafínica apolar sem afinidade pela água (parte hidrofóbica)

Exemplos: sabões e detergentes e também fosfolipídeos biológicos

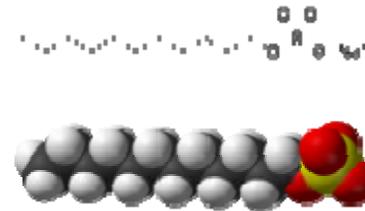
Podem ser aniônicos (carga negativa – a maioria), catiônicos (carga positiva), não-iônicos e “zwitterionic” (dipolos).

detergente SDS (ou SLS)

dodecil (lauril) sulfato de sódio

[CH₃ - (CH₂)₁₁-SO₄ Na]

uma única cadeia carbônica ligada à
cabeça polar aniônica



**Esse detergente está presente na composição de quase todos
os produtos de limpeza**

**Escolhi para início de estudos sistemáticos com SAXS no LCr
em 1984, na segunda década de pesquisas com sistemas
micelares**

EFEITO HIDROFÓBICO E AUTO-ASSOCIAÇÃO

Sabemos que água e óleo não se misturam. Por que isso ocorre?

Consideremos uma mistura de dois líquidos:

-A mistura é em geral favorecida pela entropia, portanto aumenta com a temperatura.

- A facilidade com que duas substâncias se misturam deve ser favorecida pela entalpia da mistura: A e B não se misturam se interagem melhor entre si do que com o outro

Estes argumentos explicam o comportamento de muitas substâncias que não se misturam, assim como de compostos oleosos (hidrofóbicos) que não se misturam com solventes polares (hidrofílicos).

Eles não se misturam simplesmente porque podem interagir melhor entre si do que com o outro composto.

O que é o EFEITO HIDROFÓBICO e no que difere das regras gerais de misturas ??

Efeito hidrofóbico: propriedade das moléculas não polares que se auto-associam ESPONTANEAMENTE na presença de solução aquosa

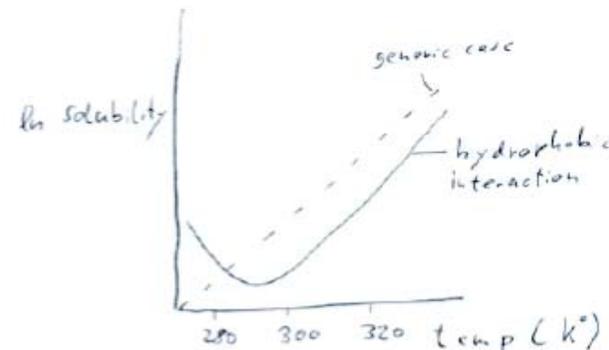
Isto não é devido à interação entálpica entre elas, mas sim devido ao **ganho entrópico da água** ao expulsar o soluto

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (\text{mistura de a com b})$$

A entropia favorece a separação, não a mistura !

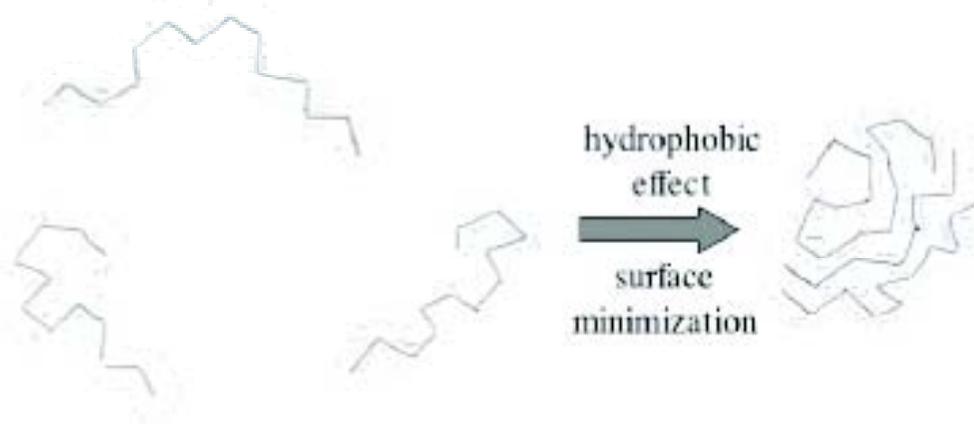
Esperaríamos que a solubilidade CRESCESSE com a temperatura, se fosse devida à entalpia da mistura, que independe de T.

Entretanto, existe um MÍNIMO na solubilidade em função de T, e esse mínimo é próximo da temperatura ambiente (temperatura Krafft).



A teoria termodinâmica do efeito hidrofóbico só se estabeleceu com os trabalhos de Tanford na década de 70

O efeito hidrofóbico NÃO é devido à atração entre moléculas hidrofóbicas, que se agrupam para minimizar a área exposta à água.



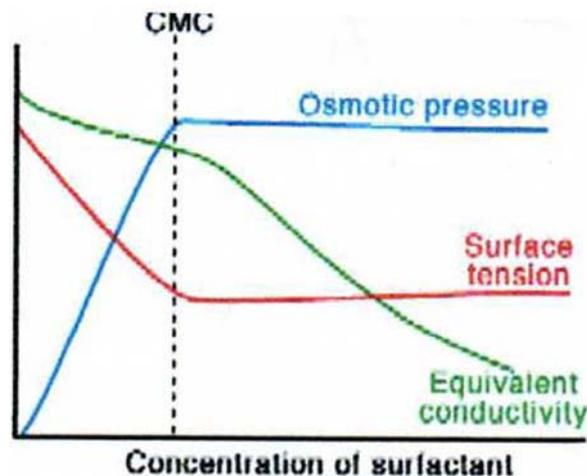
A organização das moléculas hidrofóbicas tem um custo entrópico menor do que o ordenamento da água na interface água – hidrofóbica

A água forma uma gaiola em torno de moléculas não polares, com as quais não tem ligações, e isto leva a um decréscimo na entropia.

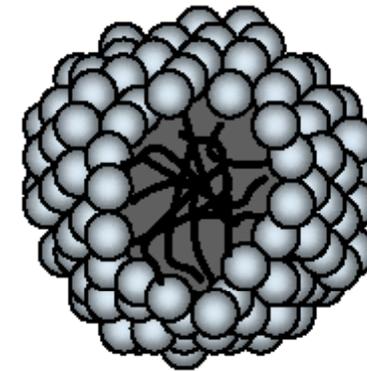
Auto – agregação Micelar

Explica por que água e óleo não se misturam e também por que soluções de detergentes e sabões limpam quase tudo

Concentração micelar crítica (cmc) : alteração em varias propriedades, como condutividade elétrica e tensão superficial



MICELA



Moléculas anfifílicas são também ditas “surfactantes” (surface active agents)

Uma micela esférica tem raio da ordem do comprimento da molécula, tipicamente 25Å.

2 tendências opostas na mesma molécula (frustração):

quando em solução aquosa se forma ESPONTÂNEAMENTE um agregado (micela) que contém em seu interior a parte parafínica que evita o contacto com a água, enquanto as cabeças polares formam uma interface em contacto com a água.

