

Superfícies líquidas

- Grande dinamismo, curto tempo de residência das moléculas (evaporação e condensação, difusão): fração de um microsegundo.
- Os estados de equilíbrio são atingidos rapidamente, valem argumentos termodinâmicos.
- Anisotrópicas: propriedades diferentes na normal à superfície.
- Orientação das moléculas na superfície: etanol tem $10^5:1$ moléculas orientadas com grupos etila para o exterior.
- No caso da água, a orientação das moléculas coloca sua parte eletricamente positiva para o exterior.

Miscibilidade

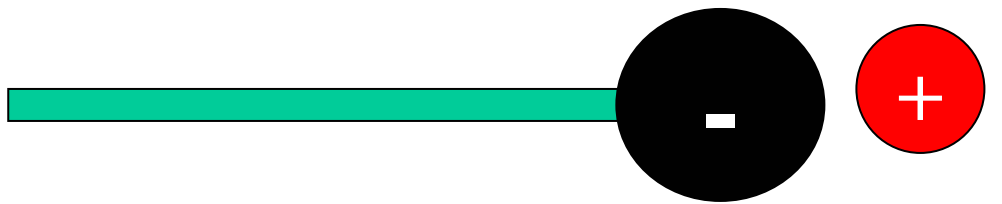
- Substâncias polares e apolares
- Polares: contêm dipolos elétricos ou íons
 - Moléculas com grupos –OH, -NH
 - Iônicas
 - Quase sempre, miscíveis com água
- Apolares: formadas por C, H, S
 - Não contêm dipolos nem se ionizam
 - Quase sempre, imiscíveis com água
- Na prática, há muitos casos intermediários, dependendo do TAMANHO das partes polar e apolar da molécula
 - Álcoois: metanol, etanol, propanol...álcool cetílico

Compostos anfifílicos

- Compostos anfifílicos (como os tensoativos) são formados por moléculas que reúnem dois grupos, com características de *polaridade* ou de *solubilidade* opostas. É muito importante o **tamanho** dos dois grupos, e por esta razão é conveniente reconhecer e distinguir a existência de compostos de baixa e de alta massa molar.

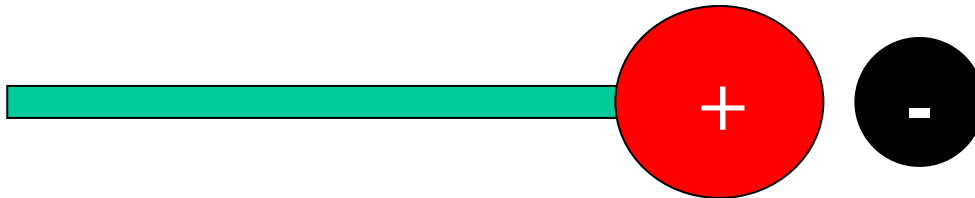
Tensoativos, surfactantes, detergência

- Tensoativos são moléculas que têm uma parte polar e outra apolar
 - São “anfifílicos”, gostam de tudo

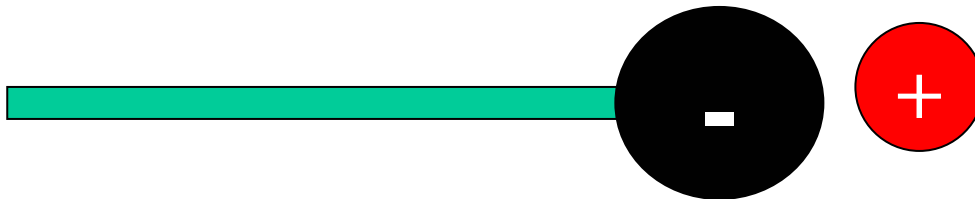


alquilsulfato de sódio
ex.: laurilsulfato de sódio

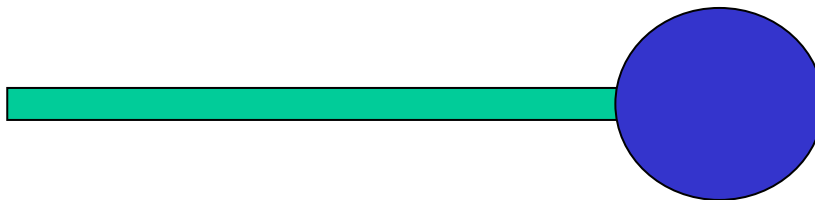
Tipos



Catiônico: cloreto de cetilpiridínio (Cepacol)



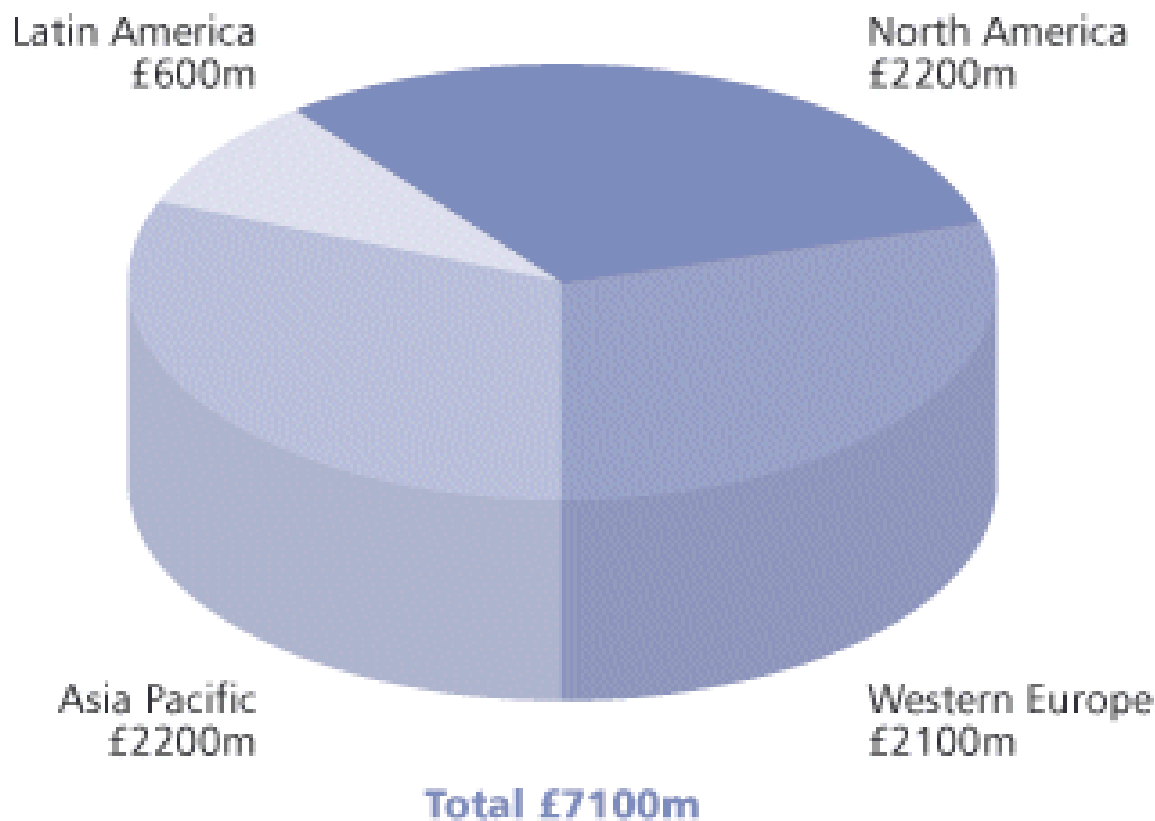
Aniônico: dodecilbenzenosulfonato de sódio



