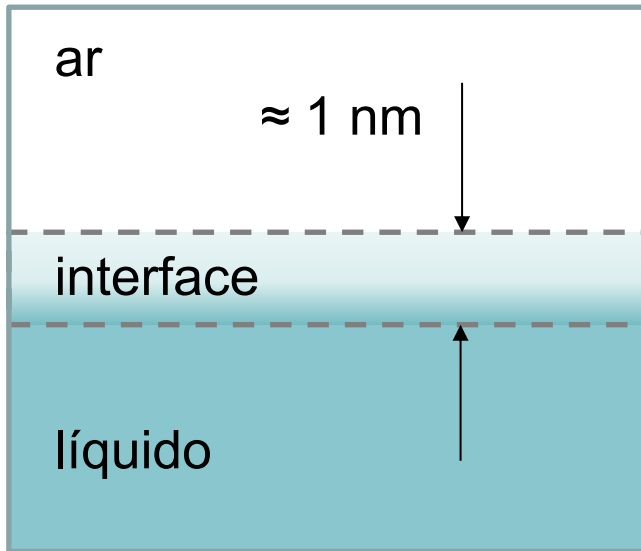
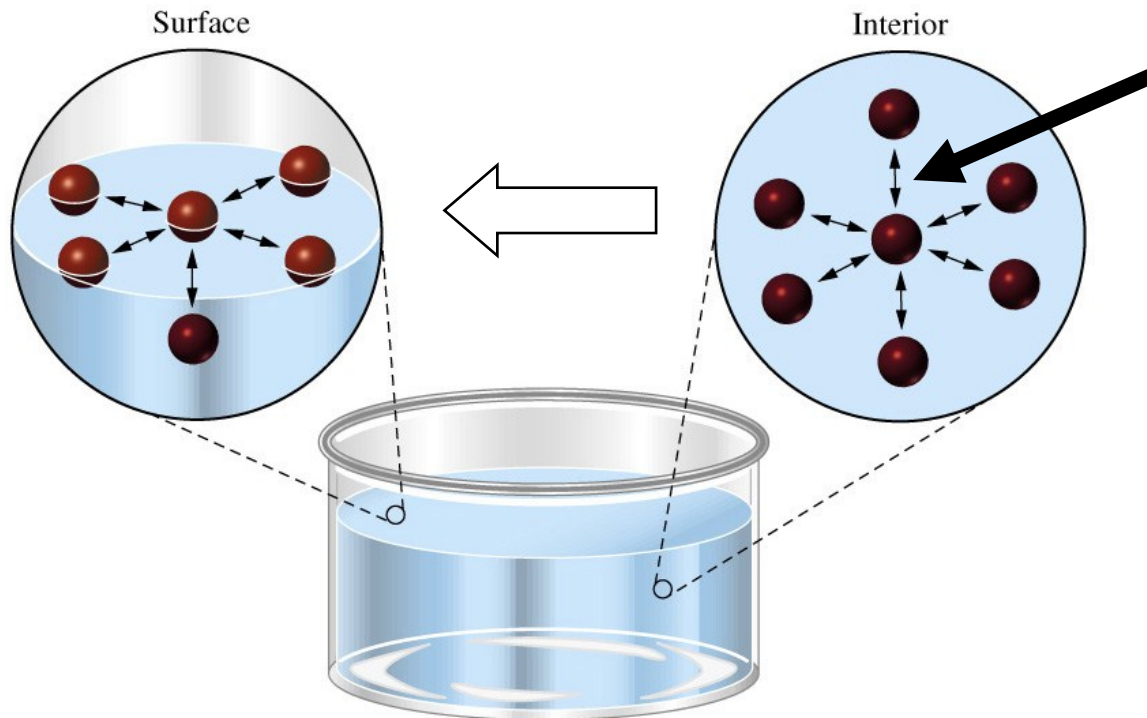


Interface líquido-ar



Interface ≠ “bulk”

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

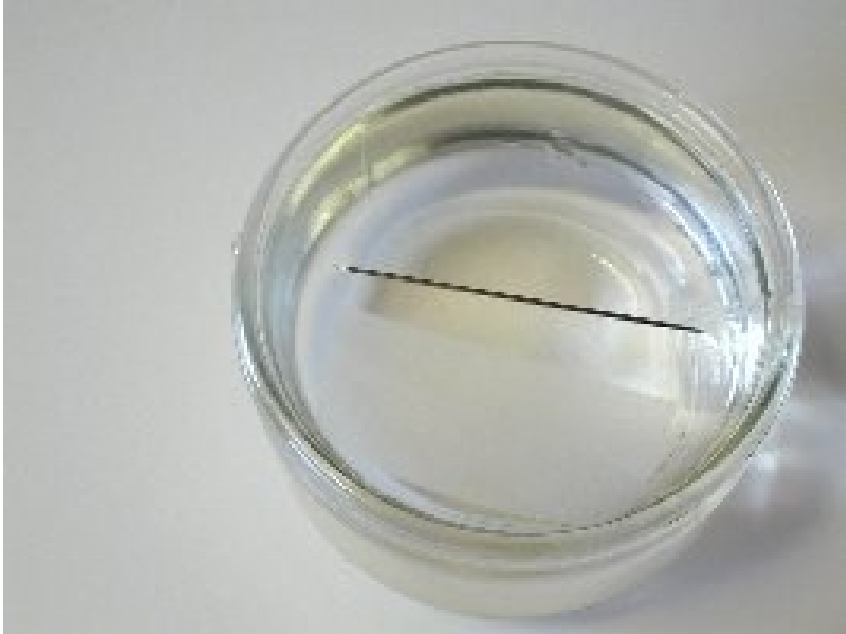


What are the intermolecular interactions that are lost by the molecules at the surface?

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

The second are the dipole-dipole interactions.

But what about hydrogen bonds?

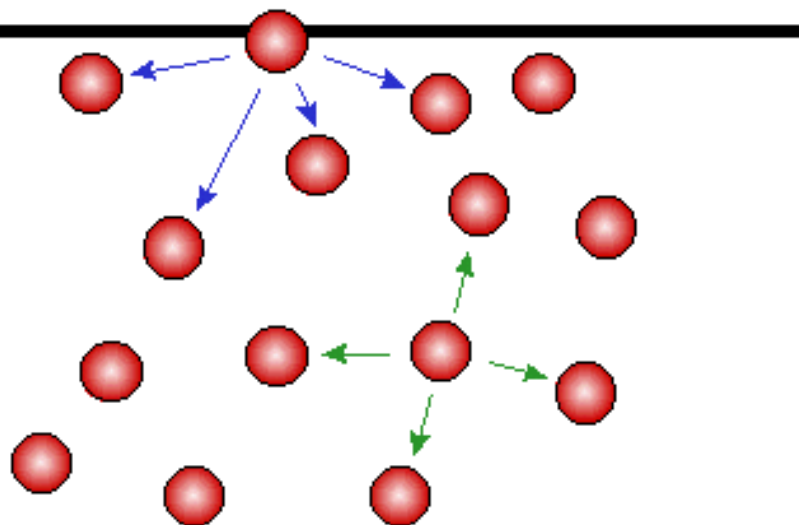


Por quê a agulha flutua sobre a água?



Por que o inseto pode andar sobre a água?

Surface



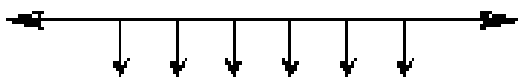
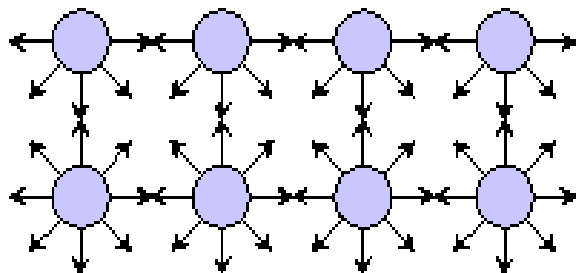
✓ As moléculas no interior sofrem forças atrativas em todas as direções.

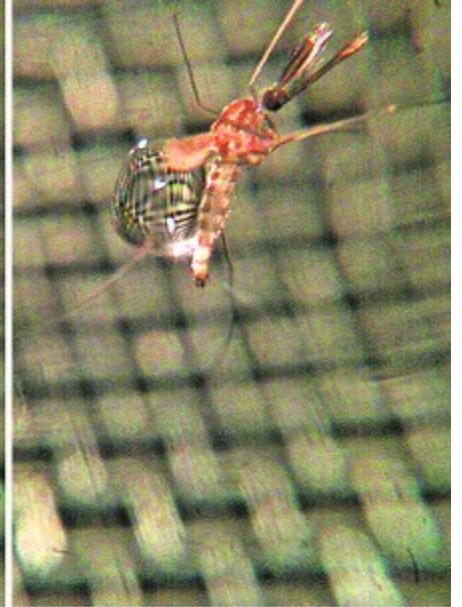
✓ As moléculas da superfície só têm moléculas vizinhas do lado interno e, portanto, só experimentam forças que tendem a “puxa-las” para dentro.

✓ Qual é a resultante desta compensação de forças assimétricas?

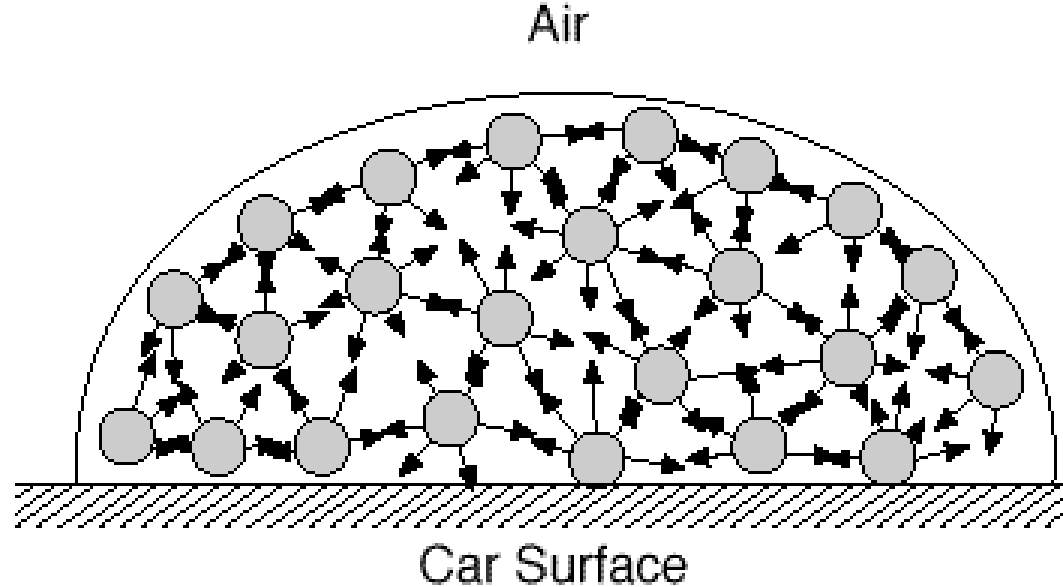
✓ A superfície do líquido tomará forma de maneira que a menor quantidade de moléculas permaneçam na superfície.

✓ A área superficial tende a diminuir.





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

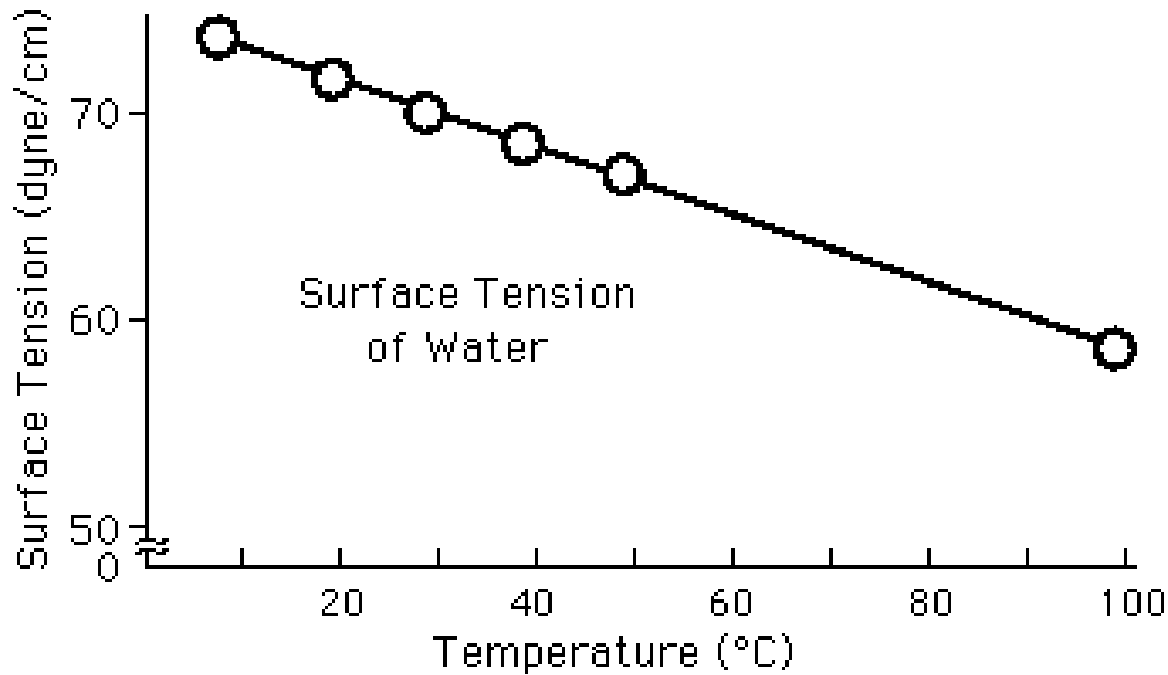


Molecules inside a water drop are attracted in all directions. Drops on the surface are attracted to the sides and inward.

