

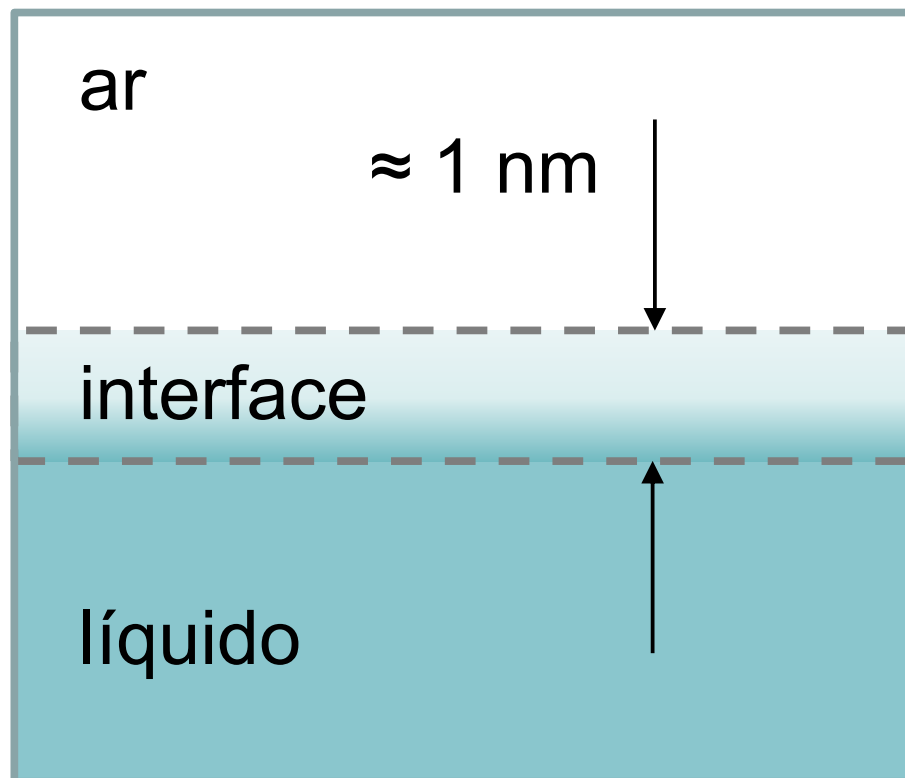
# qfl2427 - Físico - Química XVIII - 2024

**Roberto M. Torresi**

Depto. Química Fundamental, Instituto de Química,  
Universidade de São Paulo,  
São Paulo, Brazil

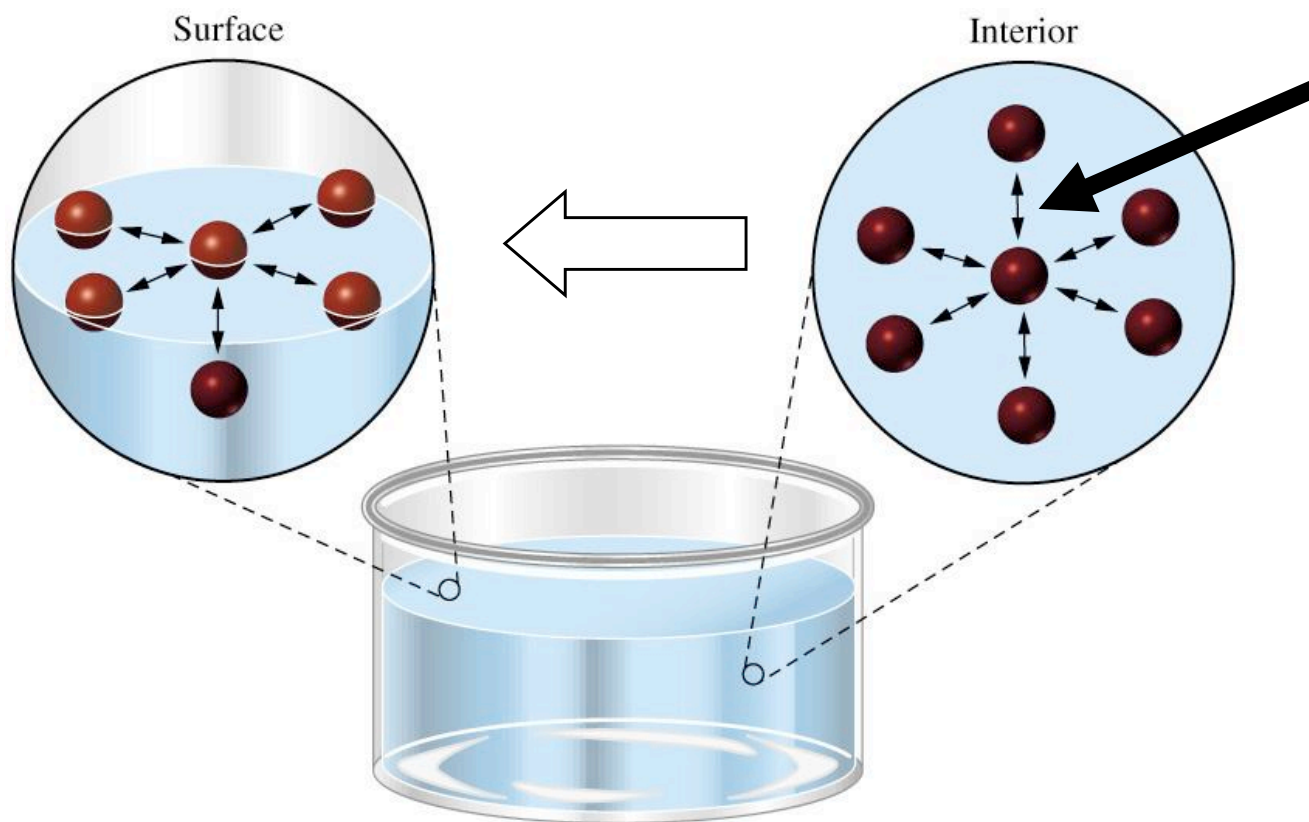
e-mail: [rtorresi@iq.usp.br](mailto:rtorresi@iq.usp.br) ou [rtorresi@usp.br](mailto:rtorresi@usp.br)

## Interface líquido - ar



Interface  $\neq$  “bulk”

# Relationship between the chemical structure of the molecules of a pure liquid and its Surface Tension



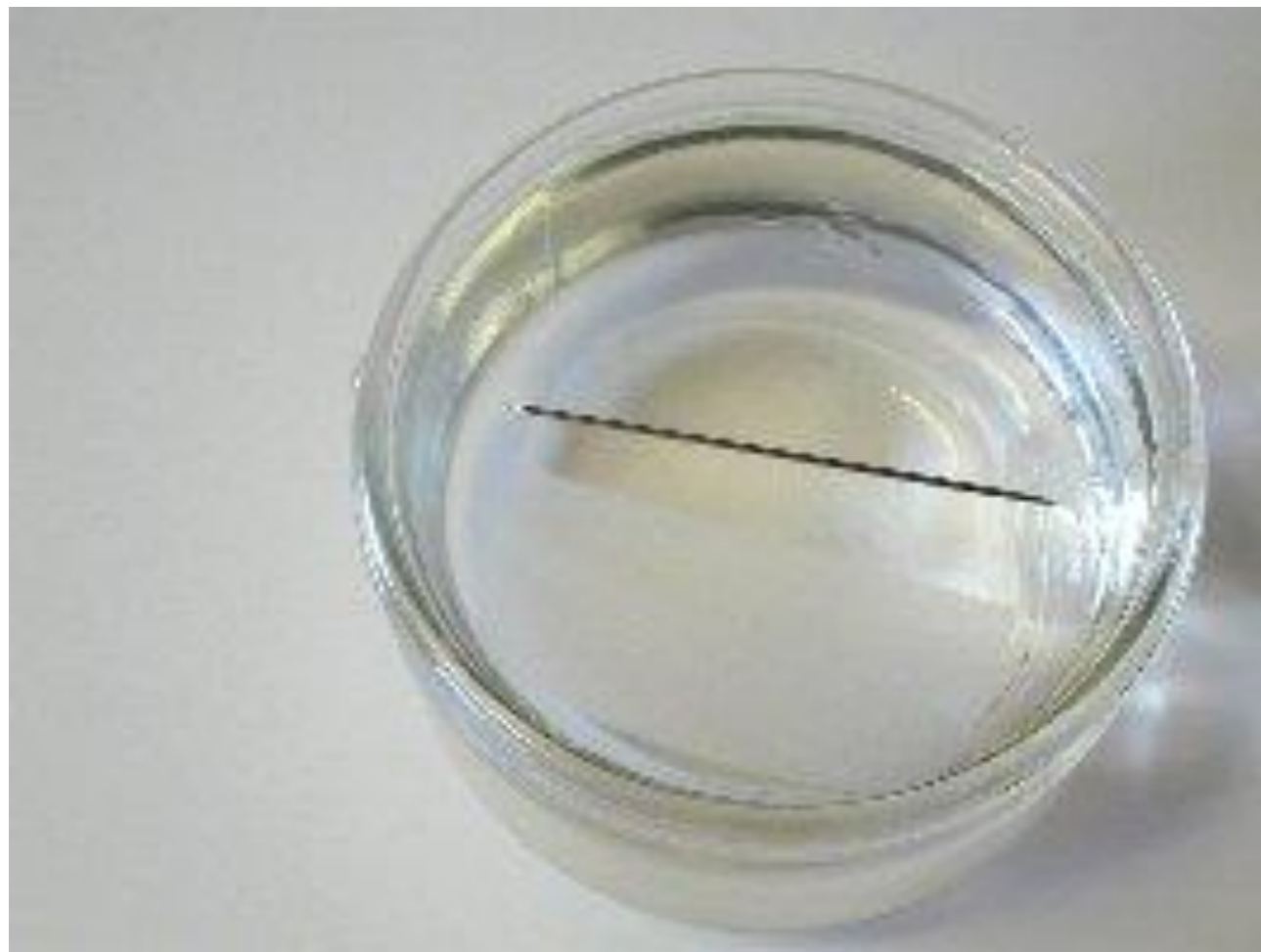
What are the intermolecular interactions that are lost by the molecules at the surface?

One obvious one are the van der Waals or dispersion forces.

The second are the dipole-dipole interactions.

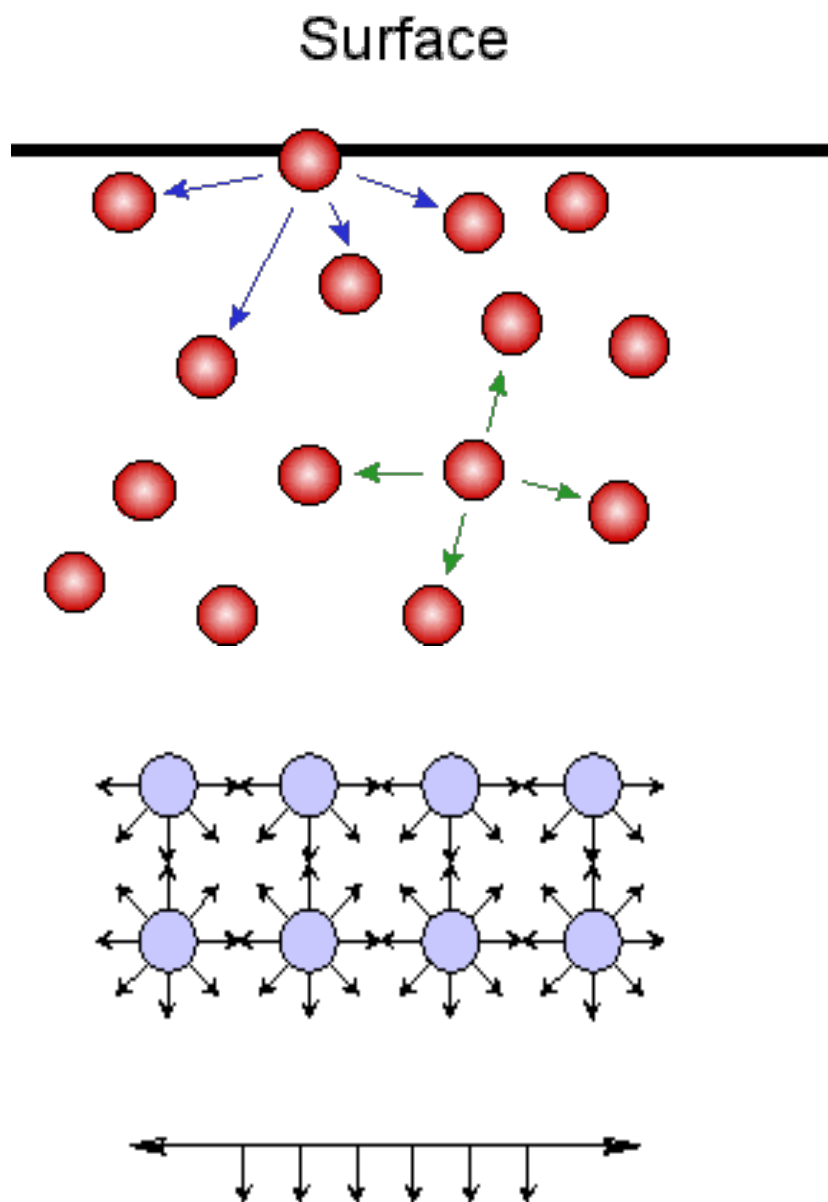
But what about hydrogen bonds?

# Por que a agulha flutua sobre a água?



# Por que o inseto pode andar sobre a água?





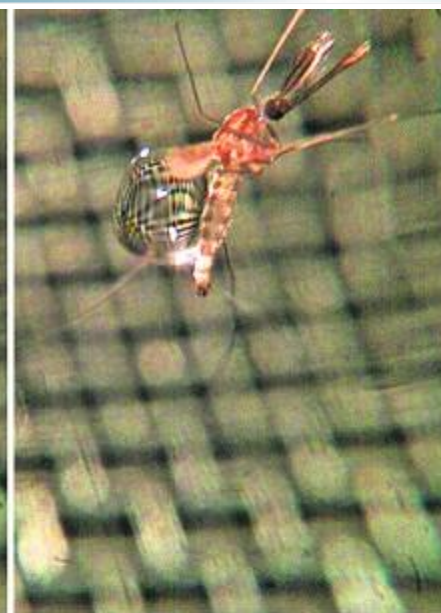
✓ As moléculas no interior sofrem forças atrativas em todas as direções.

✓ As moléculas da superfície só têm moléculas vizinhas do lado interno e, portanto, só experimentam forças que tendem a “puxa-las” para dentro.

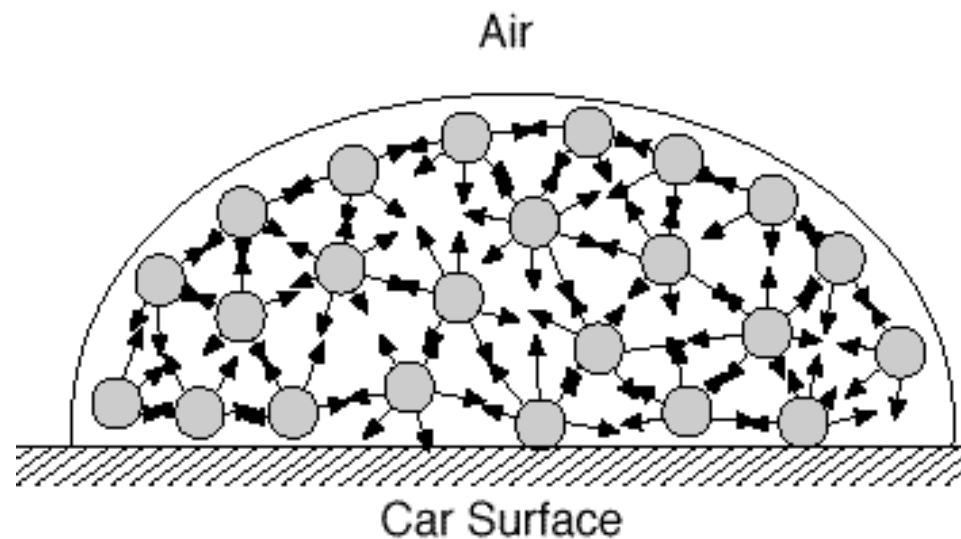
✓ Qual é a resultante desta compensação de forças assimétricas?

✓ A superfície do líquido tomará forma de maneira que a menor quantidade de moléculas permaneçam na superfície.

✓ A área superficial tende a diminuir.



A forma esférica é a que apresenta menor relação superfície/volume



Molecules inside a water drop are attracted in all directions. Drops on the surface are attracted to the sides and inward.