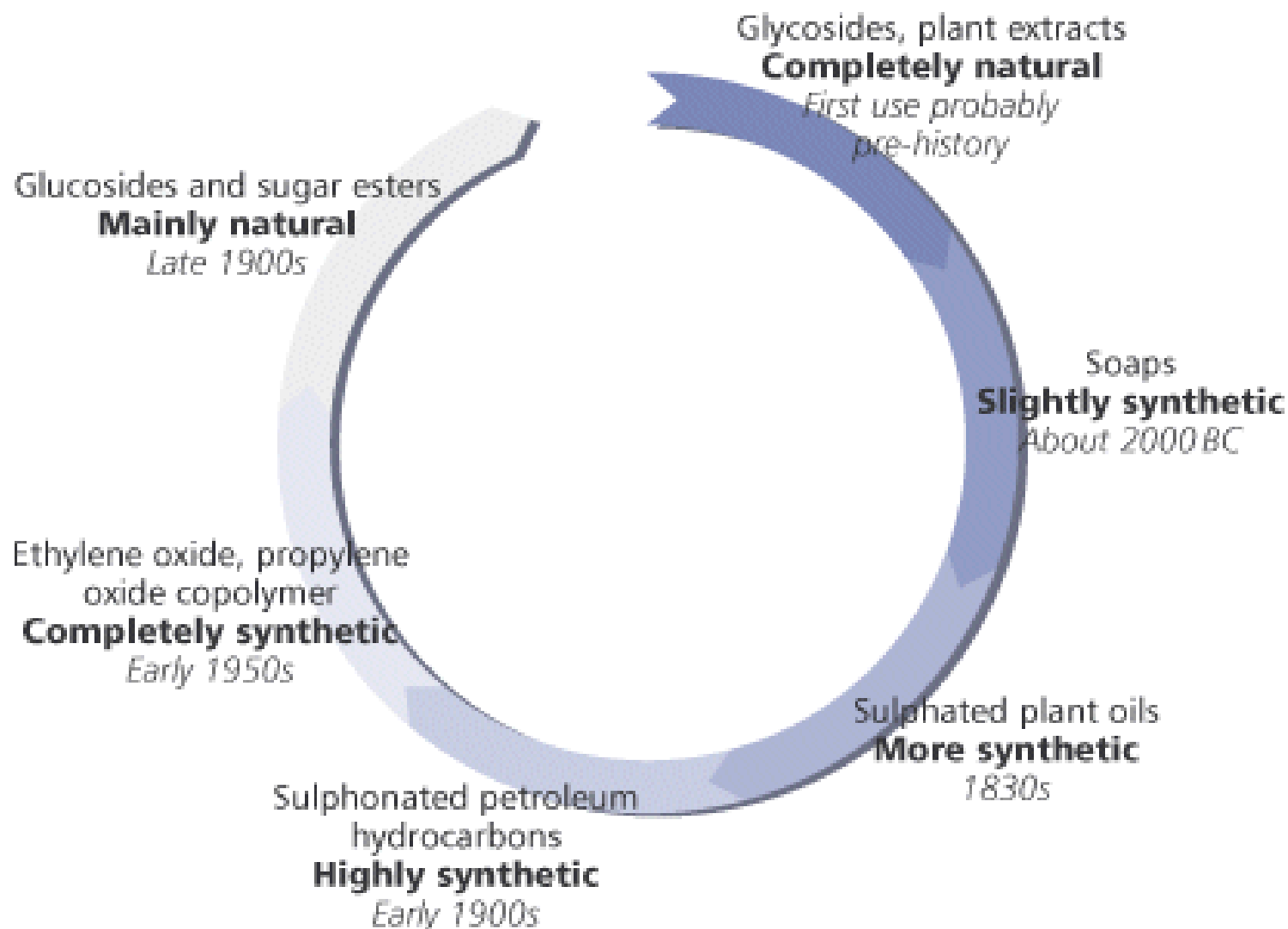
Não-iônico: nonilfenol etoxilado

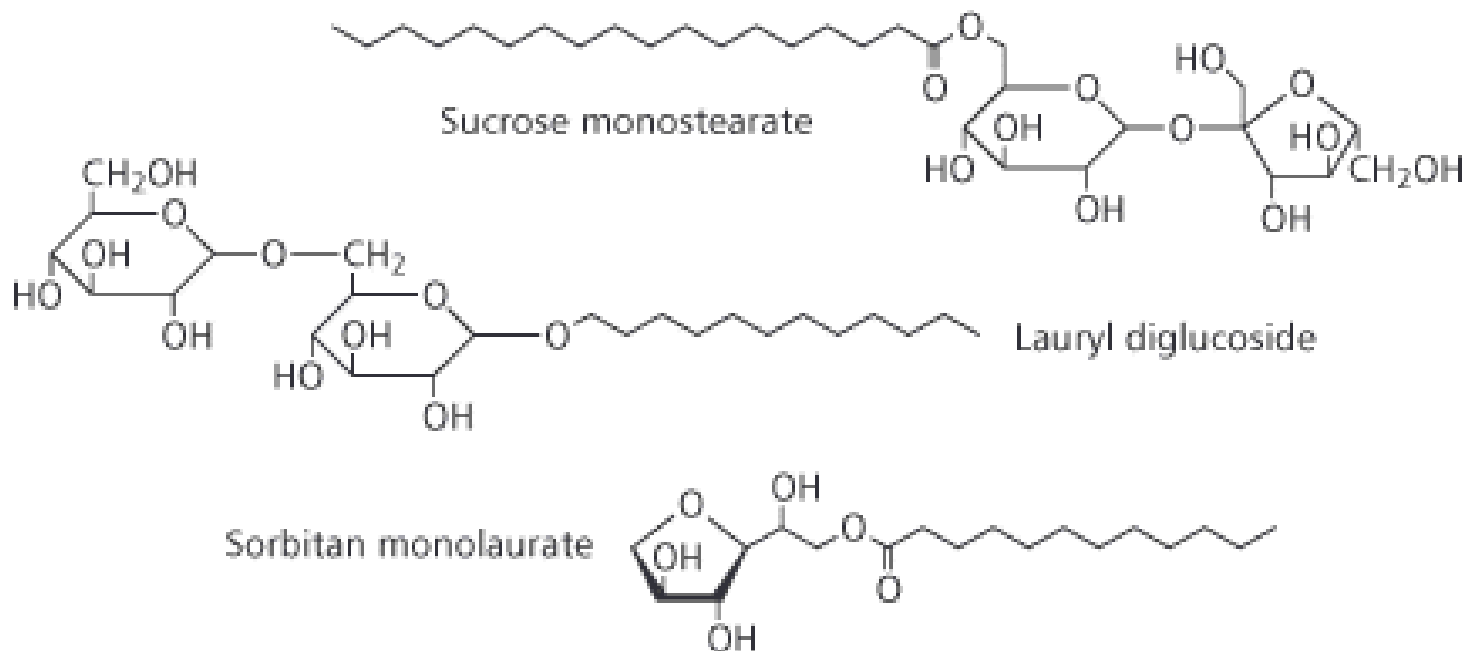
Como se
comportam, em
água?