- ✓ 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 (σ) de um líquido numa determinada quantidade ($d\sigma$).

$$dW = \gamma d\sigma$$



Interações do tipo ligações de H → 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=ntQ7qGilqZE>

NASA: Amazing Experiments with Water in Zero Gravity

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

Water drops in space

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

ISS water



Effect of Gravity on Surface Tension

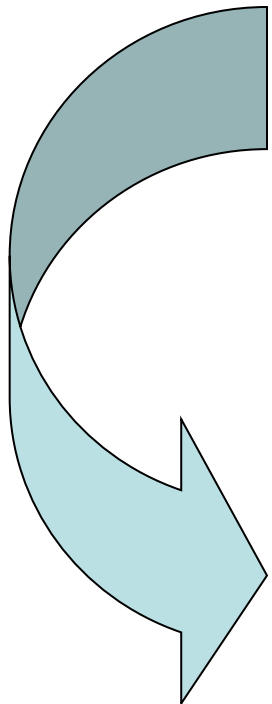
M.M. Weislogel
Lewis Research Center, Cleveland, Ohio

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 ± 1 C).**

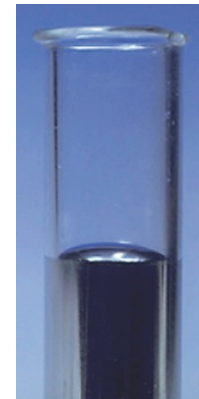
Surface tension, dyne/cm		
Test condition	Measured	Literature
+1 g_0	73.12±0.41	72.44
-1 g_0	73.46±0.23	72.44

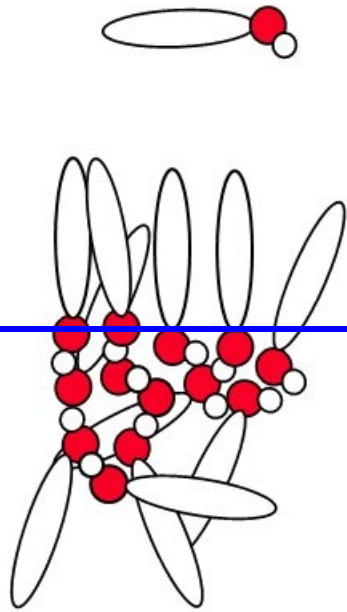
Substância	σ (mN/m)
Benzeno	28,86
Mercúrio	472
Metanol	22,6
Água	72,75



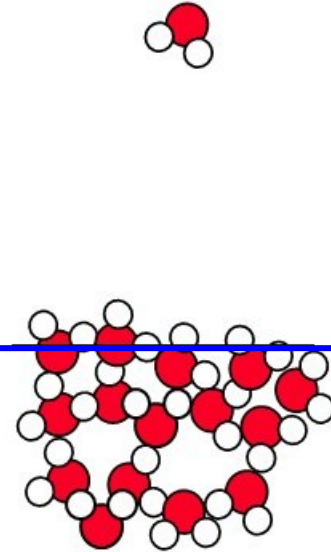
Hg

Interações intermoleculares metálicas muito fortes





Ethanol
22 dynes/cm



Water
72 dynes/cm

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

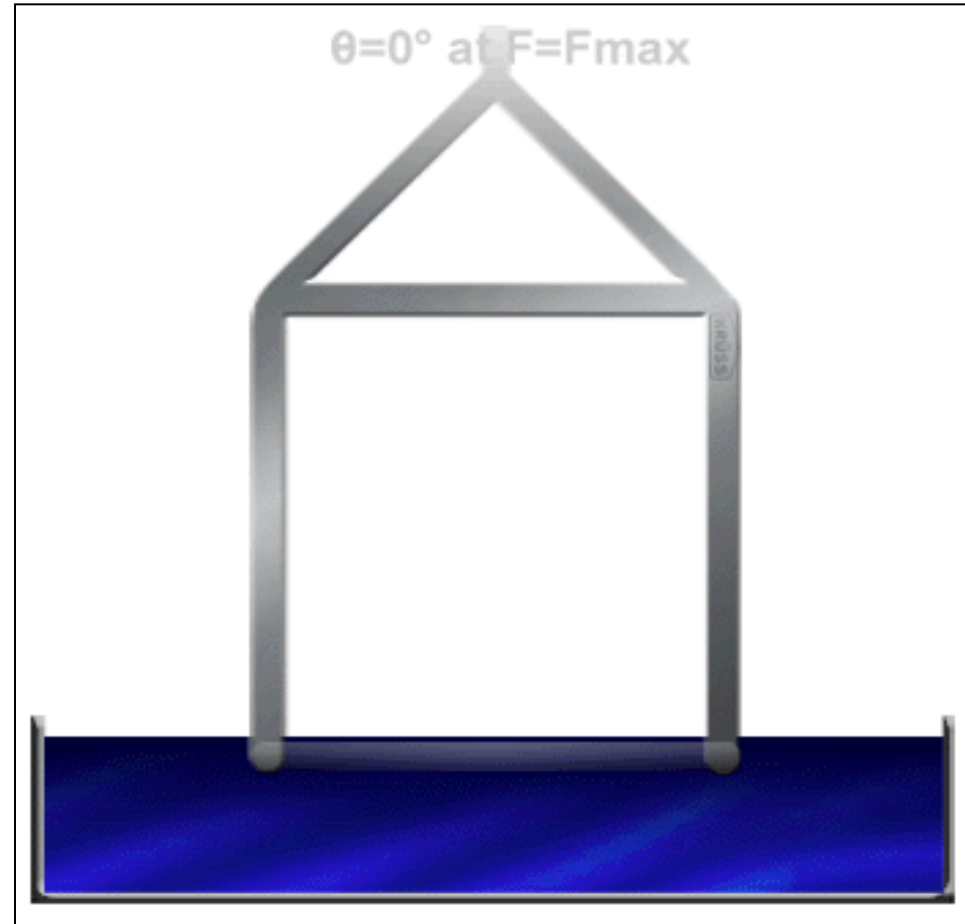
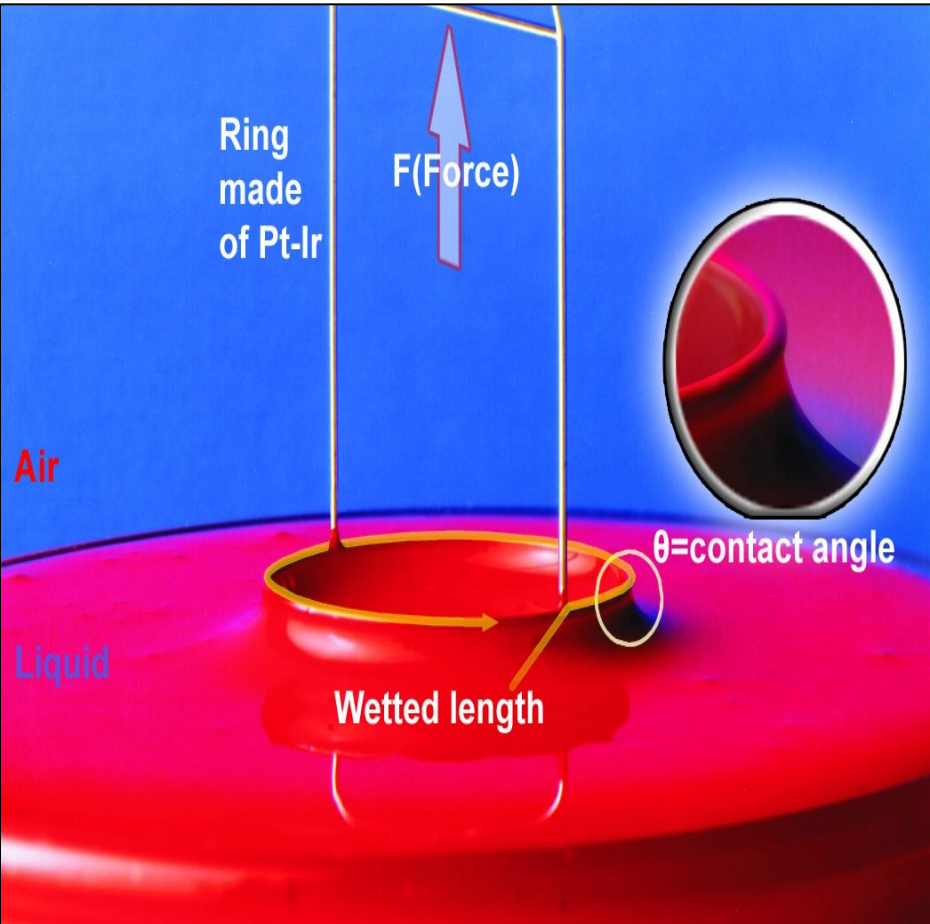


Figure 7 - Measuring the surface tension of a liquid by means of an analytical balance and a metal ring.

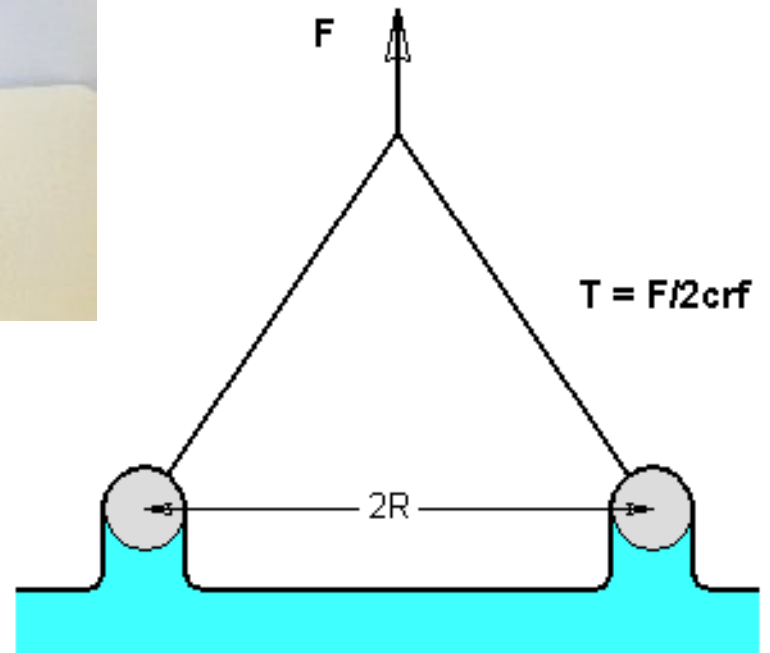
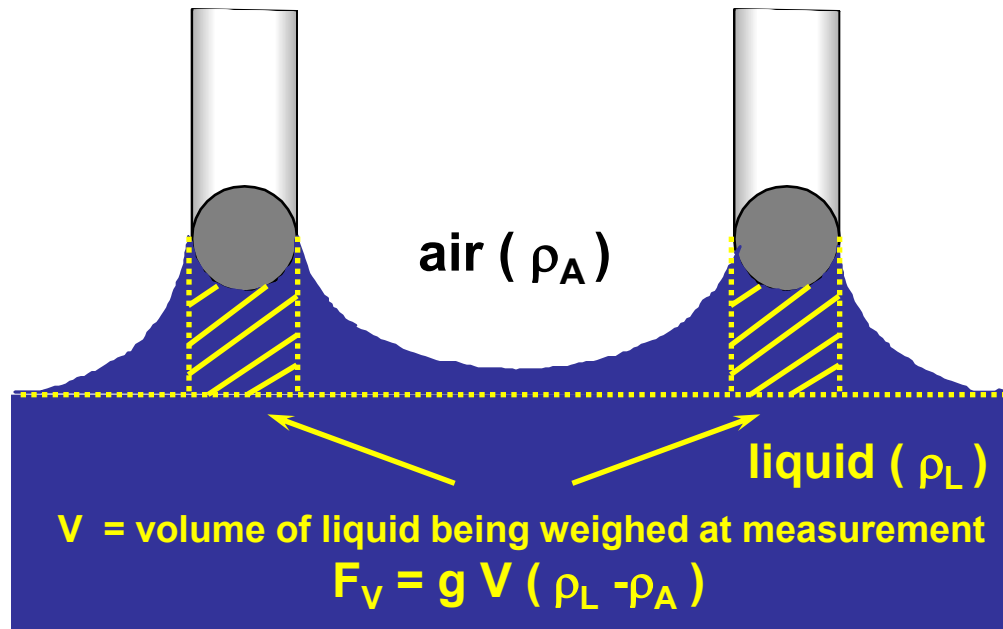
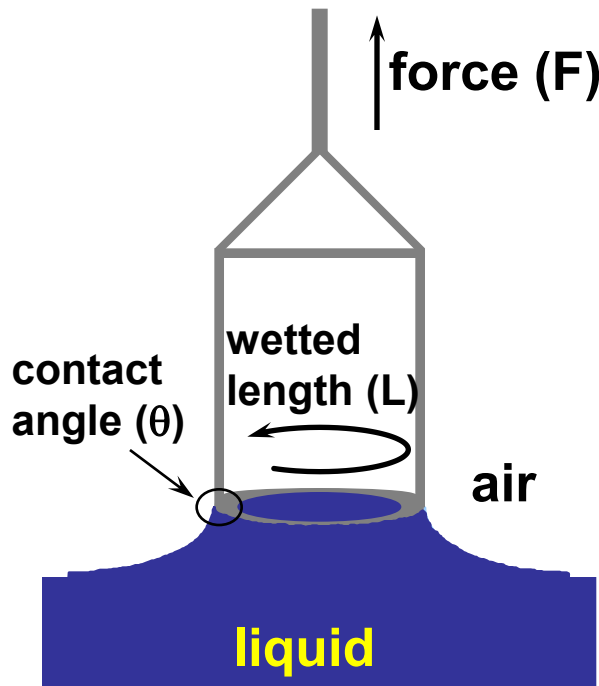


Figure 8 - Scheme of the distribution of the liquid before of the detachment of the ring.