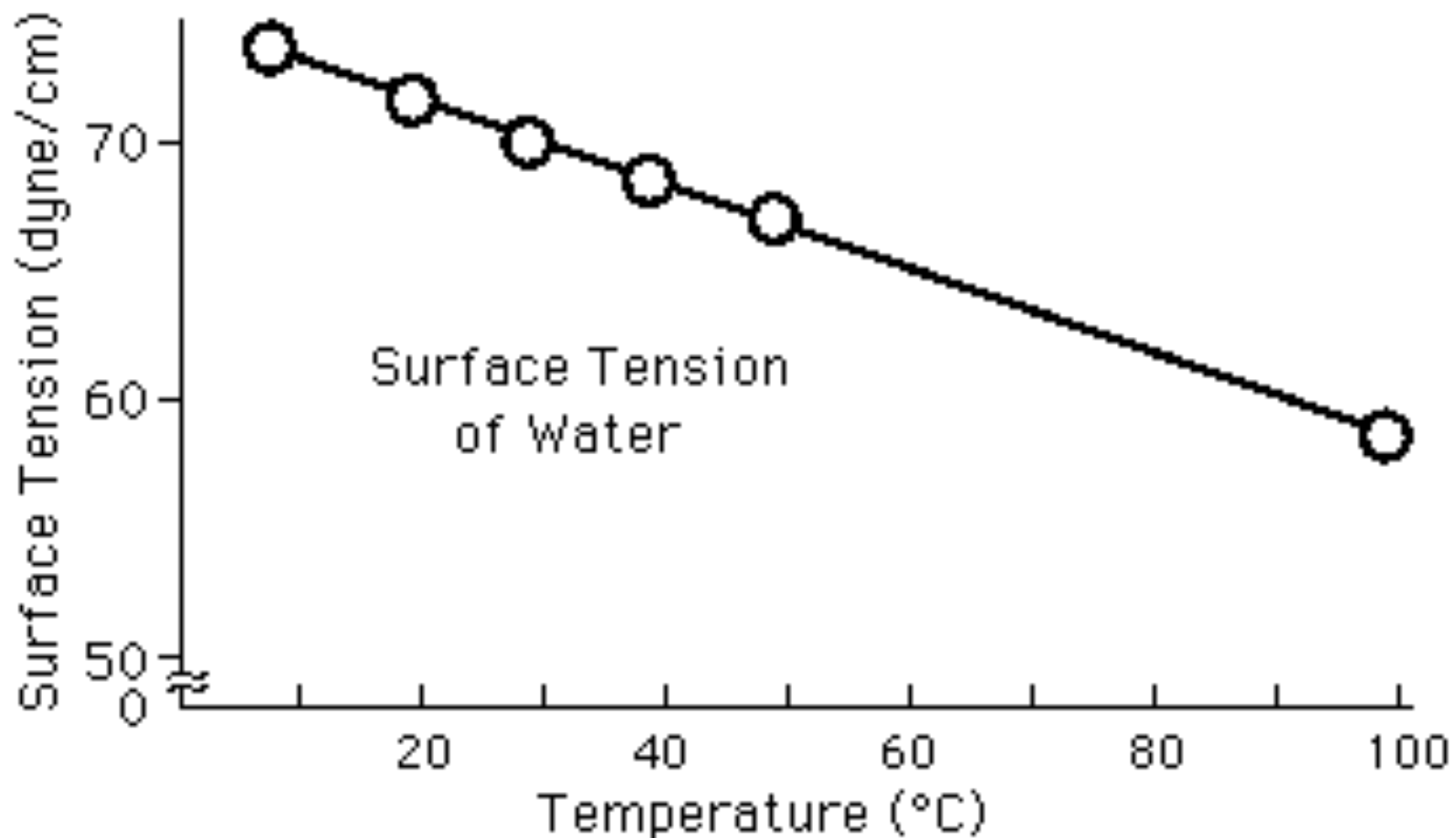
- ✓ O empacotamento das moléculas da superfície será maior que das moléculas do interior do líquido.
- ✓ As moléculas da superfície formarão uma espécie de “pele” que será mais resistente a perturbações moleculares.
- ✓ O trabalho que deve ser realizado para quebrar esta estrutura coesa e, portanto, aumentar a área da superfície é chamado de **Tensão Superficial**.



Tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar a área superficial ( $\sigma$ ) de um líquido numa determinada quantidade ( $d\sigma$ )

$$dW = \gamma d\sigma$$

Interações do tipo ligações de H  $\rightarrow$  alta tensão superficial a 20°C  
 $\sigma = 72 \text{ Dyn/cm}$  ou  $0,072 \text{ N/m}$



<https://www.youtube.com/watch?v=KYxpNGdQ6DA>

## **Vídeo “Passageiros”**

<https://www.youtube.com/watch?v=EzahpSqGbVg>

**Water drops in space**

<https://www.youtube.com/watch?v=s63JXdsL5LU>

**ISS water**

NASA/TM—1998-207915



## Effect of Gravity on Surface Tension

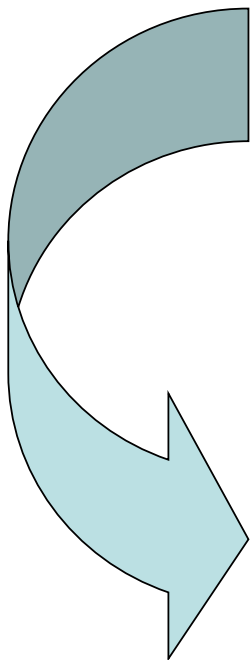
M.M. Weislogel  
Lewis Research Center, Cleveland, Ohio

M.O.J. Azzam and J.A. Mann  
Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio

**TABLE I.—MEASURED SURFACE TENSION  
(USING LIGHT SCATTERING TECHNIQUE)  
OF WATER/AIR SYSTEM AT 22C, UNDER  
A GRAVITY FIELD OF  $\pm 1g_0$ . (ALL  
MEASUREMENTS PERFORMED  
AT ROOM TEMPERATURE  $23.5 \pm .1$  C).**

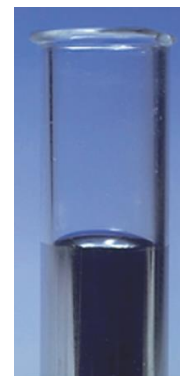
Surface tension, dyne/cm		
Test condition	Measured	Literature
+1 $g_0$	73.12 $\pm$ 0.41	72.44
-1 $g_0$	73.46 $\pm$ 0.23	72.44

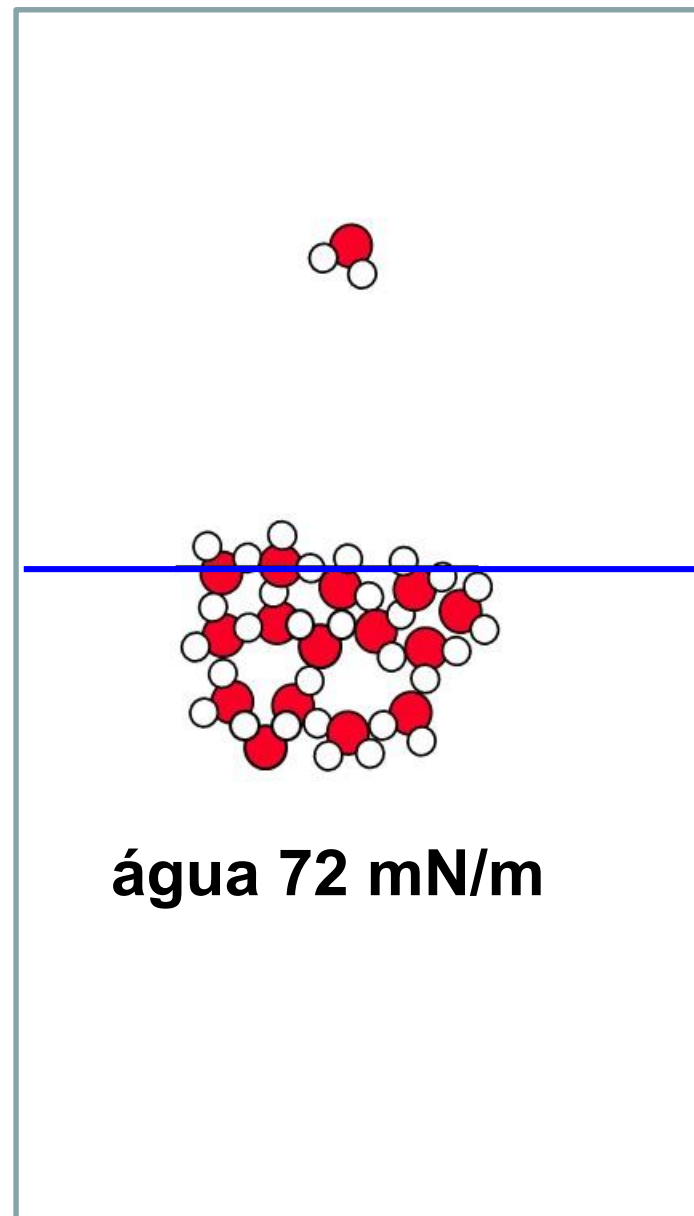
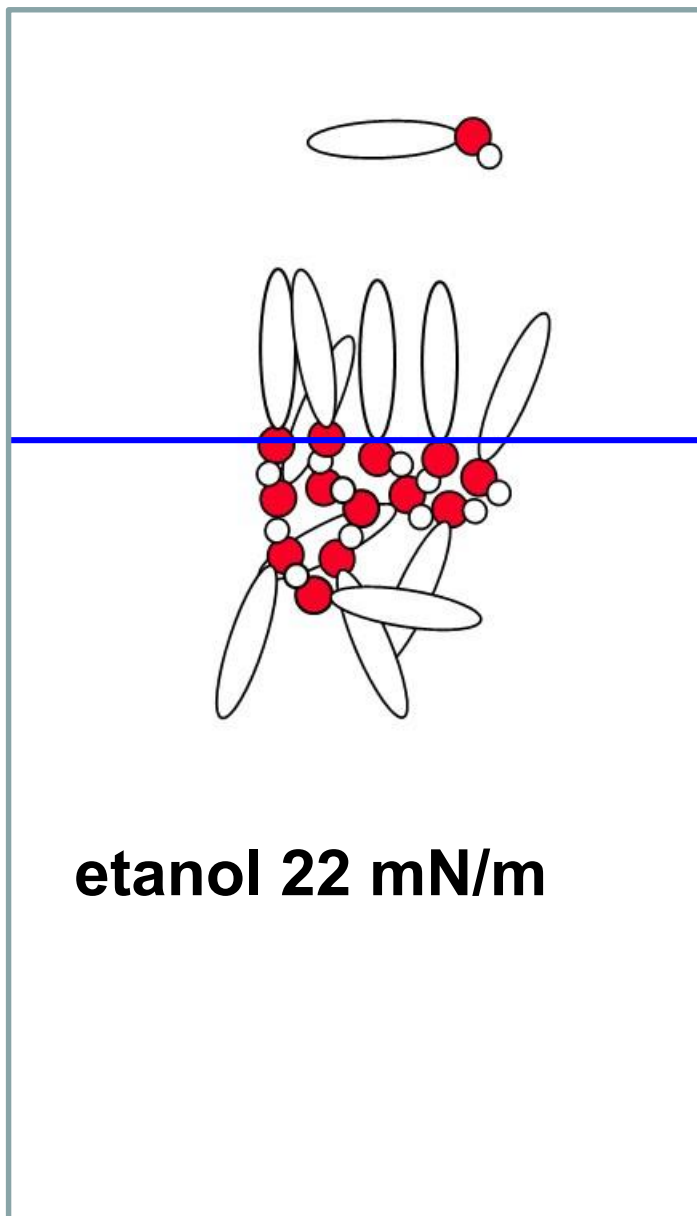
Substância	$\sigma$ (mN/m)
Benzeno	28,86
Mercúrio	472
Metanol	22,6
Água	72,75



**Hg**

Interações intermoleculares  
metálicas muito fortes  
**475 mN/m**

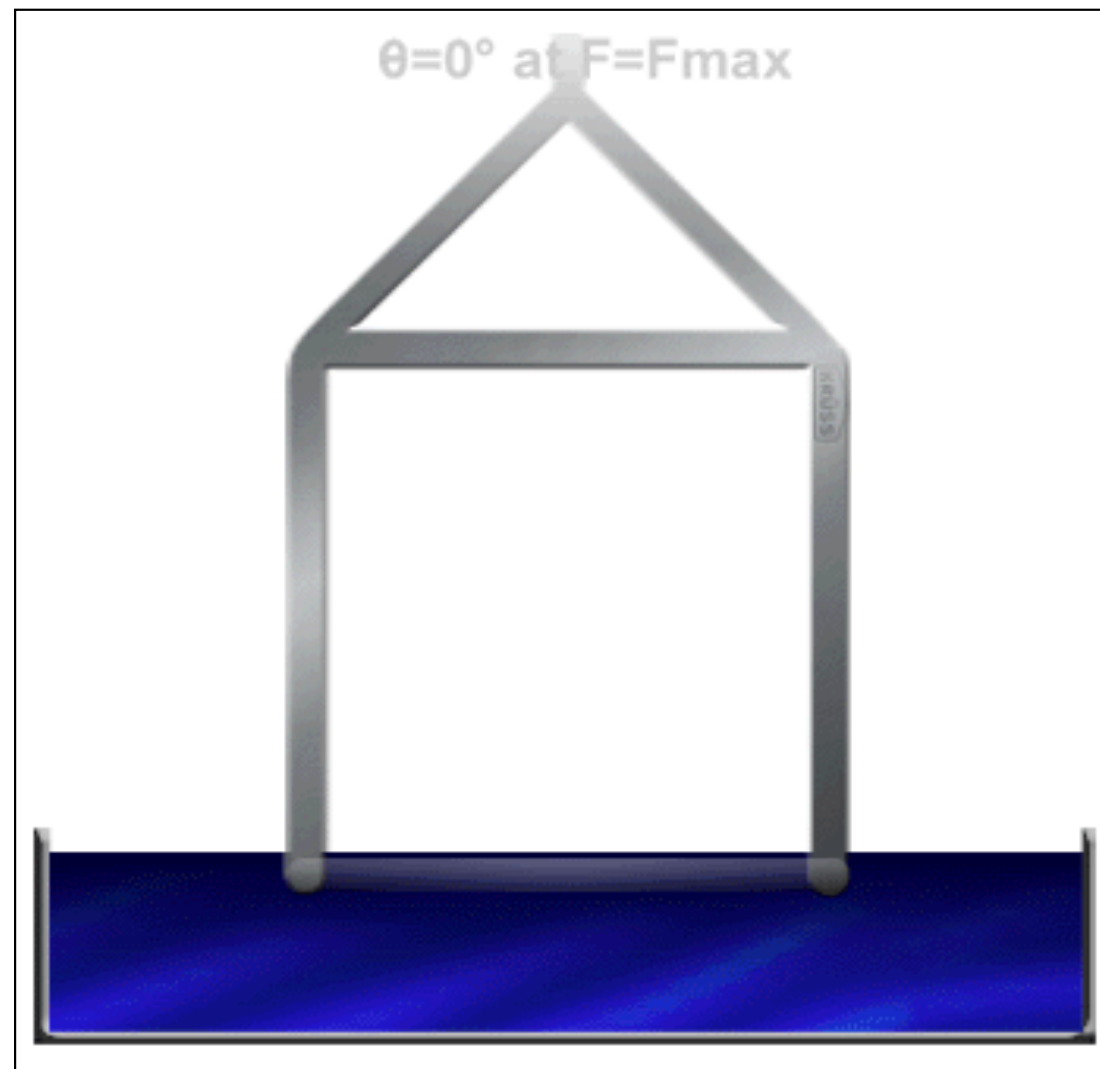
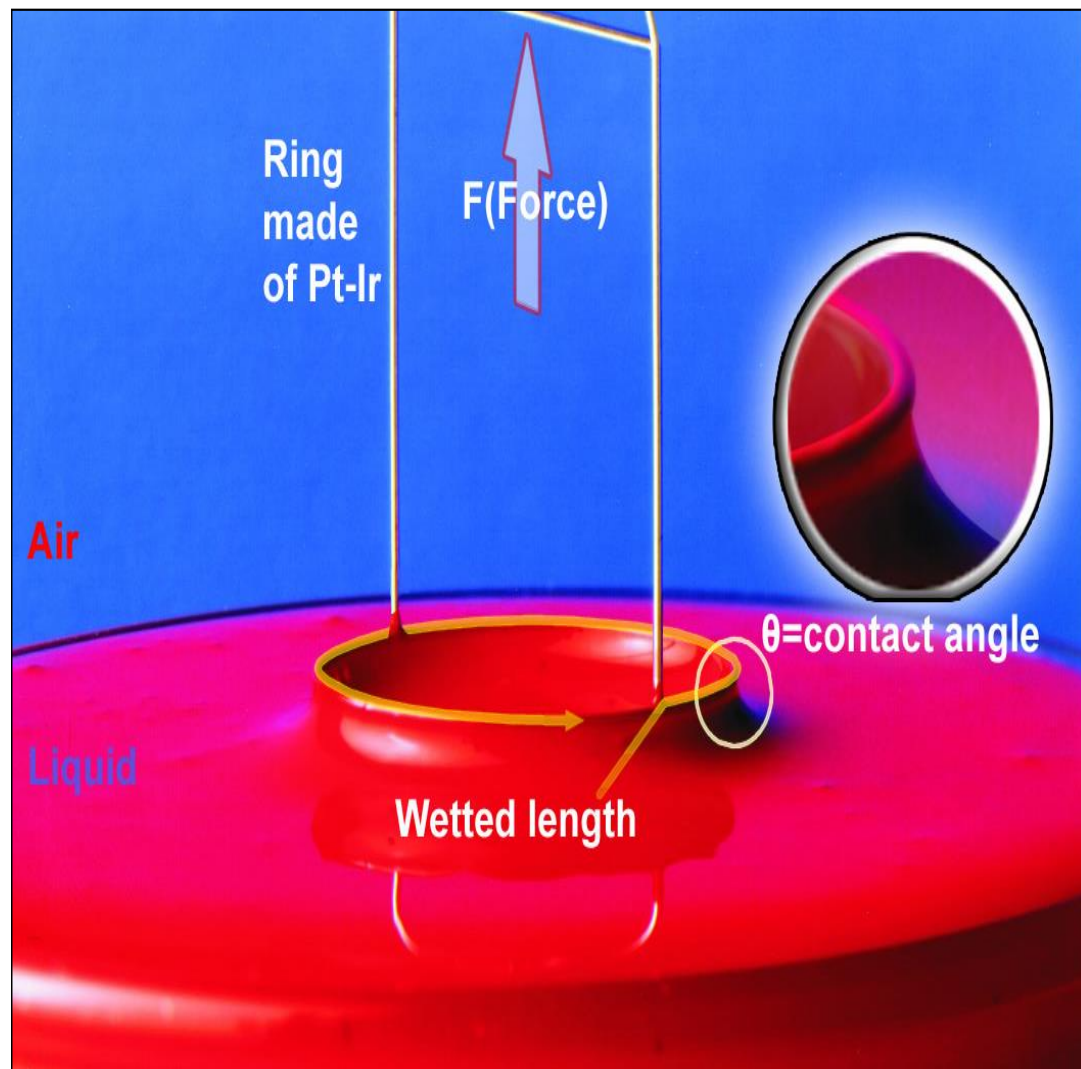




## Como determinar experimentalmente a tensão superficial na interface líquido-ar?

1. **Método do anel ou da placa de Wilhelmy**
2. **Estalagmometria ou método do peso da gota**
3. **Ascensão capilar**
4. **Método da pressão máxima da bolha**
5. **Análise da forma da gota pendente**
6. **Métodos dinâmicos**

# Du Noüy Ring Method





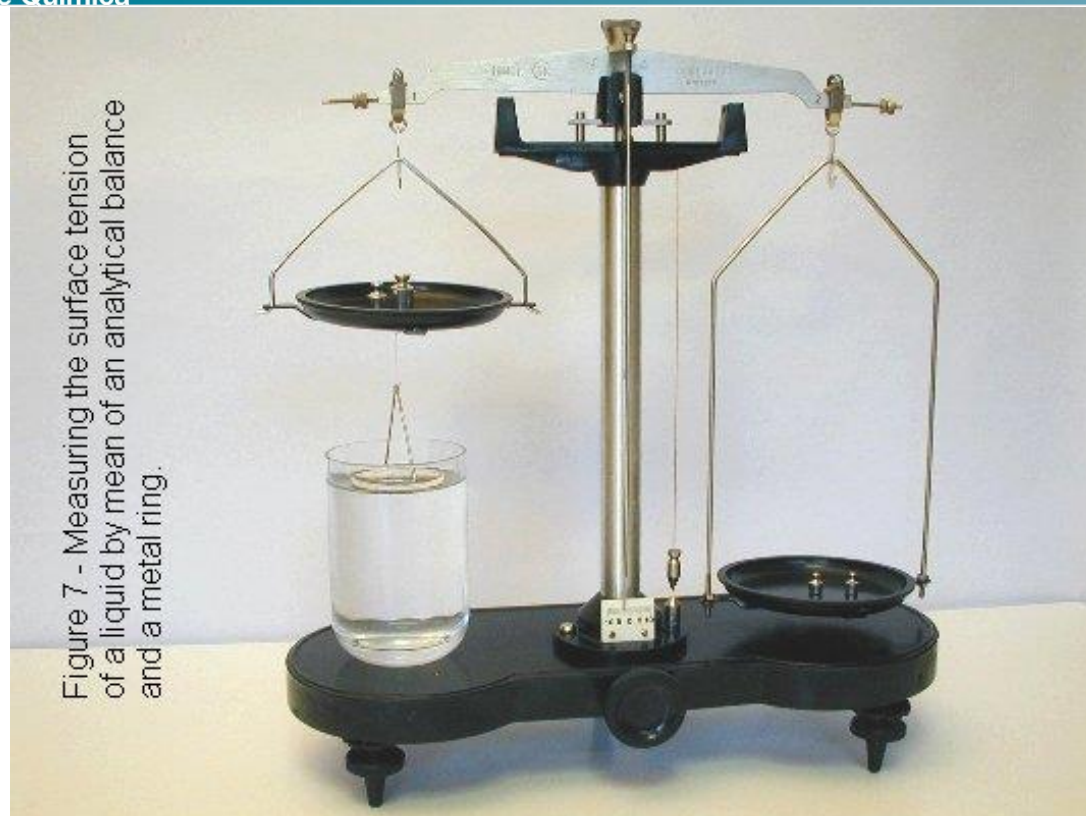


Figure 7 - Measuring the surface tension of a liquid by mean of an analytical balance and a metal ring.