Um mercado importante



Soap going full circle?

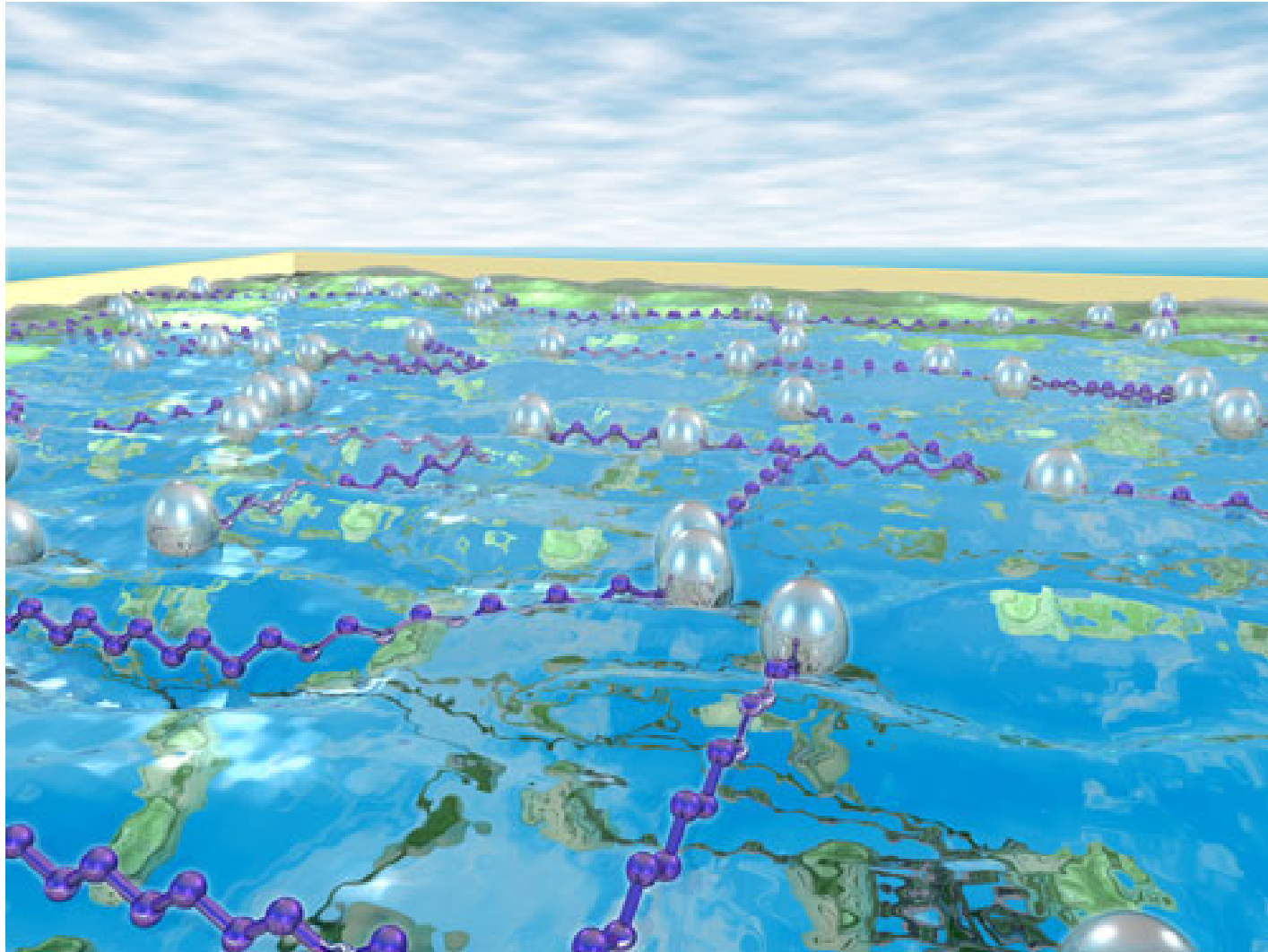




Carbohydrate-based surfactants, being based on plant-derived chemicals, use renewable resources, are readily biodegradable, non toxic and do not add to the Earth's CO₂ burden. Structures of three common carbohydrate-based surfactants are shown below: A few of the currently available carbohydrate-based surfactants include:

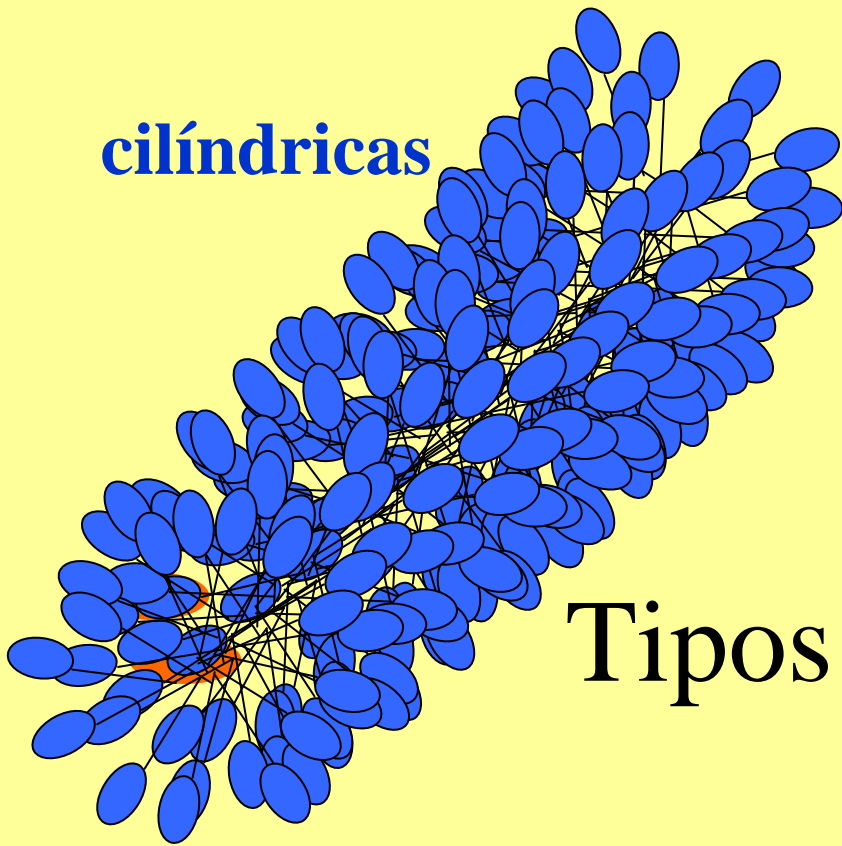
- Alkyl polyglucosides – Triton APGs (Union Carbide), Plantcare (Cognis/Henkel), Lauryl glucoside, Monatropo (ICI/Uniqema)
- Sorbitan esters – Crills (Croda) and Spans (ICI/Uniqema)
- Sucrose esters – Crodestas (Croda)