Du Noüy Ring with liquid lamella



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

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

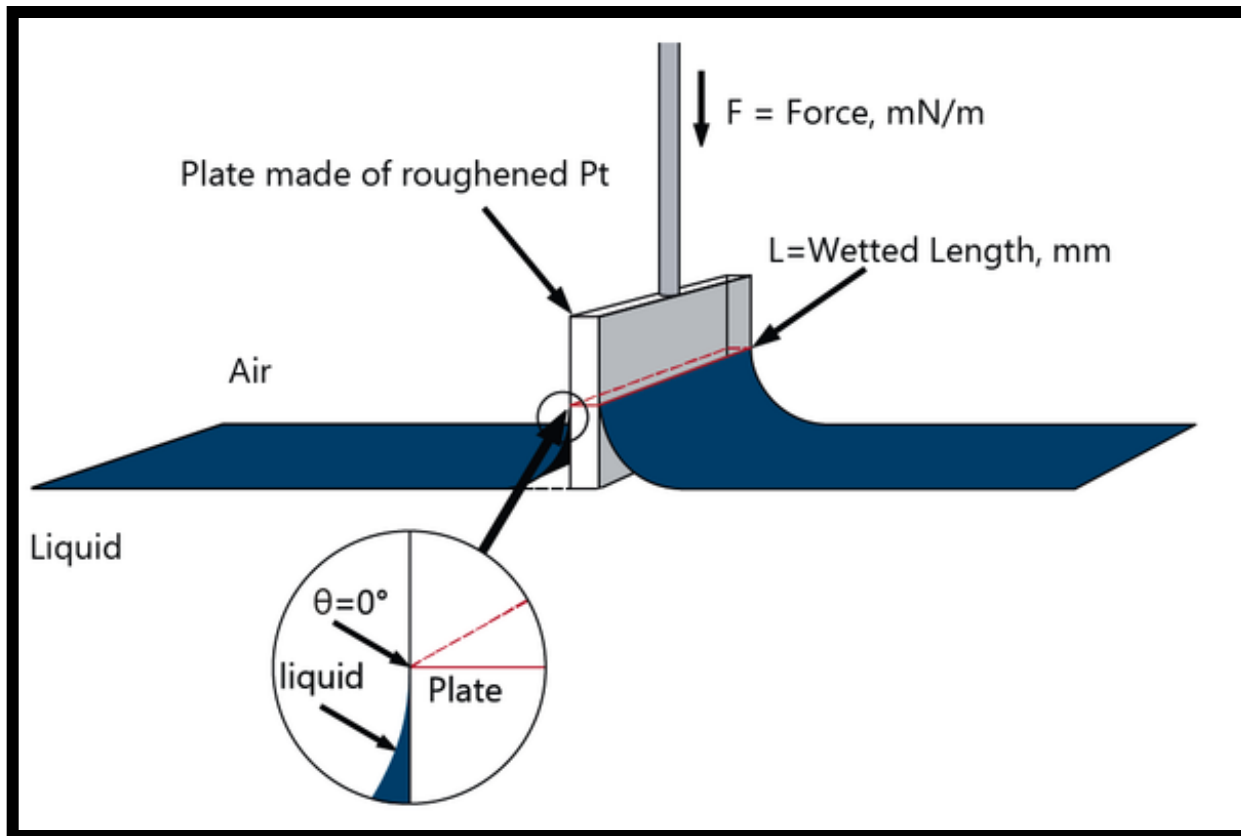
Método da placa de Wilhelmy

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

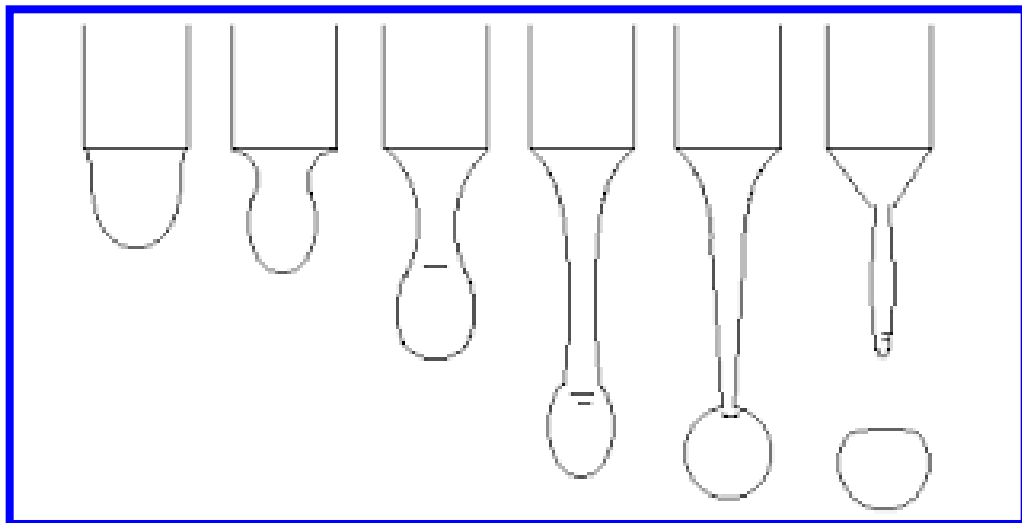
σ = tensão superficial

θ = ângulo de contato entre sólido e líquido

L = perímetro da placa



Método da peso da gota (estalagmometria)



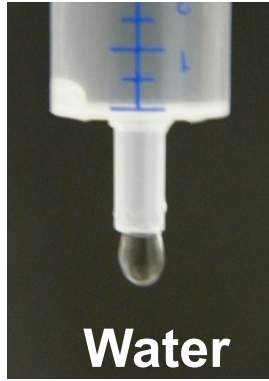
$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2\pi \cdot r}$$

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

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) $\rightarrow \rho_{\text{água}} \sim \rho_{\text{amostra}}$
~ 20% erro



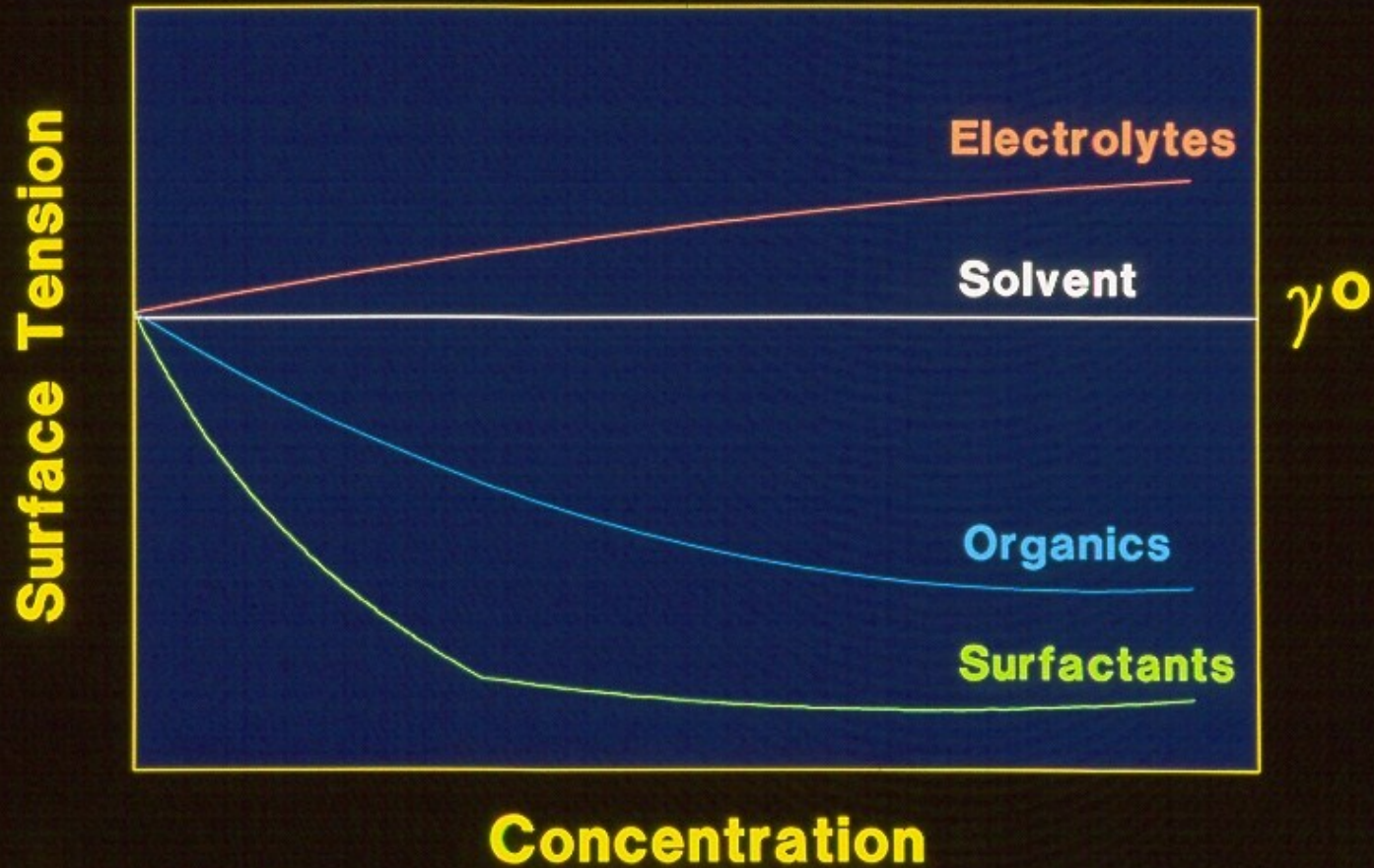
Pinga



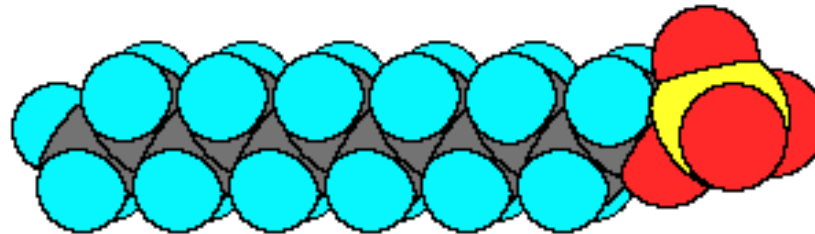
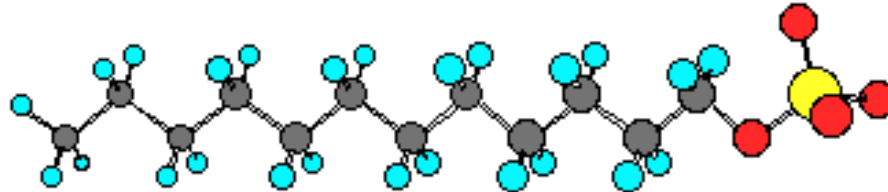
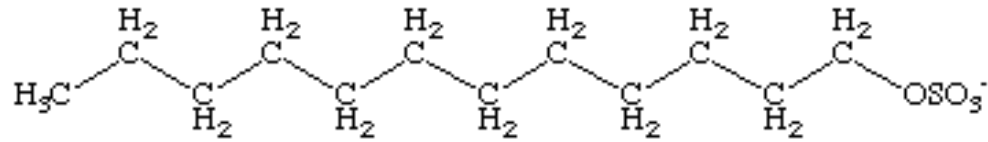
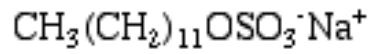
$$\sigma_1 = \sigma_1^d + \sigma_1^p$$

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

SOLUTE EFFECTS ON SURFACE TENSION

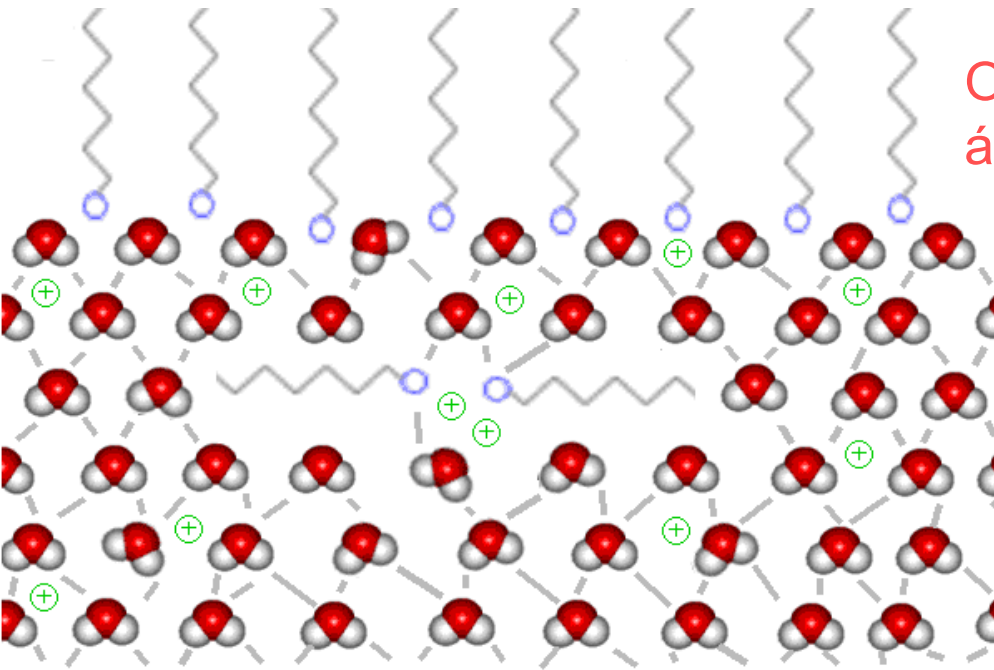


O que são surfactantes?

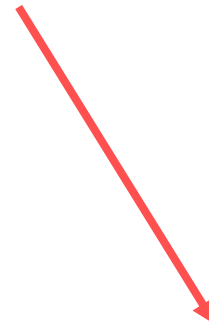


Cauda hidrofóbica

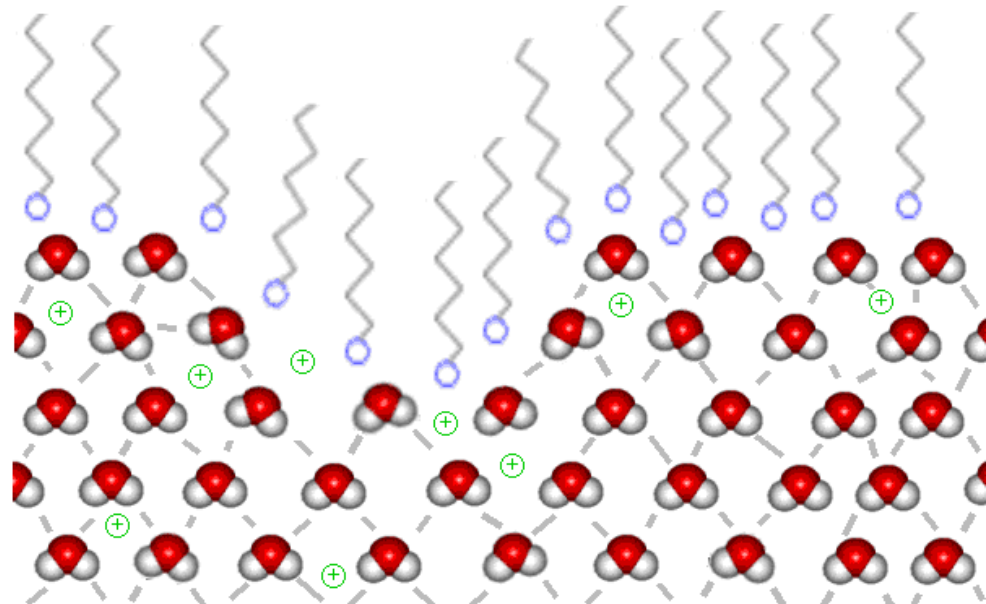
Cabeça hidrofílica

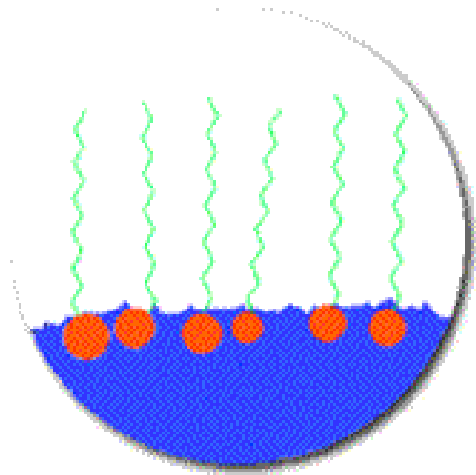


O que acontece quando colocado em água?