Soluções micelares são um tipo de solução coloidal

As micelas começaram a ser estudadas cientificamente no início do século XX e se tornaram um tema clássico de **físico-química** (ANTES de Matéria Mole & Fluidos Complexos)

NÃO é possível avançar no estudo de sistemas micelares mantendo apenas conceitos de Física, é NECESSÁRIO entrar na físico-química e na termodinâmica da formação micelar !

Agregados ENTRÓPICOS

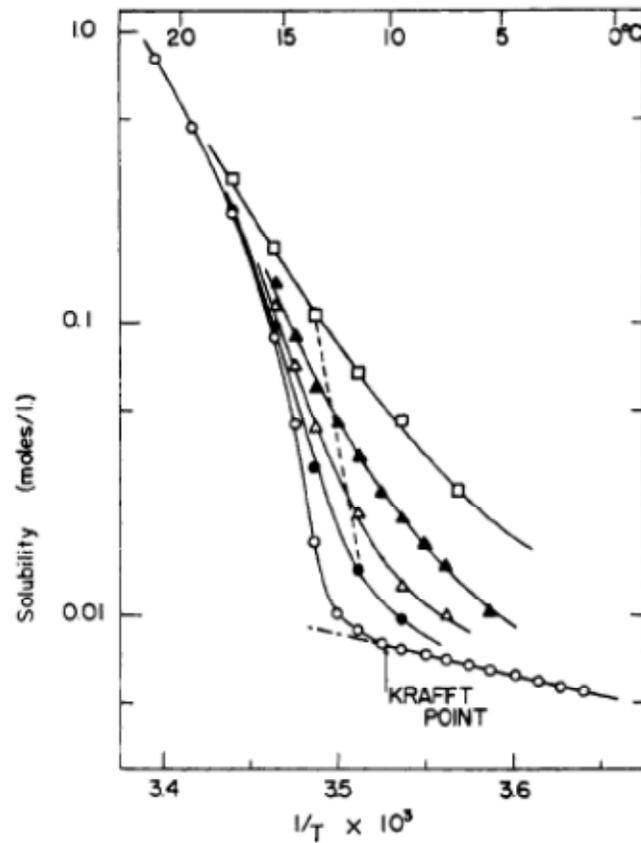


Figure 1. The solubility of sodium dodecyl sulfate in water, \circ ; in 0.0392 *M* hexanol solution, \square ; in 0.00861 and 0.00431 *M* heptanol solution, \blacktriangle and \triangle ; in 0.00204 *M* octanol solution, \bullet . Temperatures in $^{\circ}\text{K}$.

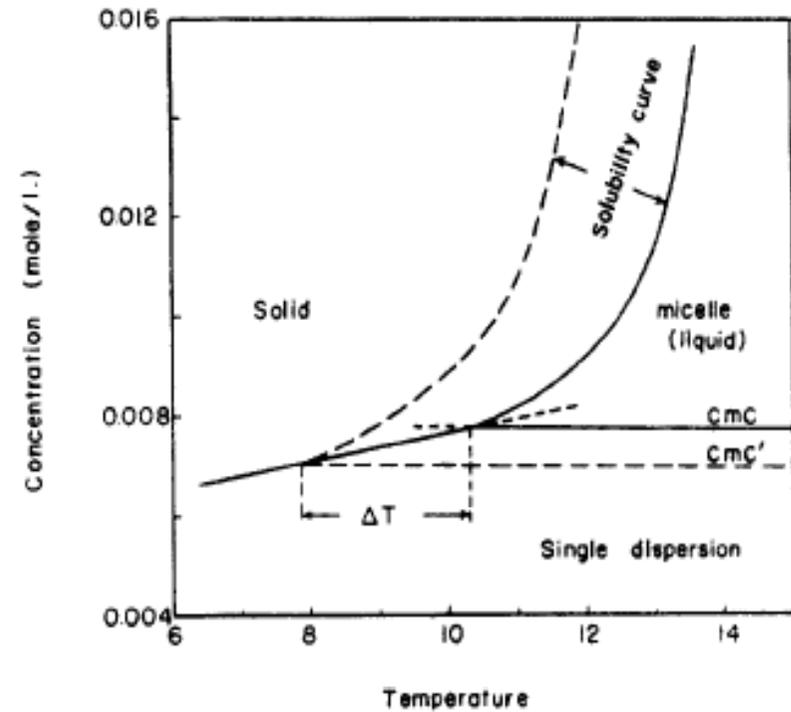


Figure 2. Schematic diagram of the cmc and the Krafft point depression and solubility increase of sodium dodecyl sulfate containing 14.7 mole % heptanol. Temperatures in $^{\circ}\text{C}$.

Abaixo da T_{Krafft} podem existir cristais, dependendo da concentração

Por que existe uma cmc e a agregação não ocorre linearmente ??

(Nature 2004)

Na escala de distâncias típicas da interação entre moléculas de um líquido (3-5Å) a reorganização molecular ocorre facilmente porque implica um baixo custo termodinâmico.

Mas a reorganização para formar uma INTERFACE implica num custo muito maior. O custo da interface cresce linearmente com a área da superfície, enquanto as forças compensatórias crescem com o volume.

Um agregado só se torna estável se ultrapassar um tamanho crítico.

Este argumento é usado no contexto de teoria de nucleação – uma solução super-saturada se separa em duas fases somente depois que se forma um núcleo de tamanho crítico.

O tamanho mínimo para existência de agregados hidrofóbicos estáveis é $> 1\text{nm}$ (10 Å).

Por que existe uma temperatura mínima (Krafft) para formação de micelas ?

A baixa temperatura as cadeias carbônicas ficam estendidas. Mas no desenho da micela esférica são vistas cadeias flexíveis !

Aumentando a temperatura, as cadeias passam por uma transição ordem-desordem e se tornam flexíveis. Falamos em “fusão” das cadeias carbônicas. Essa temperatura de fusão das cadeias é em geral próxima da temperatura ambiente e bem mais baixa que a temperatura de fusão do composto puro, sem água.

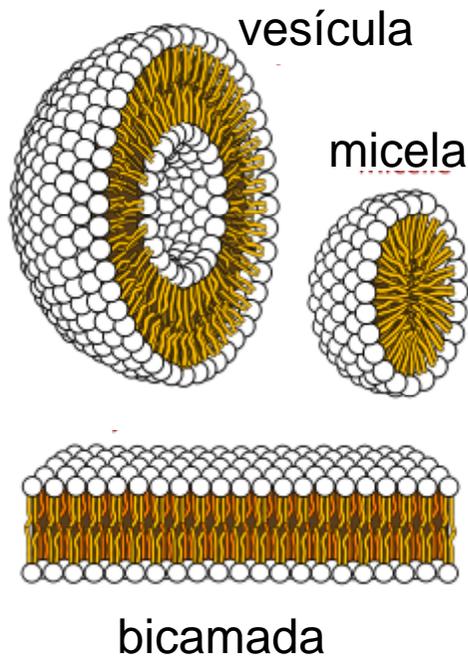
Micelas só se formam acima dessa temperatura de transição, quando as cadeias flexíveis podem se acomodar dentro do interior da micela de forma esférica.

A geometria da molécula influencia a formação dos agregados ?

SIM, de forma decisiva !