Em superfícies

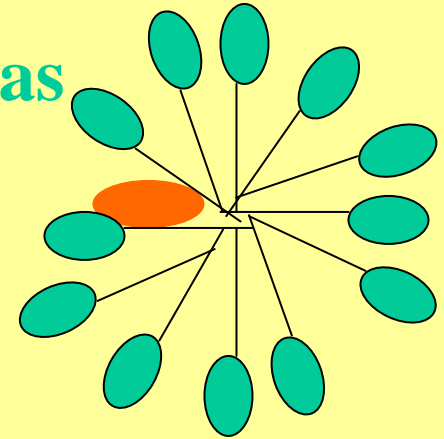


<http://www.scitech.ac.uk/PandS/Gallery/ISISbeauty/ISIS1bf0004.jpg>

cilíndricas

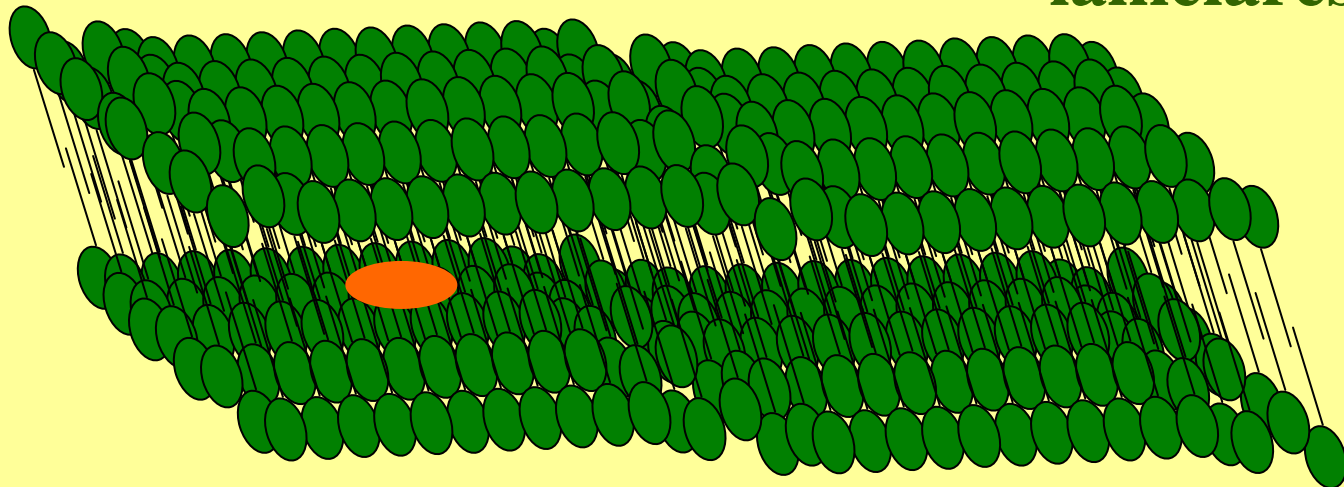


esféricas

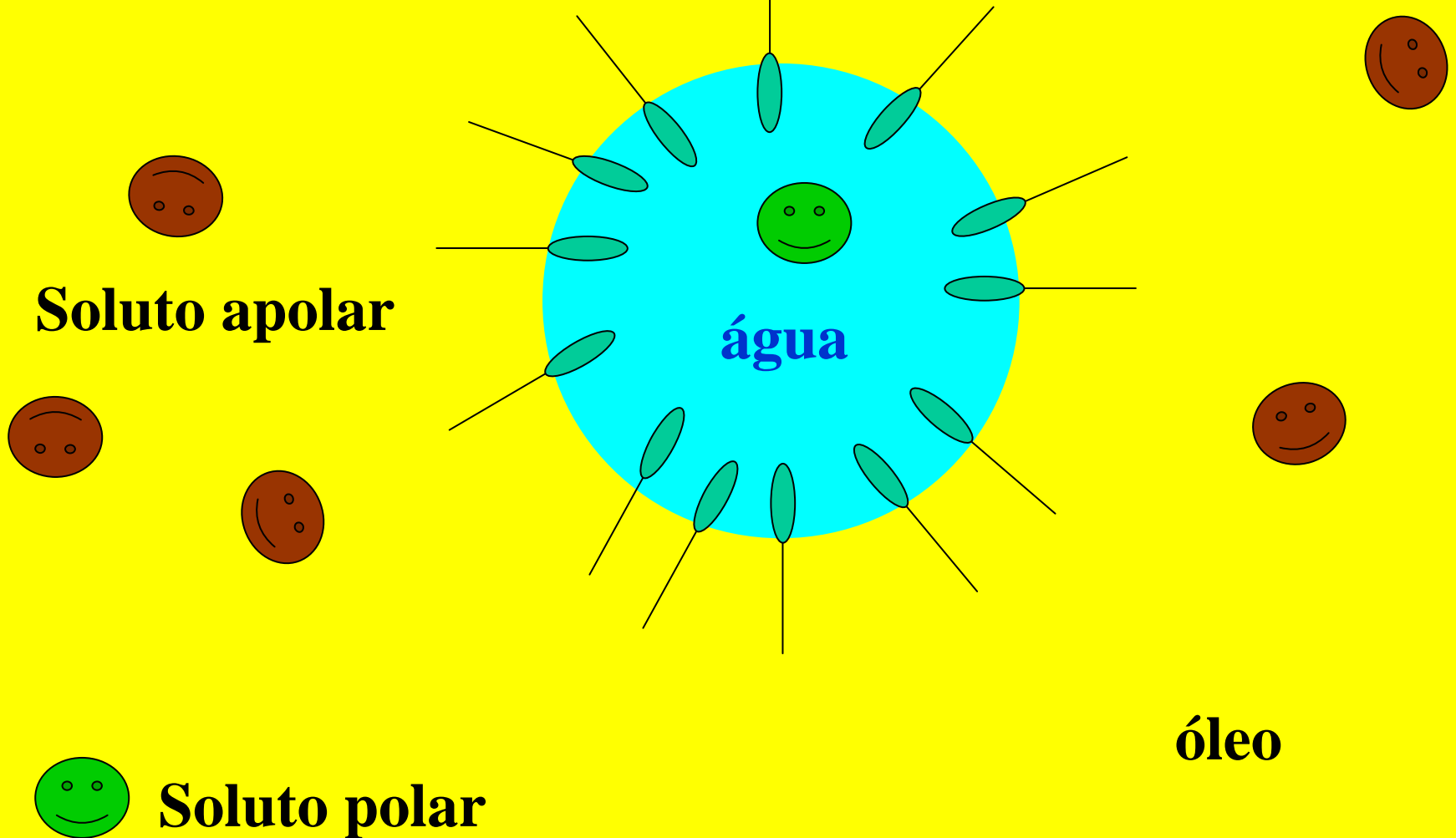


Tipos de micelas em água

lamelares



Micelas invertidas, em óleo



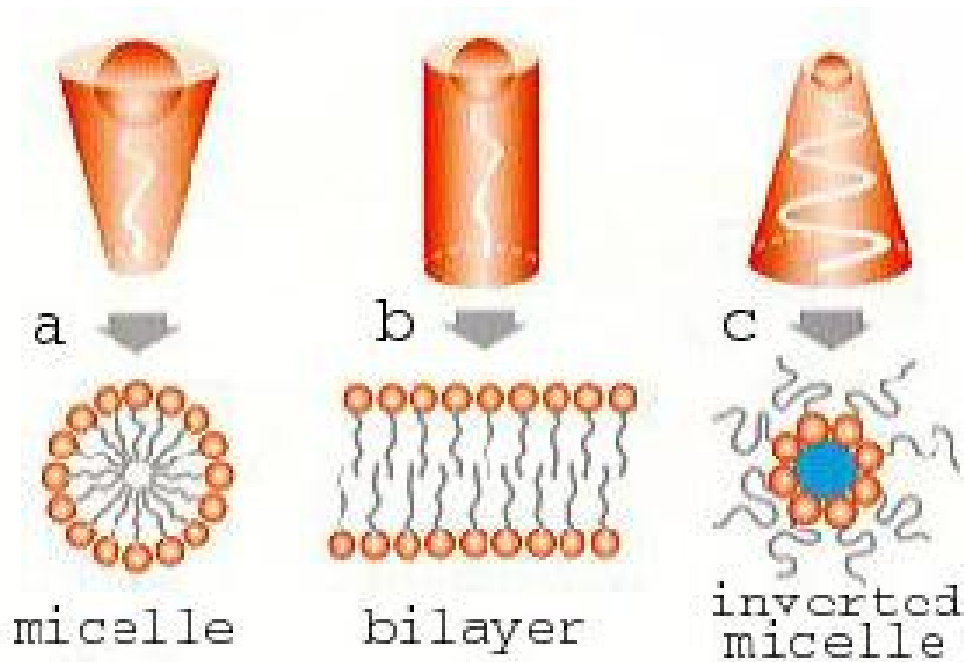


Figure 5. Aggregation behavior of emulsifier molecules

(a) Head group larger than the tail: micelle formation in water

(b) Cylinder-shaped molecule: formation of parallel bilayers

(c) Head group smaller than the tail: formation of inverted micelles, enclosing water.

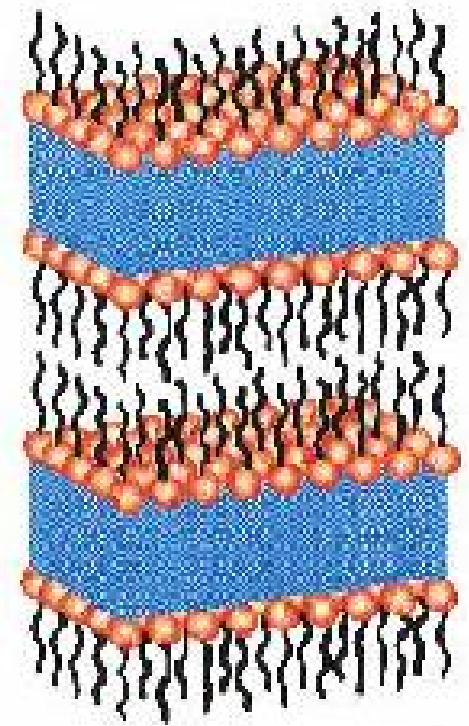


Figure 6. A schematic drawing of a lamellar phase. The emulsifier molecules are arranged in parallel sheets in such way that the