Diminui a tensão superficial!!

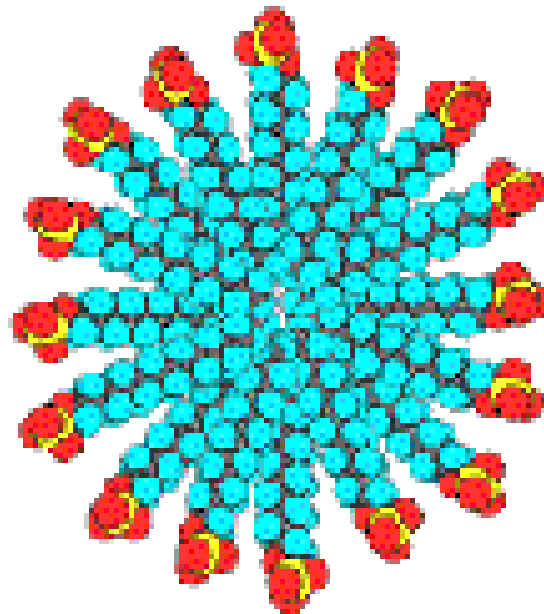




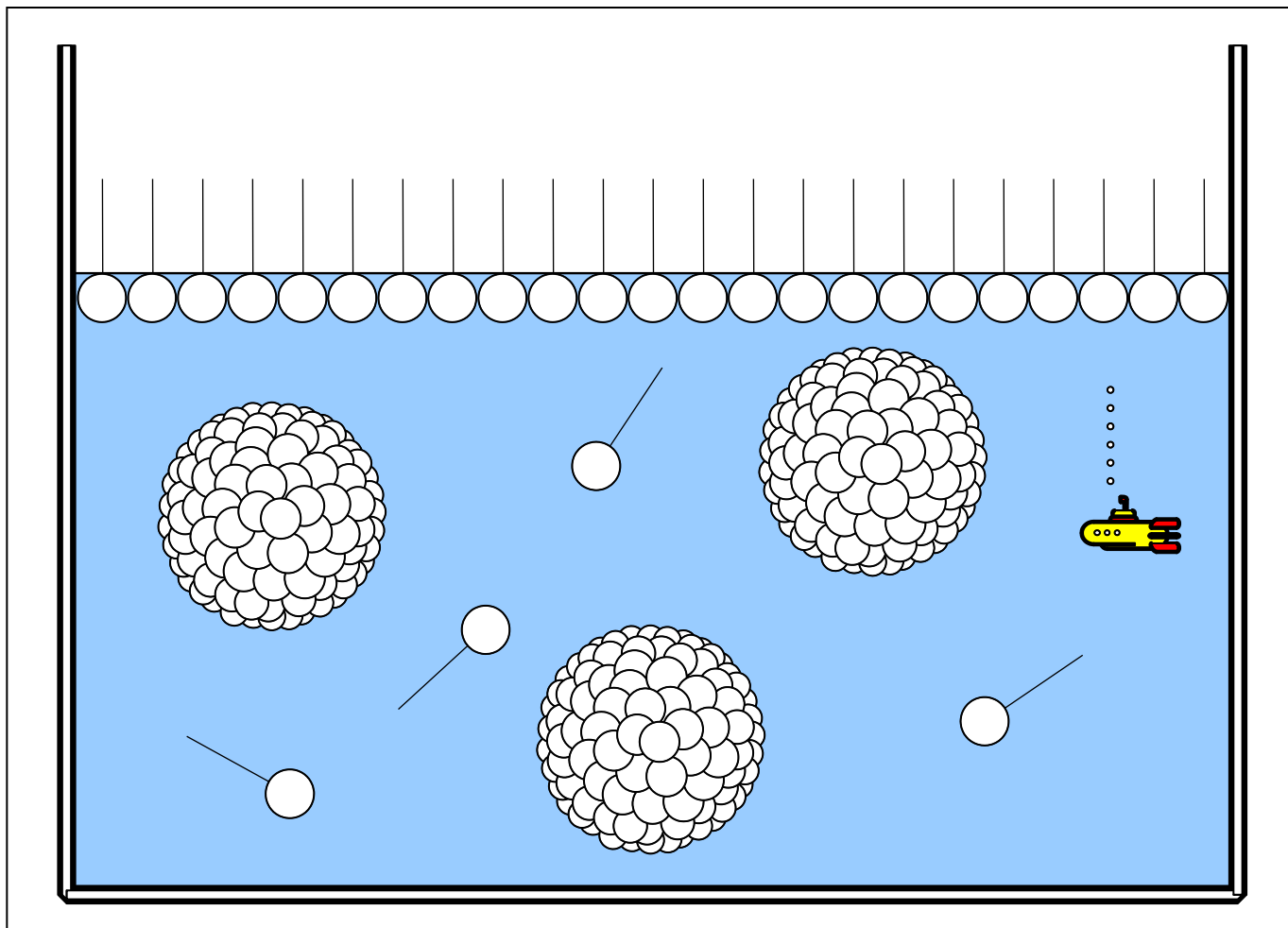
Quando um surfactante é adicionado à água suas moléculas tentam se arranjar de modo à **minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos** e a água: os **grupos polares** ficam na solução aquosa, **próximo à superfície**, e os **grupos apolares** ficam na **interface água-ar**, minimizando o contato com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

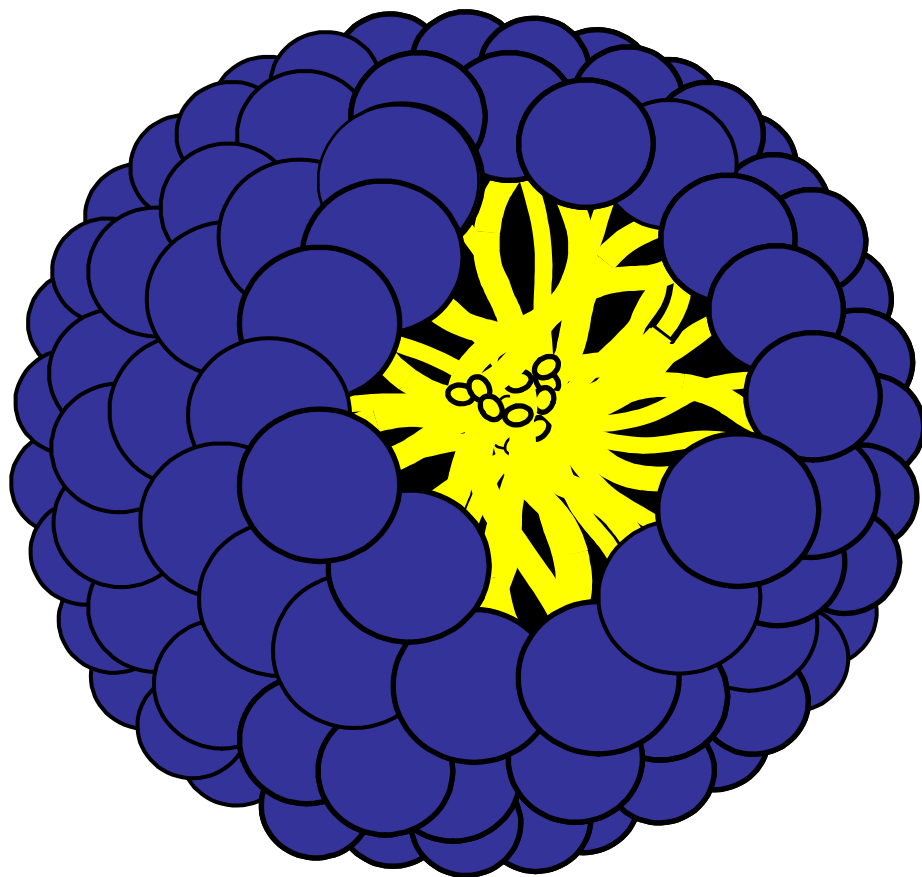


Por que micelas são formadas espontaneamente?



Por que micelas são formadas espontaneamente?

Micela esférica



SDS a 25° C

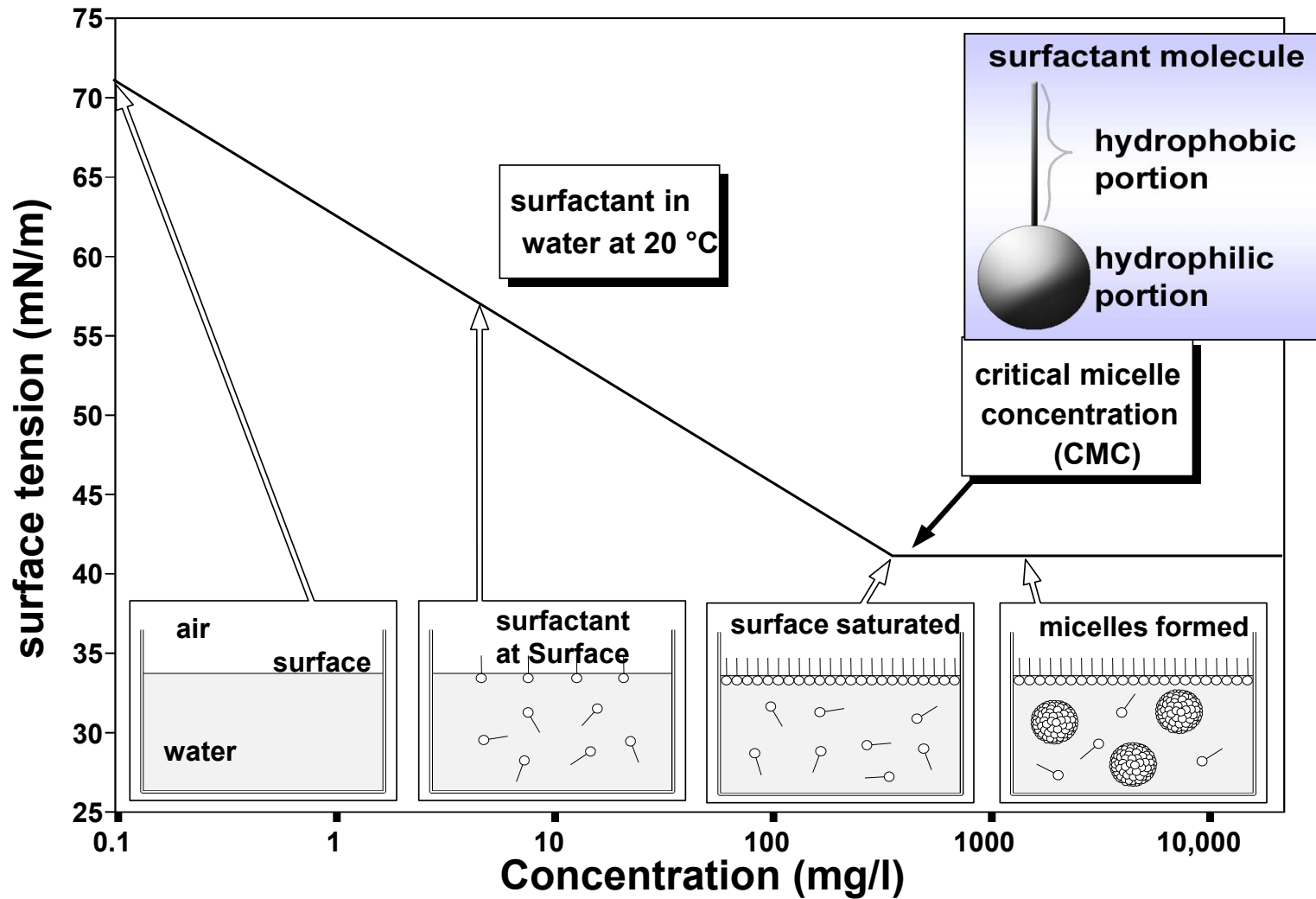
$$\Delta G_{\text{mic}} = -21 \text{ kJ/mol}$$

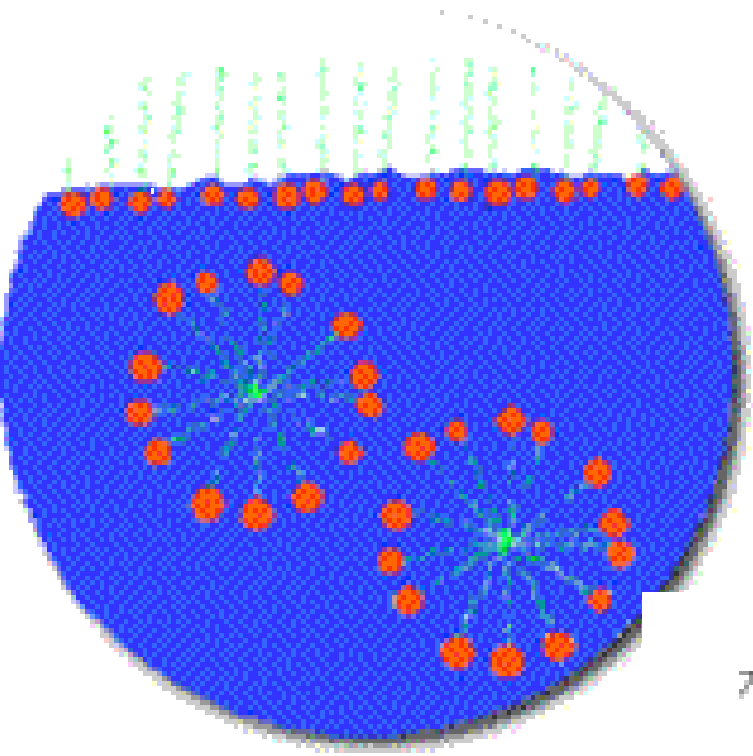
$$\Delta H_{\text{mic}} = +2,54 \text{ kJ/mol}$$

