



Aula 1

Macromoléculas e Tensoativos em Solução

Profa. Dra. Ana Paula Ramos

Programa

- **Programa Resumido** Aspectos básicos de tensoativos e macromoléculas e seu comportamento em solução.
- **Programa I. Macromoléculas**
 - Conceitos básicos
 - Massa molecular, conformação e configuração
 - Termodinâmica de soluções poliméricas
- **II. Tensoativos**
 - Conceito e classificação
 - Agregação em solução
 - Termodinâmica da micelização
 - Comportamento em interfaces sólidas e líquidas
- **III. Técnicas de Caracterização**

B
H

Copyrighted Material

OXFORD

introduc



Alessandra Luzia Da Róz, Fábio de Lima Leite,
Marystela Ferreira e Osvaldo Novais de Oliveira Jr.



TÉCNICAS DE NANOCARACTERIZAÇÃO

Princípios e aplicações

Coleção Nanociência
e Nanotecnologia



VOLUME 3

acial
e:
tion



R. Gentle

Copyrighted Material

COLLO

SURFA
CHEMIST

FOURTH

DUNCAN J SHAW

1. **Sistemas coloidais:** classificação, características estruturais e preparo: nucleação, crescimento e purificação.
2. **Interfaces líquido-gás e líquido-líquido:** Energia livre de superfície: Teoria molecular da Tensão superficial e interfacial. Adsorção e orientação em interfaces. Tensoativos e formação de micelas: colóides de associação e filmes monomoleculares: Filmes Langmuir-Blodgett.

3. **Interface sólido-líquido**: Molhabilidade e ângulo de contato, adsorção a partir de solução e detergência. Energia de livre de superfícies sólidas: componentes dispersivas e polares da energia livre superficial: a equação de Owens e Wendt. Adesão em superfícies sólidas

4. **Estabilidade de colóides**: Forças intermoleculares de curto e longo alcance. Estrutura e termodinâmica de interfaces carregadas: origem da dupla camada elétrica, potenciais eletrocinéticos e suas implicações. Coagulação, floculação, mecanismos de estabilização, estabilidade entálpica e entrópica.

5. **Caracterização**: Medidas de ângulo de contato e determinação da energia livre de superfícies planas. Espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta (dispersões e superfícies planas). Microscopias.

Avaliação

- Seminário: 4 aulas apresentar um seminário sobre tema relacionado com colóides, macromoléculas, superfícies, técnicas de caracterização- ***pergunta para os colegas responderem***

- Qual a importância de se estudar macromoléculas e tensoativos?
- Onde o tema está inserido na área de físico-química?

Termodinâmica

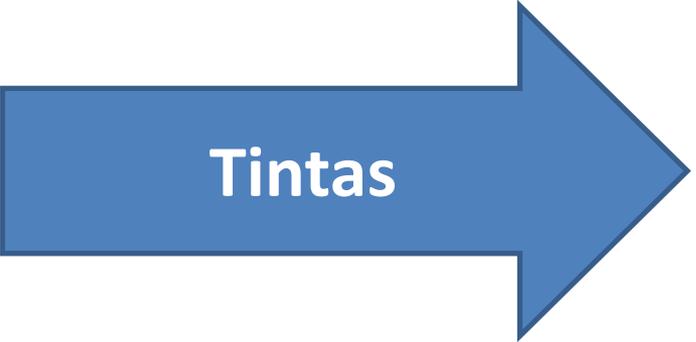
Cinética



Alimentos

Adsorção competitiva entre macromoléculas e tensoativos é um fator que afeta a formação e estabilidade de alimentos na forma de emulsão-

Interação de lipídeos com proteínas (caseína, gelatina)- *lipids/proteins interaction*



Tintas

Adsorção de tensoativos e polímeros sobre partículas de pigmentos (insolúveis) auxiliam na sua dispersão



Cosméticos e higiene

- A limpeza da pele e cabelos é o objetivo principal da grande maioria dos cosméticos → tensoativos
- Formação de emulsões estáveis e a preparação de misturas uniformes de substâncias químicas imiscíveis.