hydrophilic head groups of the molecules are in contact with water and that the hydrophobic chains are in contact with each other and excluded from water.

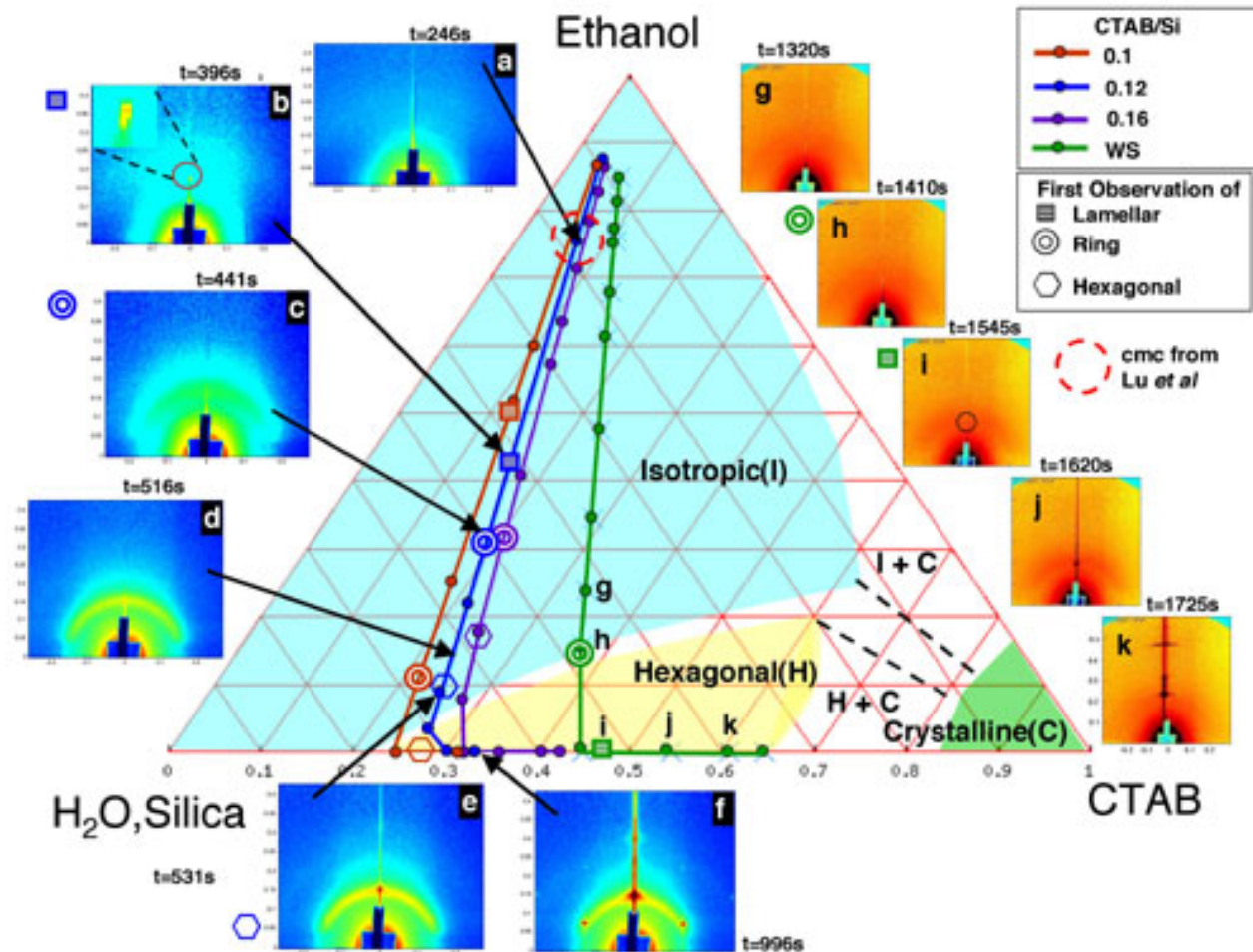


Figure 2. Bulk and thin-film ternary phase diagram. The evaporation-induced compositional trajectories of the three CTAB/silica systems 0.10, 0.12, and 0.16 and WS systems are mapped onto the bulk water/ethanol/CTAB phase diagram, considering the hydrophilic silicic acid precursors to be equivalent to water. For the 0.12 sample (a) corresponds to the isotropic phase, (b) the lamellar, (c & d) the correlated micellar, (e & f) the hexagonal and for the WS sample, (g) corresponds to isotropic, (h) correlated micellar, (i & j) lamellar and correlated micellar, and (k) to crystalline CTAB.