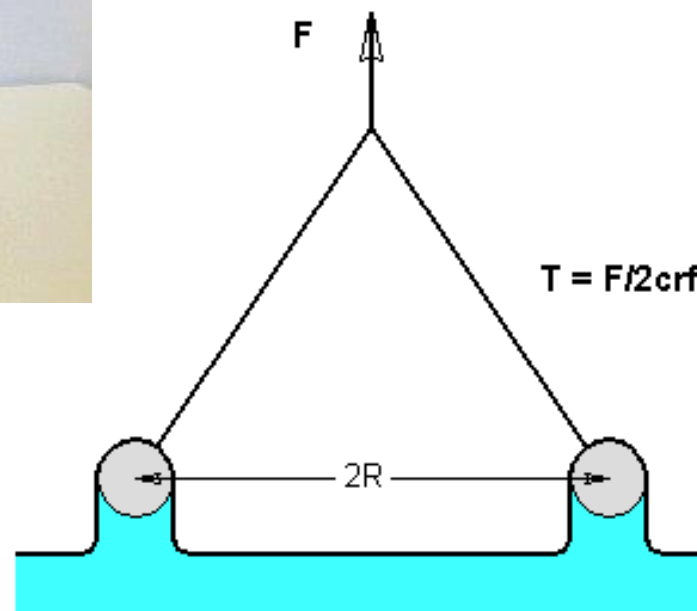
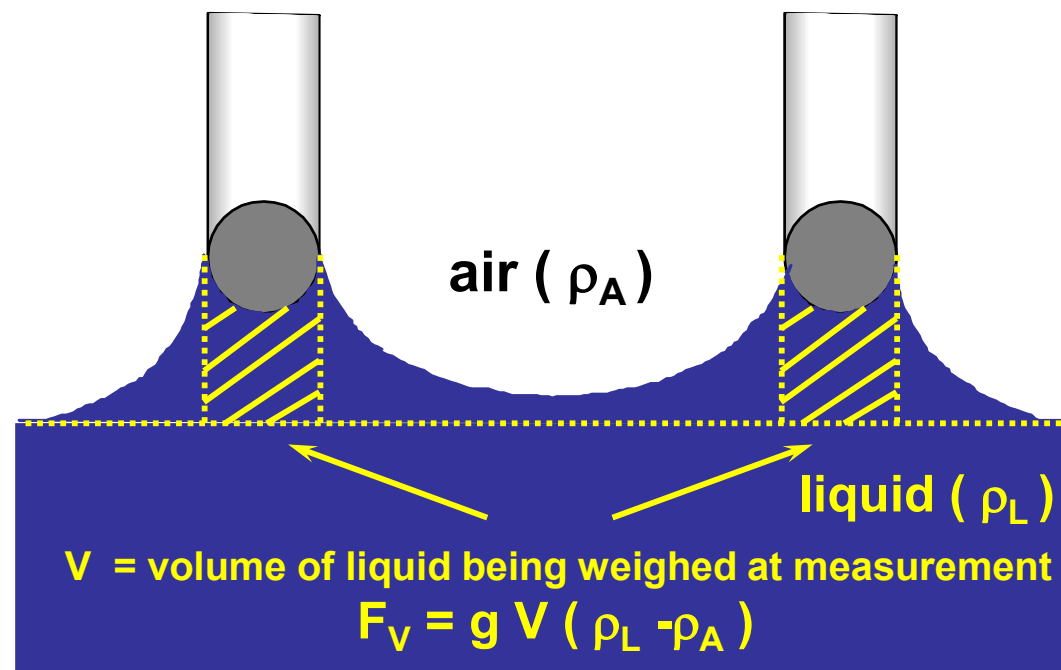
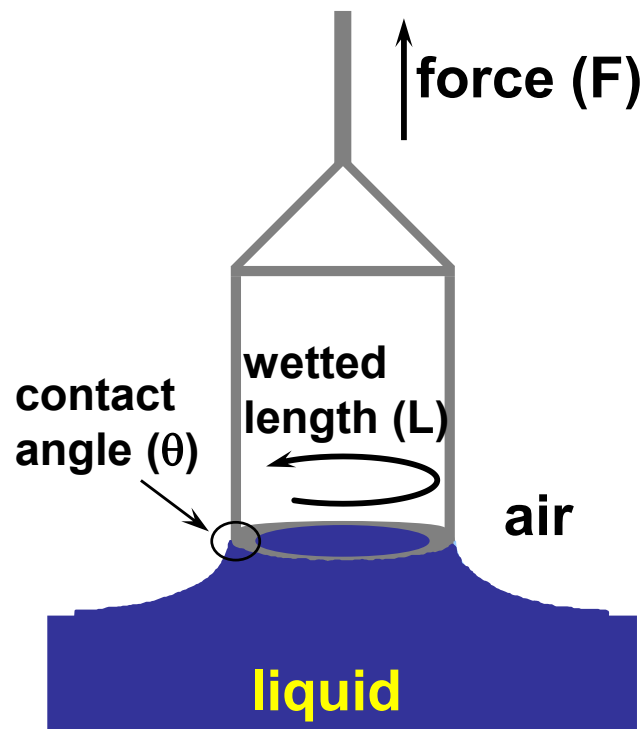


Figure 8 - Scheme of the distribution of the liquid before of the detachment of the ring.

# Du Noüy Ring with liquid lamella



$$\theta = 0^\circ \text{ at } F = F_{\max}$$

$$\sigma = \frac{F - F_V}{L \cos \theta}$$

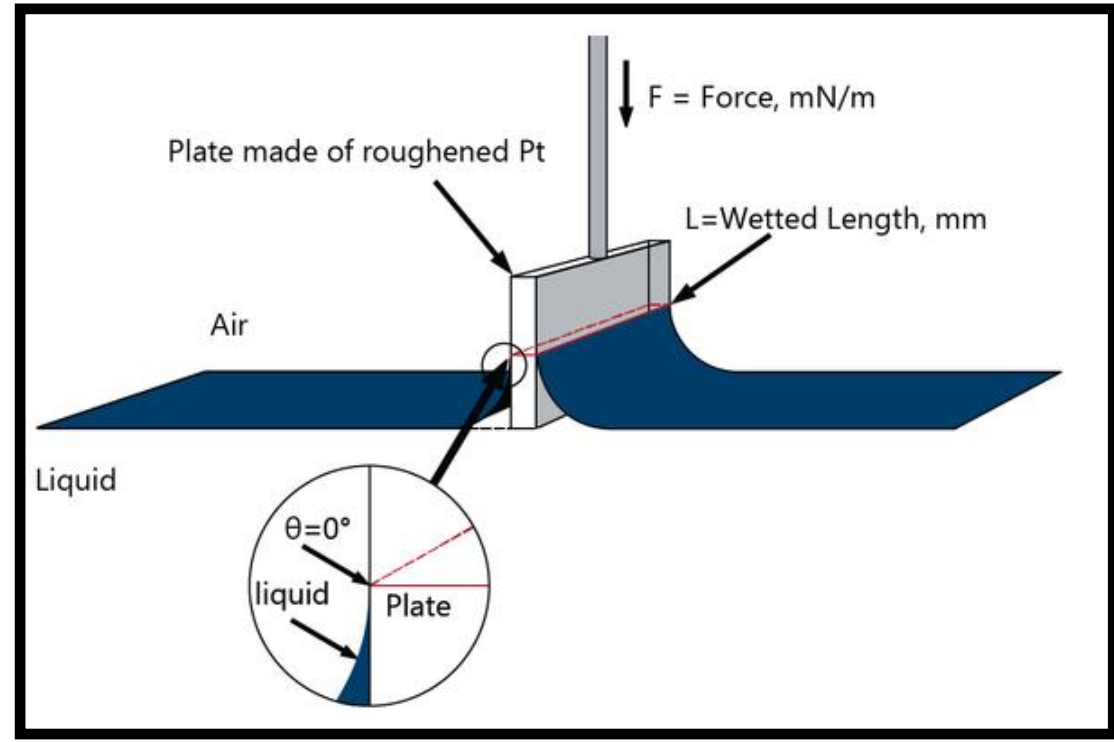
# Método da placa de Wilhelmy

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta}$$

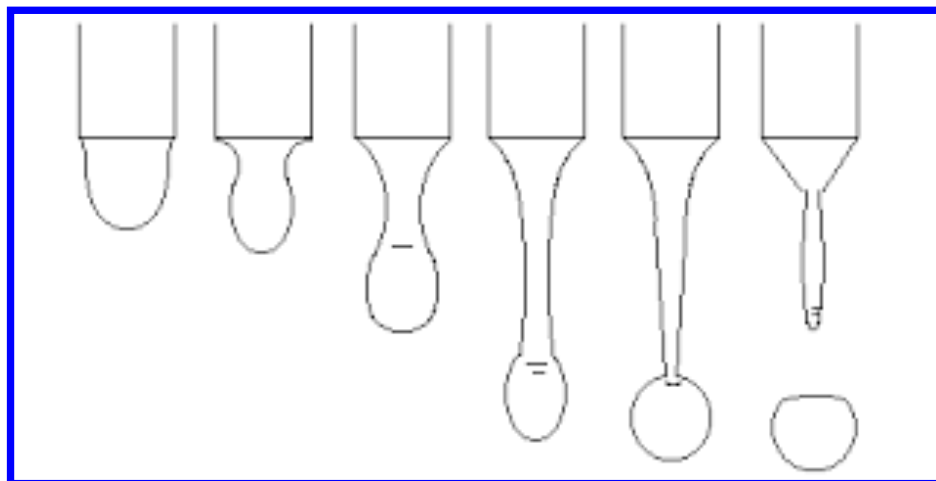
$\sigma$  = tensão superficial

$\theta$  = ângulo de contato entre sólido e líquido

L = perímetro da placa



# Método da peso da gota (estalagmometria)



$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2\pi \cdot r}$$

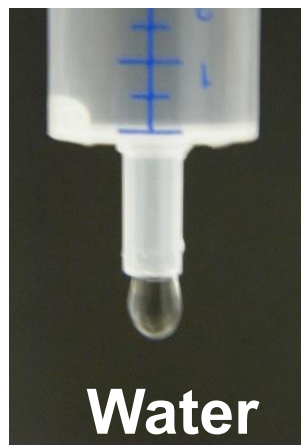
$$\frac{\sigma_{\text{água}}}{\sigma_{\text{amostra}}} = \frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{amostra}}}$$

Mede-se o raio do capilar (bureta) e a massa de um número de gotas ou volume predefinido de água.

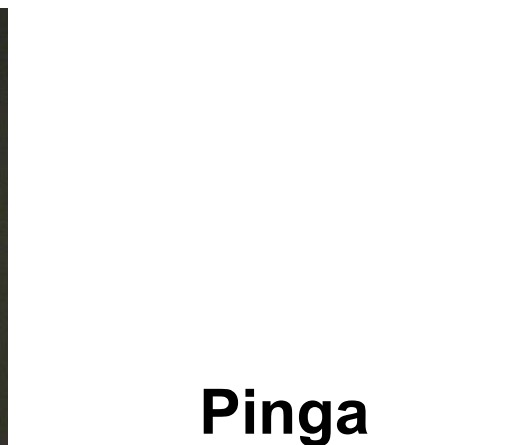
Depois mede-se a massa do mesmo número de gotas da amostra, a qual será proporcional a tensão superficial da amostra.

Soluções diluídas  $< 1\%$  (m/m)  $\rightarrow \rho_{\text{água}} \sim \rho_{\text{amostra}}$

$\sim 20\%$  erro



**Water**



**Pinga**



**Ethanol**

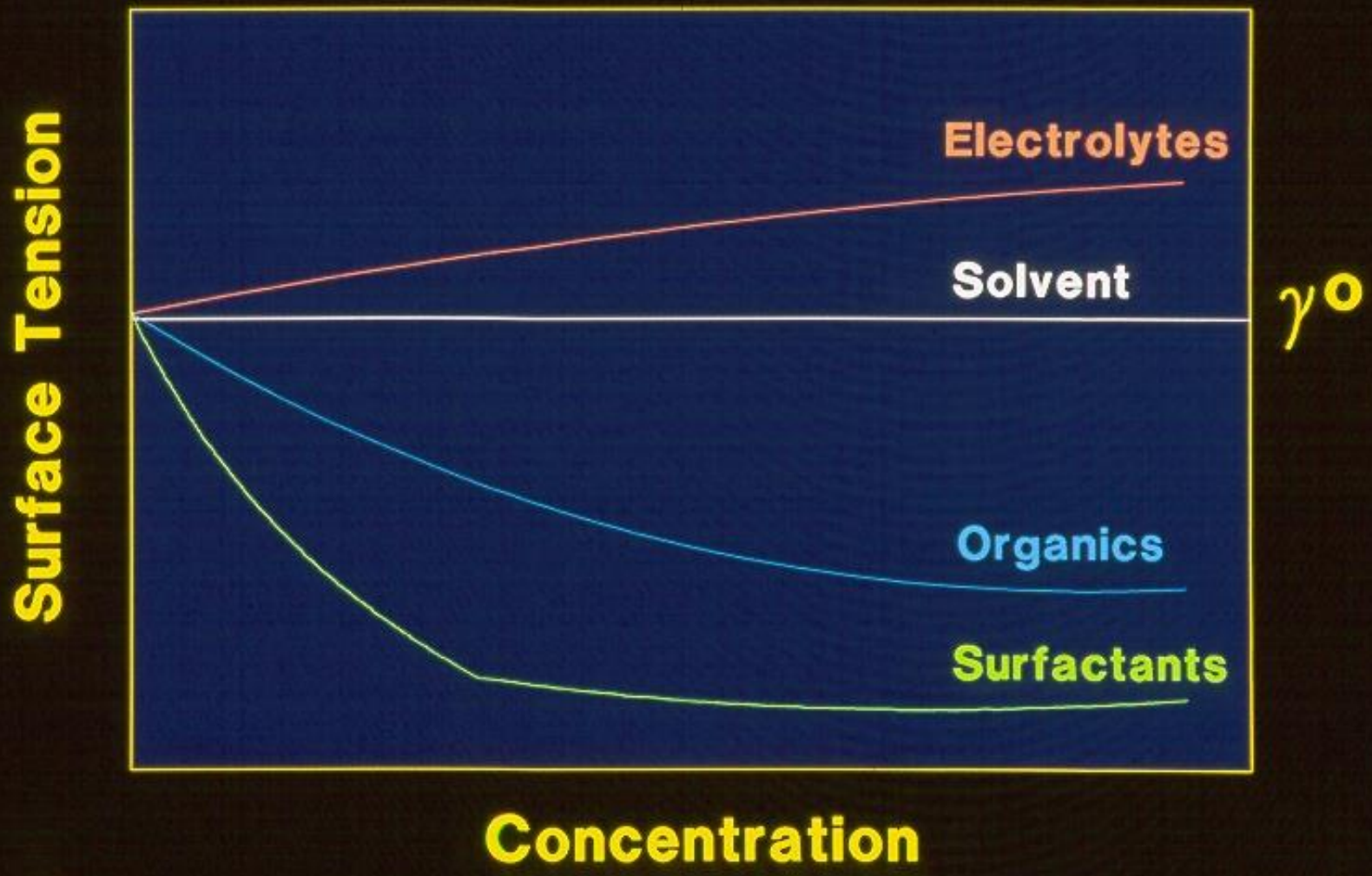


**100 Drops of each**

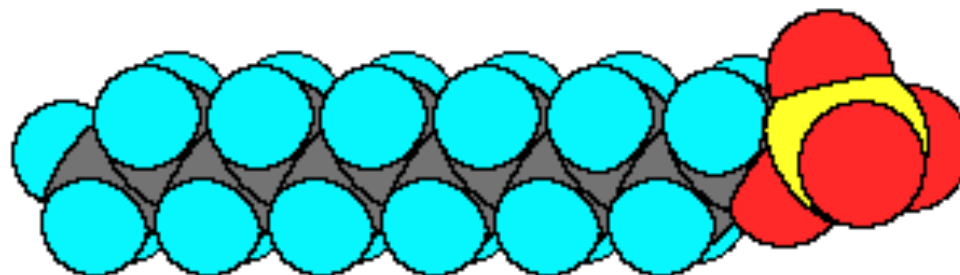
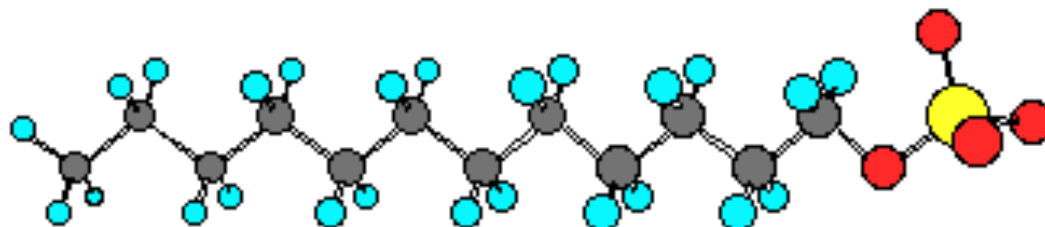
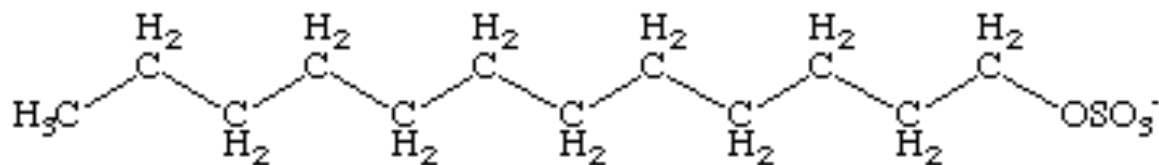
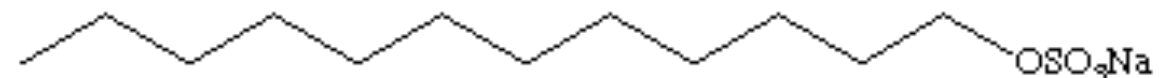
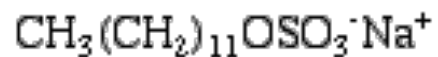
$$\sigma_1 = \sigma_1^d + \sigma_1^p$$