O ponto mais importante é a **relação entre o tamanho da cabeça polar e o volume da parte apolar**, que é muito maior no caso de moléculas com duas ou mais cadeias carbônicas ligadas à mesma cabeça polar, como é o caso de fosfolipídios biológicos.

Moléculas com duas cadeias tendem a formar bicamadas planas ou então vesículas fechadas, em que existe no interior um compartimento aquoso separado da água da solução. Vesículas ou liposomas tem um raio de curvatura bem maior que o das micelas



Micelas : detergentes com 1 cadeia

Vesícula : lipídeos com 2 cadeias

Bicamada : lipídeos com 2 cadeias

CURVATURA da interface

Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **1976**, 72, 1525.

Parametro de surfactante

$$p_o = V / a \ell$$

V volume da parte apolar

ℓ comprimento da cadeia

a superfície ocupada pela cabeça polar na interface de separação

$p_o < 1/3$ esferas

$1/3 < p_o < 1/2$ cilindros

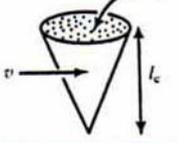
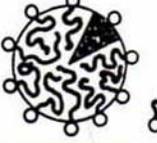
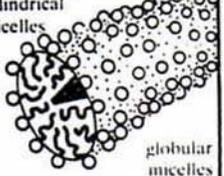
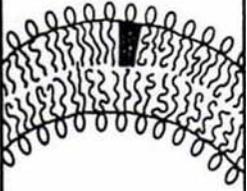
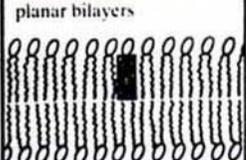
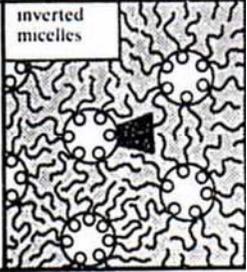
$p_o = 1$ bicamadas planas

$p_o > 1$ estruturas inversas

Detergentes – 1 cadeia

Lipídeos – 2 cadeias

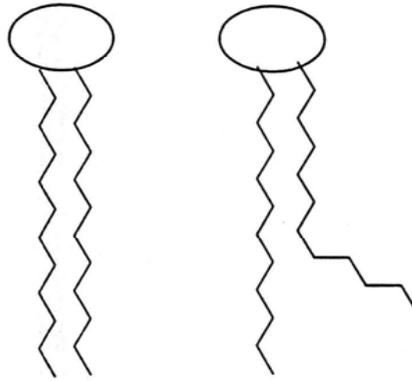
cmc lip \ll cmc det

Lipid	Critical packing parameter $v/a_0\ell_c$	Critical packing shape	Structures formed
Single-chained lipids with large head-group areas: NaDS in low salt some lysophospholipids	$< 1/3$	cone 	spherical micelles 
Single-chained lipids with small head-group areas: NaDS in high salt C ₁₆ TAB in high salt, lysolactin nonionic surfactants	$1/3 - 1/2$	truncated cone or wedge 	cylindrical micelles  globular micelles
Double-chained lipids with large head-group areas, fluid chains: (C ₁₂) ₂ DAB, lecithin, sphingomyelin, phosphatidylserine, phosphatidylglycerol phosphatidylinositol, phosphatidic acid disugardlycerides	$1/2 - 1$	truncated cone 	vesicles, flexible bilayers 
Double-chained lipids with small head-group areas: anionic lipids in high salt saturated frozen chains, e.g. phosphatidylethanolamine phosphatidylserine + Ca ²⁺	~ 1	cylinder 	planar bilayers 
Double-chained lipids with small head-group areas, nonionic lipids, poly (cis) unsaturated chains, high T unsaturated phosphatidylethanolamine Cardiolipin + Ca ²⁺ phosphatidic acid + Ca ²⁺ monosugardlycerides, cholesterol (rigid)	> 1	inverted truncated cone 	inverted micelles 