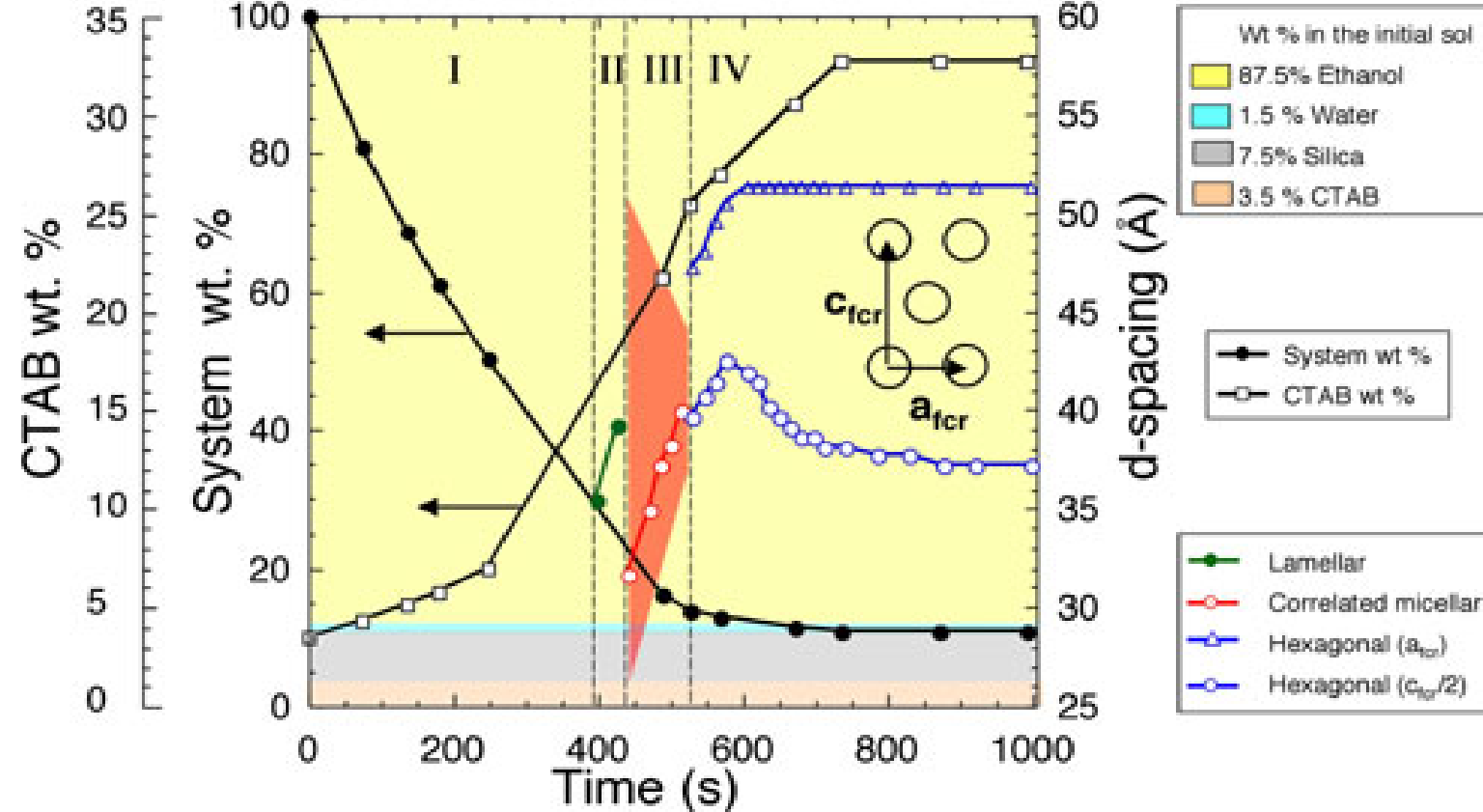
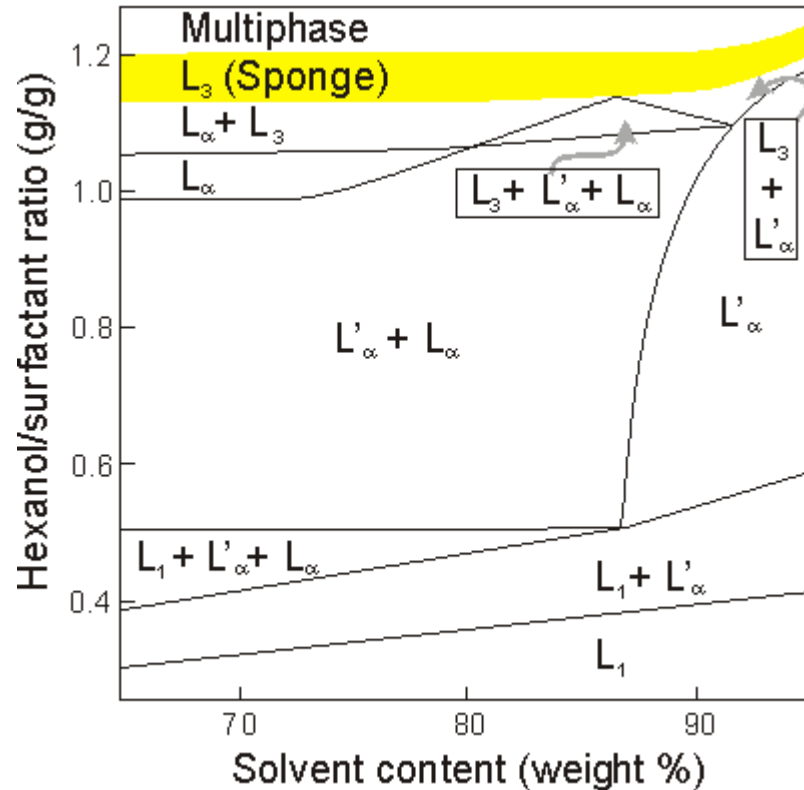
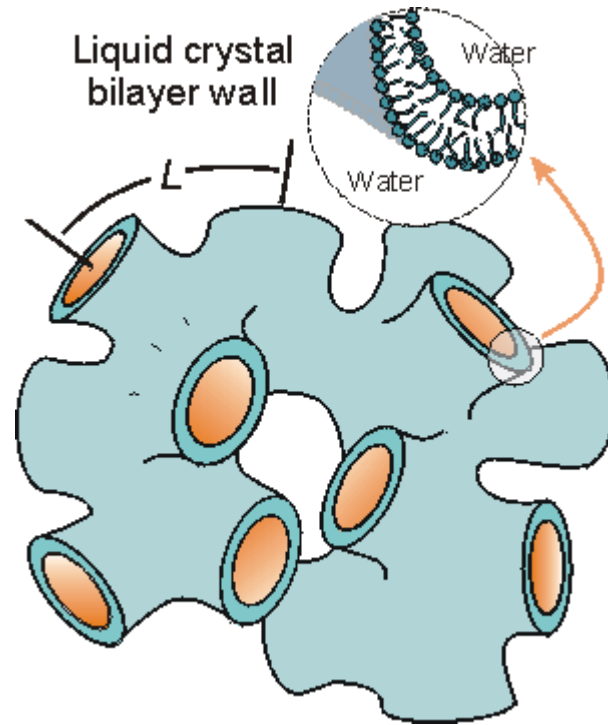