Liquid Name	Surface Tension	Disperse Part	Polar Part
<b>N,N-dimethyl-Formamid</b>	<b>37.1</b>	<b>29.0</b>	<b>8.1</b>
<b>n-Decane</b>	<b>23.9</b>	<b>23.9</b>	<b>0.0</b>
<b>n-Heptane</b>	<b>20.4</b>	<b>20.4</b>	<b>0.0</b>
<b>n-Hexane</b>	<b>18.4</b>	<b>18.4</b>	<b>0.0</b>
<b>n-Octane</b>	<b>21.8</b>	<b>21.8</b>	<b>0.0</b>
<b>n-Tetradecane</b>	<b>25.6</b>	<b>25.6</b>	<b>0.0</b>
<b>nitro-Ethane (Schultz)</b>	<b>31.9</b>	<b>27.5</b>	<b>4.4</b>
<b>nitro-Methane (Schultz)</b>	<b>36.8</b>	<b>29.8</b>	<b>7.0</b>
<b>Phthalic-acid-diethylester 22°</b>	<b>37.0</b>	<b>30.0</b>	<b>7.0</b>
<b>sym-tetrabromo-Ethane (Ström)</b>	<b>49.7</b>	<b>49.7</b>	<b>0.0</b>
<b>sym-tetrachloro-Ethane (Ström)</b>	<b>36.3</b>	<b>36.3</b>	<b>0.0</b>
<b>tetrachloro-Methane (Schultz)</b>	<b>27.0</b>	<b>26.7</b>	<b>0.3</b>
<b>Toluene (Schultz)</b>	<b>28.4</b>	<b>26.1</b>	<b>2.3</b>
<b>Tricresyl-phosphate (Fowkes)</b>	<b>40.9</b>	<b>39.2</b>	<b>1.7</b>
<b>Water</b>	<b>72.8</b>	<b>26.0</b>	<b>46.8</b>
<b>Water (Busscher)</b>	<b>72.1</b>	<b>19.9</b>	<b>52.2</b>
<b>Water (Rabel) 22°</b>	<b>72.3</b>	<b>18.7</b>	<b>53.6</b>
<b>Water (Ström) 20°</b>	<b>72.8</b>	<b>21.8</b>	<b>51.0</b>
<b>α-bromo-Naphthalene (Busscher)</b>	<b>44.4</b>	<b>44.4</b>	<b>0.0</b>
<b>α-brom-Naphthalene (Ström)20°</b>	<b>44.6</b>	<b>44.6</b>	<b>0.0</b>

# SOLUTE EFFECTS ON SURFACE TENSION



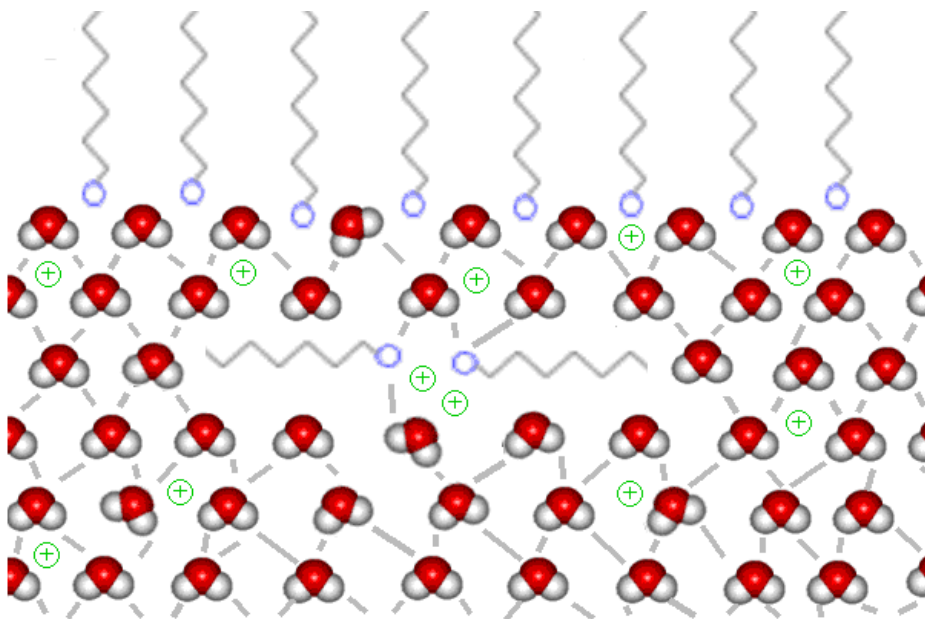
# O que são surfactantes?



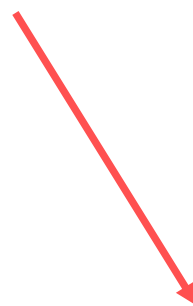
Cauda hidrofóbica

Cabeça hidrofílica

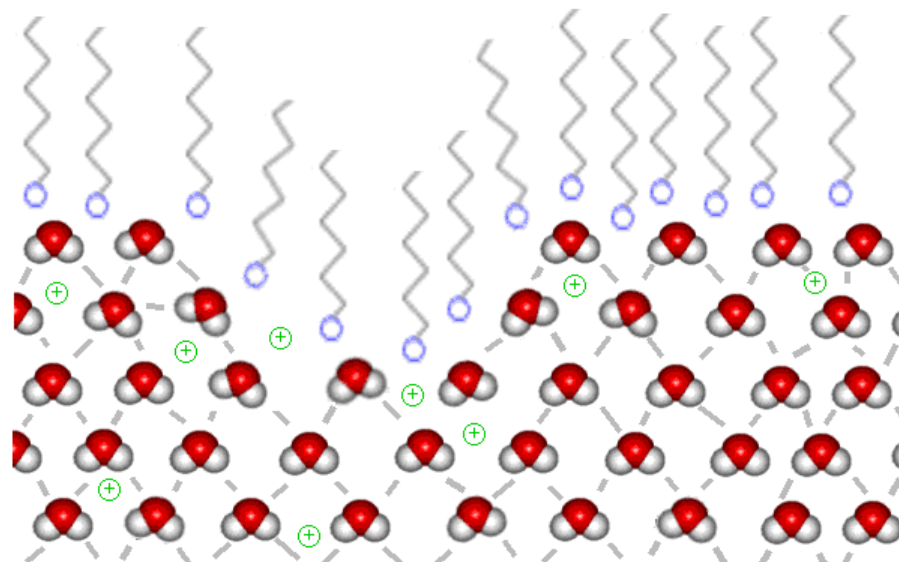


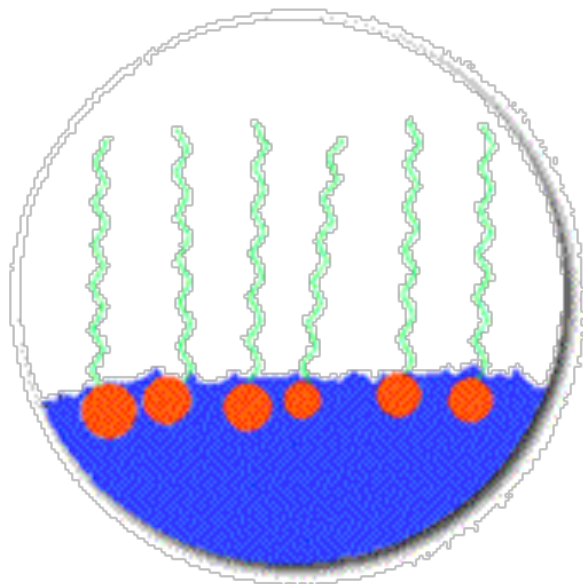


O que acontece quando colocado em água?



**Diminui a tensão superficial!!!!!!**

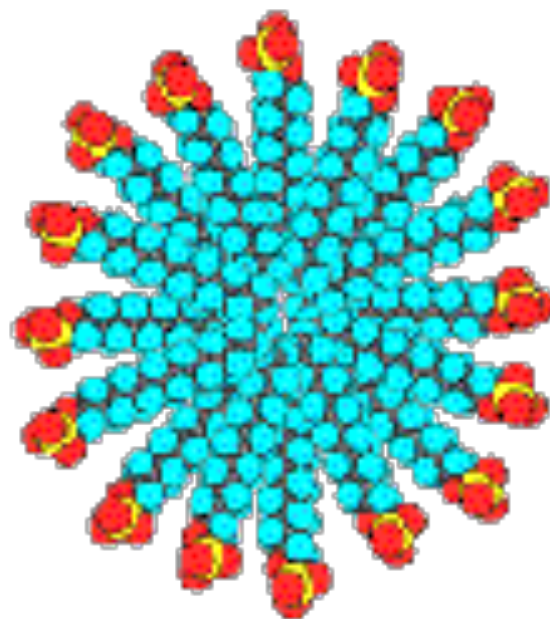




Quando um surfactante é adicionado à água suas moléculas tentam se arranjar de modo à **minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos** e a água: os **grupos polares** ficam na solução aquosa, **próximo à superfície**, e os **grupos apolares** ficam na **interface água-ar**, minimizando o contato com a água.

Isto gera uma **diminuição na tensão superficial da água**, pois provoca um desarranjo de sua superfície.

Uma das características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados **micelas**. A concentração onde inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de **concentração crítica micelar, cmc**, que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante.





Contents lists available at ScienceDirect

## Advances in Colloid and Interface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cis](http://www.elsevier.com/locate/cis)



### McBain and the centenary of the micelle



Brian Vincent<sup>1</sup>

*School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS, UK*

#### ARTICLE INFO

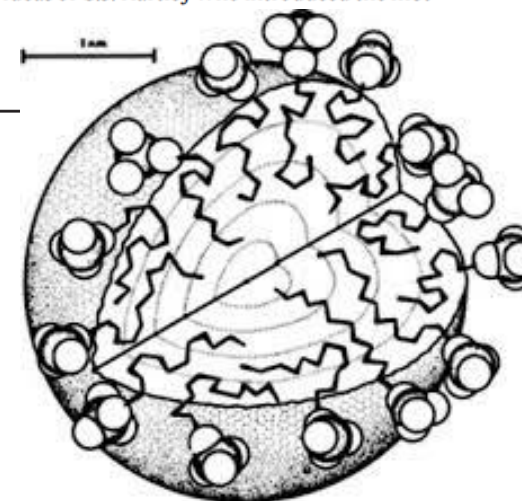
Available online 27 November 2013

*Keywords:*

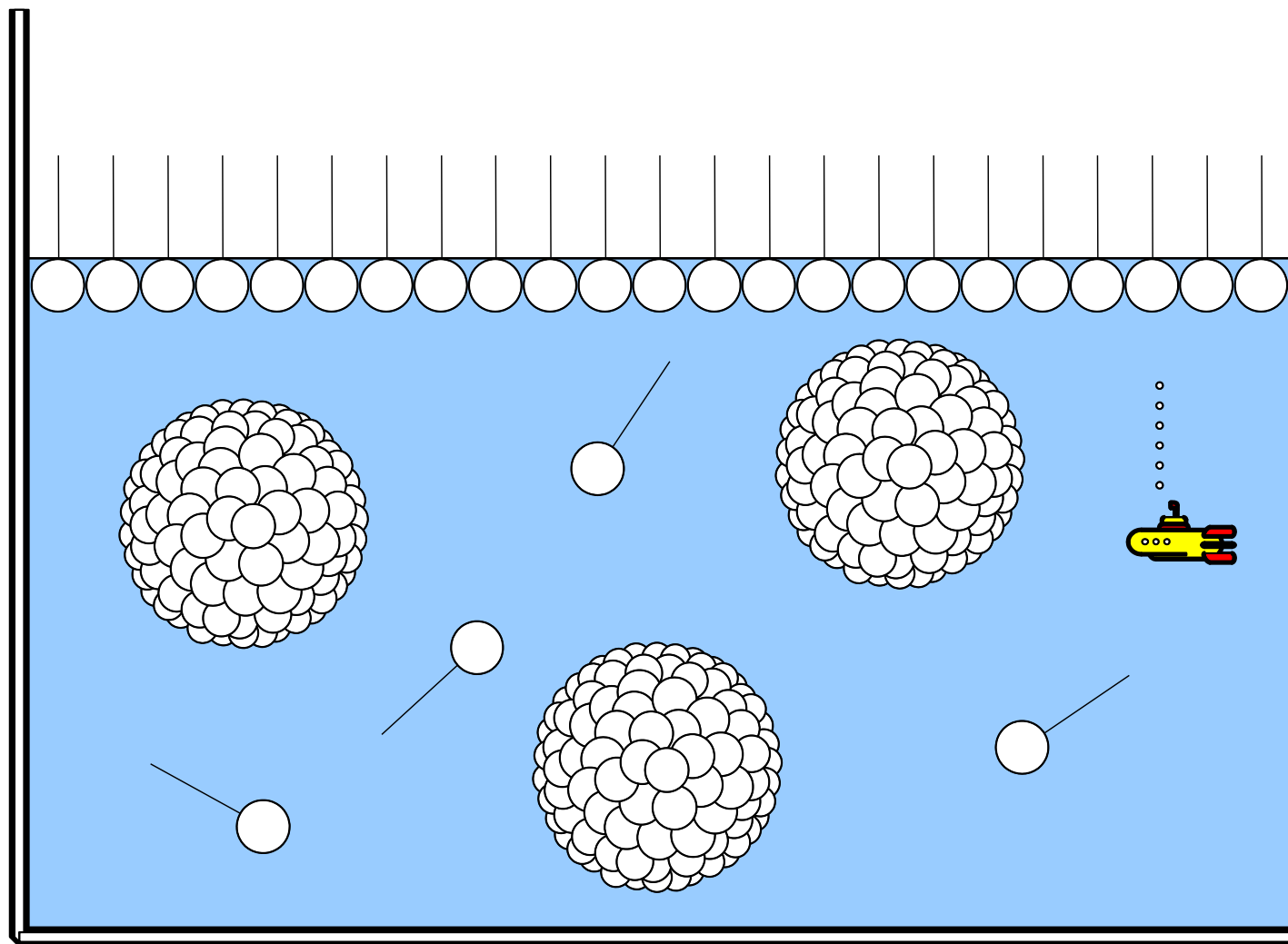
Micelle  
Surfactant aggregation  
McBain

#### ABSTRACT

In 1913, J.W. McBain introduced the word “micelle” into surface and colloid chemistry in the context of the association of surfactant molecules in aqueous solution. This article gives a biographic account of McBain, and reviews the early work on micellar aggregation, leading up to the pioneering ideas of G.S. Hartley who introduced the first model of the spherical micelle that we would recognise today.

