

Superfícies e Interfaces

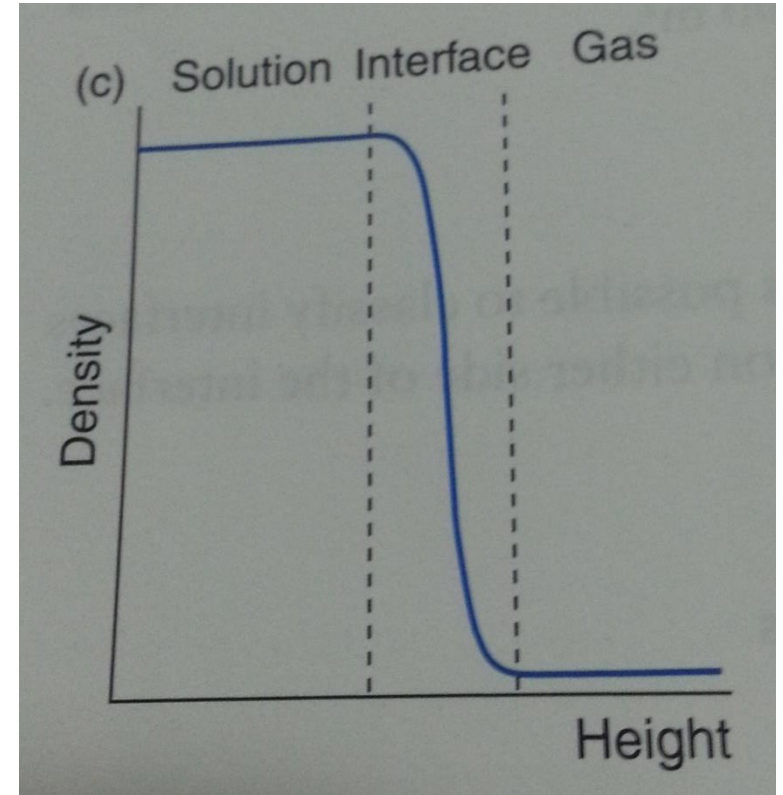
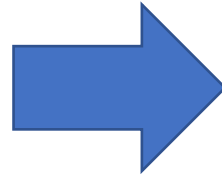
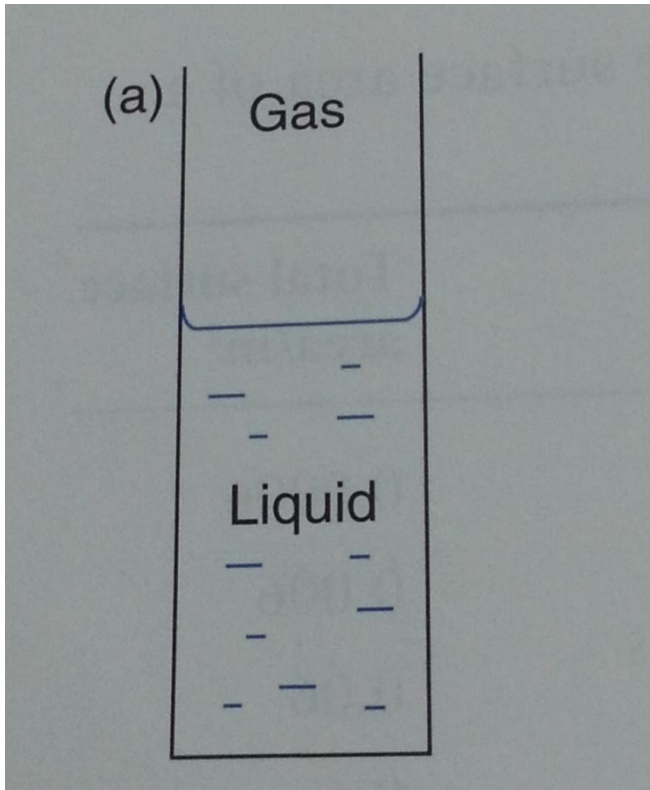
- Presente em tudo: última camada
- Catalisadores automotivos
- Alvéolo pulmonar: tensoativos



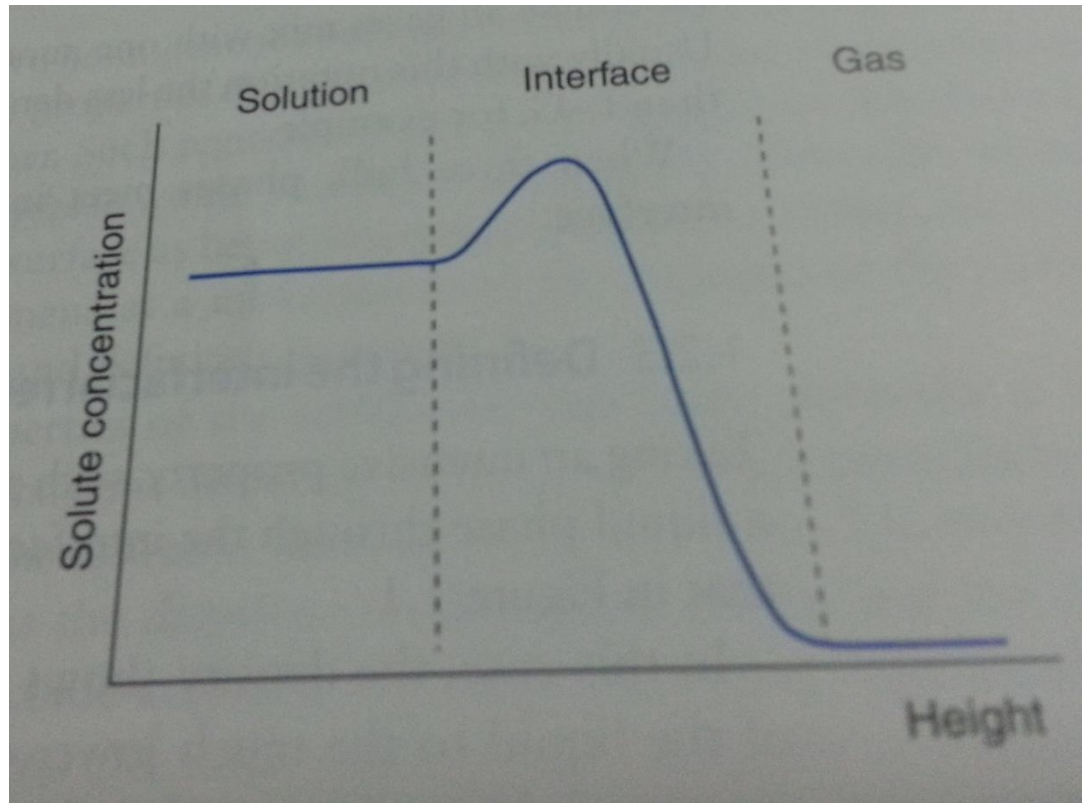
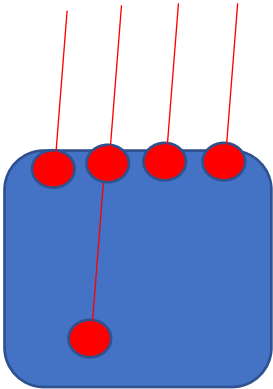
Não há interface gás-gás????

Superfície → fronteira entre duas fases na qual uma delas é gasosa

Definição da região interfacial



Adsorção: moléculas anfifílicas



Excesso superficial!!!