Ex: interação queratina/ tensoativo



**Sistemas de
interesse biológico**

Biomimética: Interação lipídeo + proteína

Síntese e estabilidade de nanopartículas

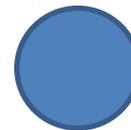
Formação de filmes finos

Vamos tentar identificar nas formulações a presença de tensoativos e macromoléculas

Composição Colgate Total 12 Whitening:

Ingredientes Ativos: Contém Fluoreto de Sódio (1450 ppm de Flúor), Triclosan 0,3%.

Outros Ingredientes: Lauril Sulfato de Sódio, Sorbitol; Sílica Hidratada, Gantrez, Sacarina Sódica, Composição Aromática, Corantes, Água, Triclosan, Flúor, Carragena, Hidróxido de Sódio, Corantes CI 77891, CI 77019 e CI 42090.



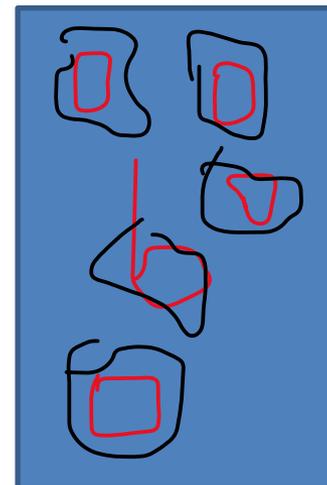
Composição: Cocoamidopropil Betaína,
Tridecil Éter Sulfato de Sódio,
Polietilenoglicol Laurato de Sorbitano,
Imidazolina Láurica-Mirística, Glicerina,
Lauril Éter Carbolixato de Sódio,
Diestearato de Polietilenoglicol, Sal de
Amônio Quaternário Polimérico,
Fragrância, EDTA Tetrassódico, Cloreto
de 1-(3-Cloroalil)-3, 5, 7 - Triazo - 1 -
Azoniadamantano, D&C Amarelo nº10,
D&C Laranja nº4, Ácido Cítrico e Água



Composição: Resina a base de dispersão aquosa de copolímero estireno acrílico, pigmentos isentos de metais pesados, cargas minerais inertes, hidrocarbonetos alifáticos, glicóis e tensoativos etoxilados e carboxilados.



Composição: ÁGUA, ÓLEO VEGETAL, VINAGRE, AMIDO MODIFICADO, OVOS PASTEURIZADOS, AÇÚCAR, SAL, SUCO DE LIMÃO, ACIDULANTE ÁCIDO LÁTICO, ESPESSANTES GOMAS XANTANA E ALFARROBA, CONSERVADOR ÁCIDO SÓRBICO, SEQUESTRANTE EDTA CÁLCIO DISSÓDICO. CORANT E PÁPRICA, AROMATIZANTE (AROMA NATURAL DE MOSTARDA), E ANTIOXIDANTES ÁCIDO CÍTRICO, BHT E BHA





- LEITE PARCIALMENTE DESNATADO, LEITE EM PÓ DESNATADO, PREPARADO DE MORANGO (ÁGUA, POLPA DE MORANGO, CÁLCIO, AMIDO MODIFICADO, ACIDULANTE ÁCIDO CÍTRICO, CONSERVADOR SORBATO DE POTÁSSIO, AROMATIZANTE, EDULCORANTES ARTIFICIAIS SUCRALOSE, ACESSULFAME DE POTÁSSIO E NEOTAME, ESPESSANTES GOMA XANTANA E PECTINA E CORANTE ARTIFICIAL AZORRUBINA), SORO DE LEITE EM PÓ, AMIDO MODIFICADO, FERMENTO LÁCTEO, PROTEÍNAS LÁCTEAS E ESTABILIZANTE GELATINA E PECTINA. CONTÉM GLÚTEN. PODE CONTER TRAÇOS DE CASTANHA DE CAJU. CONTÉM FENILALANINA.