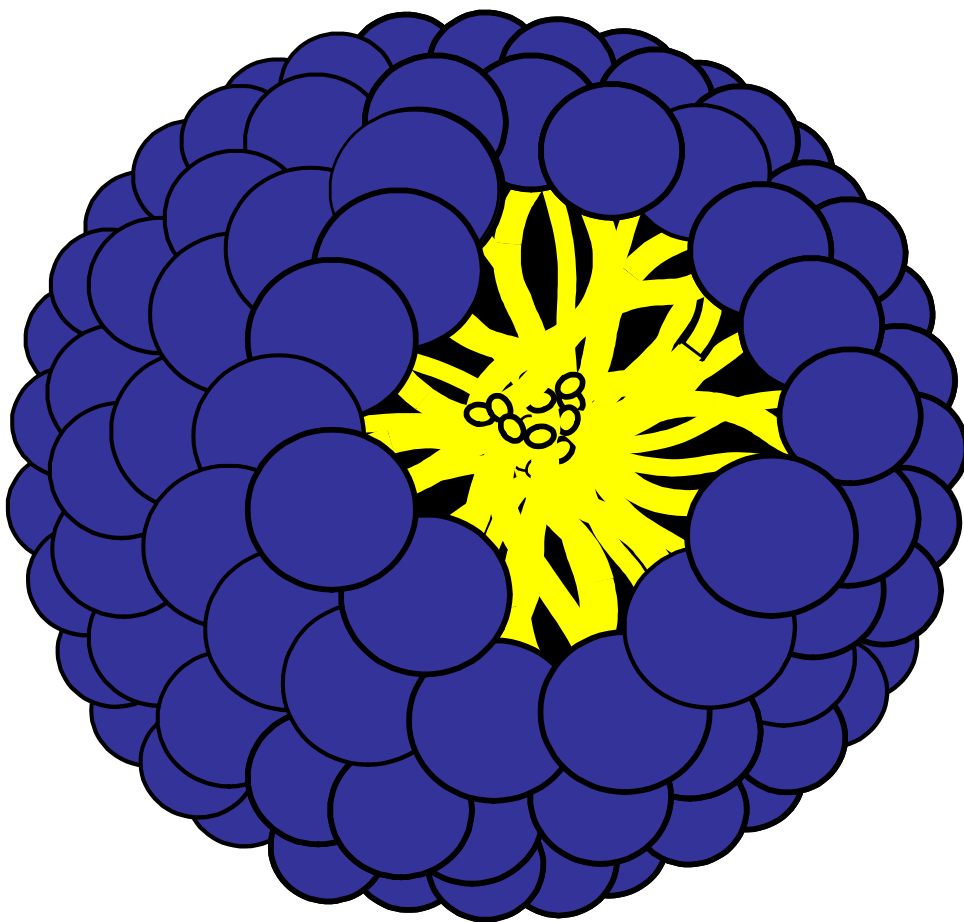


# Por que micelas são formadas espontaneamente?



# Por que micelas são formadas espontaneamente?

## Micela esférica



**SDS a 25° C**

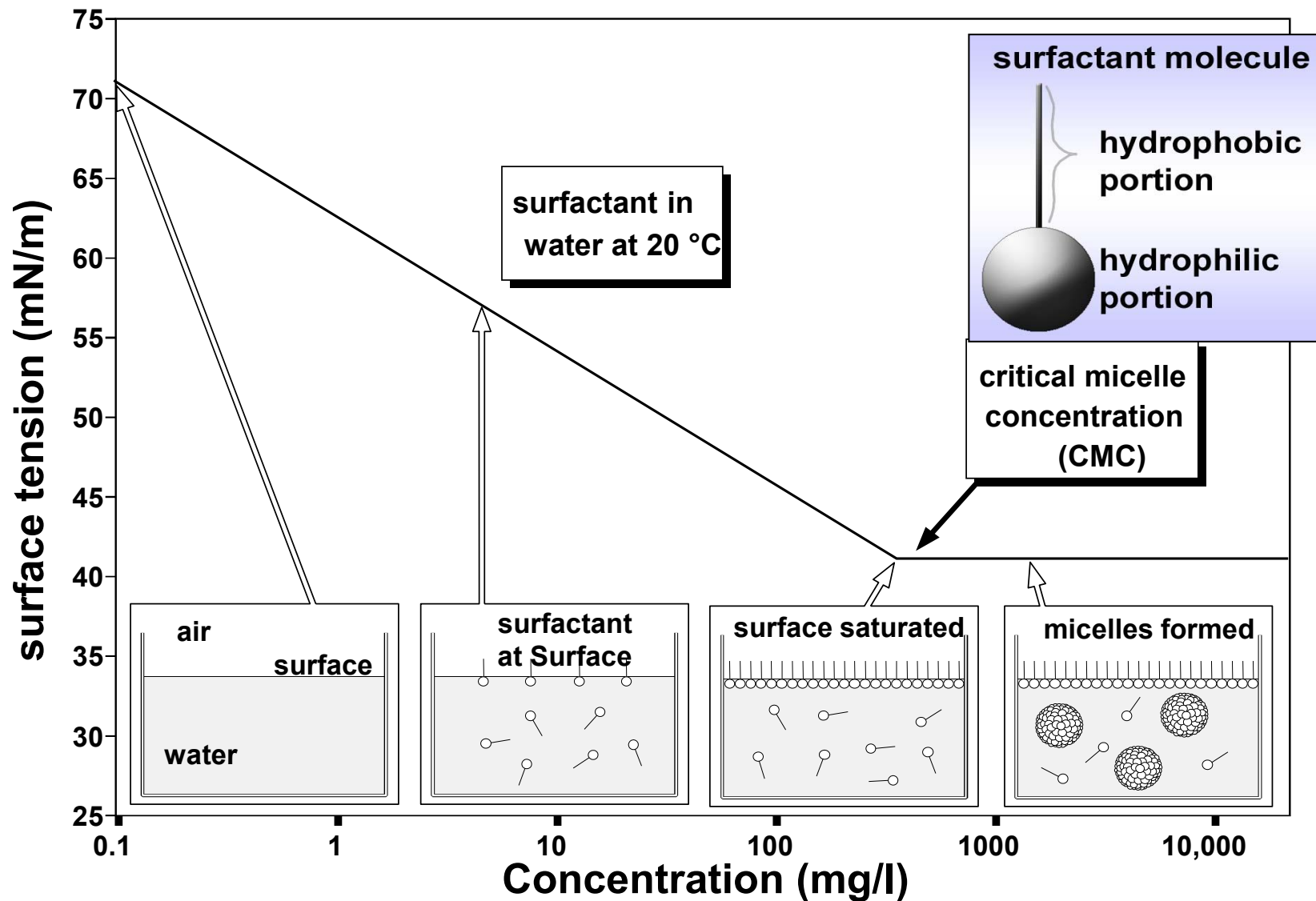
$$\Delta G_{\text{mic}} = -21 \text{ kJ/mol}$$

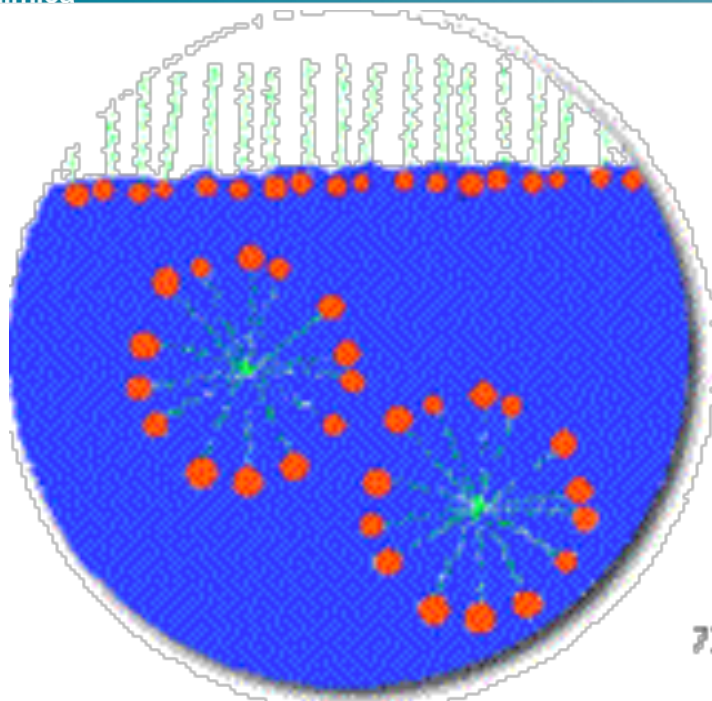
$$\Delta H_{\text{mic}} = +2,54 \text{ kJ/mol}$$

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

$$\Delta G_{\text{mic}} = RT \ln \text{cmc}$$

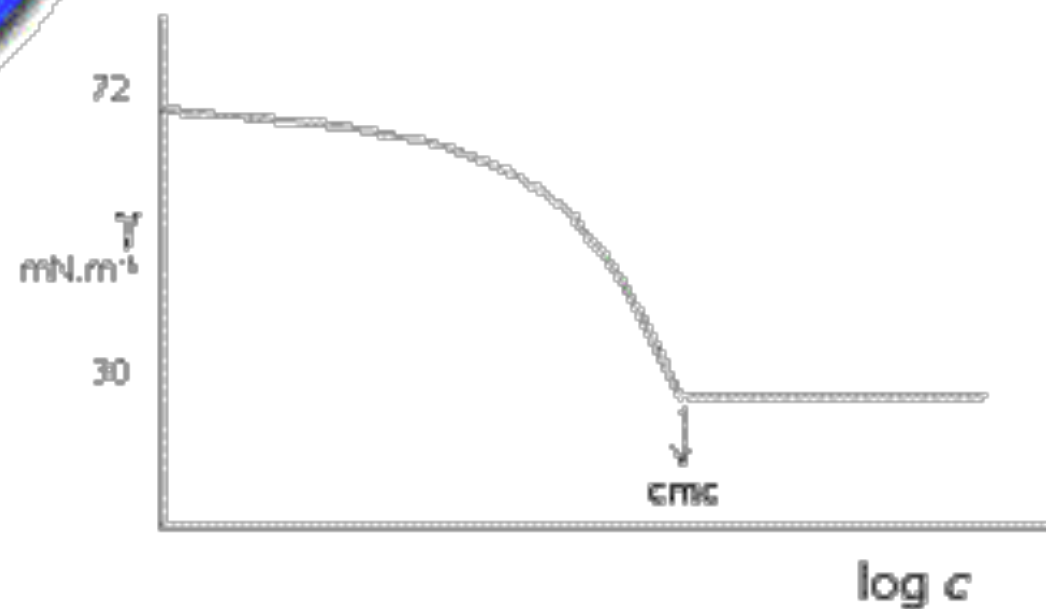
# Determinação da concentração micelar crítica (cmc)





## Após a CMC

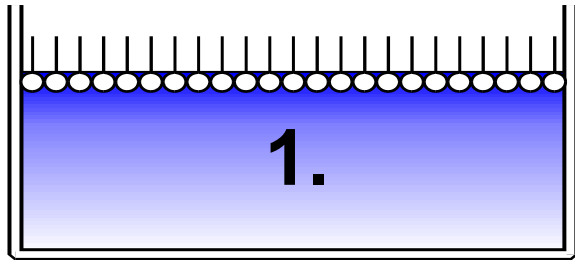
As micelas, ao contrário dos monômeros, ficam dispersas em toda a solução, não apresentando efeito sobre a tensão superficial da água



Tensão superficial da água em função da concentração  $c$  de surfactante

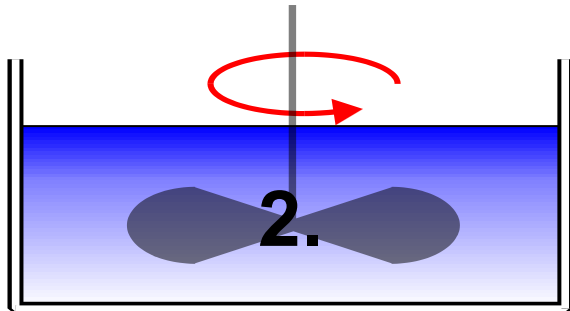


# Time dependence of surface tension



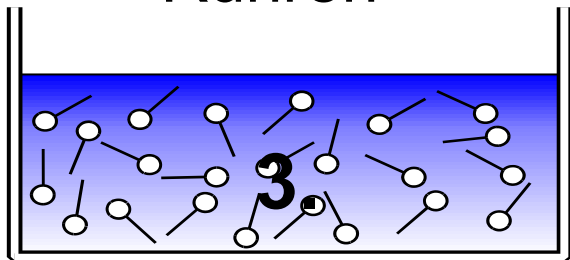
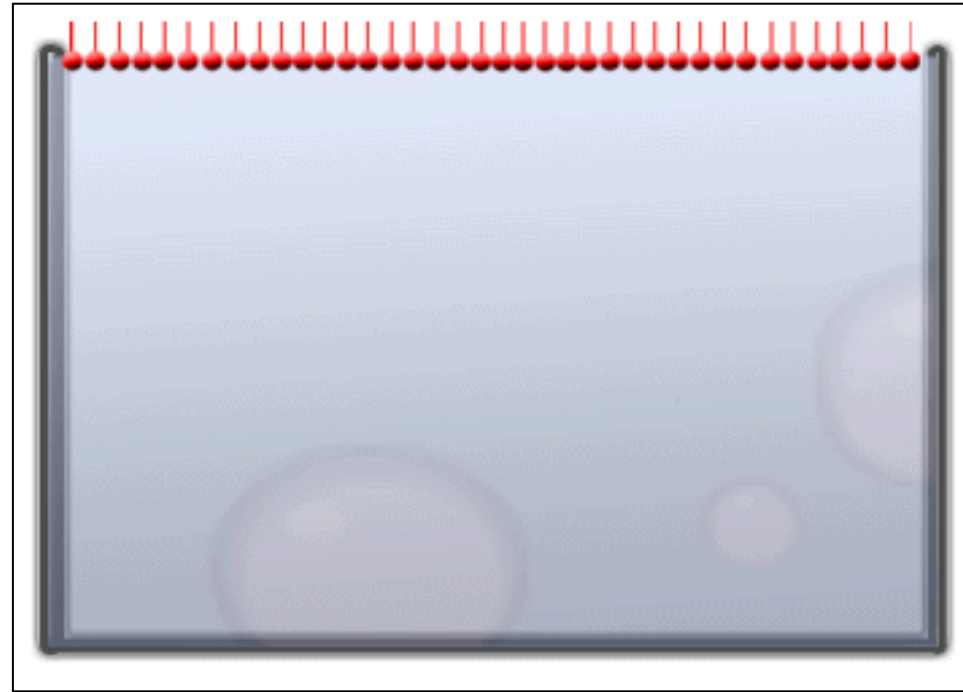
1.

35 mN/m



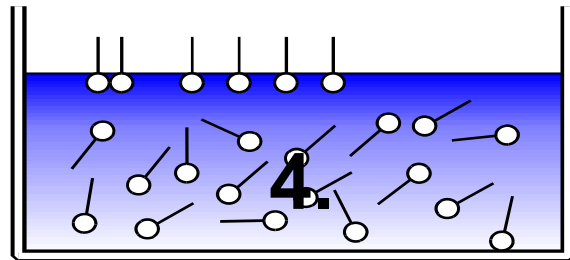
2.

Rühren



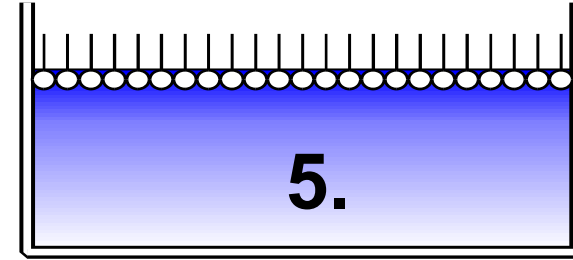
3.

72 mN/m



4.

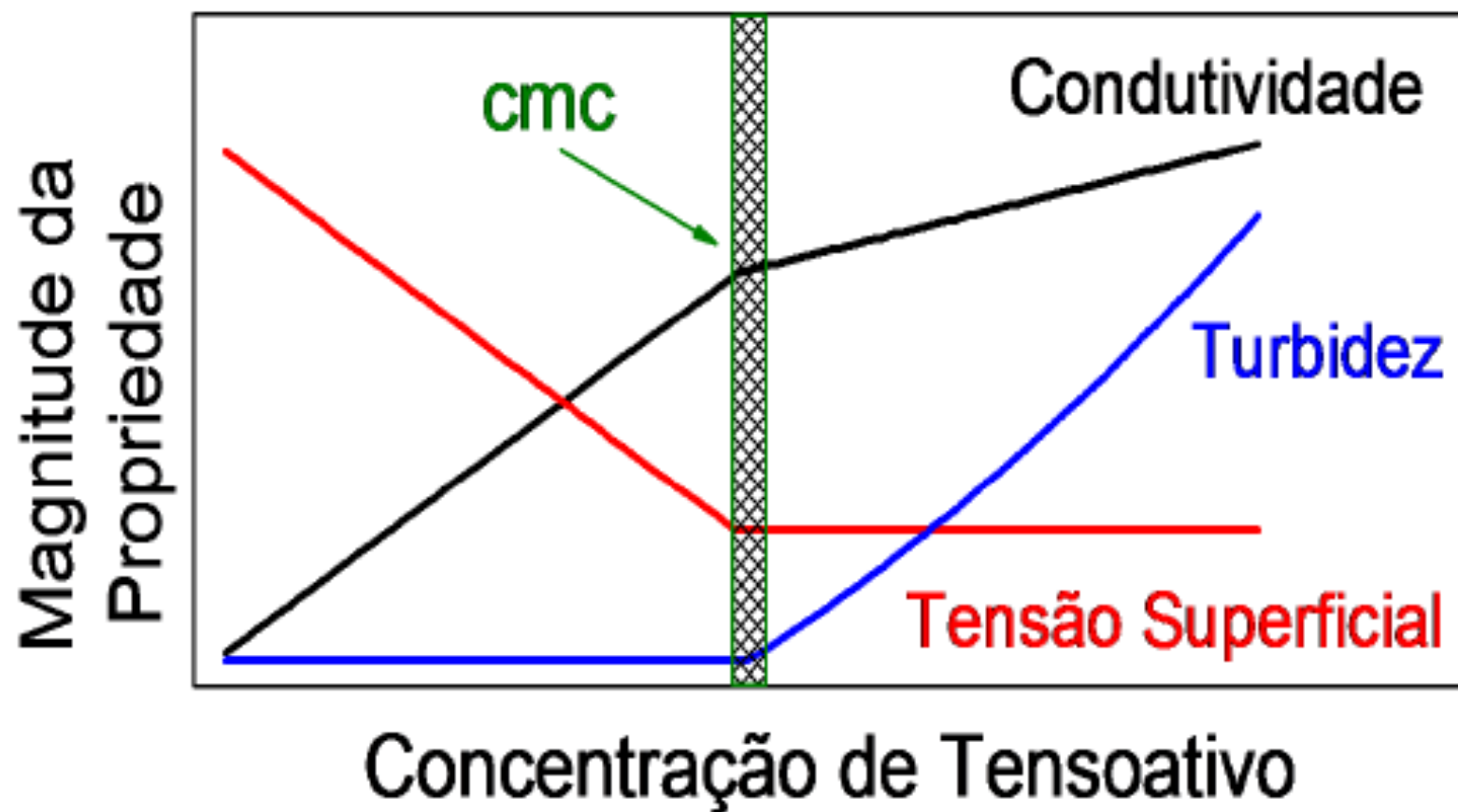
55 mN/m



5.