- Sistemas em equilíbrio: mínimo de energia livre de Gibbs
- Interface contribui para minimização em função da área da interface

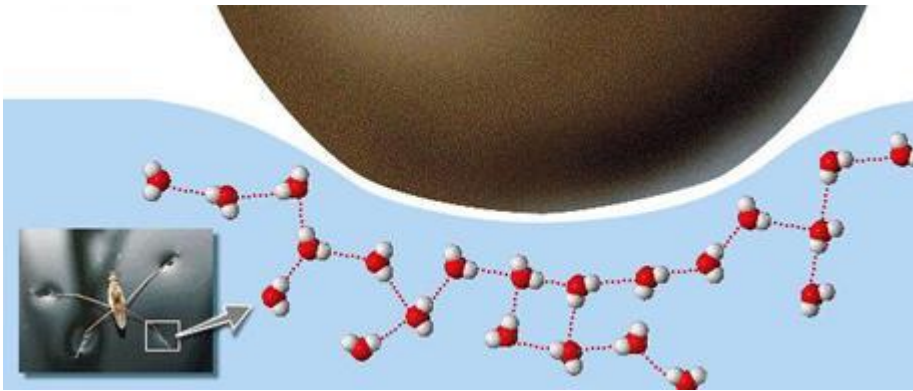
$$dG = \gamma dA + \text{outros termos}$$



- Tensão superficial: sempre positiva
- Para energia livre diminuir dA deve ser negativo
- Processos que diminuem o valor da tensão interfacial são energeticamente favoráveis

Tensão Superficial

- Explica uma variedade de fenômenos: capilaridade, gotas dos líquidos esféricas, espalhamento



Tensão Superficial e Interfacial

1. Trabalho necessário para aumentar a superfície/unidade de área

$$dw = \gamma d\sigma$$

$$dA = \gamma d\sigma$$

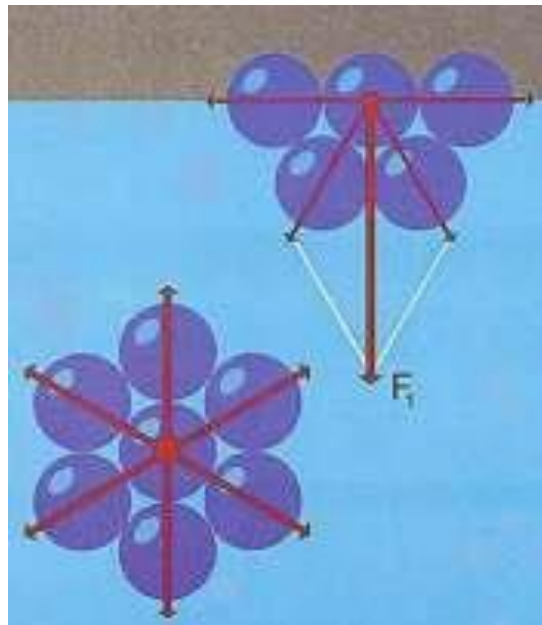
- Energia diminui ($dA < 0$) se a área diminuir ($d\sigma < 0$) → tendência de contração das superfícies

2. Força agindo por unidade de comprimento sobre a superfície

$$\gamma = \frac{F}{dx}$$

Unidades?

3. Resultado de forças intermoleculares



Dinâmico: 10^{-6} s

liquido	γ (mN/m)	γ_t (mN/m)
agua	72,8	
benzeno	28,9	35,0
Ácido acético	27,6	
Etanol	22,3	
N-octanol	27,5	8,5
octano	21,8	50,8

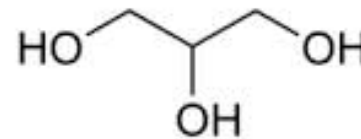
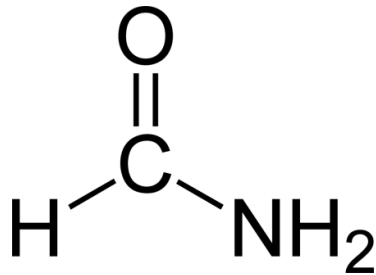
- Interface entre 2 líquidos: tensão interfacial → geralmente intermediária entre os dois líquidos puros

- Forças de curto alcance são responsáveis pelas tensões superficiais → van der Waals, ligação de hidrogênio, ligação metálica...

$$\gamma = \gamma^d + \lambda^p$$

Tabela 3: Energia superficial dos líquidos usados.

Líquidos	γ_l (mJ/m ²)	γ_l^p (mJ/m ²)	γ_l^d (mJ/m ²)
Água	72.8	51.0	21.8
Formamida	58.2	18.7	39.5
Glicerol	63.4	26.2	37.2



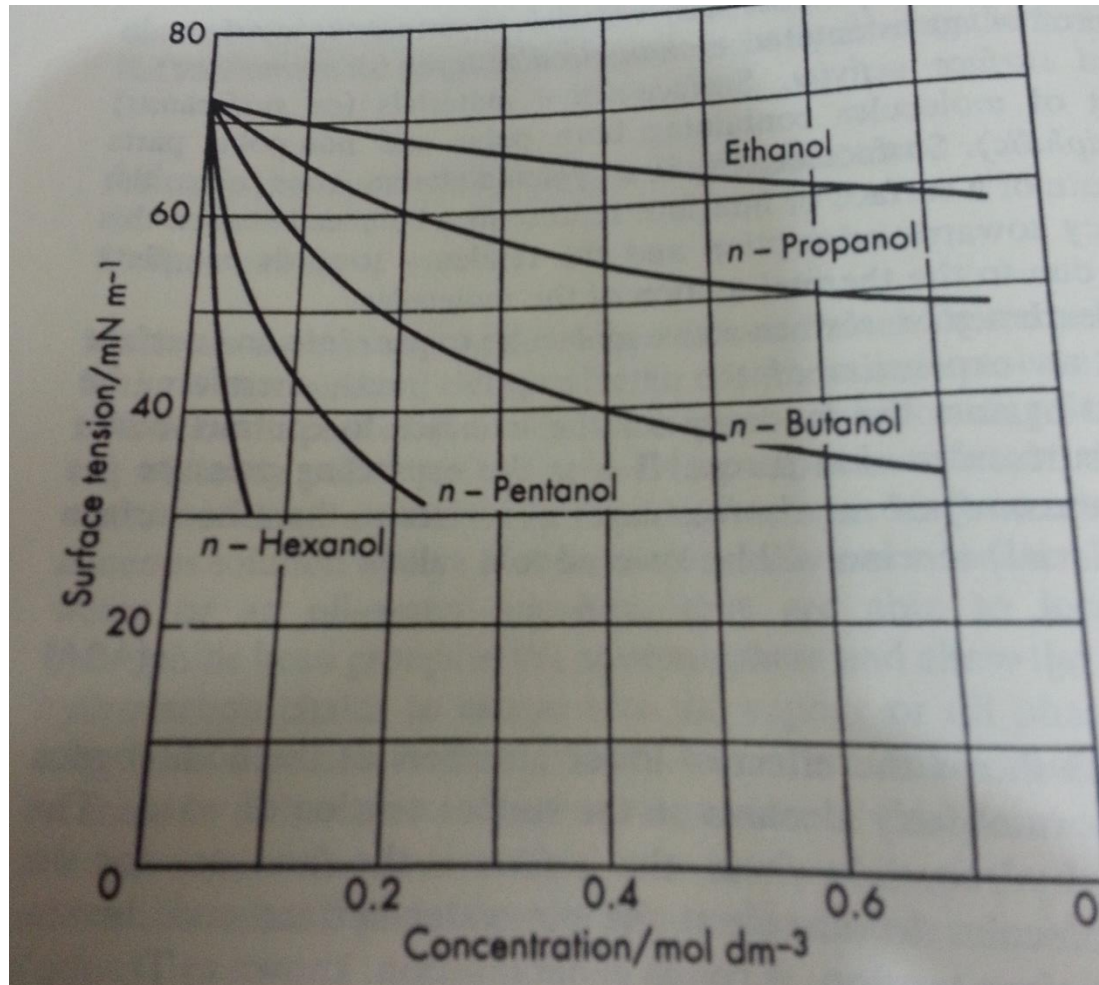
- Apenas contribuições dispersivas nos hidrocarbonetos

Adsorção e orientação em interfaces

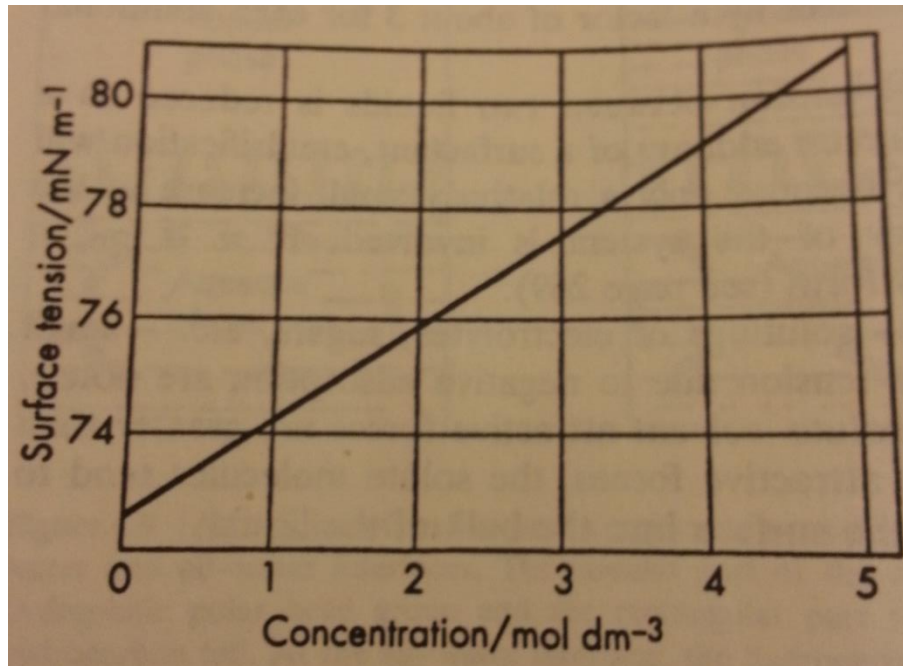
- Atividade superficial: adsorção de moléculas anfifílicas em superfícies ou interfaces como uma monocamada molecularmente orientada
- A tendência das moléculas anfifílicas se empacotarem na superfície leva à expansão da interface → deve ser balanceado contra a tendência de contração da superfície
- Pressão de expansão ou pressão superficial (π):