- Leite integral e/ou leite integral reconstituído, xarope de açúcar, preparado de coco (água, açúcar, leite de coco concentrado, amido modificado, acidulante ácido cítrico, espessantes goma xantana e carboximetilcelulose, conservador sorbato de potássio e aromatizante), amido modificado e fermento lácteo. Contém glúten. Pode conter traços de castanha de caju.

Leite desnatado, xarope de açúcar, preparado de morango (água, frutose, polpa de morango, cálcio, fósforo, açúcar, amido modificado, zinco, ferro, vitamina D e E, estabilizante goma xantana, goma carragena e carboximetilcelulose, acidulante ácido tartárico e ácido cítrico, aromatizante, conservador sorbato de potássio e corante natural carmim), creme de leite, cálcio, cloreto de cálcio, fermento lácteo, quimosina e estabilizante goma guar, carboximetilcelulose, goma carragena e goma xantana.



“As proteínas lácteas (*milk proteins*): são usadas para ligar e emulsificar gorduras, estabilizar suas propriedades físico-químicas e funcionais são importantes na modificação das características reológicas e de textura de um grande número de produtos, onde contribuem para a estabilidade e o apelo sensorial dos mesmos”

Maionese sem ovo???

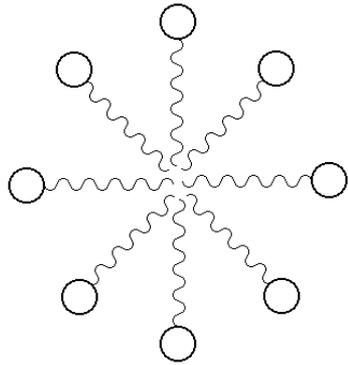
- **Macromoléculas e tensoativos são adicionados a quase todas as formulações que incluam partículas coloidais**
- **Macromoléculas: controle do comportamento reológico e controle da estabilidade de dispersões**
- **Tensoativos: utilizados como estabilizantes e agentes molhantes**

Qual a diferença de colóide, tensoativo e macromoléculas ?

E as similaridades?

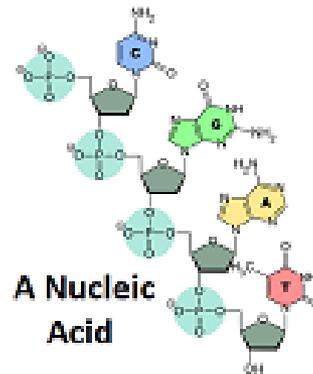
- Devido ao seu tamanho algumas **propriedades** de macromoléculas em solução assemelham-se aos sistemas coloidais (sedimentação, difusão e espalhamento de luz)-
dimension → sedimentation, diffusion and light scattering
- **Diferença** coloide e macromolécula → soluções reais
(macromoléculas) e separação de fase (colóides)

Colóides

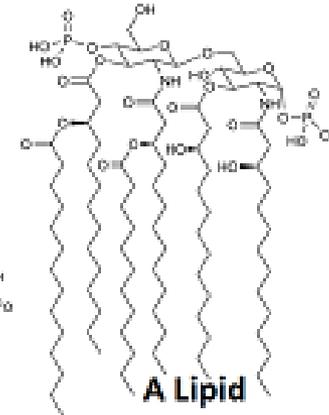


Micelas de tensoativos*

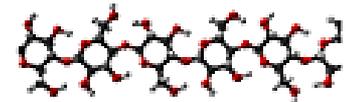
Macromoléculas



A Nucleic Acid



A Lipid



A Carbohydrate



A Protein

Colóides

- Agregação de moléculas pequenas devido ao balanço de forças atrativas fracas (van der Waals) e forças repulsivas
- A agregação depende das interações com solvente e com outras partículas