35 mN/m

cmc



# Tipos de tensoativos

## Cabeça

Aniônica: dodecil benzeno sulfonato de sódio

Aniônica: dodecil sulfato de sódio

Catiônica: cloreto de cetiltrimetil amônio

Neutra: Álcool láurico etoxilado

Nonilfenol etoxilado

## Aplicação

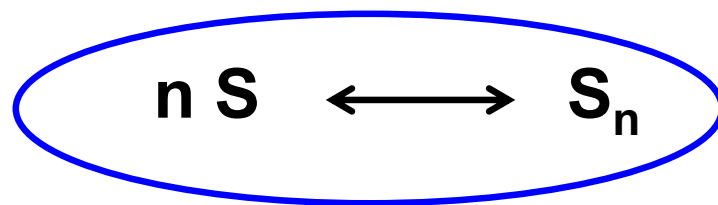
sabão em pó

xampu

condicionador de cabelo e  
Amaciantes de roupas

produtos para limpeza  
industrial

prod. p/ limpeza domestica

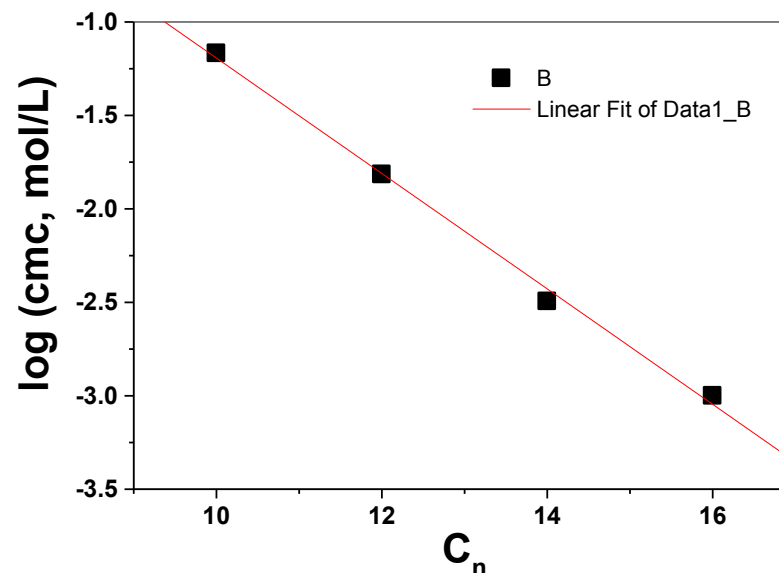


n = número de agregação

# Efeitos da estrutura química do tensoativo na cmc e em $n$

## Influência do tamanho da cadeia alquílica

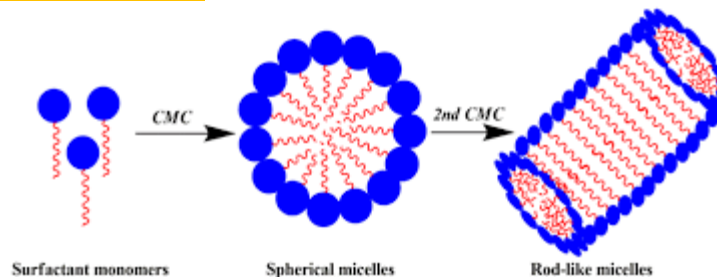
Tensoativo	cmc (mmo/L)	$n$
Brometo de deciltrimel amônio $C_{10}$ TAB	68	36
Brometo de dodeciltrimel amônio $C_{12}$ TAB	15,3	50
Brometo de tetradeciltrimel amônio $C_{14}$ TAB	3,02	75
Brometo de cetiltrimel amônio $C_{16}$ TAB	1.0	



# Influência da adição de eletrólitos na cmc e no número de agregação de tensoativos iônicos

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

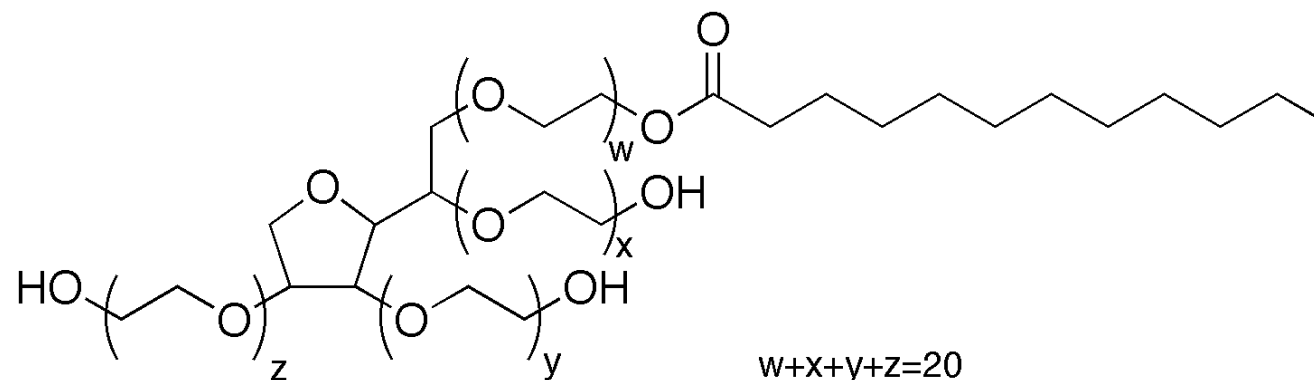
**Mudança estrutural: esférica → elipse, cilindro**  
**Consequência: aumento de viscosidade**



# Efeitos da estrutura química do tensoativo na cmc

Tensoativos neutros geralmente apresentam valores de cmc menores que os tensoativos carregados.

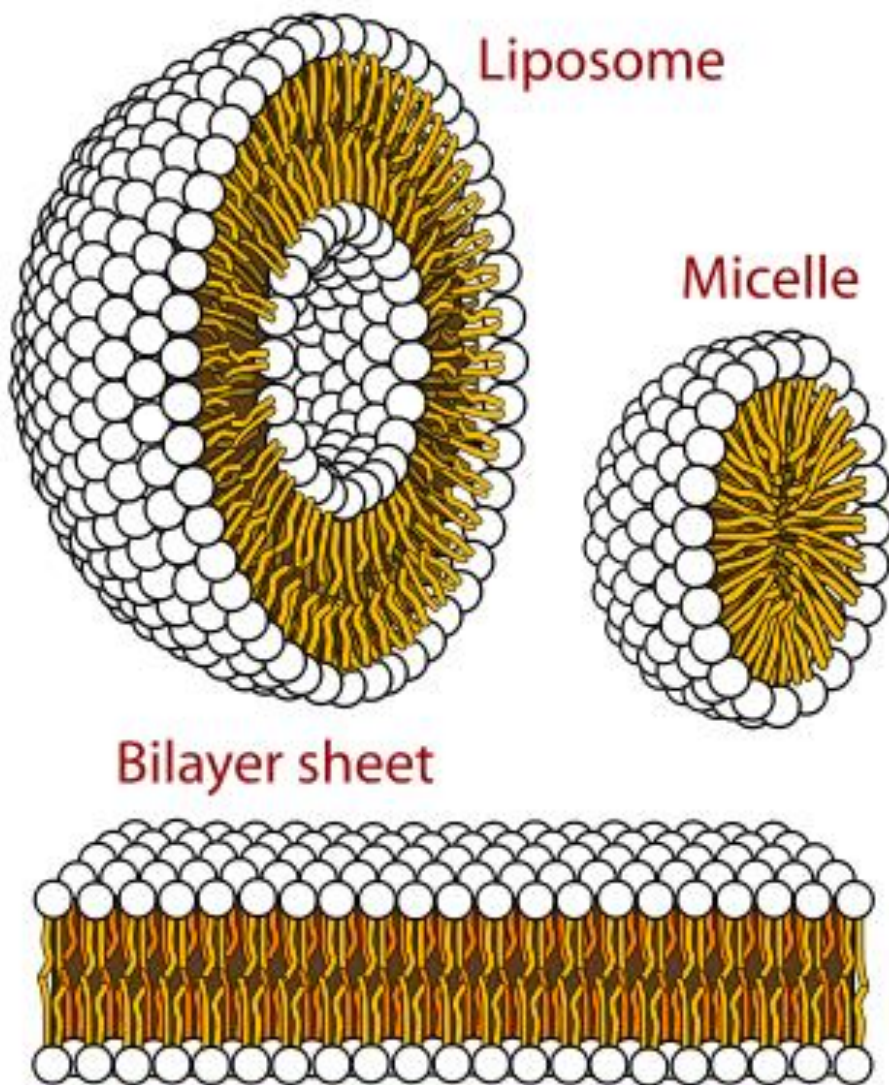
Ex.: Tween 20 (monolaurato de sorbitano polietileno glicol)



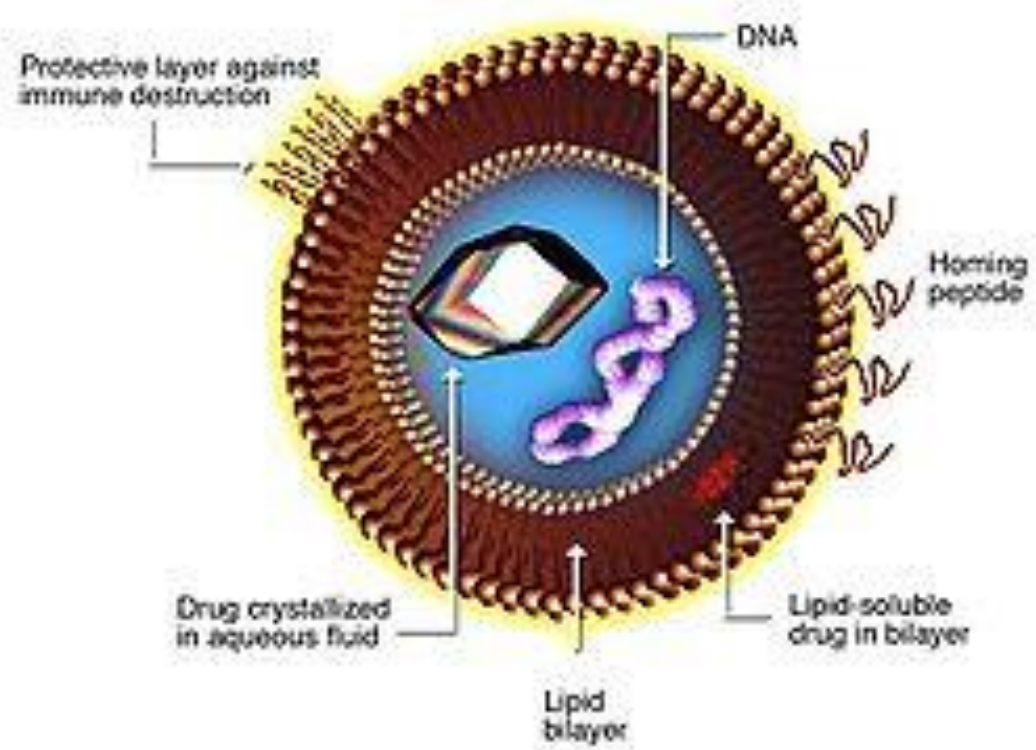
Tween 20 cmc  $\sim$  0,08 mmol/L a 21°C

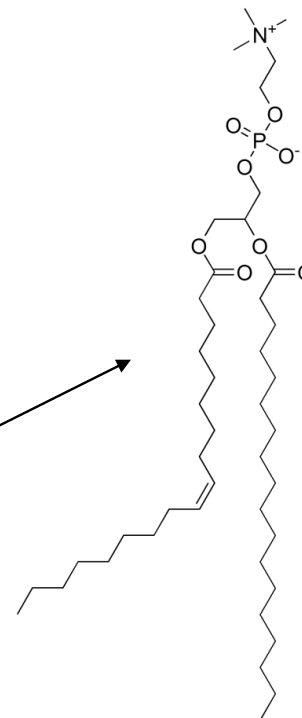
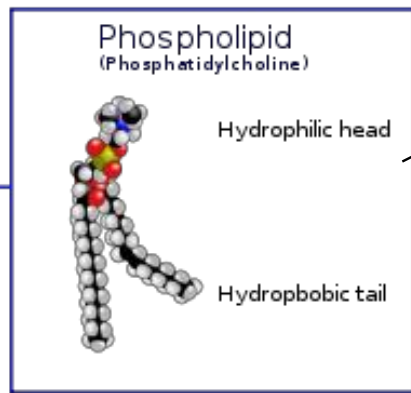
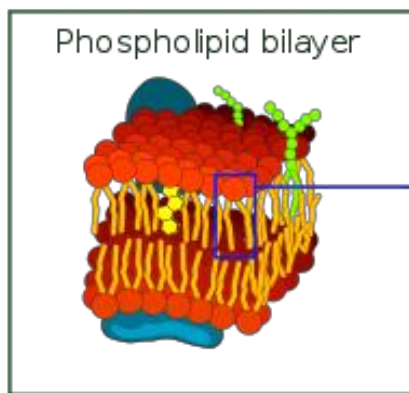
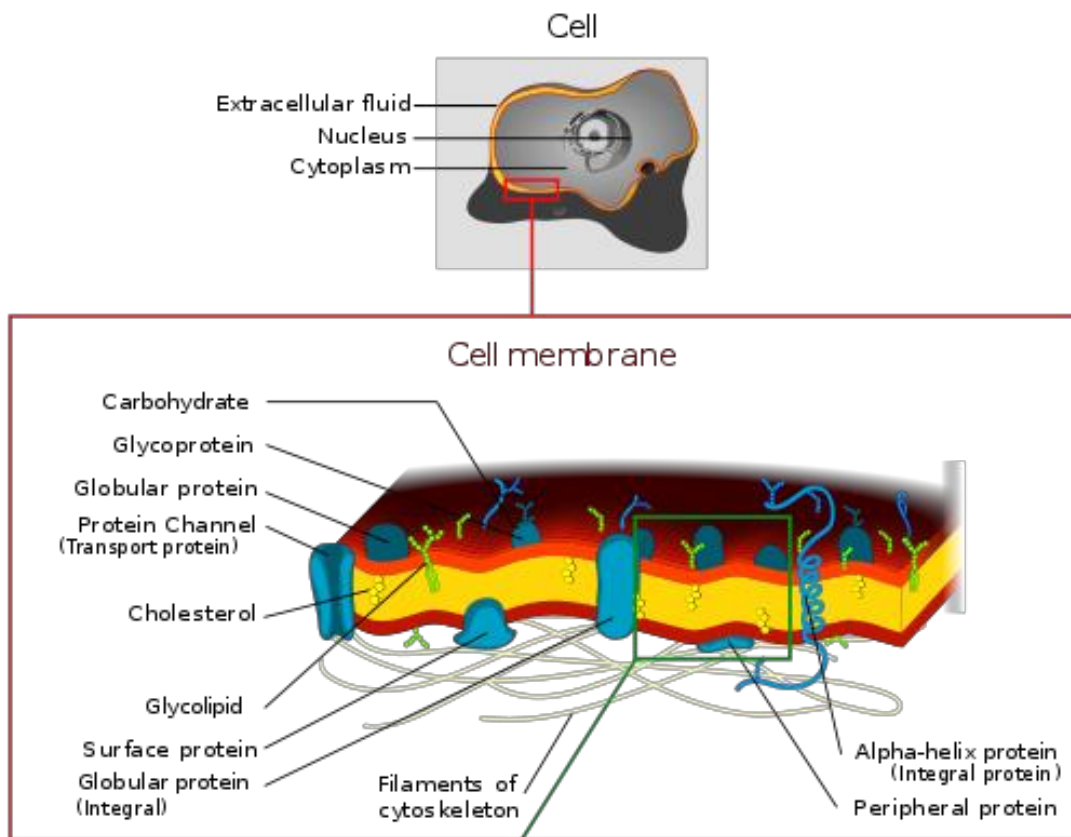
2 ordens de grandeza menor que a cmc do SDS!