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Efeito da adição de alcoóis de cadeia curta sobre a tensão superficial da água

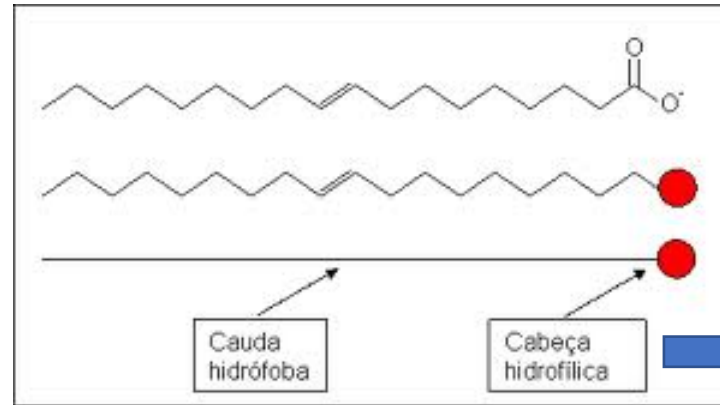


- Se a tensão interfacial entre dois líquidos for diminuída a valores suficientemente baixos ocorrerá emulsificação
- Adsorção negativa: interações atrativas soluto-solvente mais intensas que solvente-solvente → moléculas de soluto tendem a migrar para o interior da solução



NaCl + água

Classificação dos tensoativos

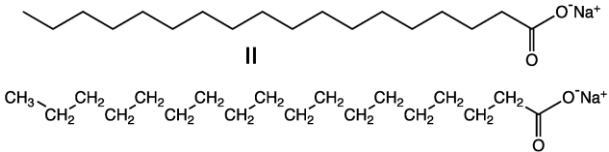


Geralmente grupo iônico → alta afinidade pela água (íon-dipolo)- tensoativos solúveis

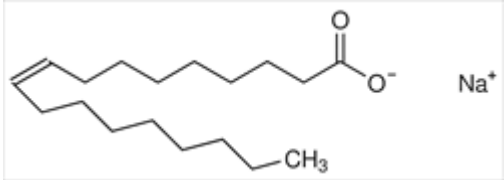
- ácido palmítico → insolúvel
 - palmitato de sódio → solúvel
- ?

Podem receber nomes: detergente, agente molhante, emulsificante e dispersante

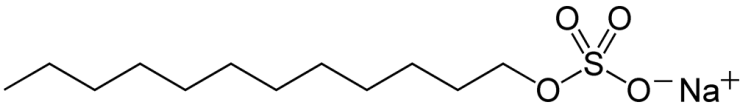
1. Aniônicos: mais utilizados (custo e performance)



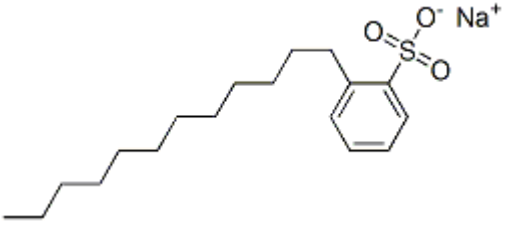
Estearato de sódio
Sal do ácido esteárico



Oleato de sódio
Sal do ácido oleico



Dodecil sulfato de sódio
Lauril sulfato de sódio
SDS



Dodecil benzeno sulfonato de sódio

2. Catiônicos: mais caros porém apresentam ação bactericida

Colgate[®]

Total[™]

Cetylpyridinium Chloride Antigingivitis / Antiplaque Mouthwash
ALCOHOL FREE

- ✓ Significantly reduces plaque
- ✓ Helps reduce gingivitis
- ✓ Delivers long-lasting fresh breath

12 HOUR PROTECTION
Against Plaque and Bacteria

PEPPERMINT

30 FL OZ (1.87 PT) 887 mL

NOTICE: Do not use if printed band around cap is broken or missing. To open child-safety cap, squeeze smooth sides while turning. Reclose tightly.

ALCOHOL FREE

Colgate Total Mouthwash

Drug Facts

Active ingredient (in each 20 mL)	Purpose
cetylpyridinium chloride (0.05% w/w)	Antigingivitis/Antiplaque

Use helps control plaque that leads to gingivitis

Warnings
Keep out of reach of children under 6 years of age. If more than used for rinsing is accidentally swallowed, get medical help or contact a Poison Control Center right away.

Stop use and ask a dentist if

- gingivitis, bleeding, or redness persists for more than 2 weeks
- you have painful or swollen gums, pus from the gum line, loose teeth, or increasing spacing between the teeth

These may be signs or symptoms of periodontitis, a serious form of gum disease.

Directions

adults and children 12 years of age and older	vigorously swish 20 mL (4 teaspoons) of rinse between your teeth twice a day for 30 seconds and then spit out
children 6 years to under 12 years of age	supervise use
children under 6 years of age	do not use

Other Information

- store at controlled room temperature 20-25° C (68-77° F)
- this rinse is not intended to replace brushing or flossing

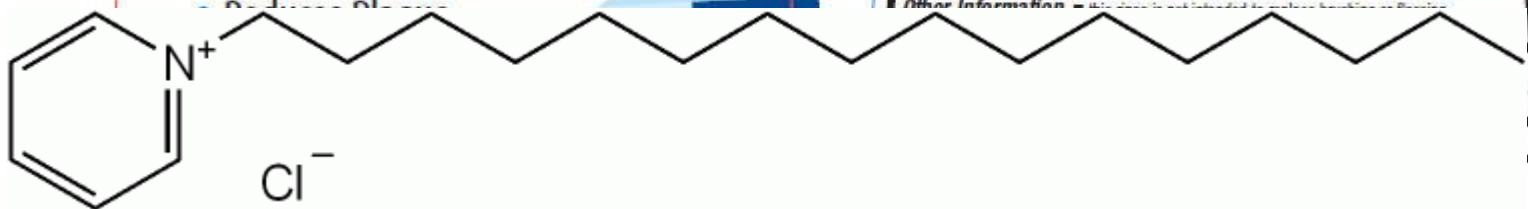
Inactive ingredients
water, glycerin, propylene glycol, sorbitol, polysorbate 20, sodium benzoate, flavor, phosphoric acid, menthol, sodium saccharin, FD&C blue no. 1

Questions or comments? Call toll-free 1-800-468-6502

Dist. by: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
New York, NY 10022 Made in U.S.A.

0 95587 09500 6

*Kills Germs That Cause Bad Breath

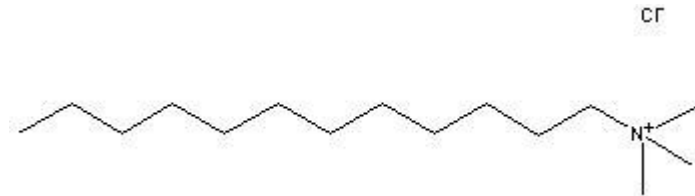


of rinse between your teeth twice a day for 30 seconds and then spit out. Do not swallow the rinse
 ■ children 6 years to under 12 years of age: supervise use
 ■ children under 6 years of age: do not use.