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

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

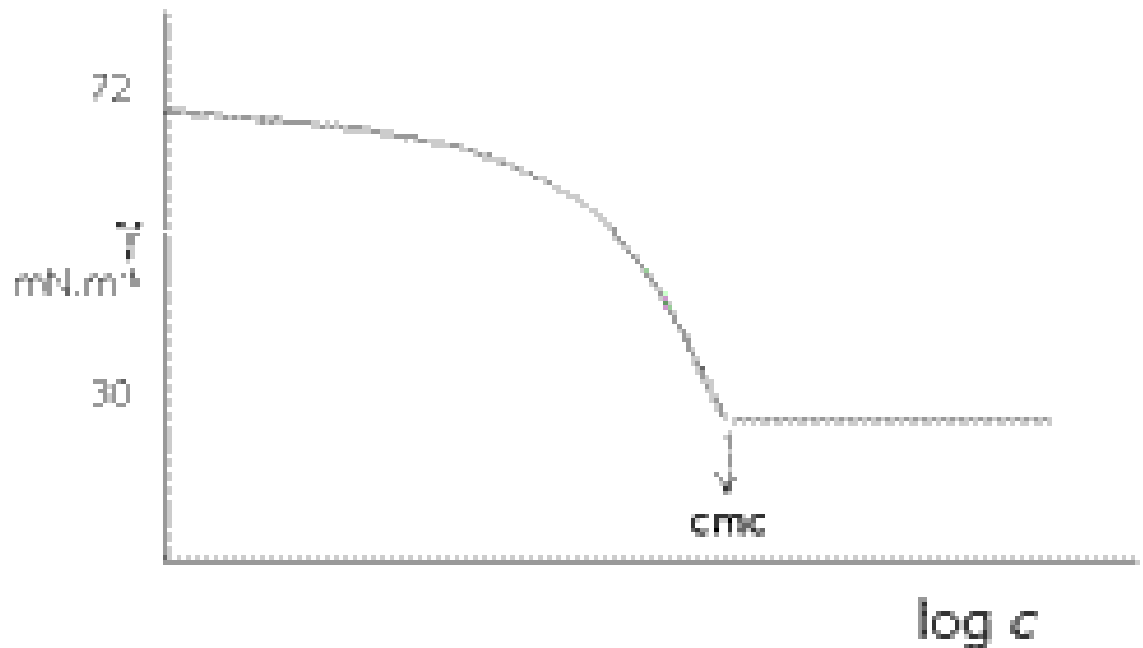
Determinação da concentração micelar crítica (cmc)





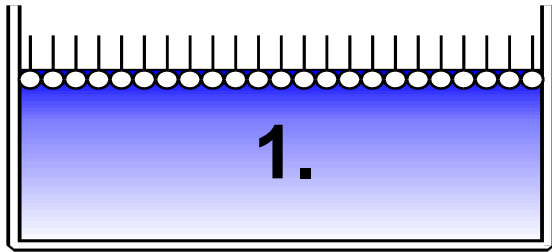
Após a CMC

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

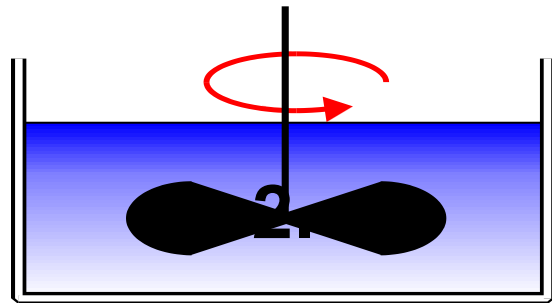


Tensão superficial da água em função da concentração c de surfactante

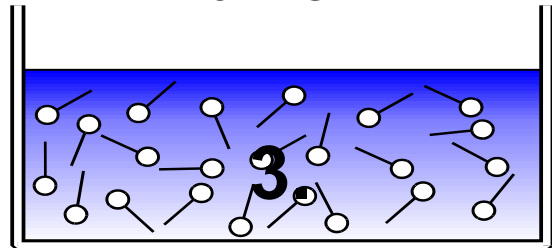
Time dependence of surface tension



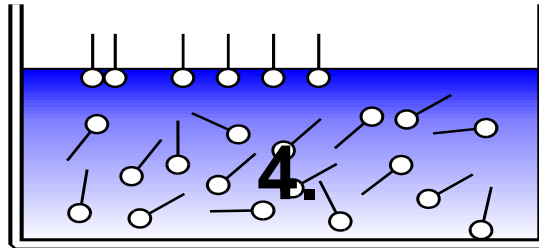
35 mN/m



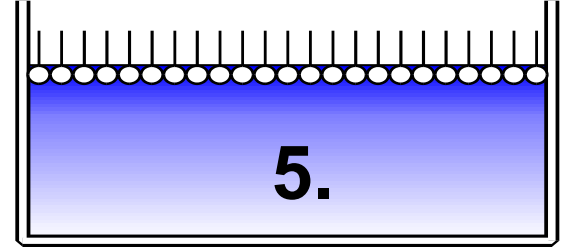
Rühren



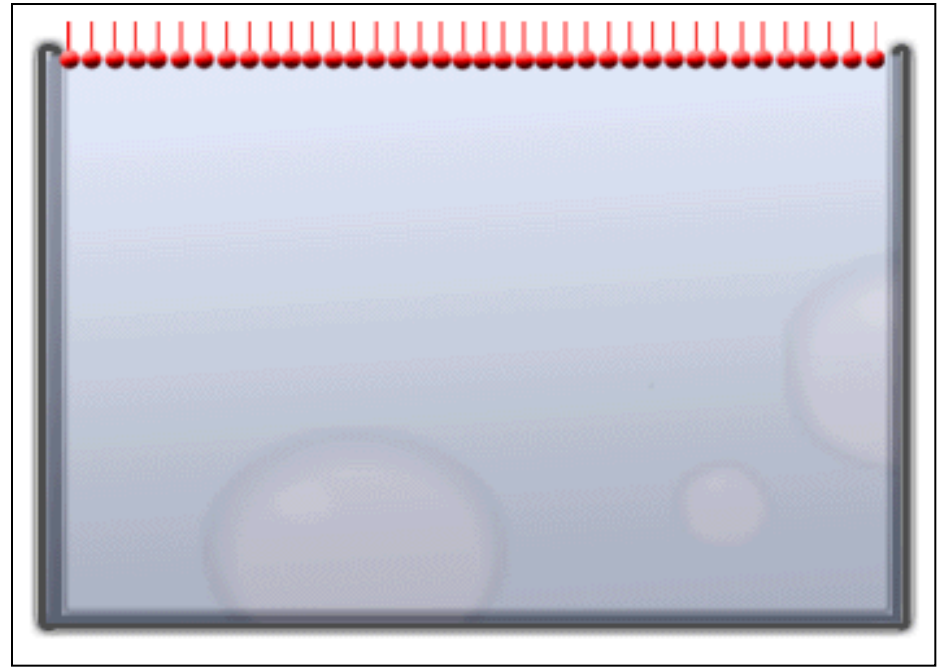
72 mN/m



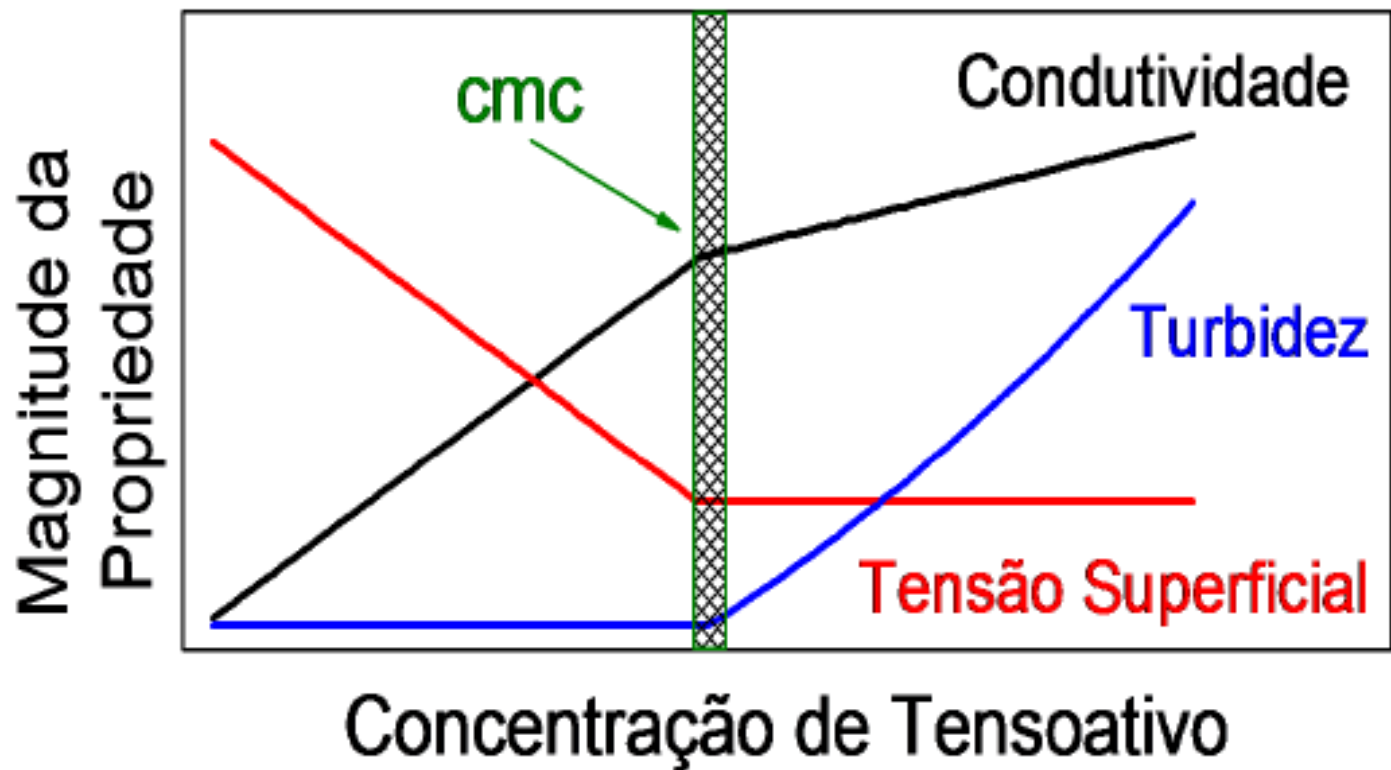
55 mN/m



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

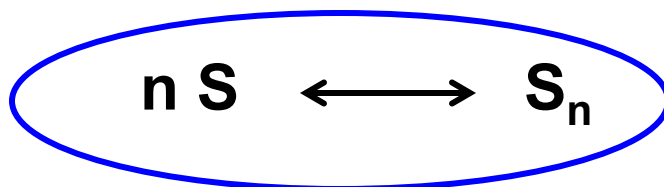
sabão em pó

xampu

condicionador de cabelo e
Amaciantes de roupas

produtos para limpeza
industrial

prod. p/ limpeza domestica

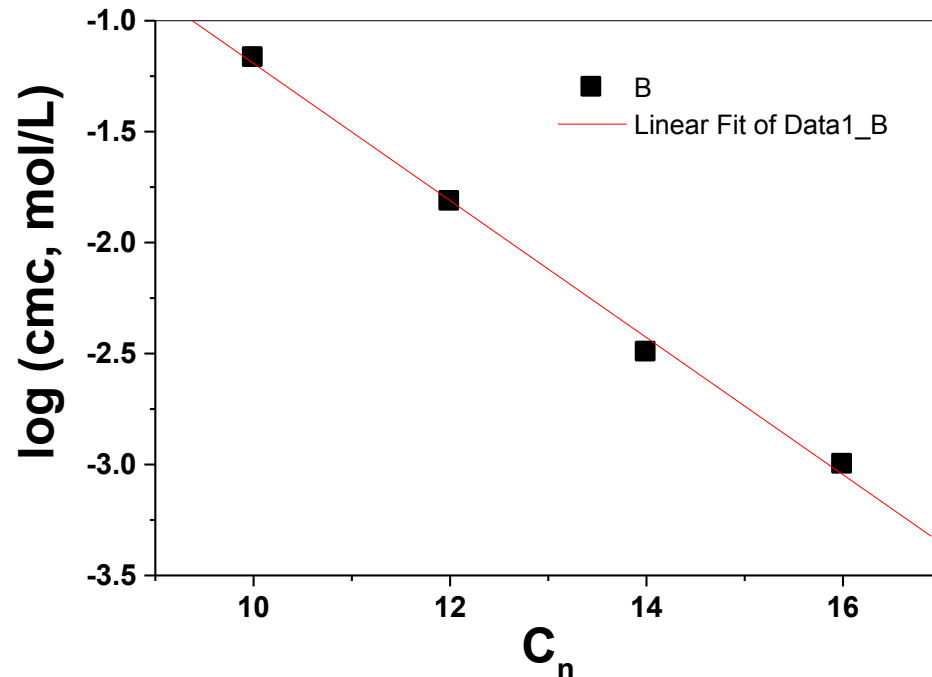


n = número de agregação

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	



Efeitos da estrutura química do tensoativo na cmc

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

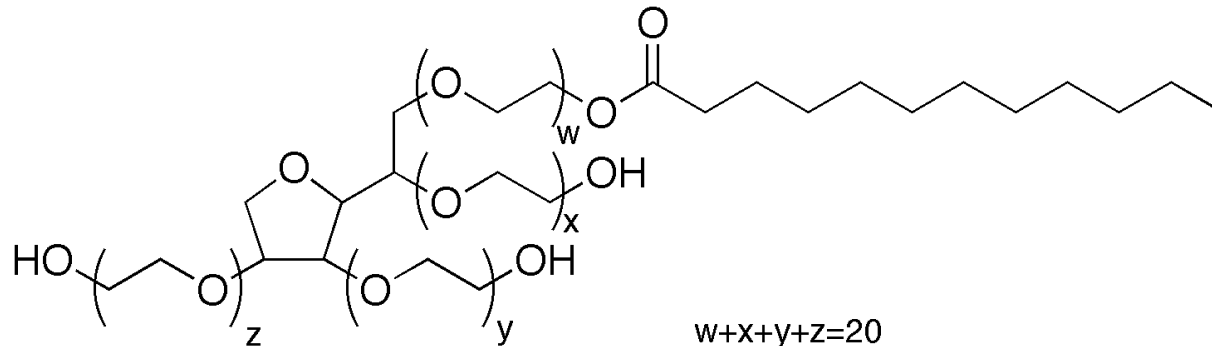
Tensoativo	NaCl (mmo/L)	cmc (mmol/L)	n
Dodecil sulfato de sódio	0	8,1	80
	20	3,82	94
	100	1,39	112
	200	0,83	118