# Estruturas auto-associadas



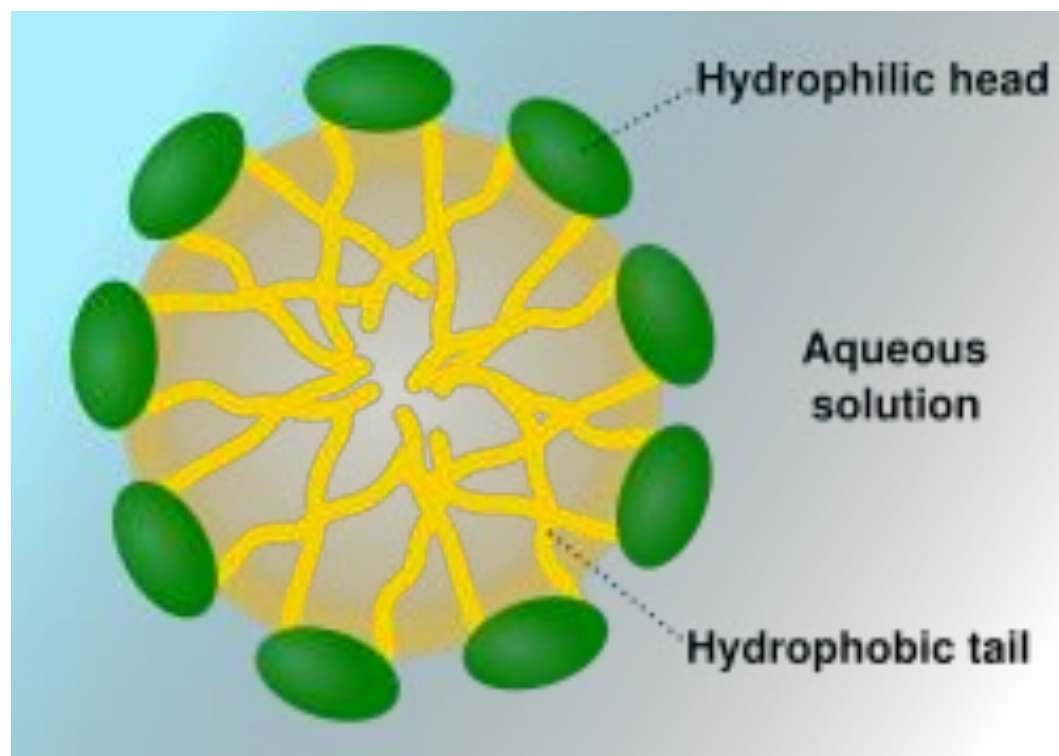
## Liposome for Drug Delivery





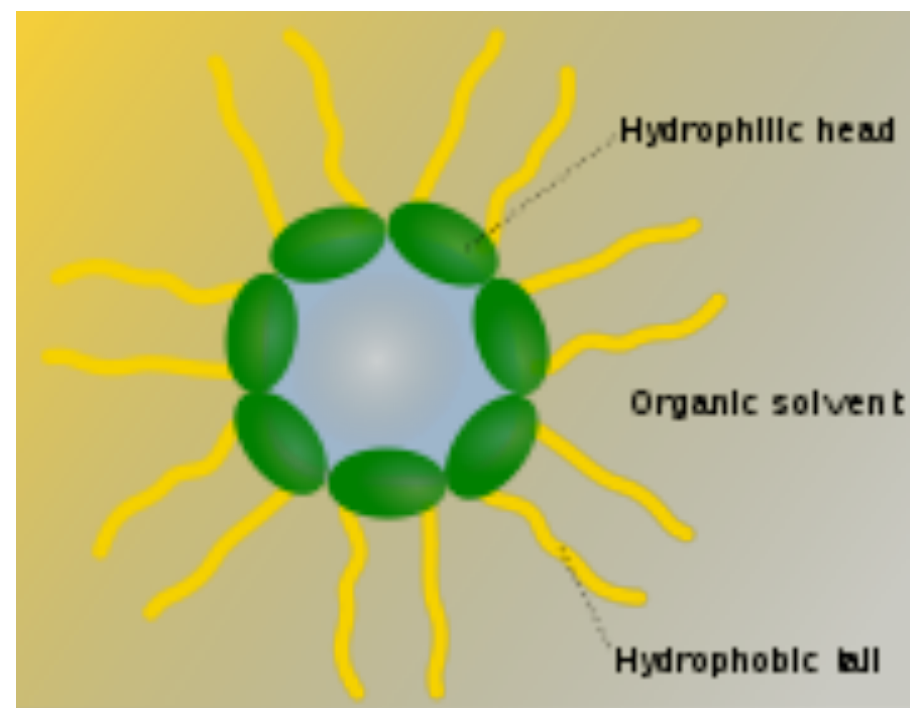


## Micelas



$$n > 50$$

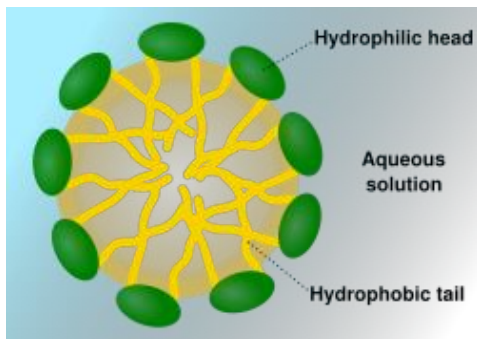
## Micelas reversas



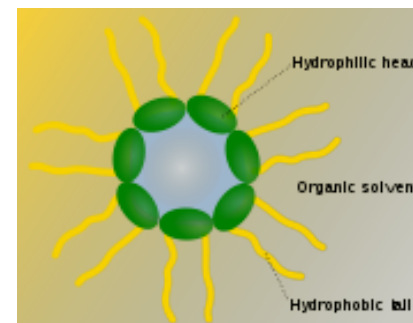
$$n < 10$$

# Os tensoativos funcionam como emulsificantes

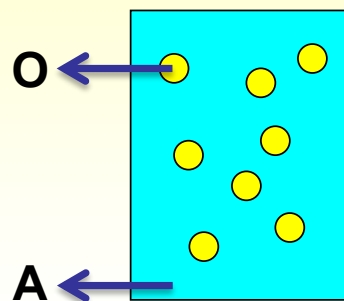
**Micelas**



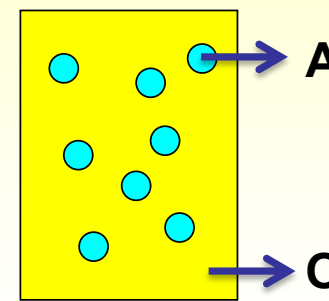
**Micelas reversas**



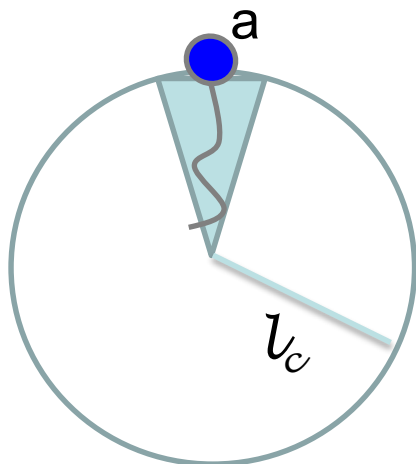
**Emulsão de óleo em água  
O/A**



**Emulsão de água em óleo  
A/O**



# O parâmetro de empacotamento (P) e seu efeito na forma das



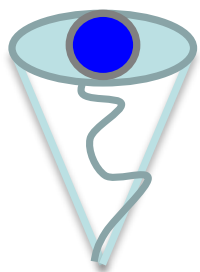
Geometria = resultado do balanço entre interações hidrofóbicas (caudas) e repulsões eletrostáticas ou estéricas (cabeças)

$$P = \frac{V}{l_c a}$$

$V$  = volume da cauda hidrofóbica

$l_c$  = comprimento da cauda hidrofóbica

$a$  = área da cabeça hidrofílica na interface



cone

$$P < 1/3$$

Micelas esféricas em meio aquoso

Exemplo: SDS em água

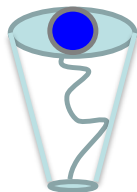
$$V = 0.3502 \text{ nm}^3$$

$$l_c = 1,67 \text{ nm}$$

$$a = 0,57 \text{ nm}^2$$

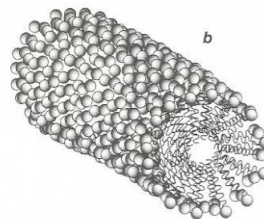


$$P = 0,37 \text{ ( levemente elíptica)}$$



$$1/3 < P < 1/2$$

Micelas cilíndricas em meio aquoso



Cone truncado



$$1/2 < P < 1$$

Vesículas (bicamadas flexíveis)

Cone truncado

Exemplo: fosfatidil colina (PC) em água

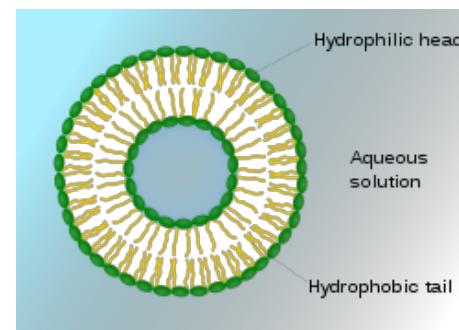
$$V = 1,036 \text{ nm}^3$$

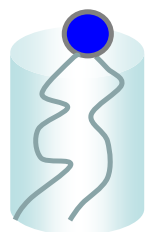
$$l_c = 1,75 \text{ nm}$$

$$a = 0,717 \text{ nm}^2$$



$$P = 0,85$$

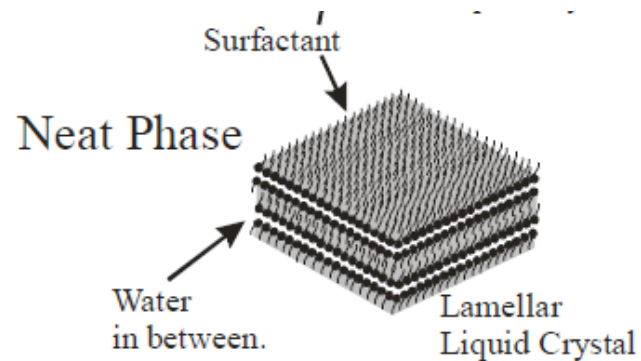




Cilindro

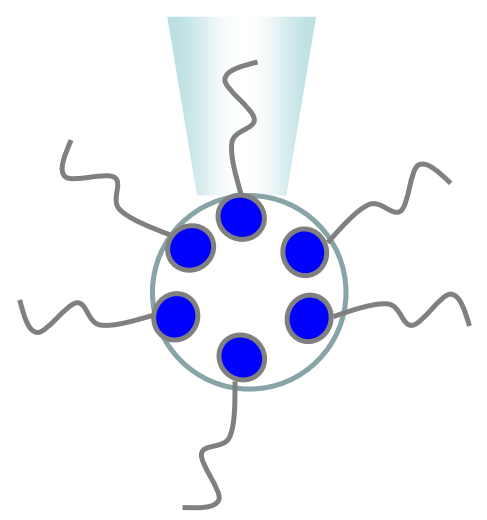
$P \sim 1$

Bicamadas planares



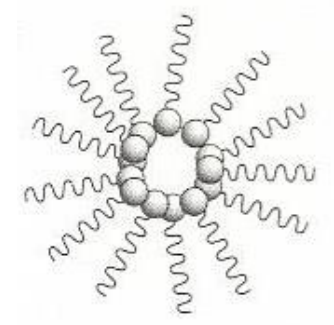
Neat Phase

Cone truncado invertido



$P > 1$

Micelas reversas



# O que controla o tamanho e forma das micelas?

Moléculas anfifílicas iônicas (ex. SDS ou CTAB) formam micelas esféricas e não bicamadas planares

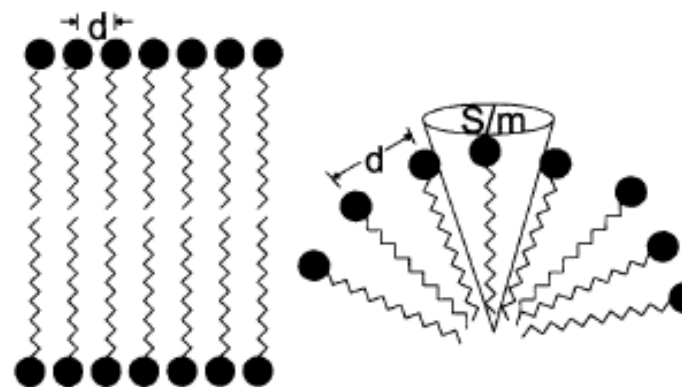
A repulsão eletrostática favorece a superfície curva ao invés de uma planar

Moléculas anfifílicas neutras (ex. Tween 20) formam micelas elípticas, oblatos e não bicamadas planares

A repulsão estérica favorece a superfície curva ao invés de uma planar

**Forma resulta do balanço entre  
Repulsão entre as cabeças polares e  
Atração oriunda do efeito hidrofóbico**

Repulsão grande  $\rightarrow S/m = \text{grande}$   
Repulsão pequena  $\rightarrow S/m = \text{pequena}$

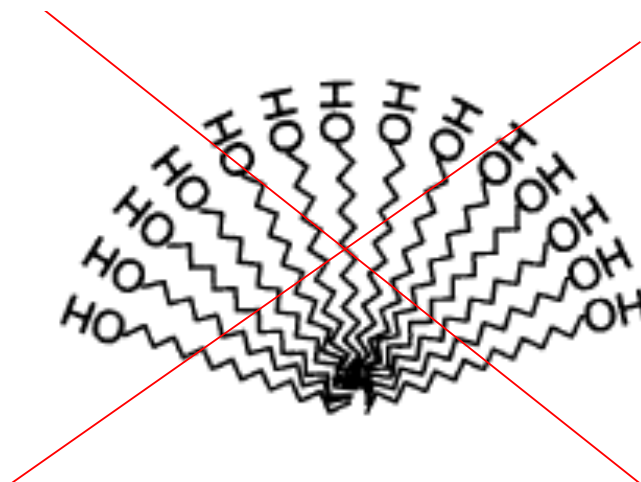


**S = área total da micela**  
**m = numero de agregação**

Shape	S/m-Single Chain ( $\text{\AA}^2/\text{amphiphile}$ )	S/m-Two Chains ( $\text{\AA}^2/\text{amphiphile}$ )
sphere	~65	~130
cylinder	~43	~ 86
bilayer	~22	~ 44



# Por que álcoois não formam micelas?

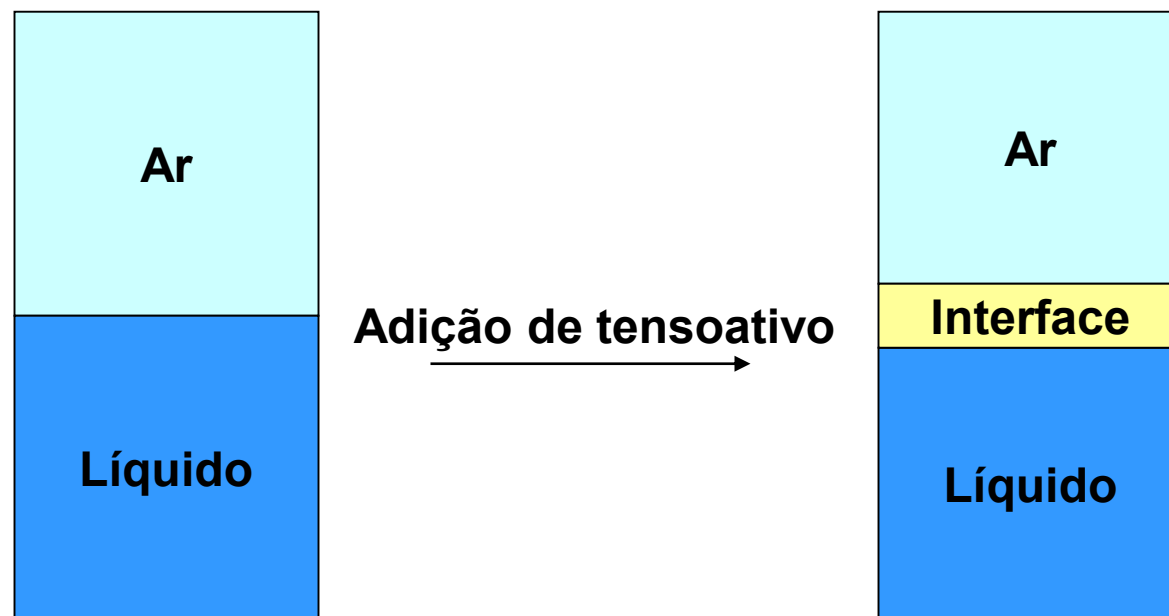


**Não há repulsão entre as cabeças polares**

**A cabeça polar pode fazer ligações de H com a água e com a cabeça polar de outra molécula de álcool.**

**O máximo que pode acontecer e separar fases em água, dependendo do tamanho da cauda.**

# Isoterma de adsorção de Gibbs

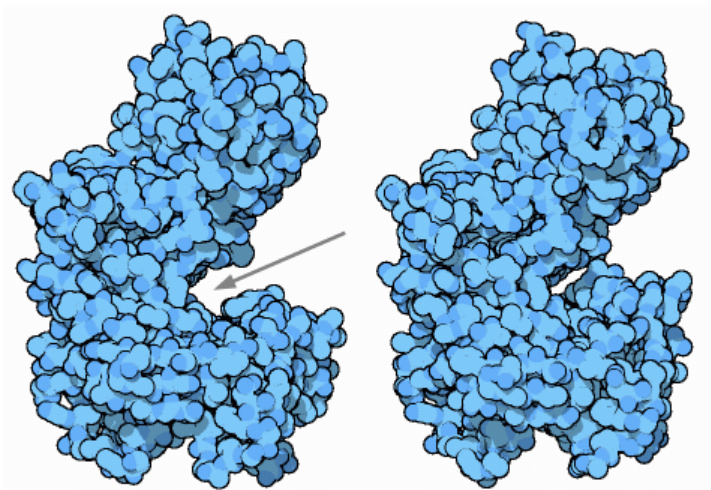


## Concentração superficial em excesso ( $\Gamma$ )

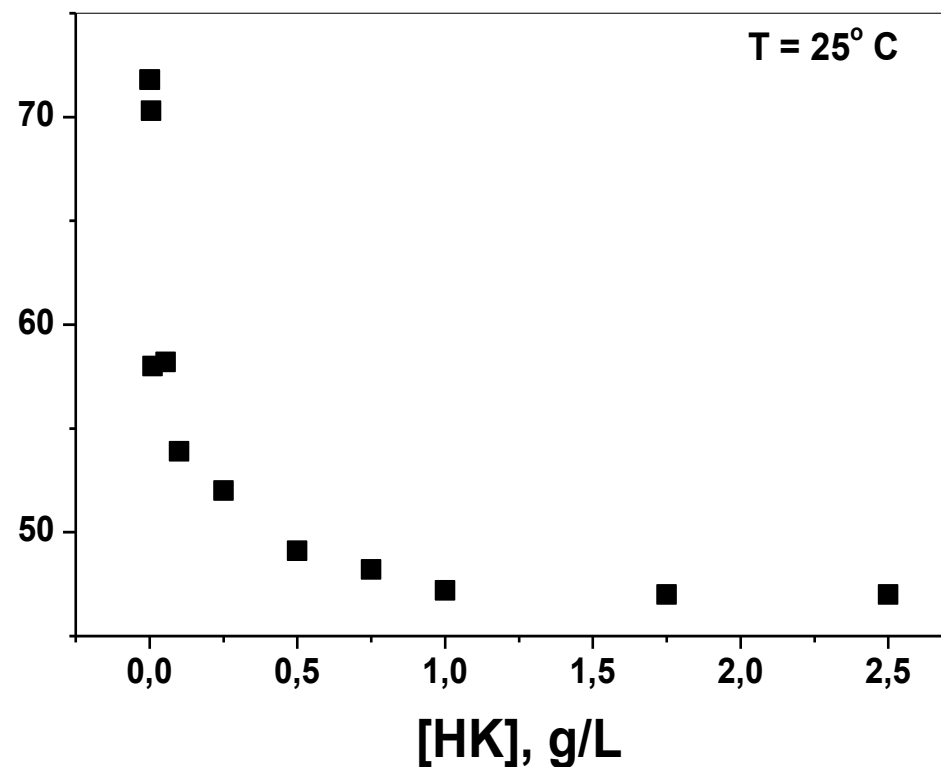
$$\Gamma = \frac{\text{Número de moléculas de tensoativo adsorvidas na interface}}{\text{Área}}$$