- Sais de amônio quaternário

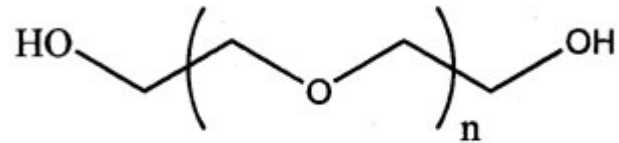


Brometo de cetiltrimetil amônio
CTAB

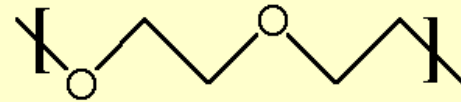


Cloreto de dodecilamina

3. Não-iônicos

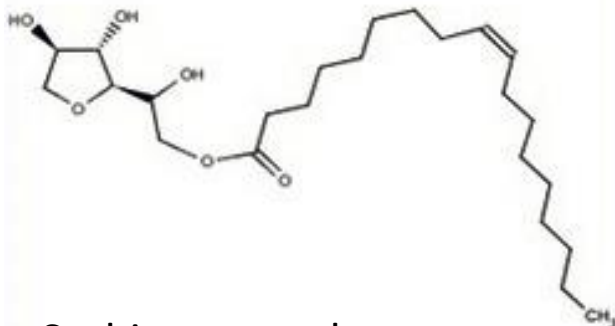


PEG

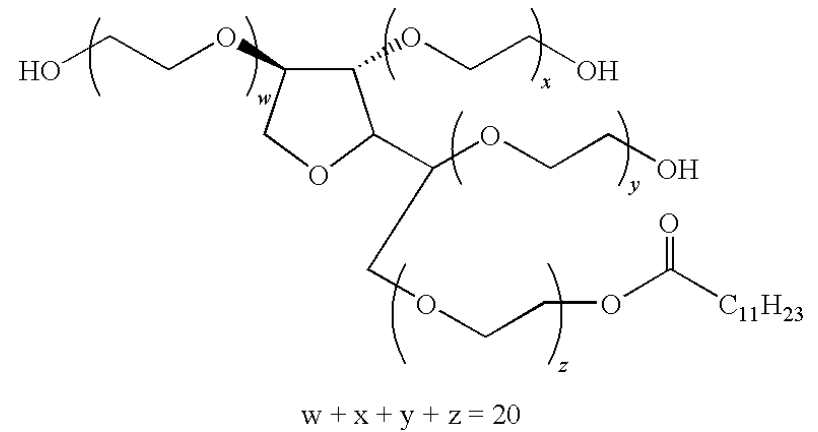


PEO

Óxidos de polietileno

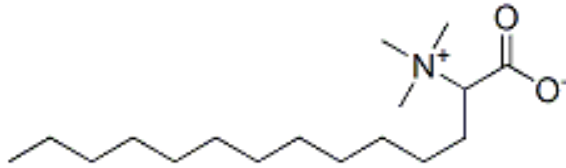


Sorbitan monooleato
Span

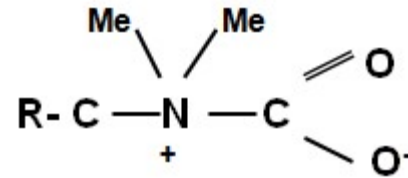


Esteres sorbitan polioxi etileno
Tween

- 4. Anfotéricos ou zwitteriônicos



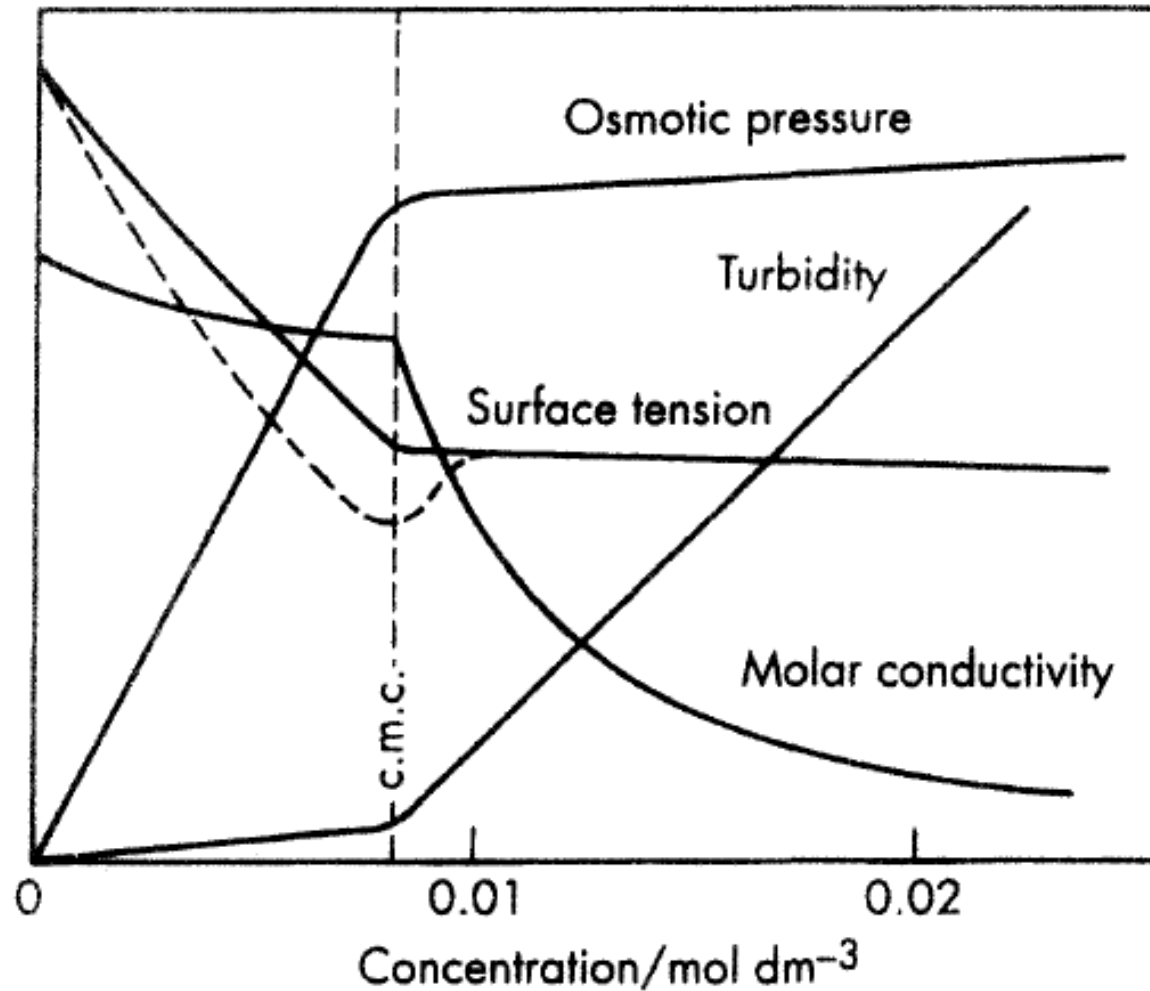
Dodecil betaína



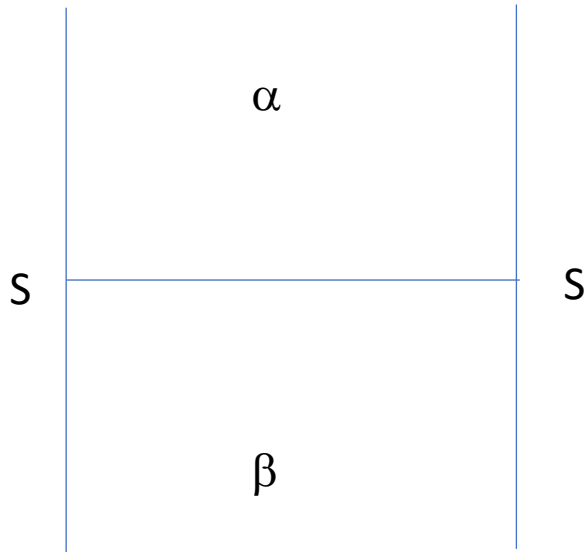
Adsorção

- Depende da taxa de difusão do tensoativo a partir da solução até a interface
- Depende da estrutura do tensoativo e concentração
- Impurezas
- Termodinâmica de adsorção- Equação de Gibbs
- Estimativa da tensão superficial