Mudança estrutural: esférica → elipse
Consequência: aumento de viscosidade

Efeitos da estrutura química do tensoativo na cmc

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

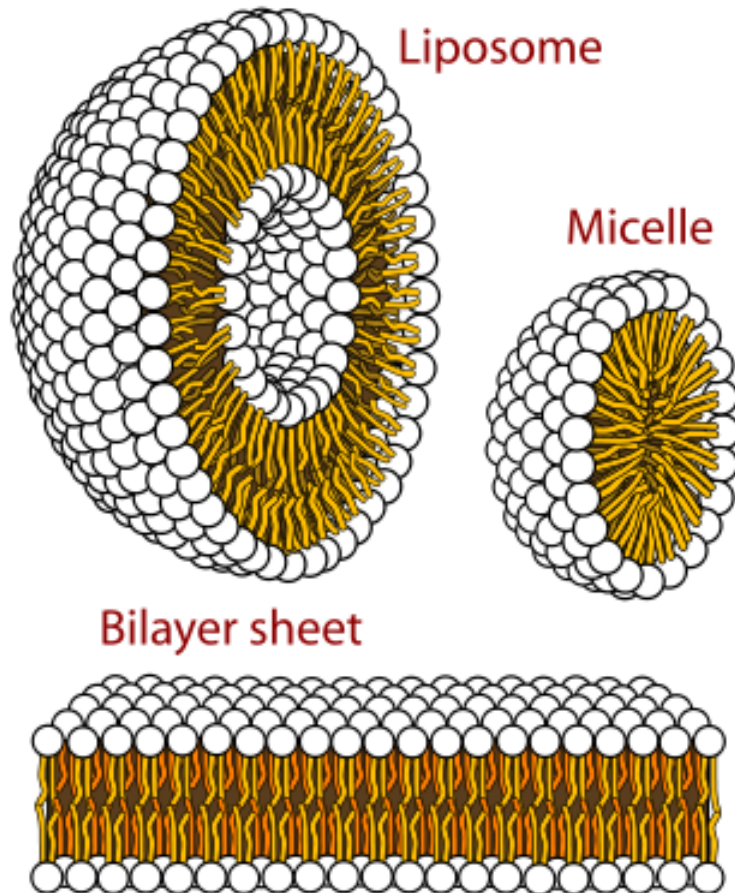
Ex.: Tween 20 (monolaurato de sorbitano polietileno glicol)



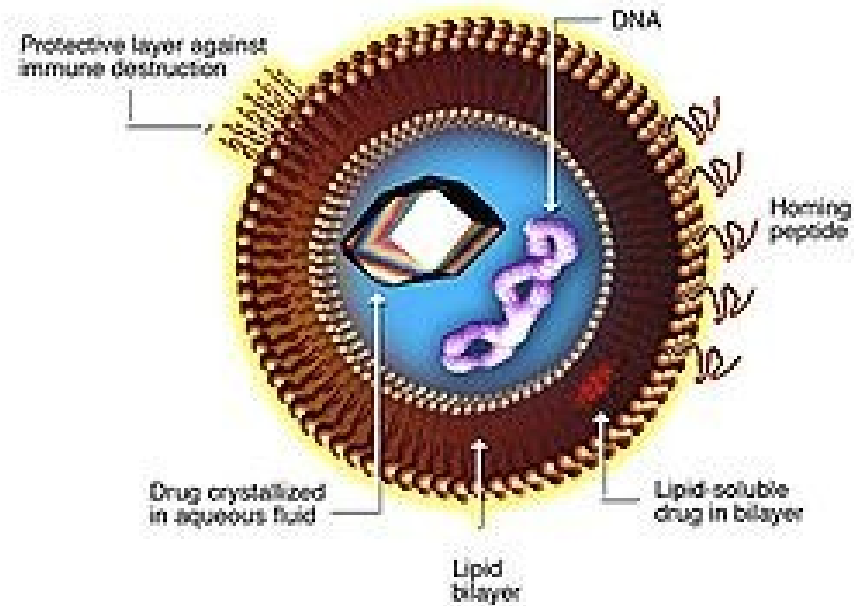
Tween 20 cmc \sim 0,08 mmol/L a 21°C

2 ordens de grandeza menor que a cmc do SDS!

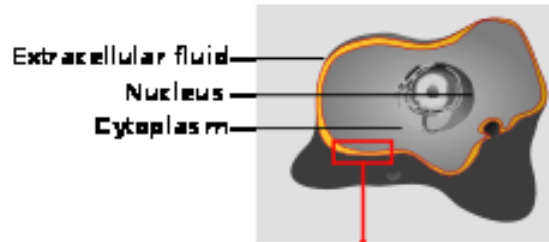
Estruturas auto-associadas



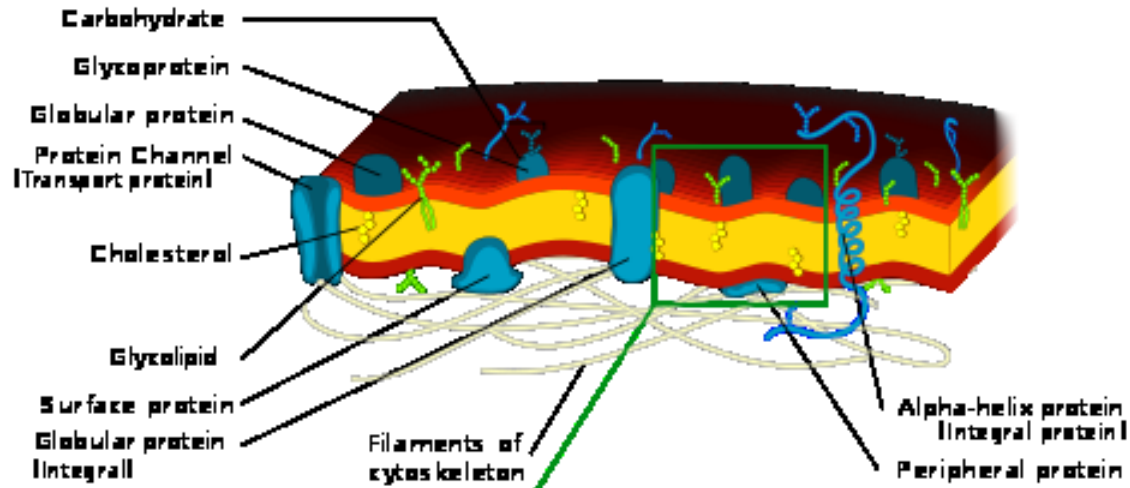
Liposome for Drug Delivery



Cell



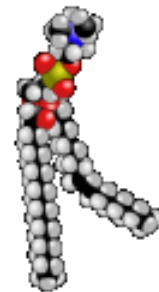
Cell membrane



Phospholipid bilayer

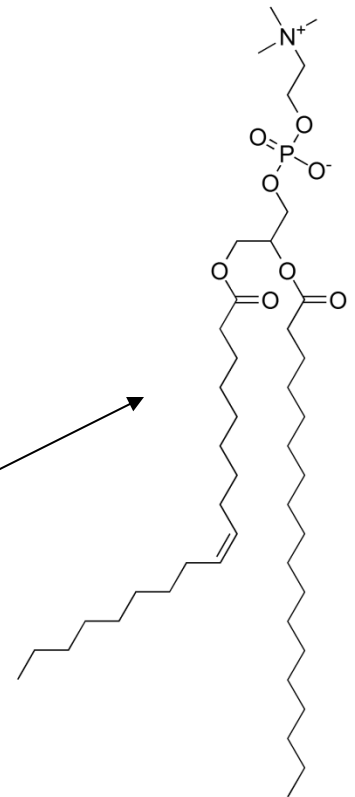


Phospholipid (Phosphatidylcholine)

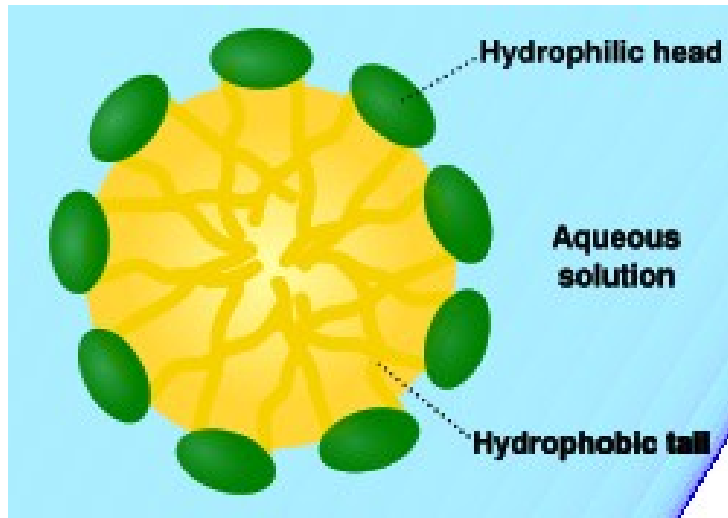


Hydrophilic head

Hydrophobic tail

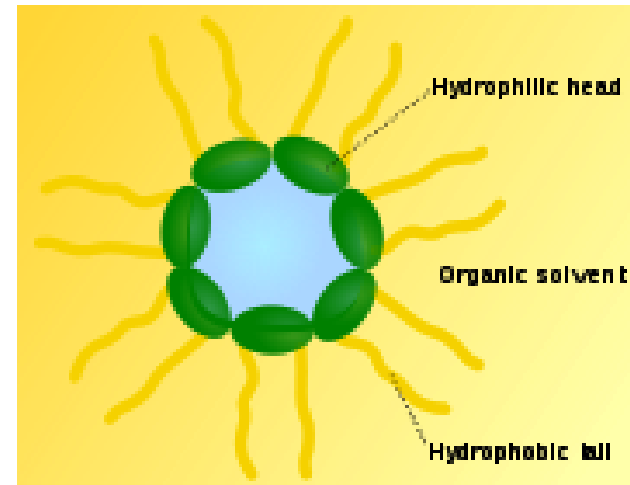


Micelas



$n > 50$

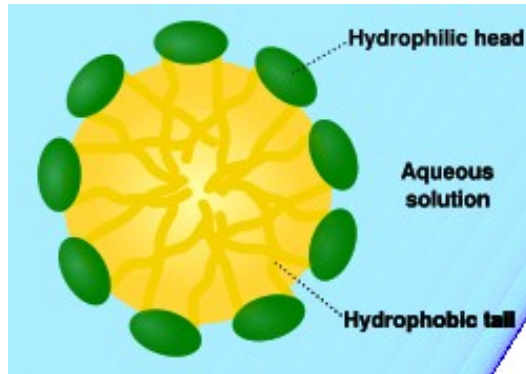
Micelas reversas



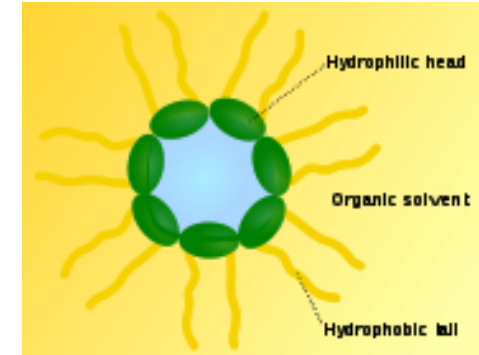
$n < 10$

Os tensoativos funcionam como emulsificantes

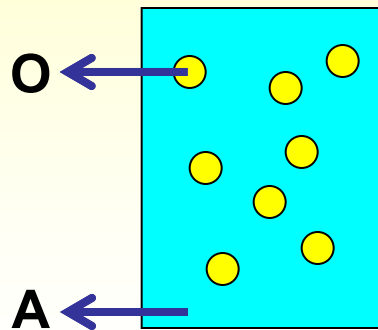
Micelas



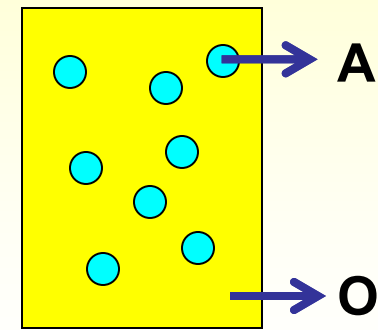
Micelas reversas



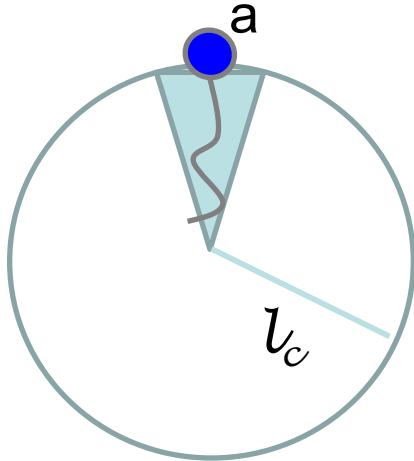
Emulsão de óleo em água O/A



Emulsão de água em óleo A/O



O parâmetro de empacotamento (P) e seu efeito na forma das estruturas auto-associadas



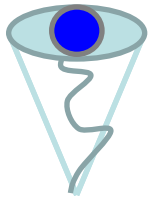
Geometria = resultado do balanço entre interações hidrofóbicas (caudas) e repulsões eletrostáticas ou estéricas (cabeças)