Membranas biomiméticas de fosfolipídeos

Transição ordem – desordem das cadeias carbônicas em vesículas

TRANS
GEL



GAUCHE
(cis)
CRISTAL
LÍQUIDO

MÍCELA



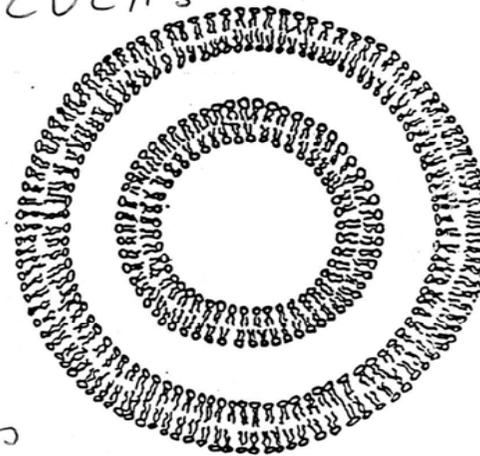
1 cadeia

VESÍCULAS



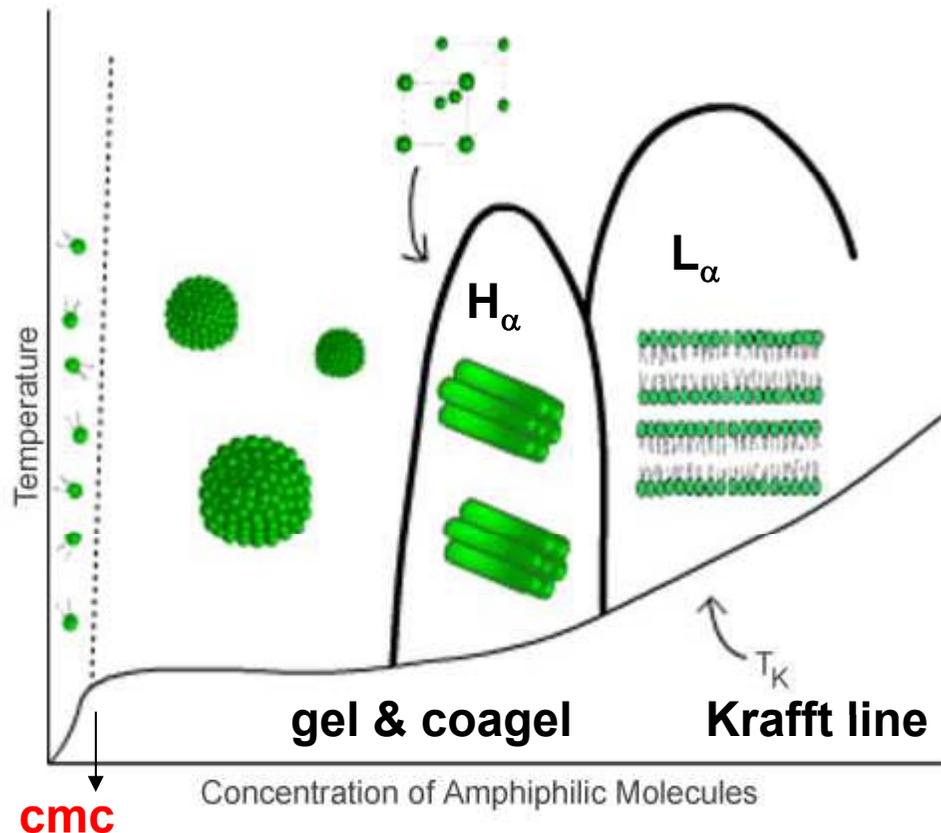
2 cadeias

uni-
lamelar

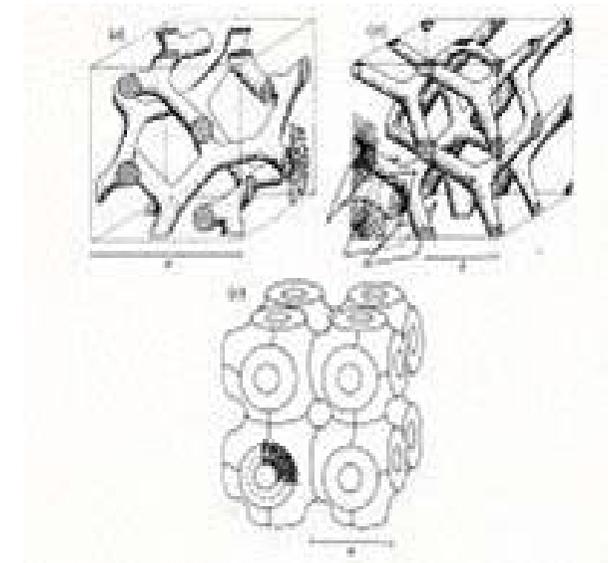


multi-lamelar

Lyotropic Liquid Crystals



Complex Cubic Phases
Between Hexagonal and
Lamellar phases



Vitorio Luzzati, Strasbourg, 60's + group in Lund, Sweden
NO nematic phases at that time

There is NO unified molecular theory for Thermotropics + Lyotropics
SOME macroscopic properties are equal or similar

Cristais Líquidos Liotrópicos Nemáticos

A descoberta dos CLLN foi feita em 1967 por químicos numa industria

A ênfase do trabalho foi no uso de **fases nemáticas como matriz para estudos espectroscópicos de moléculas dissolvidas**

Estudos por NMR de propriedades dessas moléculas (distâncias e ângulos de ligações, anisotropias e sinais de constantes de acoplamento).

DUAS FASES NEMATICAS UNIAXIAIS (concentração, temperatura)

Radley, Reeves & Tracey - JPC 80, 174 (1976)

Projeto de pesquisa feito por mim em 1974, aprovado em 1975

Laboratório de Cristalografia instalado em 1976

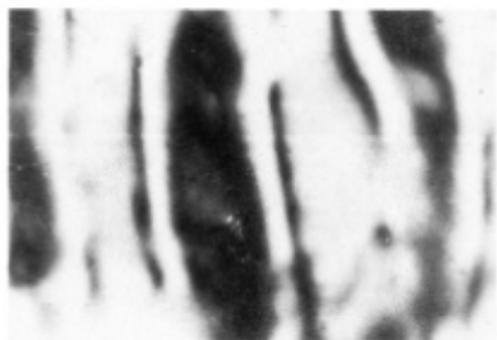
Durante a primeira década: estudos nos sistemas descritos na literatura em sistemas detergente / água / aditivos

Depois decidi iniciar estudos num novo sistema, o mais usado na industria de detergentes e materiais de limpeza SDS

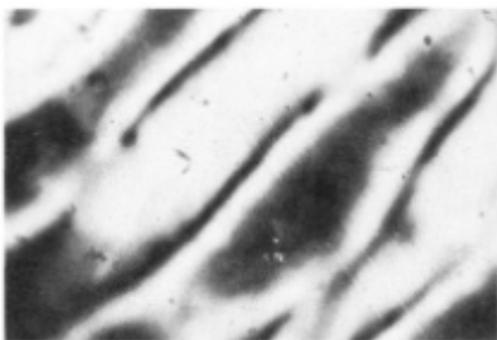
J. Phys. Chem. 1987, 91, 5949-5953

New Nematic Lyomesophase of Sodium Dodecyl Sulfate

L. Q. Amaral, M. E. M. Helene, D. R. Bittencourt, and R. Itri



a



b

Figure 1. Photomicrographs under crossed polarizers of the N_e phase at 23 °C, with residual magnetic orientation \vec{H} parallel to the flat surface: (a) \vec{H} in the plane of the figure, in the vertical direction; (b) \vec{H} in the plane of the figure, at 45° of (a).

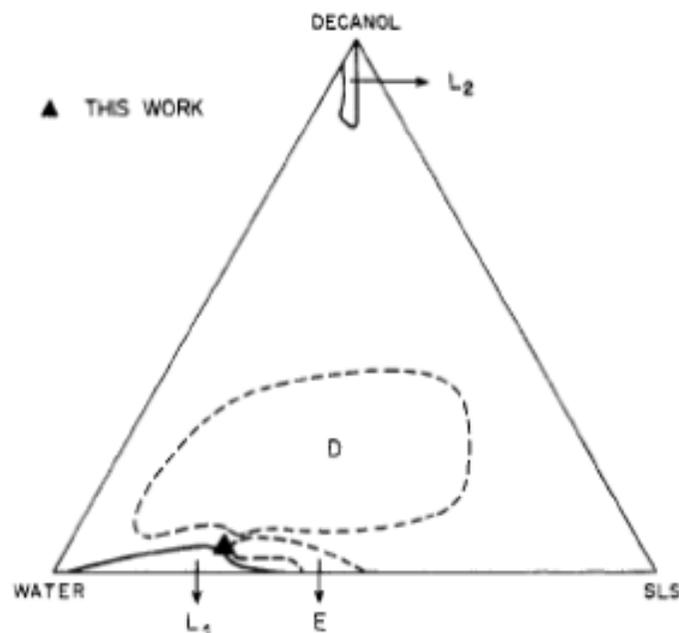


Figure 3. Ternary-phase diagram of the system SLS/water/decanol at room temperature, showing the N_e phase reported in this work. The isotropic (L_1 and L_2), lamellar (D), and hexagonal (E) regions correspond to previous work¹ on this system.