Figure 1. The temporal evolution of structure and composition for the 0.12 sample

In this study we used time-resolved GISAXS combined with gravimetric analysis to structurally and compositionally characterize *in situ* the EISA process. Solutions were dispensed onto a silicon substrate positioned horizontally on the platform of a weighing balance that was confined within a cell, allowing controlled solvent evaporation. The liquid spectrometer at beamline X22B allowed the x-rays to impinge upon the surface at grazing incidence, and the scattering was continuously collected onto a charge-coupled device camera. *In situ* stress and attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) measurements, performed using the identical horizontal geometry and x-ray reflectivity analysis of the final self-assembled films, enabled further structural interpretation of the GISAXS results, providing greater insight into the self-assembly pathway.



Schematic phase diagram of the quasiternary system cetylpyridinium chloride/hexanol/1 wt % NaCl solution: L_1 , micellar; L , "classic" lamellar phase; L' , Helfrich lamellar phase; L_3 , sponge phase. The vertical axis depicts the connection between the cosurfactants hexanol and CpCl, and the horizontal axis reflects changes in solvent composition



Schematic of the L3 phase (sponge) structure. The characteristic dimension L increases with increasing solvent content, resulting in a 'tunable' liquid crystalline structure [4] Bhansali e Dabbs.

http://www.princeton.edu/~cml/html/research/templated_ceramics.html.

Estendendo o conceito:

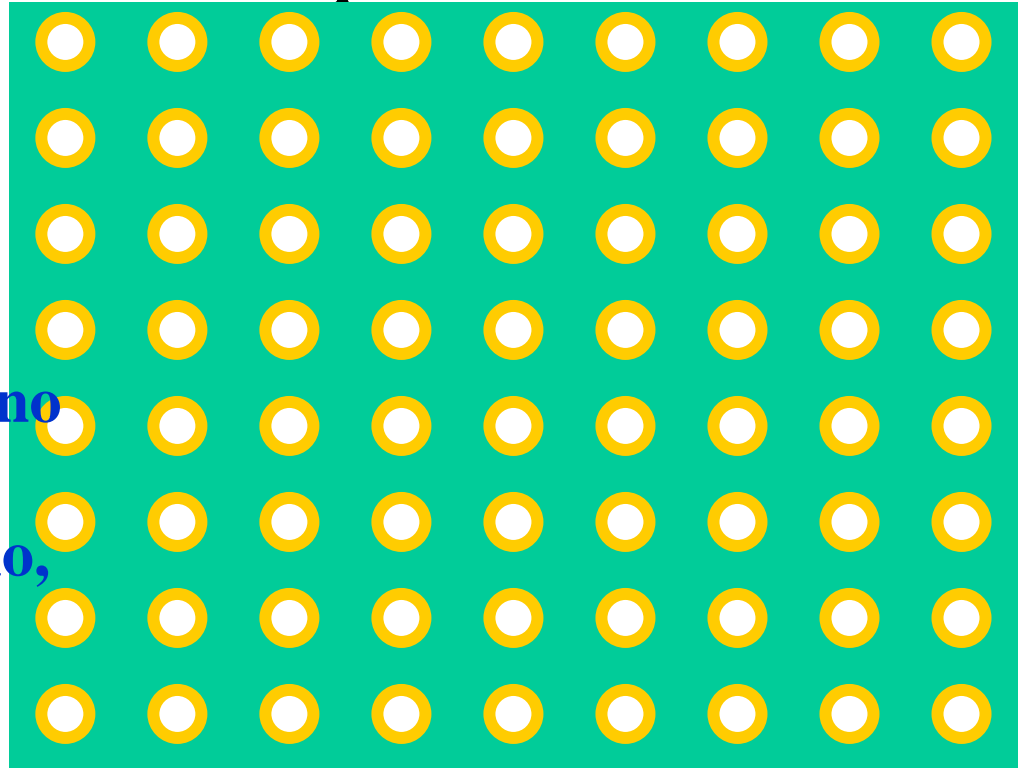
copolímero PPQ-PS

poli(fenilquinolina)-bloco-poliestireno

S.A.Jenekhe e X.L.Chen, Science 283(1999)372:

exemplo de material fabricado por auto-ordenamento

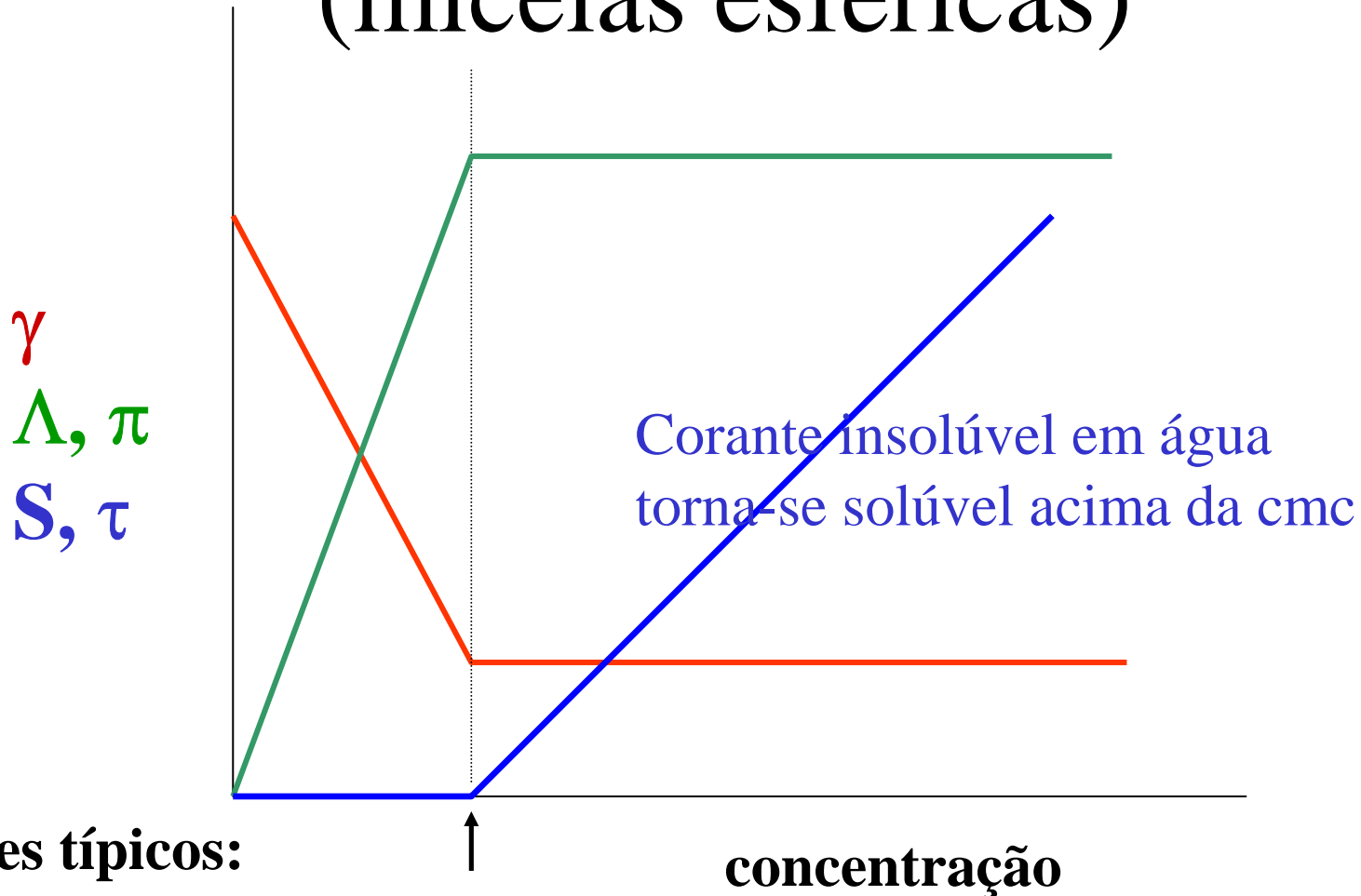
**A secagem de uma
solução em sulfeto de carbono
produz um filme em que
a fase contínua é poliestireno,
com furos regulares de
2 microns de diâmetro.**