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

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

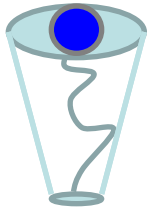
$$V = 0.3502 \text{ nm}^3$$

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

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

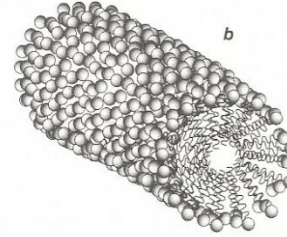


$$P = 0,37 \text{ (levemente elíptica)}$$

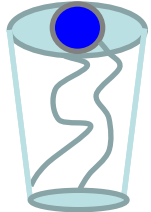


$$1/3 < P < 1/2$$

Micelas cilíndricas em meio aquoso

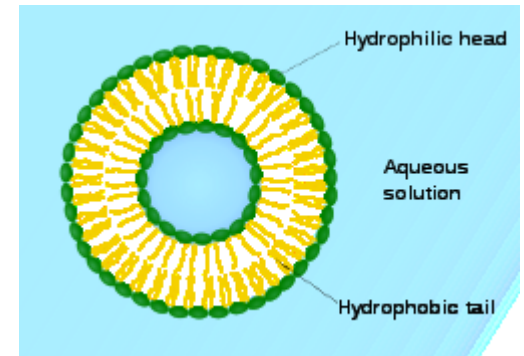


Cone truncado



$$1/2 < P < 1$$

Vesículas (bicamadas flexíveis)



Cone truncado

Exemplo: fosfatidil colina (PC) em água

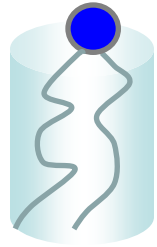
$$V = 1,036 \text{ nm}^3$$

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

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



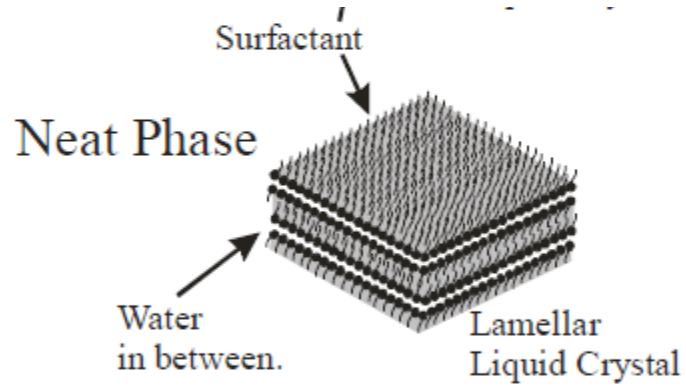
$$P = 0,85$$



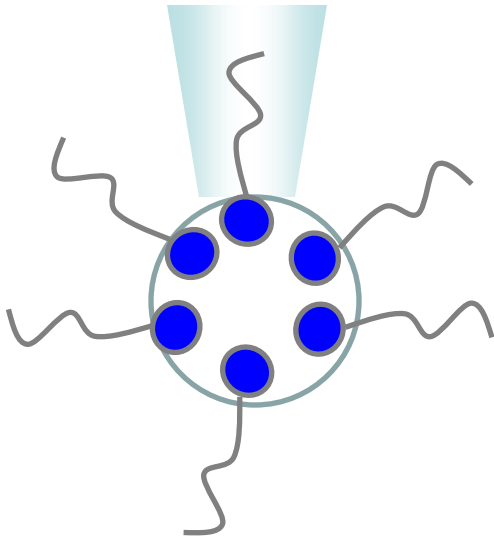
Cilindro

$P \sim 1$

Bicamadas planares

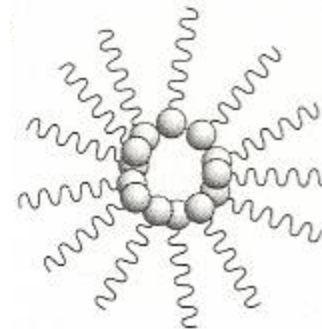


Cone truncado invertido



$P > 1$

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

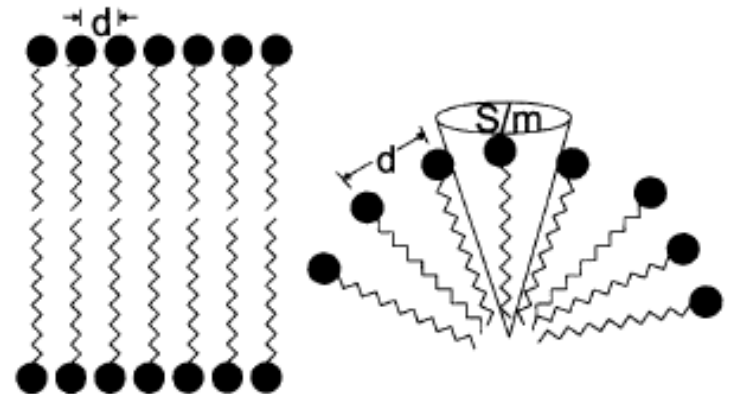
A repulsão eletrostática favorece a superfície curva ao invés de uma planar

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**

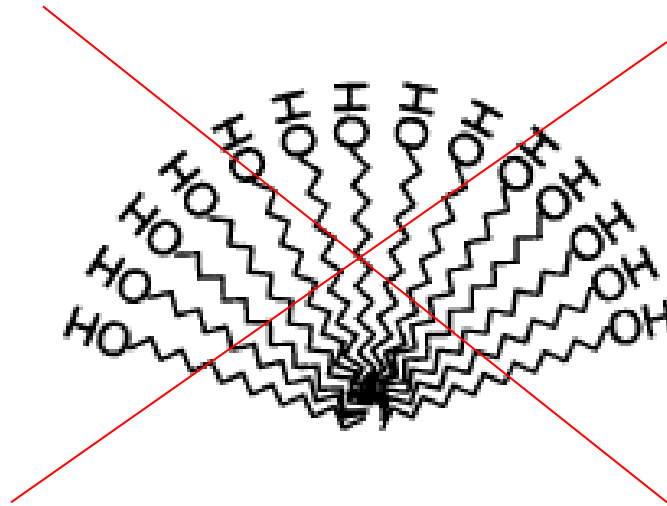
**Repulsão grande $\rightarrow S/m =$ grande
Repulsão pequena $\rightarrow S/m =$ pequena**



**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?

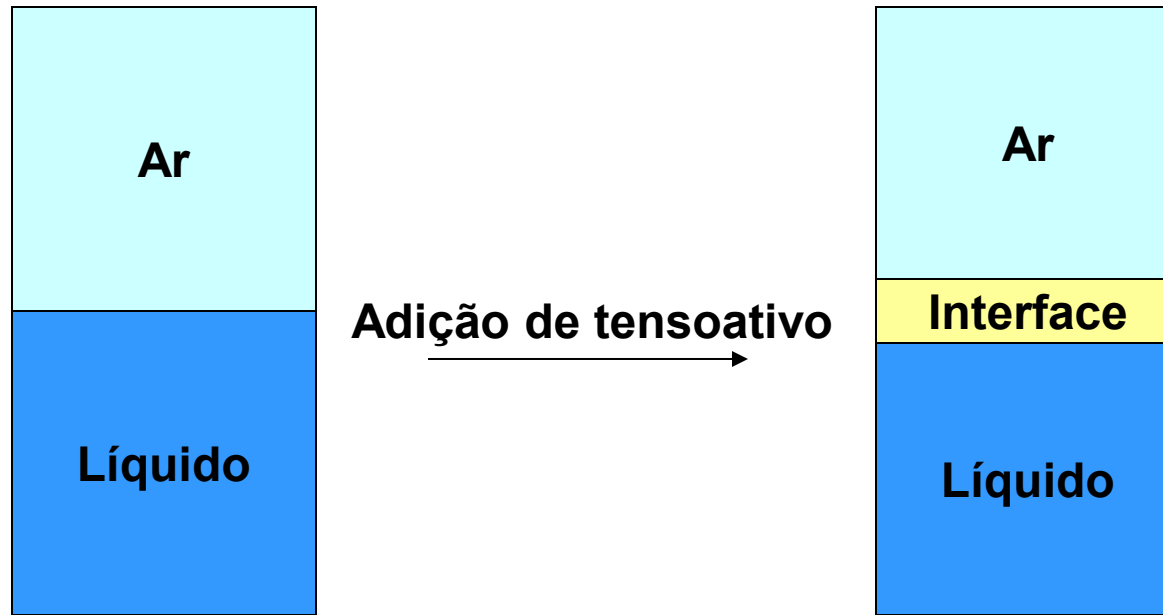


Não há repulsão entre as cabeças polares

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

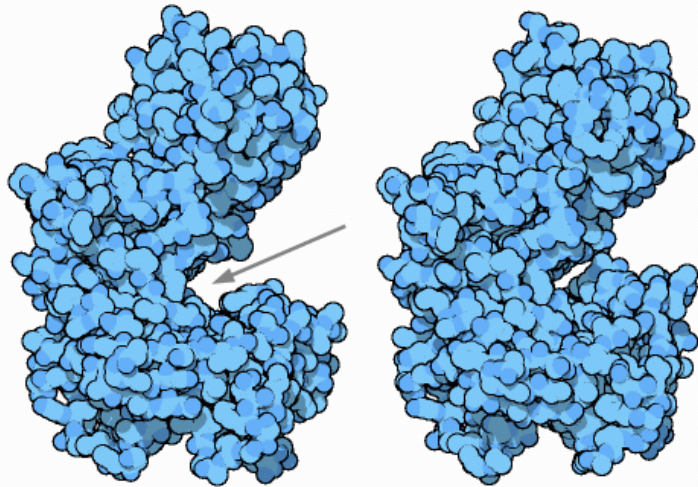


Concentração superficial em excesso (Γ)

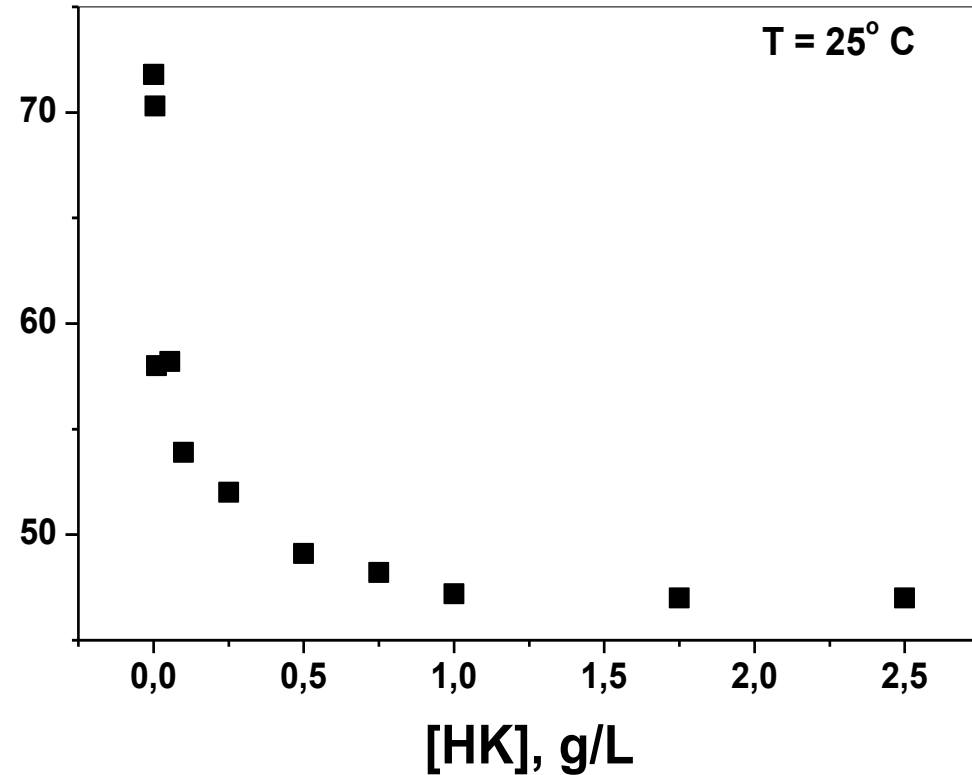
$$\Gamma = \frac{\text{Número de moléculas de tensoativo adsorvidas na interface}}{\text{Área}}$$