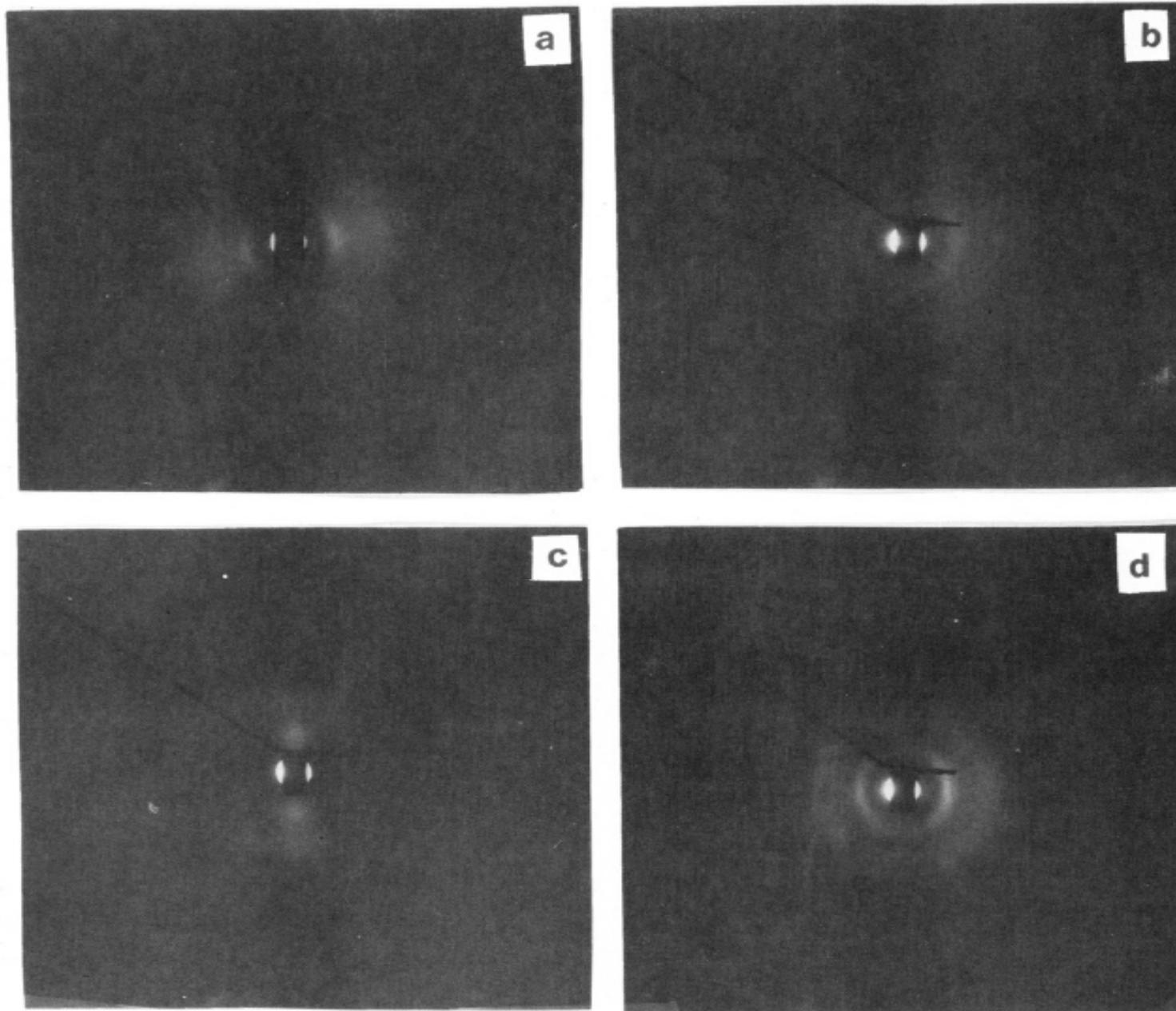


Figure 2. X-ray diffraction for the N_c phase at 23 °C and for the I phase at 38 °C (the darker background is the shadow of a filter): (a) N phase not subjected to \vec{H} (geometry G_0); (b) I phase; (c) N phase with \vec{H} present in the plane of the figure, in the horizontal direction (geometry G_{\perp}); (d) N phase with residual magnetic orientation (\vec{H} parallel to X-ray beam) (geometry G_{\parallel}).

J. Phys. Chem. **1988**, **92**, 6094-6098

Nematic Domain in the Sodium Lauryl Sulfate/Water/Decanol System

L. Q. Amaral and M. E. Marcondes Helene

Busca sistemática da fase Nd e da transição Nd – Nc

The composition of the samples has been expressed both as weight percent (in the conventional ternary phase diagram) and as a function of the relative molar ratio **M_x** of substance X (**X = w for water** and **X = d for decanol**) in relation to amphiphile (A), given by

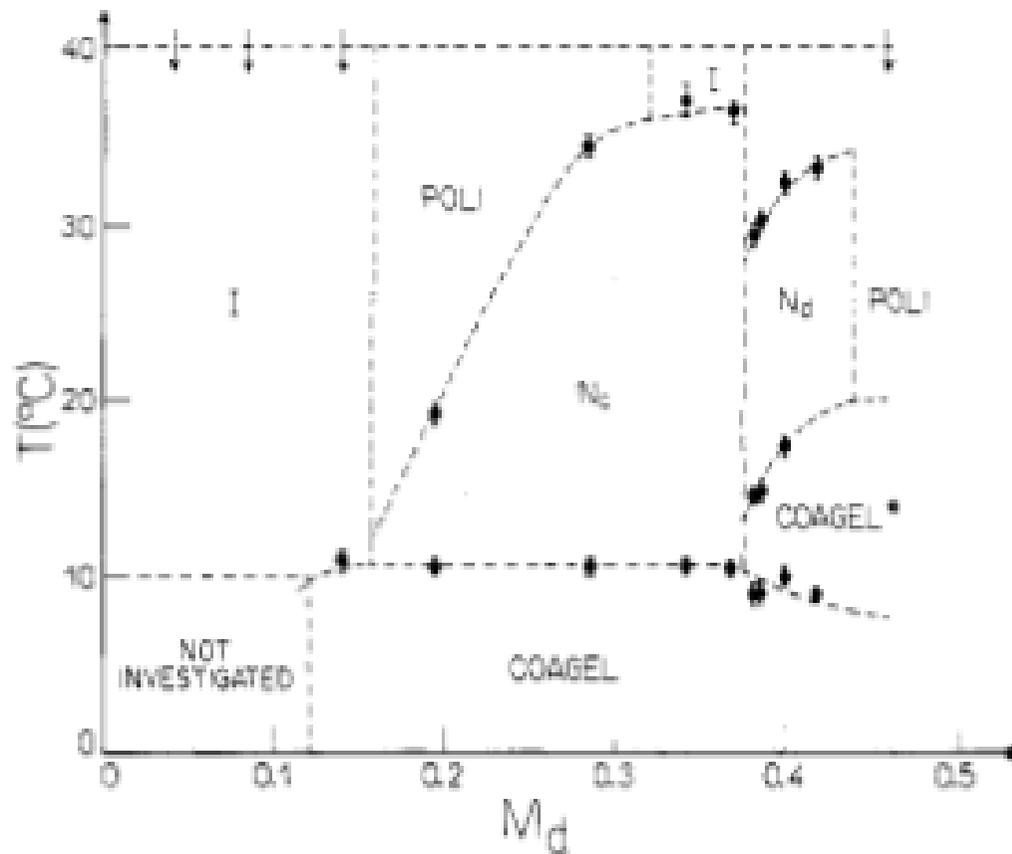
$$M = (\text{wt \% of X} / \text{wt \% of A})(W_A / W_x)$$

where W_A and W_x are the molecular weights of A and X

R is the ratio of amphiphile to decanol weight concentration, so that

$$M_d = (1/R)(W_A / W_d)$$

A systematic search was initially made at room temperature by keeping the H₂O/SLS concentration of the Nc phase constant and studying several samples of the system, with varying quantities of decanol addition, until a Nd phase was found. Conoscopic observations evidenced that this phase was optically uniaxial positive.