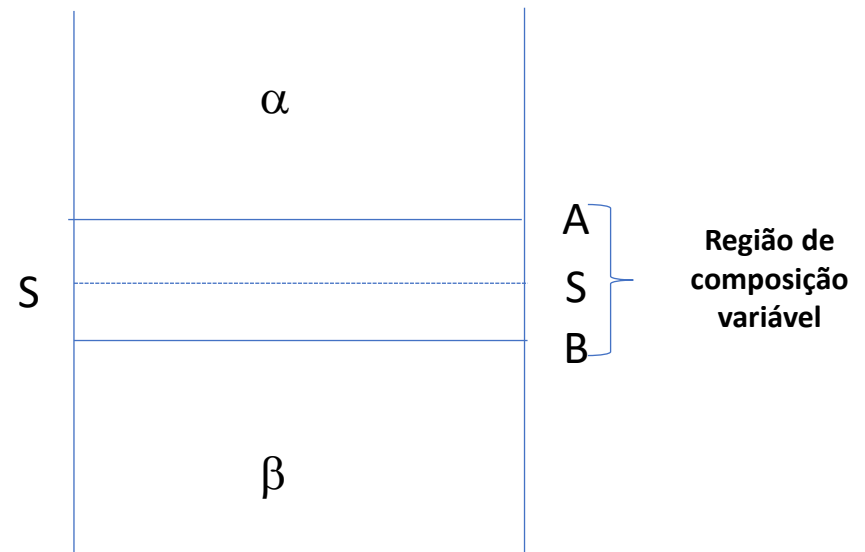
Propriedades Físico-Químicas de soluções de tensoativos



Sistema Ideal



Sistema Real



• Concentração superficial de excesso ou excesso superficial (positivo ou negativo)

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}$$


n_i^σ → Número de mols do componente i no plano superficial σ

A → Área superficial

- A energia total do sistema é dada por:

$$U = TS - pV + \sum \mu_i n_i$$

- Para a região superficial σ :

$$U^\sigma = TS^\sigma - pV^\sigma + \gamma A + \sum \mu_i n_i^\sigma$$


Sinais opostos

$P \rightarrow$ força expansão

$\gamma \rightarrow$ força de contração

- Derivando (1):

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - S^\sigma dT - pdV^\sigma - V^\sigma dp + \gamma dA + Ad\gamma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i$$

- Pelas 1ª e 2ª lei da termodinâmica (p e T cte):

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

- E para a superfície (2):

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^\sigma$$

- Subtraindo 2 de 1: (T e p cte) Cálculo das propriedades de excesso:

$$d\gamma = -\sum \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = -\sum \Gamma_i d\mu_i$$

- Para um sistema de 2 componentes (solvente e soluto)

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B$$

- Na superfície o excesso superficial do solvente é 0, portanto:

$$d\gamma = -\Gamma_B d\mu_B$$

- Os potenciais químicos relacionam-se com as atividades:

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B$$

$$d\mu_B = RT d \ln a_B$$

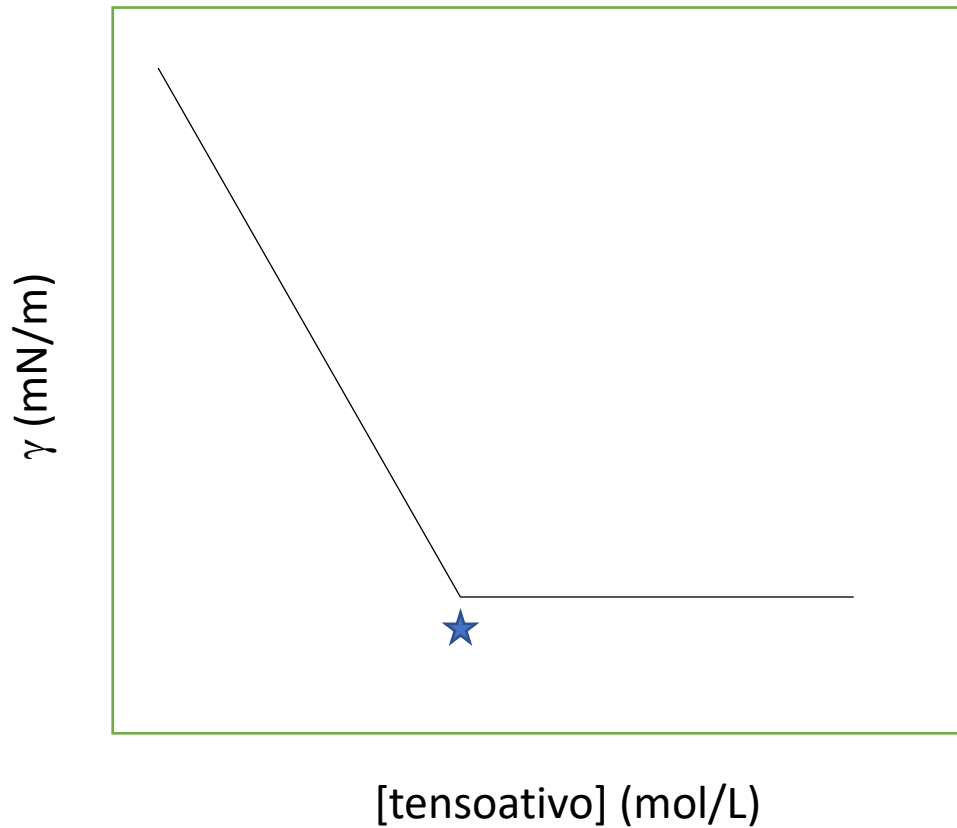
- Portanto:

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_B} \quad \rightarrow \quad a=c \text{ para soluções diluídas}$$

Equação de Gibbs

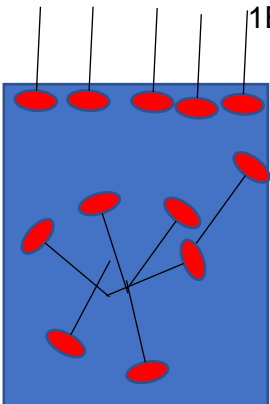
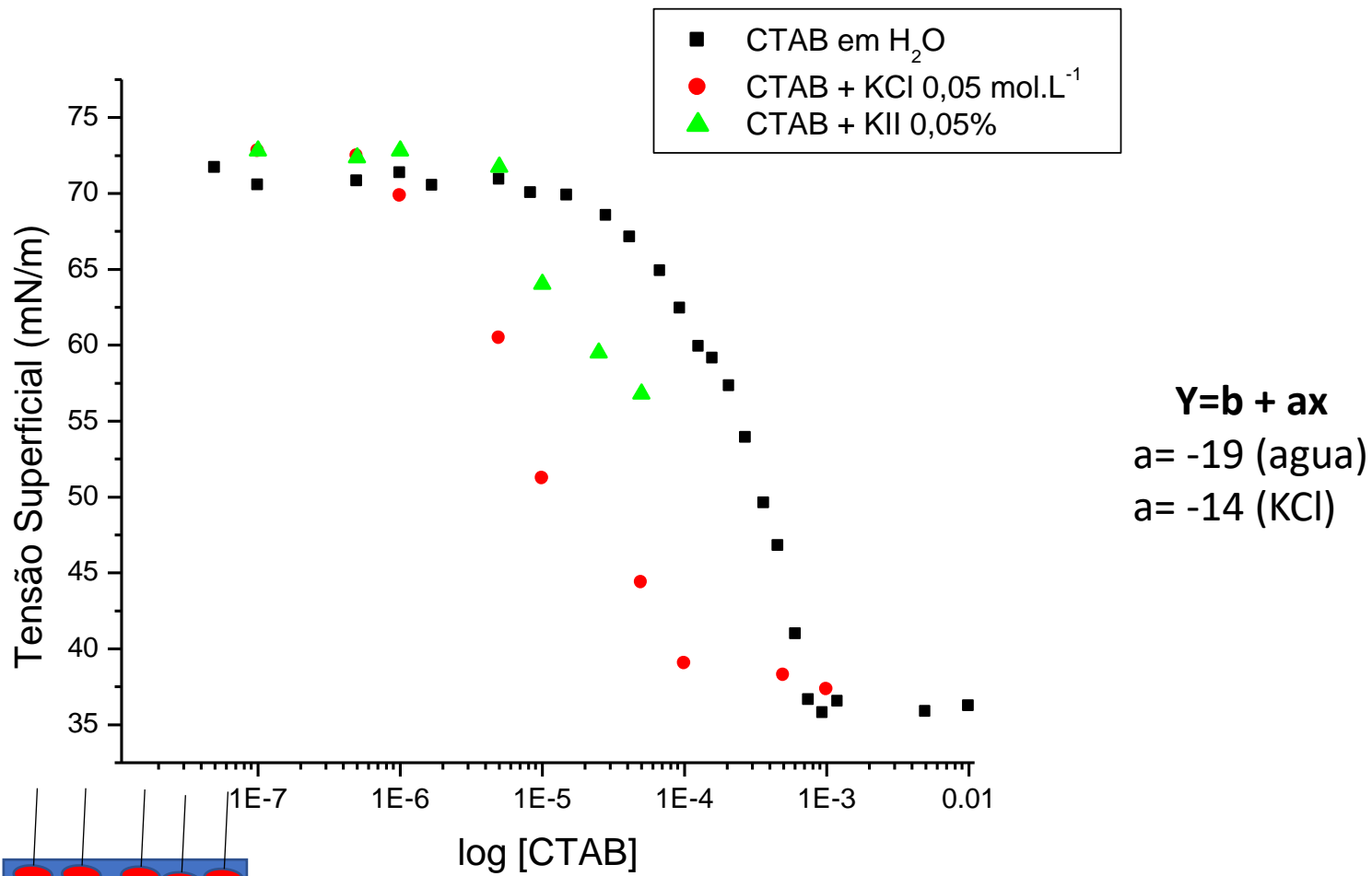
Variação da Tensão Superficial