# Isoterma de adsorção de Gibbs: relaciona $\gamma$ e $\Gamma$

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_{P,T}$$



$\gamma$ , mN/m

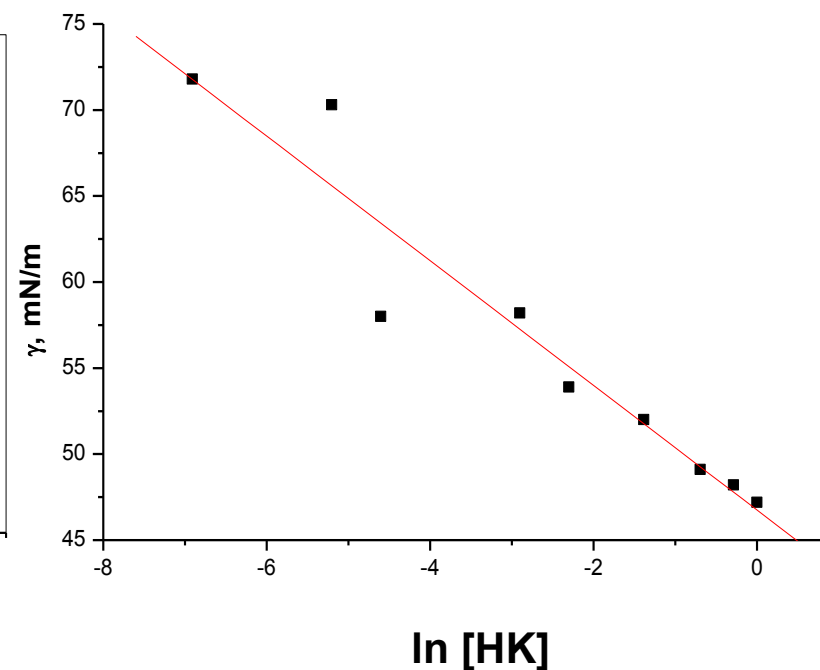
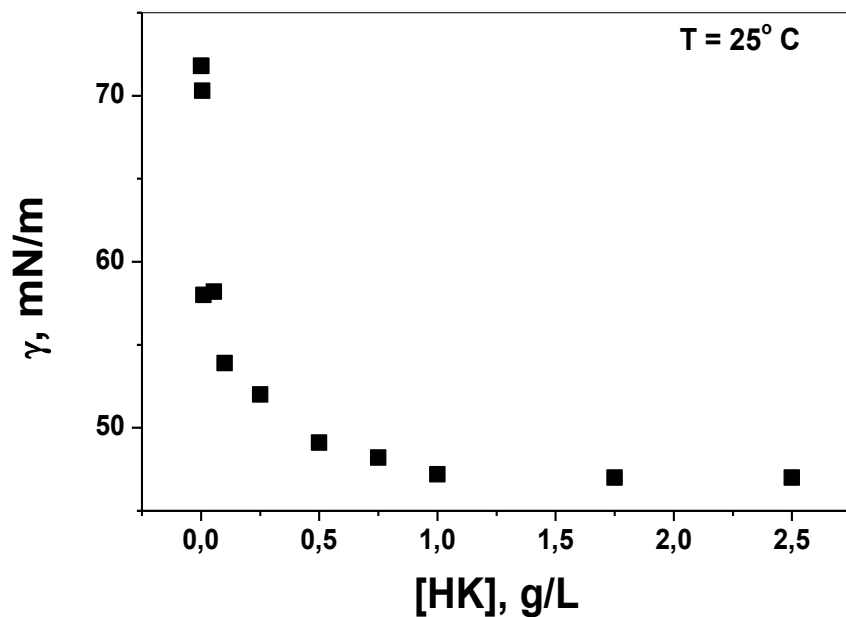


Hexokinase: catalisa a fosforilação da glicose

# Isoterma de adsorção de Gibbs: relaciona $\gamma$ e $\Gamma$

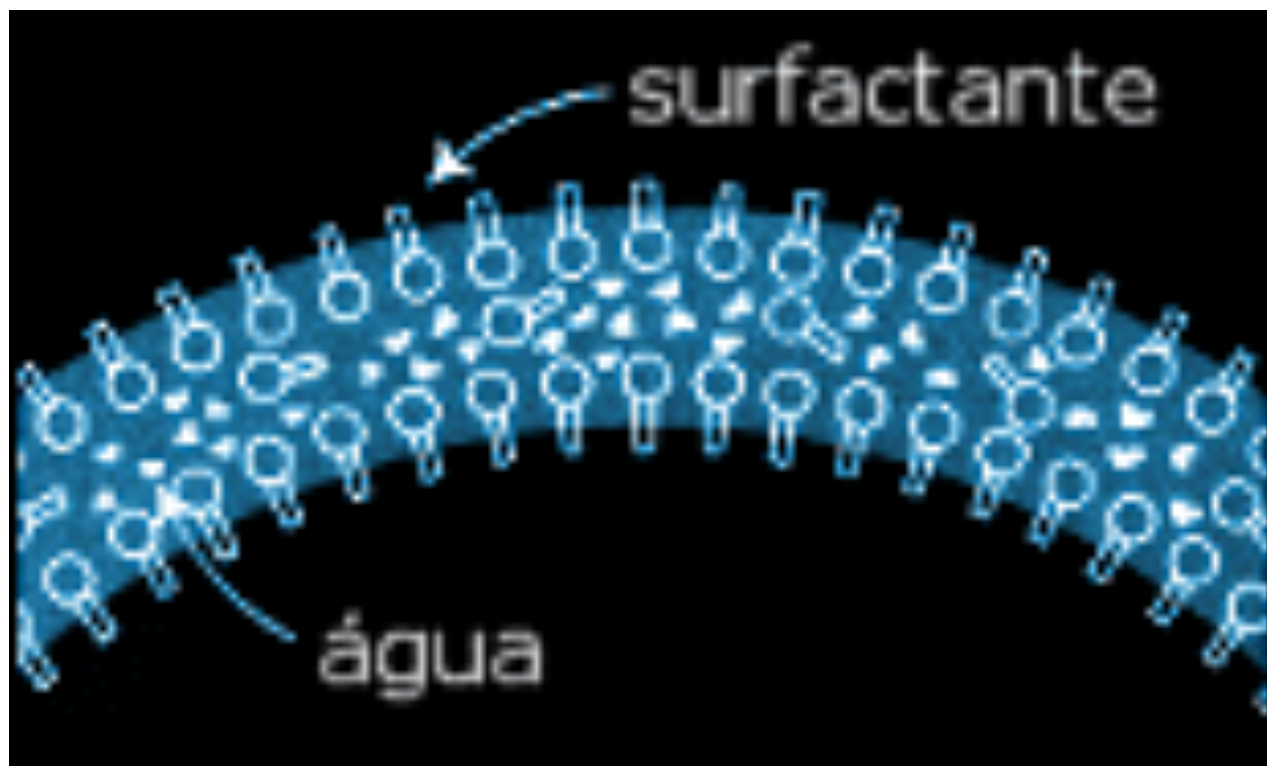
$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_{P,T}$$

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



Área de 1 molécula de HK =  $1,14 \times 10^{-18} \text{ m}^2$   
 Área calculada =  $3,22 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$

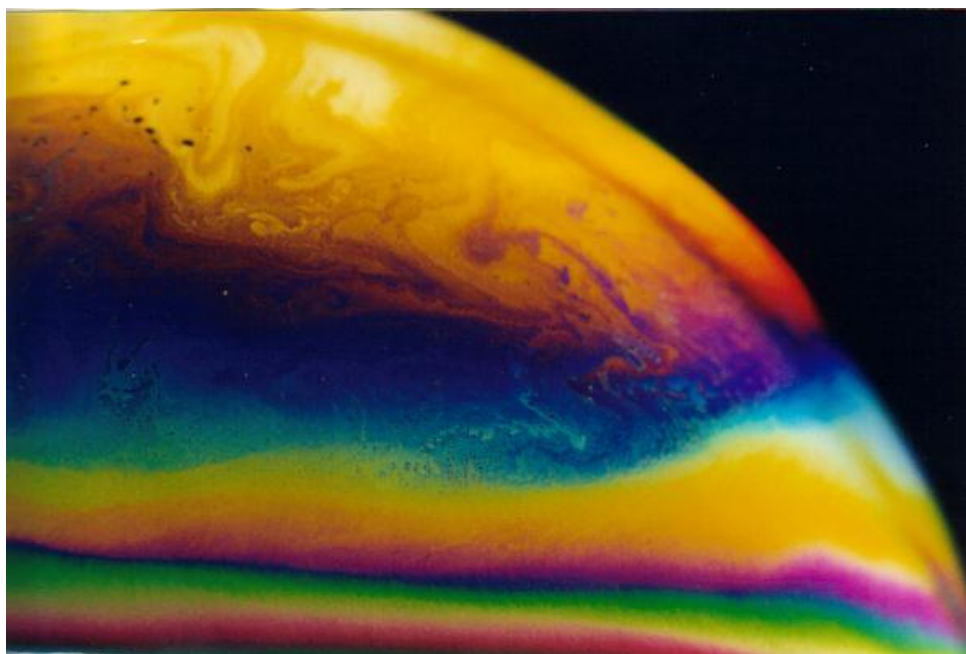
# Bolha de sabão



# O efeito Marangoni

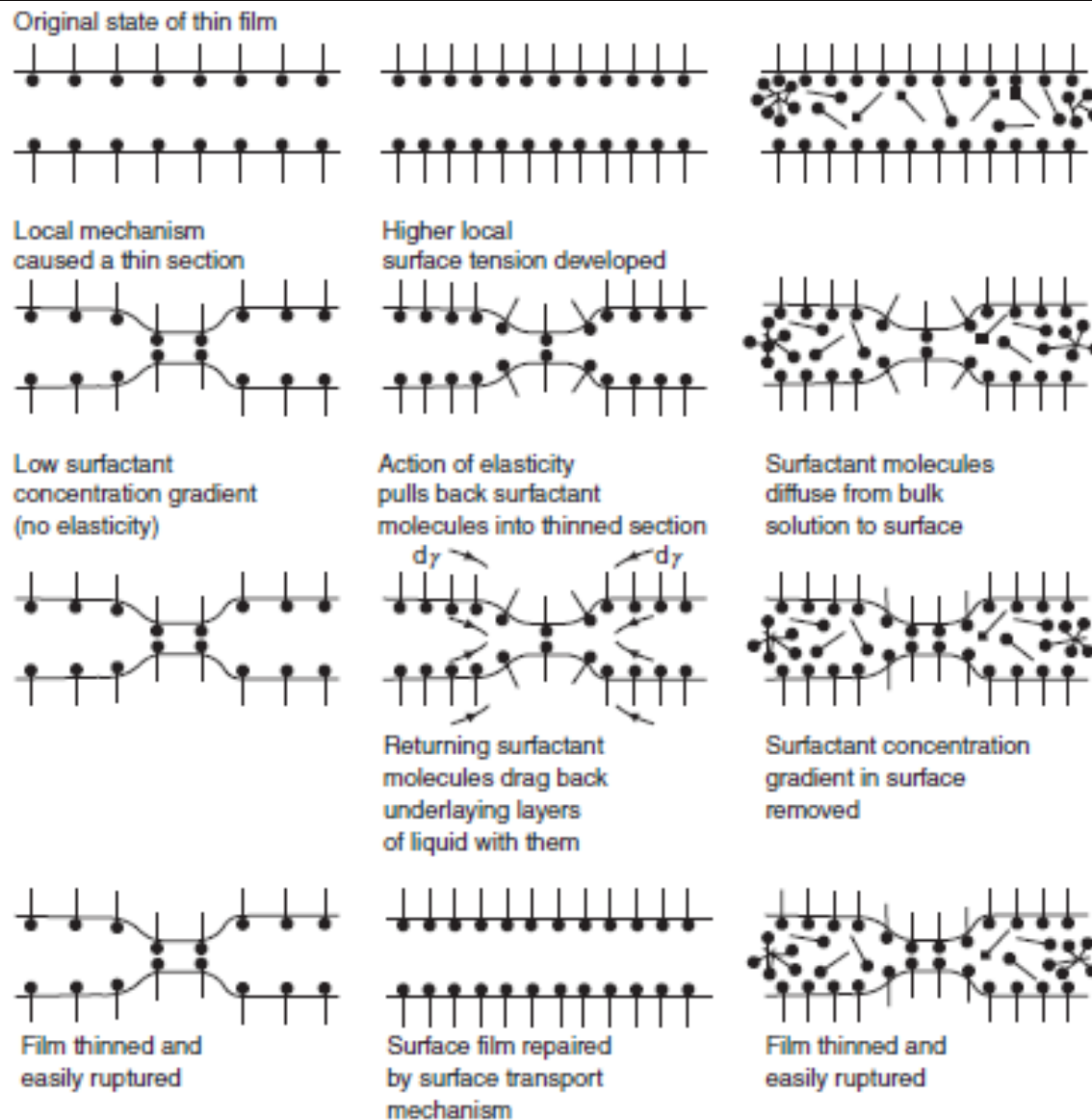
## A estabilidade em bolhas de sabão

Quando o filme da bolha é esticado, a concentração local de tensoativo (TS) é reduzida e a tensão superficial local aumentada. Por esta razão, há migração de moléculas de TS da região mais concentrada (menor tensão superficial) para a menos concentrada, estabilizando o filme. Desta forma, a viscosidade do filme fluido tem papel determinante no efeito Marangoni.

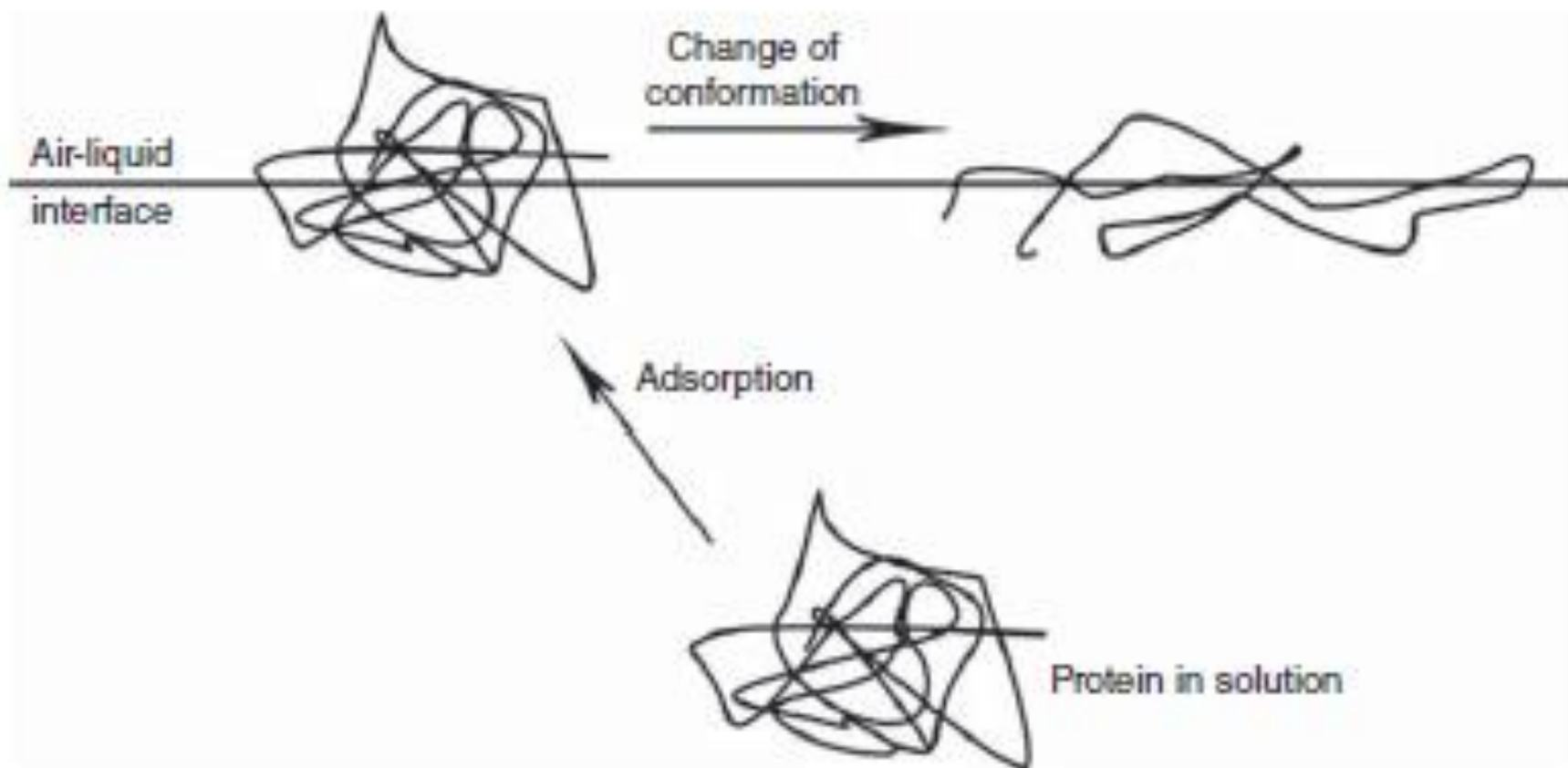


1. Afinamento do filme
2. Aumento da tensão superficial local
3. Migração do tensoativo p/ o local

## Increasing surfactant concentration →



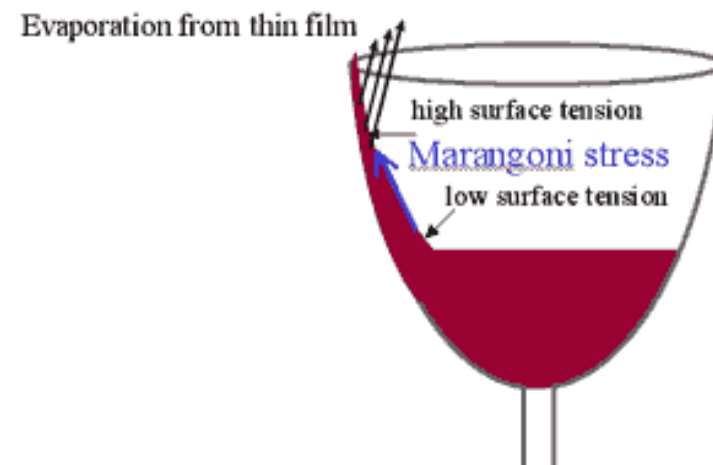
# Estabilização de espumas pela adição de polímeros ou proteínas





# O efeito Marangoni

## Lágrimas de vinho





## O efeito Marangoni

<https://www.youtube.com/watch?v=miWIDVOhrSE>

<https://www.youtube.com/watch?v=FKIxPa99I58>

# Bibliografia

- Introdução da química dos colóides e de superfícies, D. J. Shaw, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1975.
- Tensoativos - Química, propriedade e aplicações, Decio Daltin, Ed. Blucher, 2011
- Físico-Química, Peter Atkins & Julio de Paula, 8ª ed. LTC, 2006, vol. 2  
Cap. 18 – interações intermoleculares, efeito hidrofóbico  
Cap. 19 – (19.14) Auto-associação, (19.15) Isoterma de adsorção de Gibbs
- Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed. P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, Marcel Dekker, 1997, cap. 10.