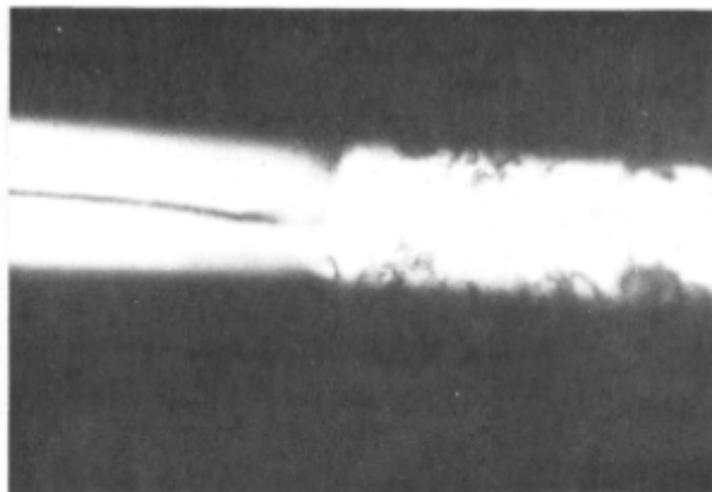


Transição de fase Nc – Nd DIRETA

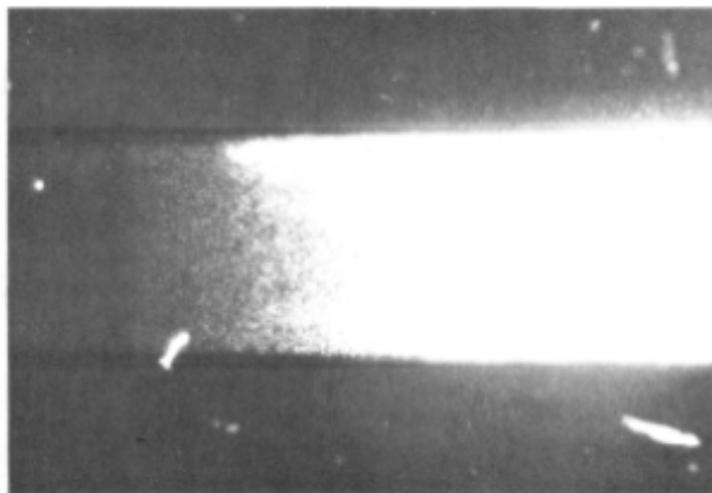
Ocorre acima de um ponto específico da curva Krafft

Figure 1. Phase diagram as a function of the parameter M_d , for a fixed value $M_w = 45.2$. The arrows indicate M_d values for the samples investigated outside the N domain.

SEM a fase biaxial intermediaria descoberta por Saupe no sistema KL / decanol / D₂O em 1980 – PRL



a



b

Figure 5. OM of samples at room temperature, which displayed N_c - N_d transitions under a strong microscope light: (a) sample in a 1-mm cylindrical capillary (N_c shows a sharp characteristic line at the capillary axis); (b) sample in a 0.05-mm flat microslide (between the black N_d texture and the clear N_c texture there is a region of intermediate texture).

TABLE I: Values of M_w and M_d for Which the N_c - N_d Transition Was Obtained^a

M_w	M_d
40.3 ± 0.5	0.376 ± 0.005
40.8	0.373 ± 0.008
42.0 ± 1.3	0.376 ± 0.012
42.1	0.389 ± 0.003
43.0 ± 0.2	0.384 ± 0.002
44.5	0.376 ± 0.018
45.2	0.376 ± 0.008

^aThe errors refer to the mass added to the test tube to induce the transition.

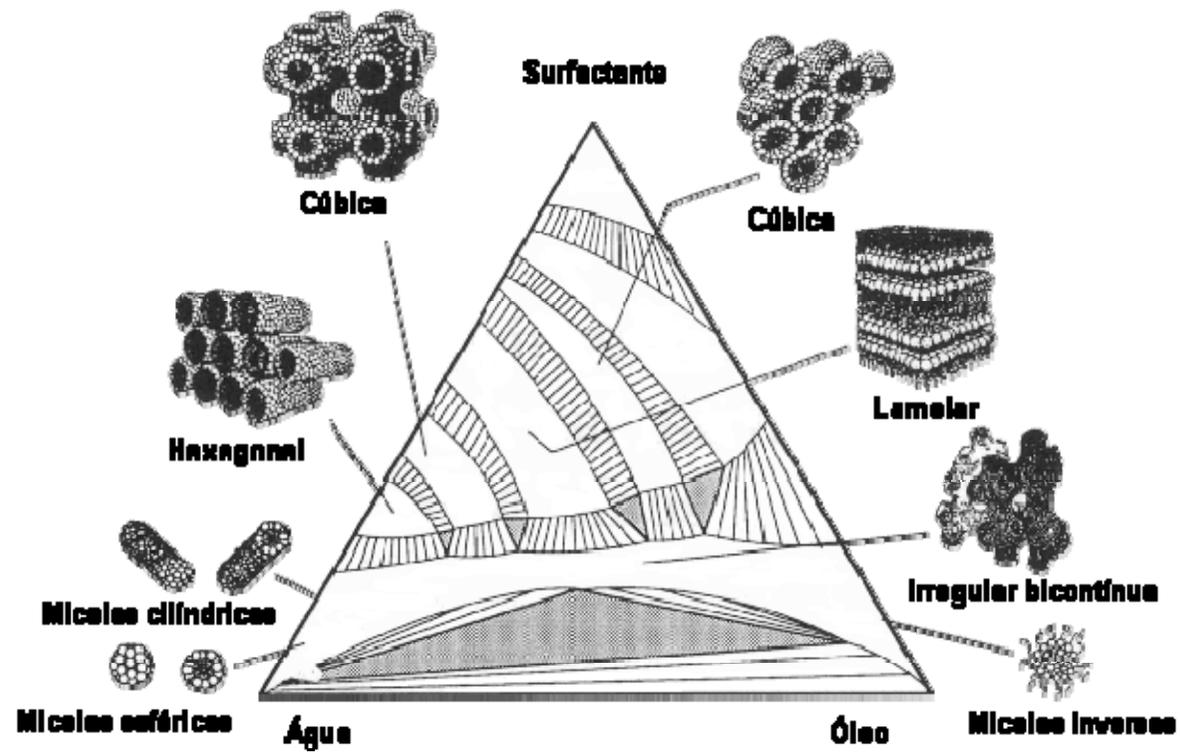
TABLE II: Range of Parameters R , M_d , and M_w Corresponding to the Transition N_c - N_d for Ternary Systems Amphiphile/Water/Decanol^a

amphiphile	R	M_d	M_w
SDS ^{6,8-10}	5.45 (-0.5)	0.30 (+0.03)	21 ± 1
KL ^{7,11}	4.0 (+0.2)	0.38 (-0.02)	31 ± 2
SLS (this work)	4.8 ± 0.1	0.38 ± 0.01	43 ± 2

^aFor SDS and KL, typical values and dispersions have been obtained by analysis of the published phase diagrams.