Isoterma de adsorção de Gibbs



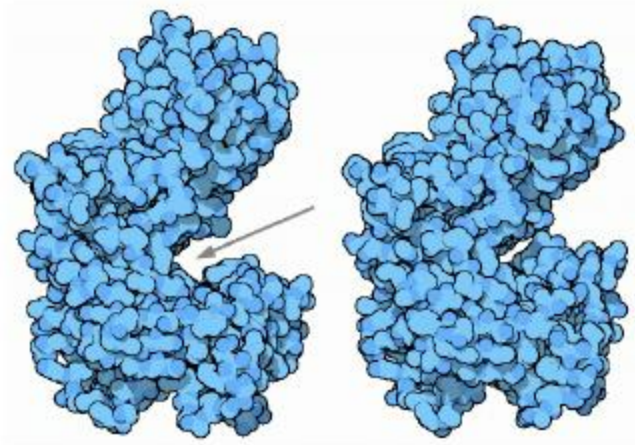
$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc} \quad \text{mol/m}^2$$

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c}$$



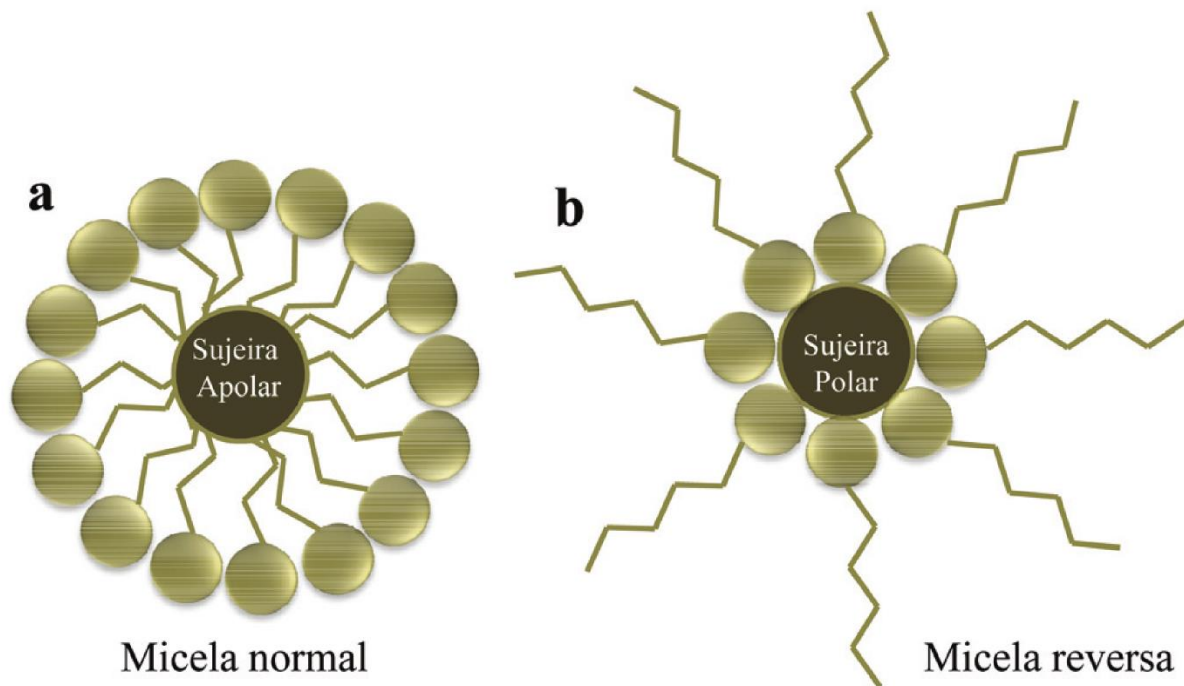
água: $4,6 \times 10^{21}$ moléculas/m²
 KCl: $3,4 \times 10^{21}$ moléculas/m²

- Valores típicos para macromoléculas:
proteína (hexokinase)



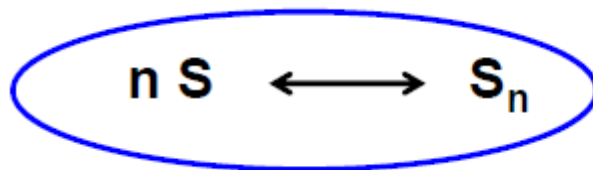
$$\Gamma = 8,80 \cdot 10^{17} \text{ moléculas/m}^2$$

- Formação de agregados → micelas

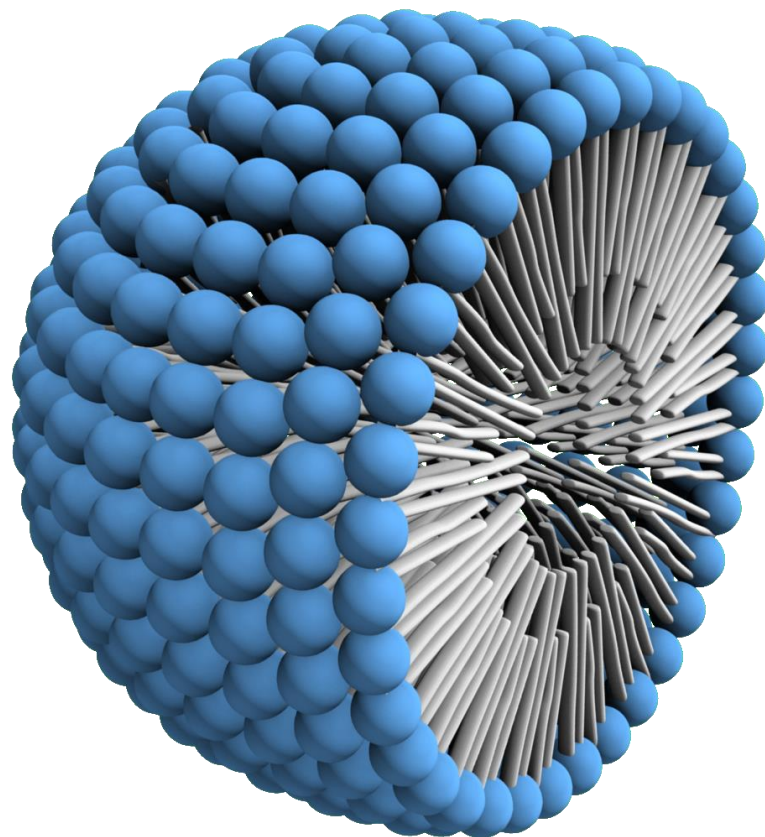
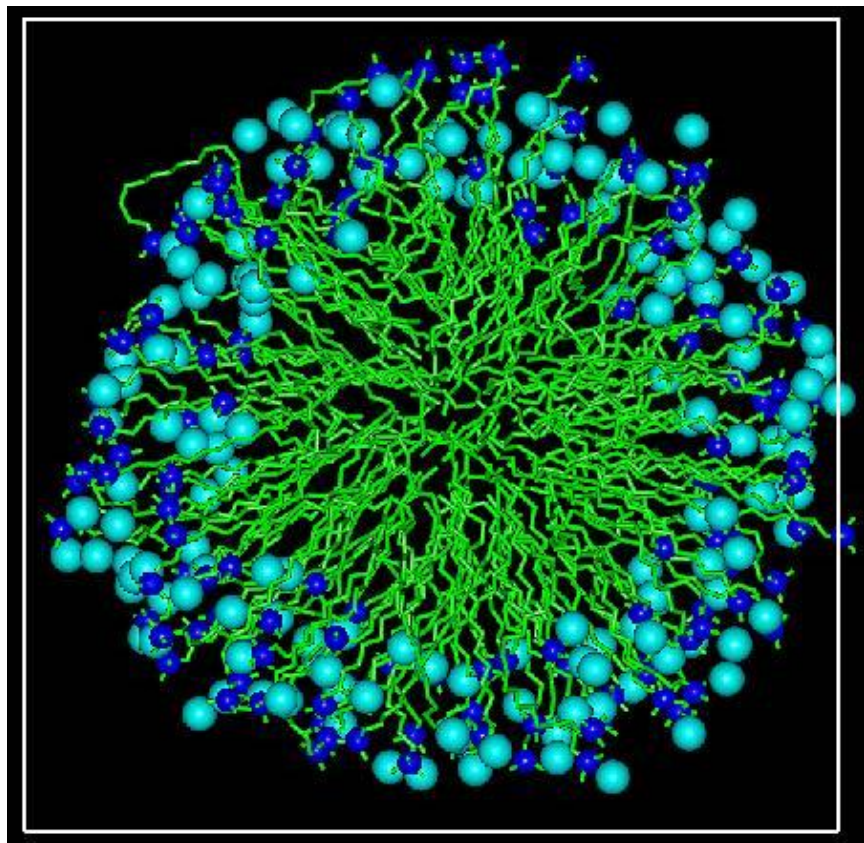