Isoterma de adsorção de Gibbs: relaciona γ e Γ

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



γ , mN/m

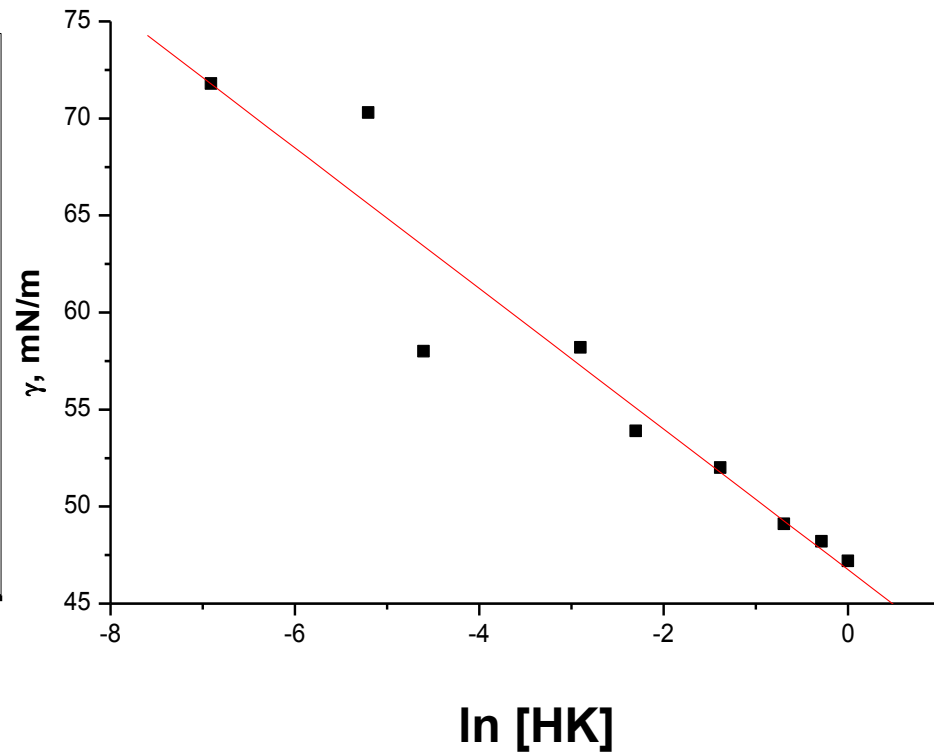
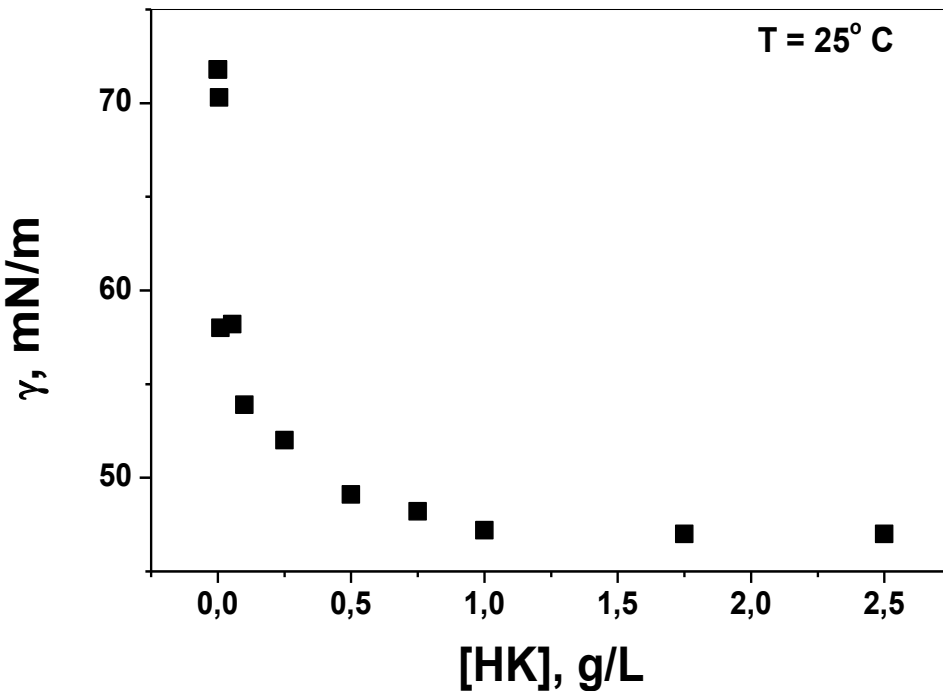


Hexokinase: catalisa a fosforilação da glicose

Isoterma de adsorção de Gibbs: relaciona γ e Γ

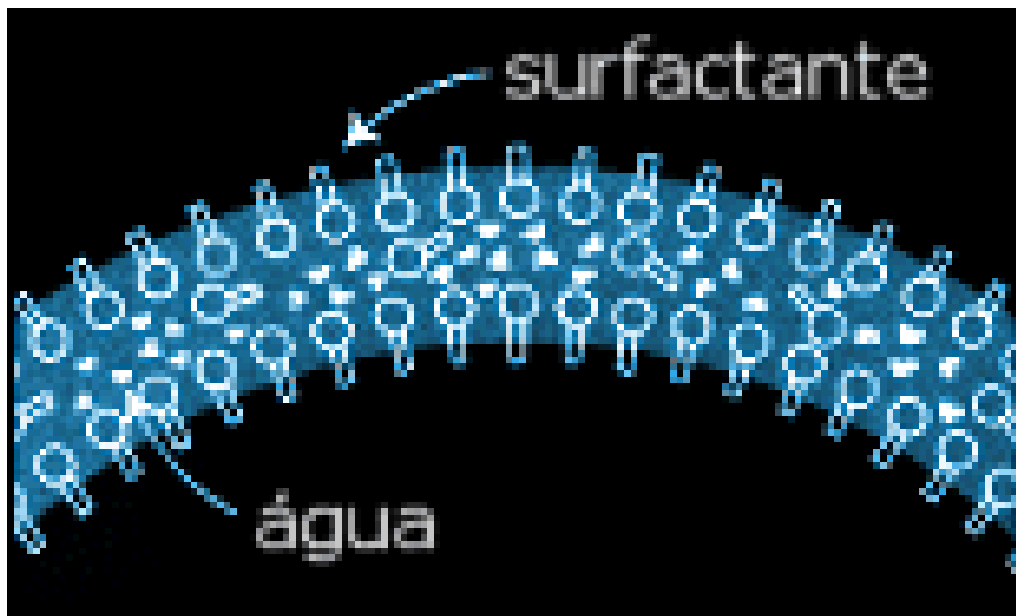
$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_{P,T}$$

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



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

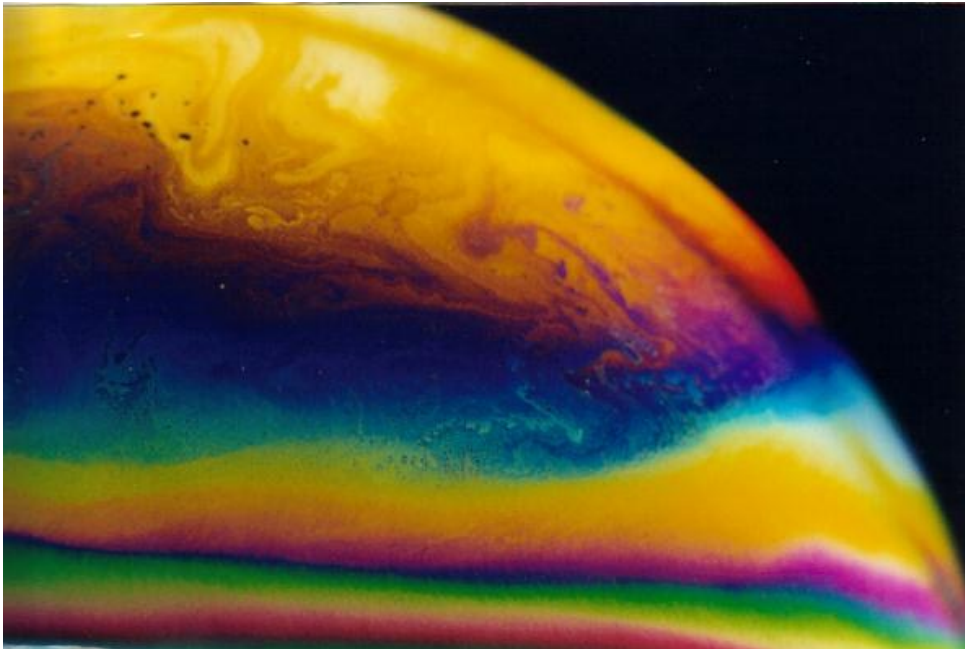
Bolha de sabão



O efeito **Marangoni**

A estabilidade em bolhas de sabão

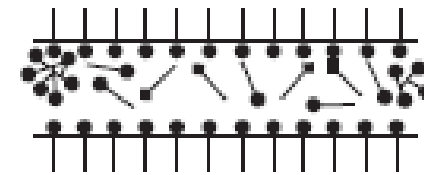
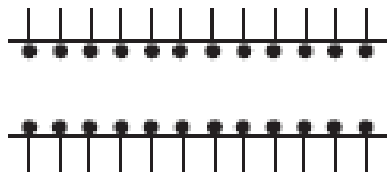
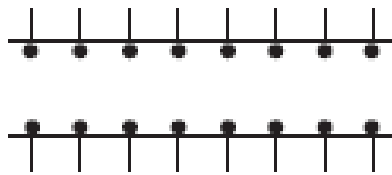
Quando o filme da bolha é esticado, a concentração local de tensoativo (TS) é reduzida e a tensão superficial local aumentada. Por esta razão, há migração de moléculas de TS da região mais concentrada (menor tensão superficial) para a menos concentrada, estabilizando o filme. Desta forma, a viscosidade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



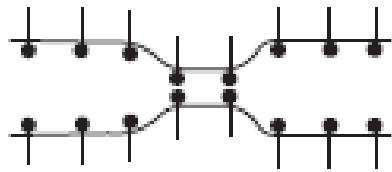
1. Afinamento do filme
2. Aumento da tensão superficial local
3. Migração do tensoativo p/ o local

Increasing surfactant concentration →

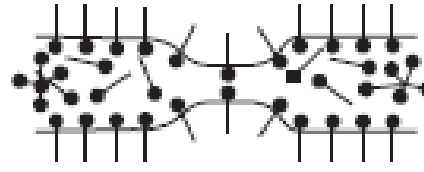
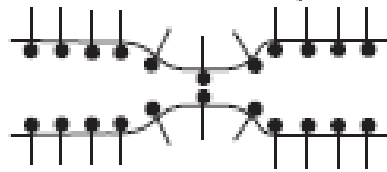
Original state of thin film



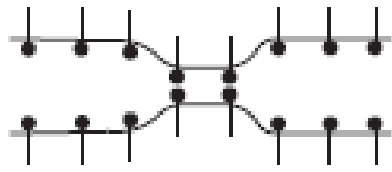
Local mechanism caused a thin section



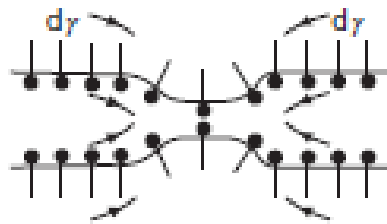
Higher local surface tension developed



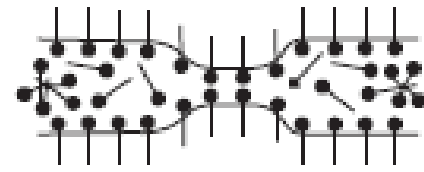
Low surfactant concentration gradient (no elasticity)



Action of elasticity pulls back surfactant molecules into thinned section

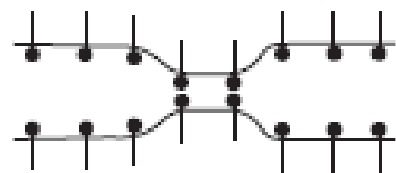


Surfactant molecules diffuse from bulk solution to surface

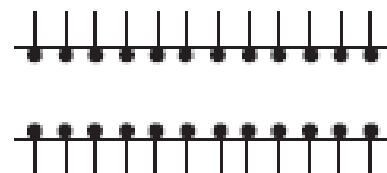


Returning surfactant molecules drag back underlying layers of liquid with them

Surfactant concentration gradient in surface removed



Film thinned and easily ruptured

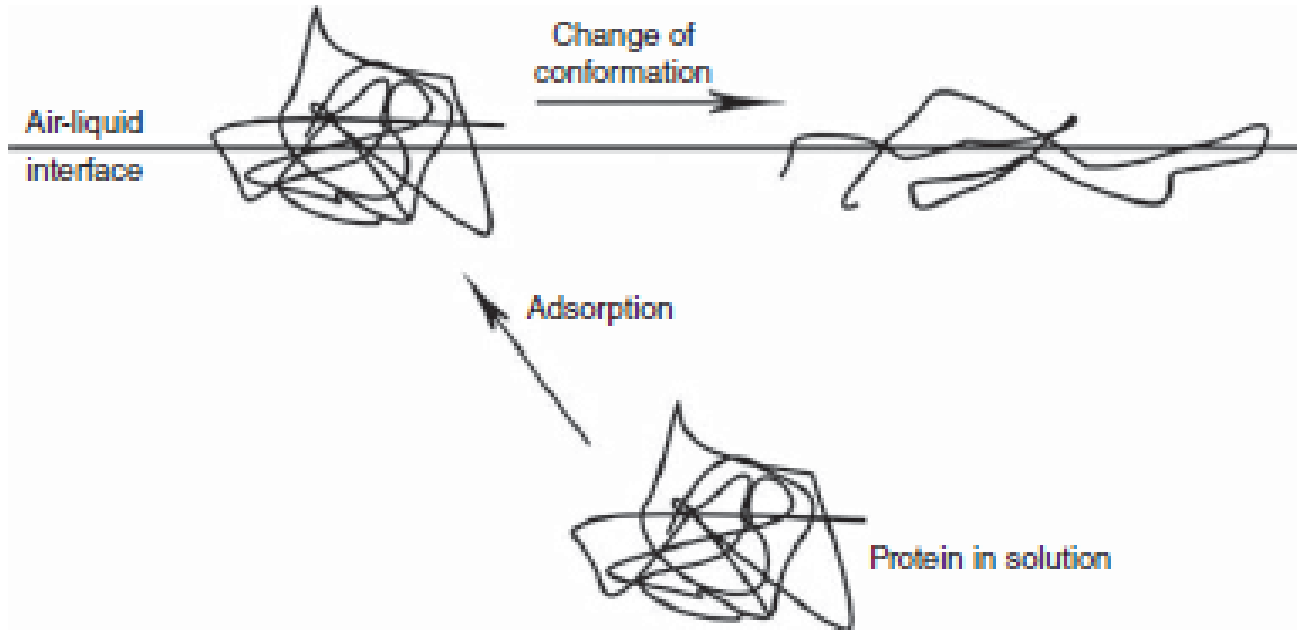


Surface film repaired by surface transport mechanism



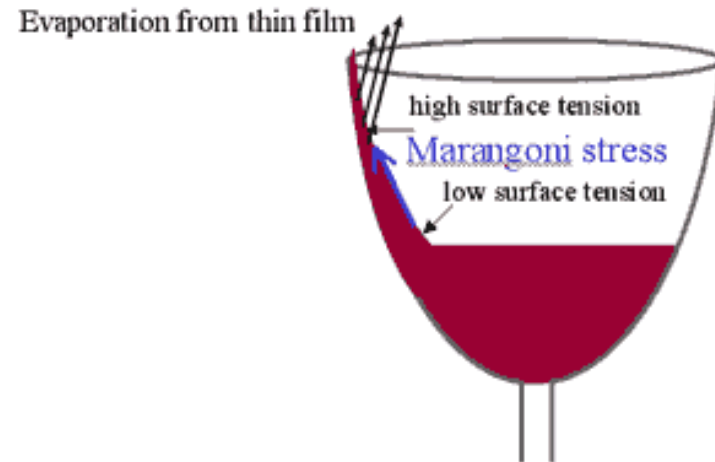
Film thinned and easily ruptured

Estabilização de espumas pela adição de polímeros ou proteínas



O efeito **Marangoni**

Lágrimas de vinho



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.