**Fase biaxial localizada
depois apenas em regiões
específicas de M_w e M_d .**

Diagramas COMPLEXOS de Sistemas Aquosos Ternários



FLUIDOS COMPLEXOS OU MATÉRIA MOLE :

higiene pessoal & alimentos

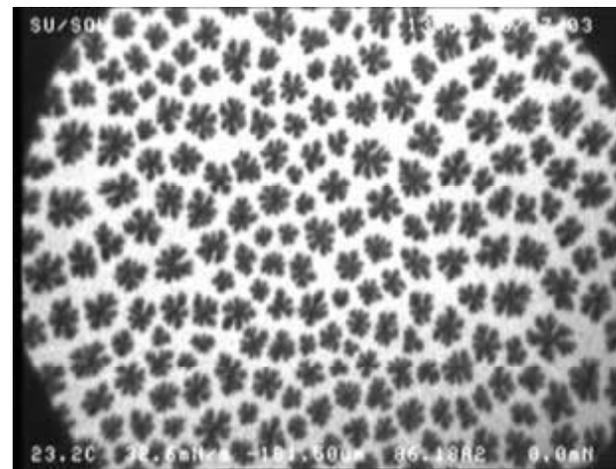
temperos, cremes, maionese, cerveja, refrigerante ou sorvete

presentes em diversos processos de produção de bens de consumo, incluindo o da água potável, nos processos de separação nas indústrias de biotecnologia e no tratamento do meio ambiente

processos industriais como de plásticos, borrachas, tintas, detergentes, papel, análise do solo, produtos alimentícios, tecidos, precipitação, cromatografia, troca iônica, flotação, catálise heterogênea.

São também muito importantes os colóides biológicos, tais como o sangue, o humor vítreo e o cristalino

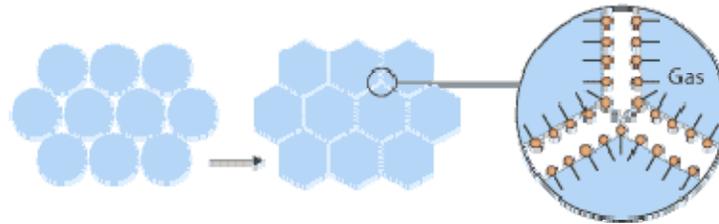
Surfactante
do pulmão



EMULSÕES E ESPUMAS

São termos dados a sistemas em que se formam agregados macromoleculares com interfaces de separação entre partes inhomogeneas

Espumas podem ser sólidas ou líquidas. Espumas líquidas se formam quando gases e líquidos se misturam, como no caso de bolhas de sabão. Espumas sólidas correspondem a matriz sólida com bolhas gasosas: Madeira, ossos e esponjas no oceano.



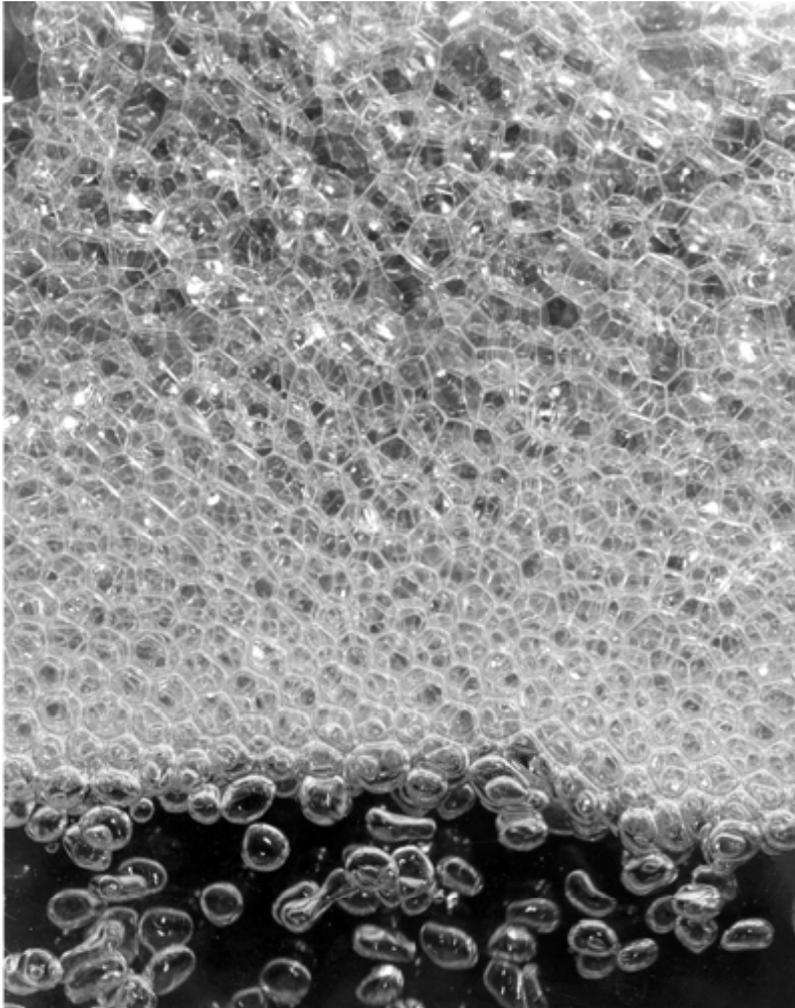
Emulsões são sistemas anfifílico + água + óleo em que existe dispersão de um líquido num segundo líquido com o qual ele não mistura (gotas - partículas líquidas).

Colóides: a dispersão pode conter uma fase sólida (partículas sólidas)

ESPUMAS

Espumas podem ser sólidas ou líquidas.

Espumas líquidas se formam quando gases e líquidos se misturam.



Espumas sólidas correspondem a matriz sólida com bolhas gasosas: Madeira, ossos e esponjas no oceano.



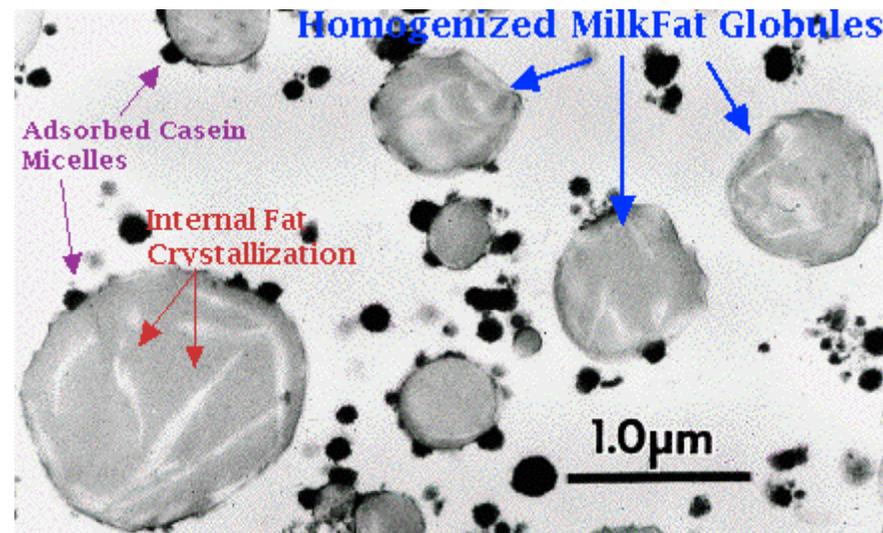
CASA de ABELHA

Suspiro : A clara do ovo, quando batida, é uma espuma constituída de bolhas de ar, com albumina na superfície líquido-ar. É utilizada clara de ovo, e não o ovo inteiro porque a presença de gordura na gema inibe a formação de espuma. As proteínas da clara são os agentes espumantes, onde desempenham um papel muito importante na estabilização da espuma por sofrerem uma desnaturação superficial durante o processo de formação de espuma.