SBQ

<http://qnint.s bq.org.br>



n = número de agregação



Micelização

- C.M.C → concentração acima da qual a formação de micelas torna-se apreciável
- Não configura uma transição de fase real → não há separação macroscópica
- Diminuição da energia interfacial das soluções de tensoativo

Fatores favoráveis à micelização

1. Atração intermolecular entre as cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos no interior das micelas
2. Efeito hidrofóbico → aumento das interações água-água

Tensoativo	CMC (mM)
Cloreto de dodecilamônio	14,7
Cloreto de dodeciltrimetilamônio	20,3
Brometo de dodeciltrimetilamônio	15,6
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	0,92
Dodecil sulfato de sódio	8,3
Decil sulfato de sódio	33,0
Dodecanoato de sódio	27,8
p-dodecilbenzeno sulfonato de sódio	1,20
$C_{12}E_5$	0,065
$C_{10}E_5$	0,90
$C_{12}E_7$	0,069

Fatores que afetam a C.M.C.

1. Aumento da cadeia hidrofóbica do tensoativo: favorece a formação de micelas (cada $-\text{CH}_2$ diminui a CMC pela metade)

Table 4.3 Critical micelle concentrations for a homologous series of sodium alkyl sulphates in water at 40°C^{11}

Number of carbon atoms	8	10	12	14	16	18
c.m.c./ 10^{-3} mol dm^{-3}	140	33	8.6	2.2	0.58	0.23

Tensoativo	cmc (mmo/L)	n
Brometo de deciltrimel amônio C_{10}TAB	68	36
Brometo de dodeciltrimel amônio C_{12}TAB	15,3	50
Brometo de tetradeciltrimel amônio C_{14}TAB	3,02	75
Brometo de cetiltrimel amônio C_{16}TAB	1.0	

Cloreto de dodecilamônio	14,7
Cloreto de dodeciltrimetilamônio	20,3
Brometo de dodeciltrimetilamônio	15,6
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	0,92
Dodecil sulfato de sódio	8,3
Decil sulfato de sódio	33,0
$C_{12}E_5$	0,065
$C_{10}E_5$	0,90

2. Tipo de cabeça polar: CMC iônicos > não-iônicos

Tensoativo	CMC (mM)
Cloreto de dodecilamônio	14,7
Dodecil sulfato de sódio	8,3
Dodecanoato de sódio	27,8
$C_{12}E_5$	0,065

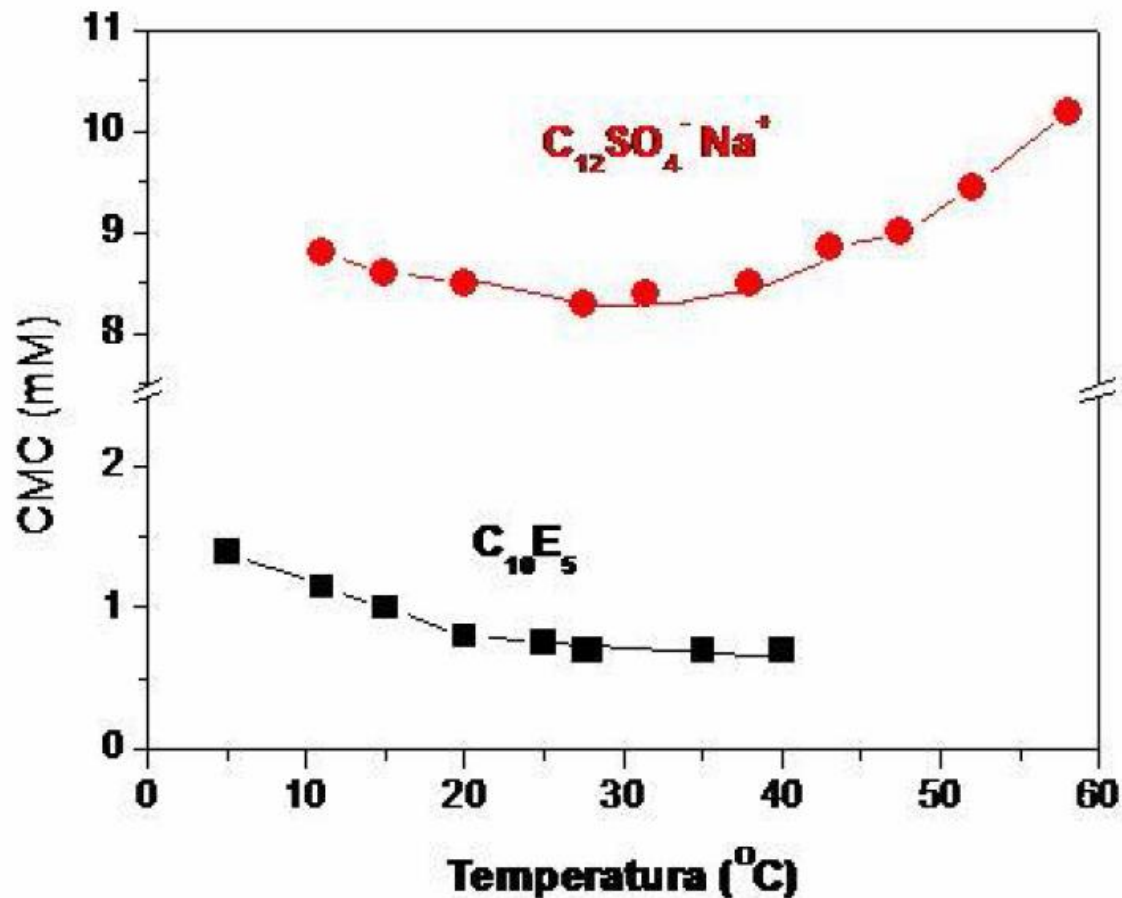
3. Tipo de contra-íon: ânions mais polarizáveis formam sais menos solúveis

Cloreto de dodeciltrimetilamônio	20,3
Brometo de dodeciltrimetilamônio	15,6

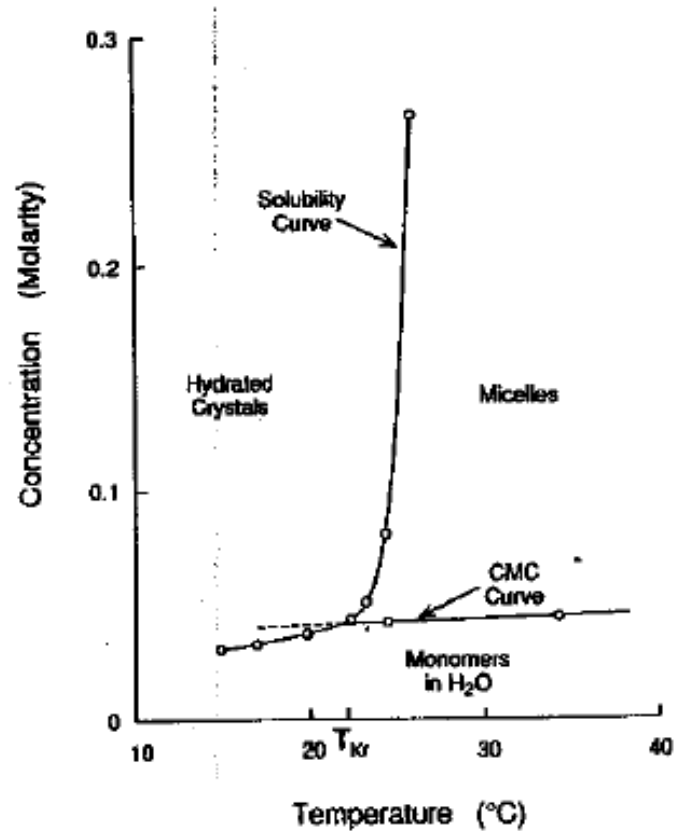
4. Para micelas iônicas a adição de eletrólitos simples diminui a CMC: diminuem a repulsão entre os grupos carregados nas superfícies das micelas