Macromoléculas

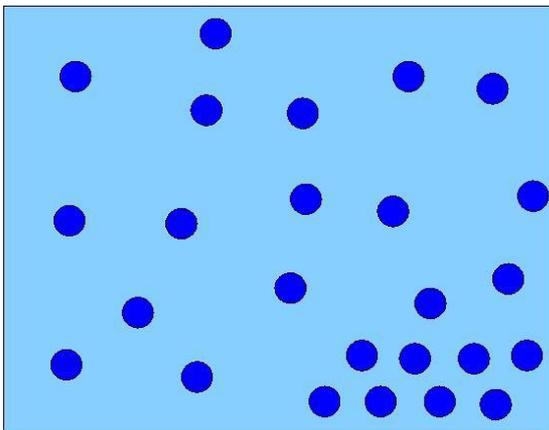
- Formadas pela repetição de moléculas menores conectadas por ligações covalentes
- Cada macromolécula é uma unidade e não um agregado

- **Soluções reais de macromoléculas:** termodinamicamente estáveis e reversíveis
- **Dispersões coloidais:** termodinamicamente instáveis. Considerados irreversíveis: difícil reconstituição após separação de fases
- **Coloides de associação:** associação de moléculas formando partícula coloidal em solução (micelas)

- **Soluções reais de macromoléculas:** termodinamicamente estáveis e reversíveis
- **Dispersões coloidais:** termodinamicamente instáveis. Considerados irreversíveis: difícil reconstituição após separação de fases
- **Coloides de associação:** associação de moléculas formando partícula coloidal em solução (micelas)

Dispersões Coloidais- Colóides

- Dispersão de partículas microscópicas ou submicroscópicas (1 – 5000 nm) em um meio fluido
- Superfícies com separação bem definida com relação ao meio no qual estão dispersas



- **Sistemas bifásicos (microscopicamente): fase dispersa e dispersante (fase contínua)**
- **Não são soluções reais!**
- **Partículas não necessariamente sólidas.**

Classificação das dispersões coloidais

Fase dispersa	Fase contínua	Nome	Exemplo
Líquido	gas	Aerossol líquido	?
sólido	gas	Aerossol sólido	?
gás	líquido	espuma	?
líquido	líquido	emulsão	?
Sólido	líquido	Sol, dispersão coloidal, pasta	?
gás	sólido	Espuma sólida	?
líquido	sólido	Emulsão sólida	?
solido	solido	Suspensão sólida	?

- Caso especial espumas



Fase contínua com dimensões coloidais!

- **Aerossóis:** são utilizados como mecanismos de entrega em uma série de aplicações industriais: farmacêutica pessoal e doméstica, agroquímica, extintores de incêndio
- Melhoram o recobrimento de superfícies, aumentam a cobertura, reduzem o tempo de evaporação



- **Emulsões:** são os sistemas coloidais mais utilizados industrialmente em alimentos, cosméticos, petroquímica