Se você já sacudiu **molho de salada**, você fez uma emulsão.

Leite e seu creme são emulsões, assim como **cremes medicinais**.

Caseína :
80% da proteína do leite

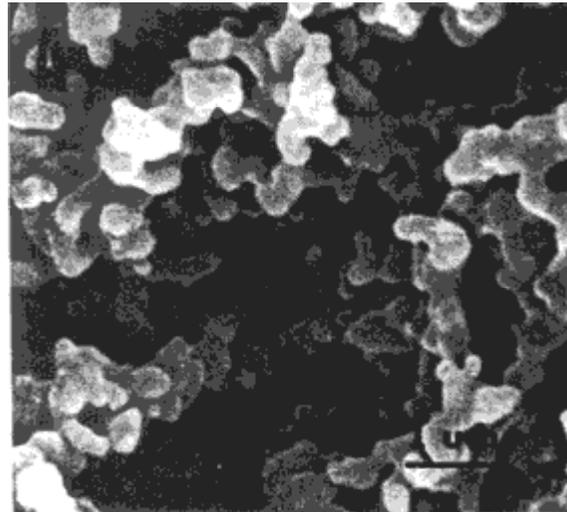
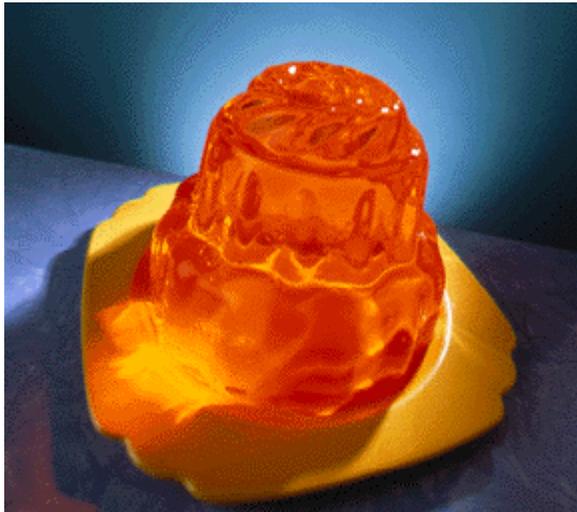
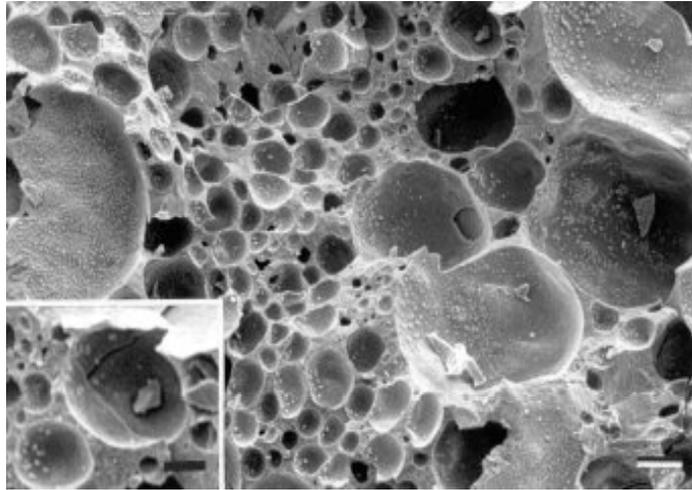


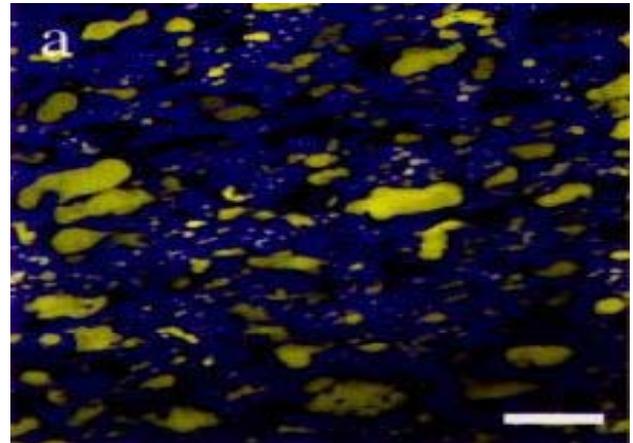
Emulsões são sistemas “multi-fases”, mesmo que pareçam homogêneas: temos uma fase contínua e uma fase dispersa nela, ou seja, partículas (ou gotas) numa matriz.

Quando você sacode uma emulsão com força você faz as partículas ficarem menores, da ordem de 100 – 500 μm , ainda visíveis a olho nu. Usando um misturador apropriado, é possível controlar o tamanho das partículas. As pequenas partículas da emulsão espalham a luz, o que torna a emulsão opaca ou branca.

Os surfactantes (agentes ativos de superfície) são adsorvidos nas interfaces água / óleo. A cabeça hidrofílica fica na água e o rabo parafínico fica na água, formando um **filme orientado**.

O filme surfactante pode estabilizar uma emulsão por horas (molho de salada), meses ou anos (creme medicinal). Entretanto, uma emulsão é apenas “cineticamente estável”. Ao longo do tempo as gotas da emulsão irão se agregar (coalescer) e haverá separação macroscópica em duas fases. A estabilidade cinética (mas não termodinâmica) significa que as emulsões não são sistemas em equilíbrio.





Uma vez formada, não existe uma situação dinâmica em que as gotas estão continuamente se formando e se desagregando (como é o caso de micelas, que são agregados de surfactante em equilíbrio com a água). É necessário colocar energia no sistema (sacudindo) para formar a emulsão.

Conceitos de equilíbrio não se aplicam a emulsões – equilíbrio é definido pela termodinâmica, enquanto a emulsificação é um efeito cinético.

Existem emulsões em que o meio contínuo é água (**o/w**) e aquelas em que o meio contínuo é o óleo (**w/o**). Isso depende da fração em volume de ambas as fases e do tipo de anfifílico. Por exemplo, proteínas que se dissolvem melhor na água que no óleo tendem a formar emulsões o/w. É possível **distinguir se uma emulsão é normal (o/w) ou invertida (w/o)** descobrindo qual é a fase contínua, se adicionarmos um pouco de água com corante solúvel em água. Uma emulsão normal ficará toda colorida.

É possível converter uma emulsão o/w em w/o e vice-versa.

É um processo difícil, mas bem conhecido se você já fez creme de leite (o/w) converter-se em manteiga (w/o).

Na figura em que vimos micelas invertidas, se a macro-estrutura é um líquido isotrópico esse tipo de sistema é chamado de “**micro-emulsão**”.

É por isso que os pratos sujos não se limpam espontaneamente quando colocados em água fria com detergente – uma pena !

Ação de limpeza

A ação de limpeza de sabões e detergentes é baseada na propriedade de “**detergência**”.

Para remover óleos e graxas, sabões e detergentes vão fazer uma emulsão, a partir das micelas formadas espontaneamente no sistema anfifílico / água e de filmes formados na interface água/óleo.

A agitação quebra o óleo em pequenas gotas, que podem ser transportadas pelas moléculas anfifílicas para o interior das micelas, sendo então retiradas junto com a água.