Tensoativo	NaCl (mmo/L)	cmc (mmol/L)	n
Dodecil sulfato de sódio	0	8,1	80
	20	3,82	94
	100	1,39	112
	200	0,83	118

5. Agitação térmica atua contra a micelização: aumento da temperatura aumenta a CMC dos tensoativos iônicos e diminui a CMC dos não-iônicos

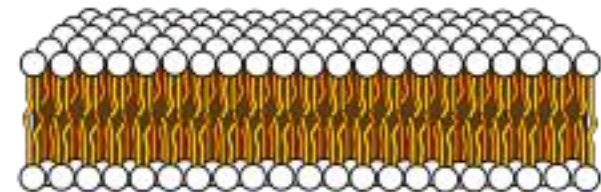
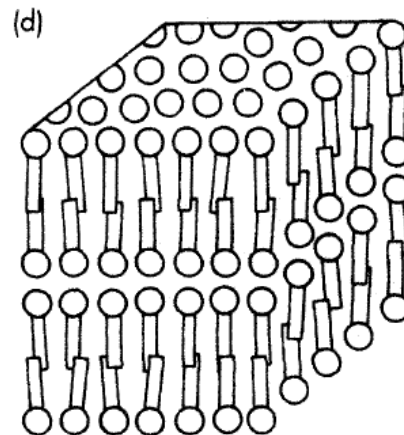
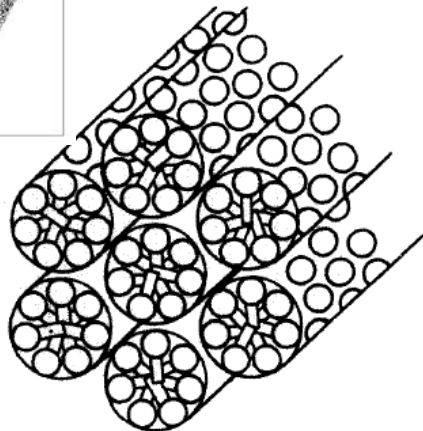
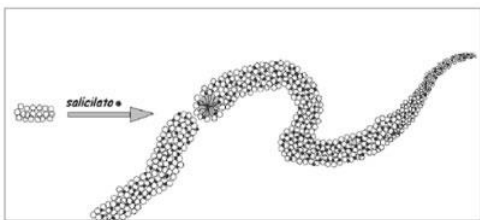
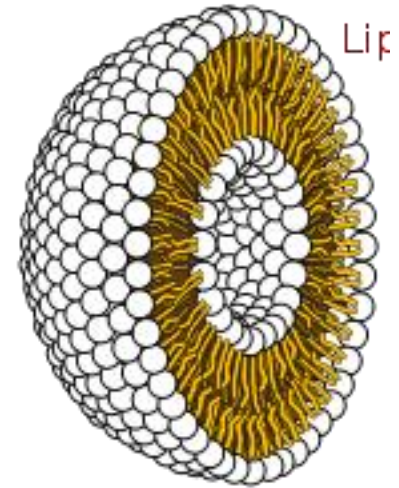
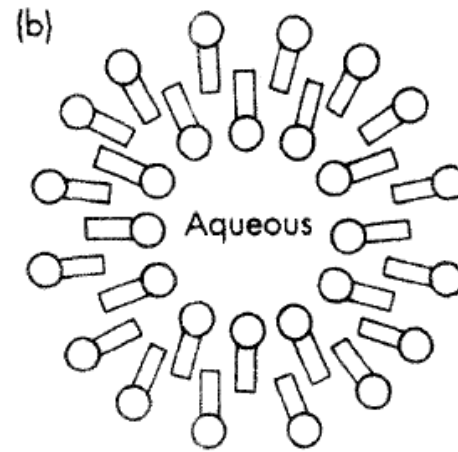
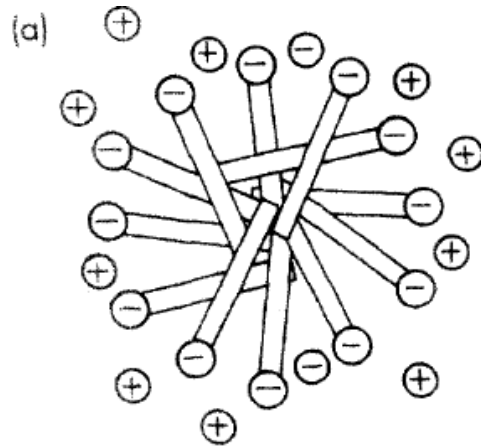
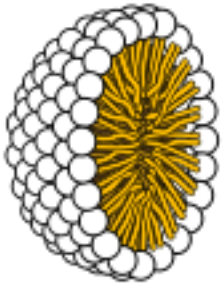


→ Ponto de Kraft (iônicos): aumento abrupto de solubilidade acima de uma dada temperatura



→ Ponto de névoa ou turvamento (não-iônicos): diminuição da interação dos grupos etoxilados com a água

Estrutura das micelas

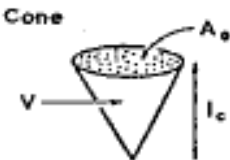




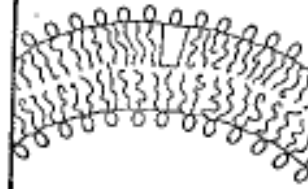



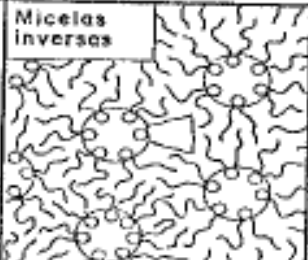


Parâmetro Crítico de Empacotamento (CPP)

$$CPP = V / (L A)$$

A – área grupo polar

V, L- volume e comprimento da cadeia

Lípido	Parâmetro crítico de empacotamento $V/A_0 l_c$	Tipo de empacotamento crítico	Estruturas formadas
Lípidos de cadeia única (surfactantes) com grupo cabeça polar de área grande: SDS e CTAB	$< 1/3$	Cone 	Micelas esféricas 
Lípidos de cadeia única com pequena área de grupo cabeça polar: SDS e CTAB em alta concentração	$1/3-1/2$	Cone truncado 	Micelas cilíndricas 
Lípidos de cadeia dupla com grande área de grupo cabeça polar, cadeias fluídas: Fosfatidilcolina (Lecitina), fosfatidilserina, fosfatidilglicerol, fosfatidilinositol, ácido fosfatídico, DGDG, dihexadecil fosfato, sais de dialquil dimetilamônio	$1/2-1$	Cone truncado 	Bicamadas flexíveis, vesículas 
Lípidos de dupla cadeia com pequena área de grupo cabeça polar, lípidos aniônicos em alta concentração cadeias saturadas: fosfatidilserina + Ca^{2+}	~ 1	Cilindro 	Bicamadas planares 
Lípidos de dupla cadeia com pequena área de grupo cabeça polar, lípidos não iônicos, cadeias poli(cis) insaturadas: fosfatidiletanolamina insaturada, cardiolipino + Ca^{2+} , ácido fosfatídico + Ca^{2+} , colesterol, MGDG	> 1	Cone truncado invertido ou cunha 	Micelas inversas 

Termodinâmica de Micelização

$$\Delta G = RT \ln cmc$$

- Análise das contribuições específicas

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Tensoativos não-iônicos → micelização sempre endotérmica (desidratação)
- Tensoativos iônicos → variável

SDS a 25° C

$$\Delta G_{\text{mic}} = -21 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{mic}} = +2,54 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{mic}} = +81,9 \text{ kJ/mol}$$

- **Processo controlado pela entropia ($\Delta S > 0$) → Efeito hidrofóbico**