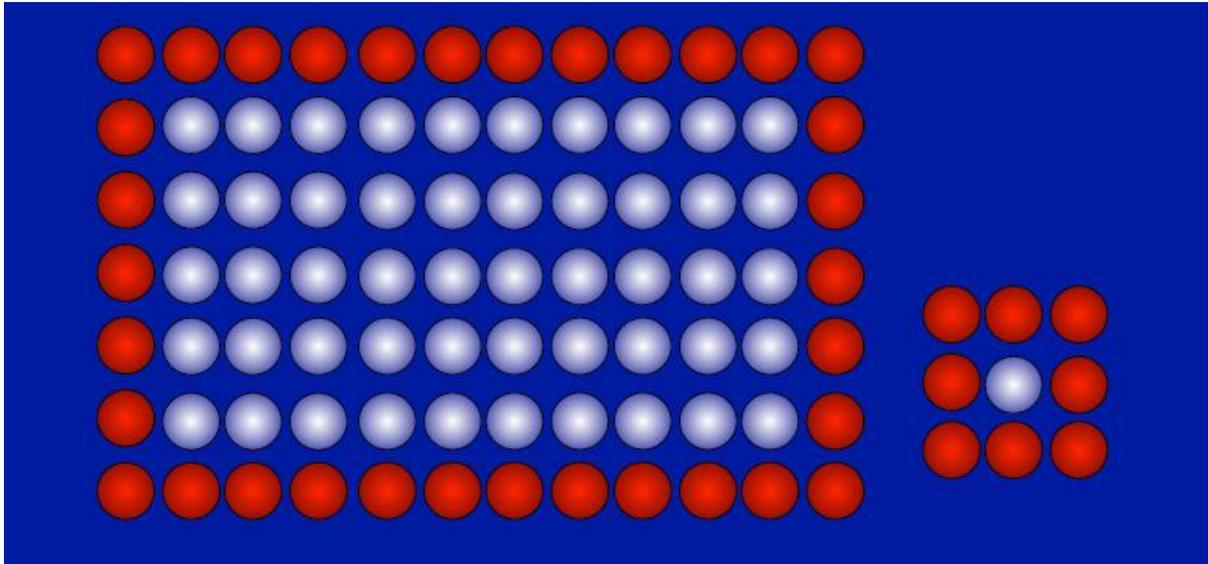


Porque o estudo de sistemas coloidais está sempre associado a propriedades superficiais?

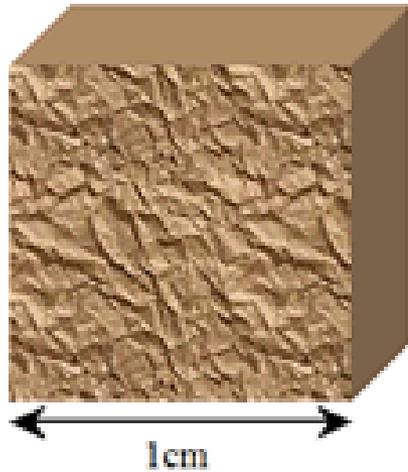
- A área interfacial entre a fase dispersa e o meio aumenta conforme seu tamanho diminui → propriedades interfaciais tornam-se mais importantes

- Aumento da área de superfície
 - Quanto menor o material o material maior a proporção de átomos na superfície, o que pode criar materiais muito mais reativos que aqueles comuns

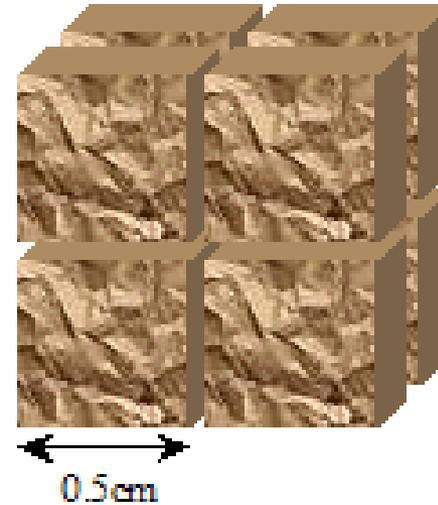
- # 30nm - 5%;
10nm - 20%;
3nm - 50%.



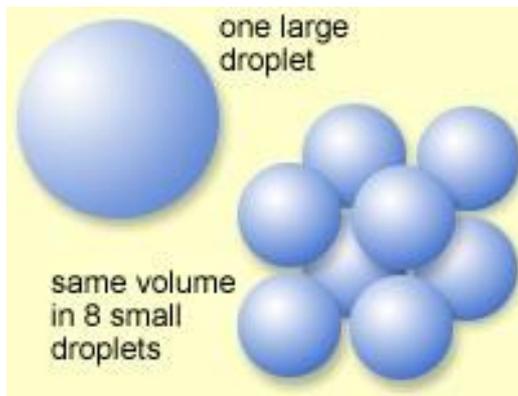
Cubic with 1 cm



Surface area $S=6\text{cm}^2$



Surface area $S=12\text{cm}^2$



1 cm³ de fase dispersa dividido

- cubos com 100 nm → 60 m² de área superficial
- Cubos com 10 nm → 600 m² de área total

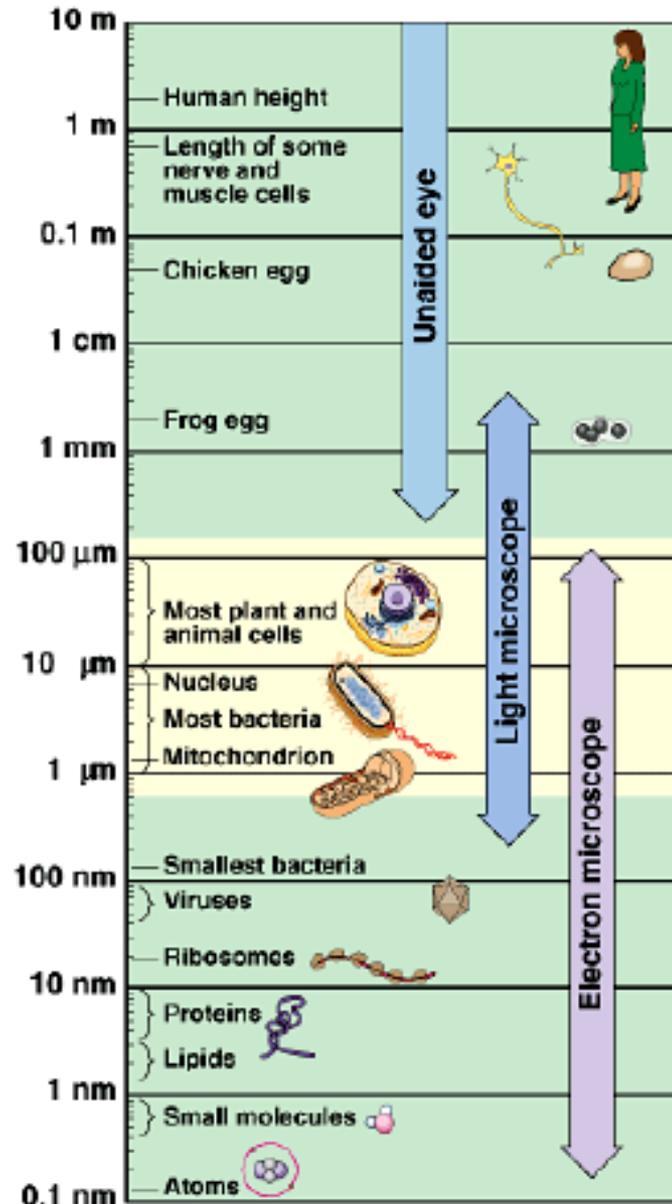
- Relação área interfacial por unidade de massa de esferas uniformes em uma dispersão é dada por:

$$\frac{\textit{área}}{\textit{massa}} = \frac{6}{\rho d}$$

Área específica para partículas com $\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3$

Diâmetro (diameter)	Área/g
1 cm	3 cm ² /g
1 mm	30 cm ² /g
10 ⁻² mm (10 μm)	0,3 m ² /g
1 μm	3,0 m ² /g
0,1 μm	30 m ² /g
10 nm	300 m ² /g

A escala nano- the nanoscale



- A grande região superficial é um dos fatores responsáveis pela atividade superficial, a capacidade de reduzir tensões superficiais e interfaciais
- Responsável pelas interações com outras partículas e o solvente

Fatores que contribuem para a natureza dos sistemas coloidais

1. Tamanho e forma das partículas
2. Propriedades superficiais
3. Interações partícula-partícula e partícula-solvente