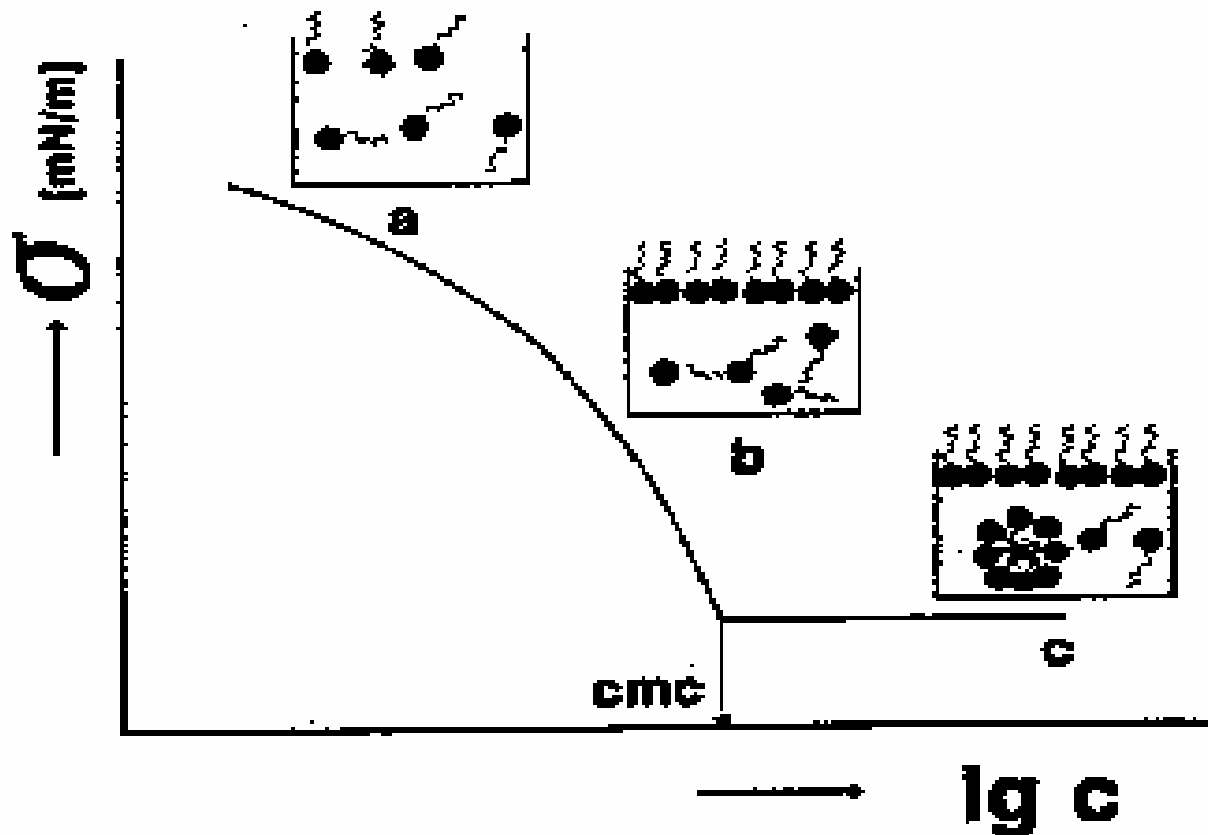
concentração crítica micelar, ou cmc

- **A maior ou menor tendência à formação de micelas é evidenciada pela cmc, ou seja, a concentração acima da qual a presença de micelas é detectável, em um sistema.**
- **Algumas regras simples permitem prever tendências de variação da cmc, em água:**
 - **diminui com o aumento da parte apolar da molécula de tensoativo,**
 - **aumenta com o aumento da parte polar,**
 - **no caso de tensoativos iônicos, diminui com o aumento da força iônica do meio.**

Métodos de determinação de cmc (micelas esféricas)



Tensão superficial vs. concentração do tensoativo

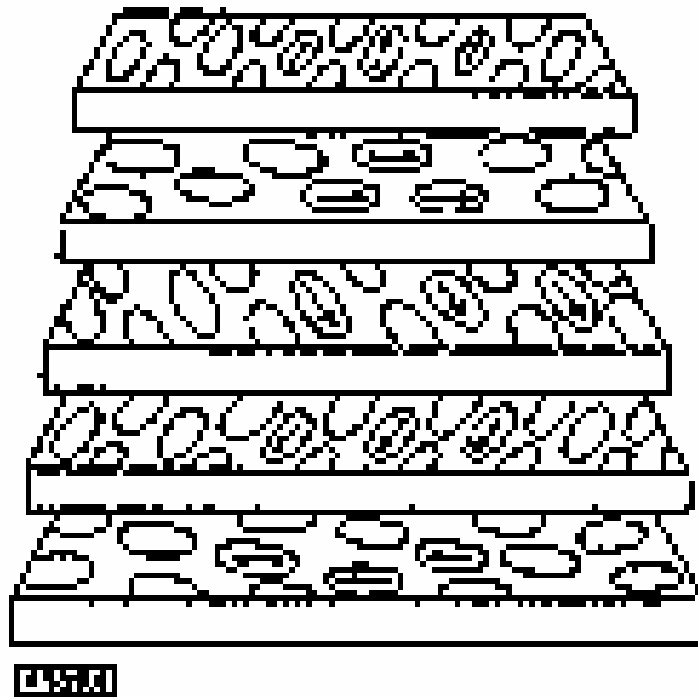




Mesofases de tensoativos, vistas no microscópio
óptico sob luz polarizada



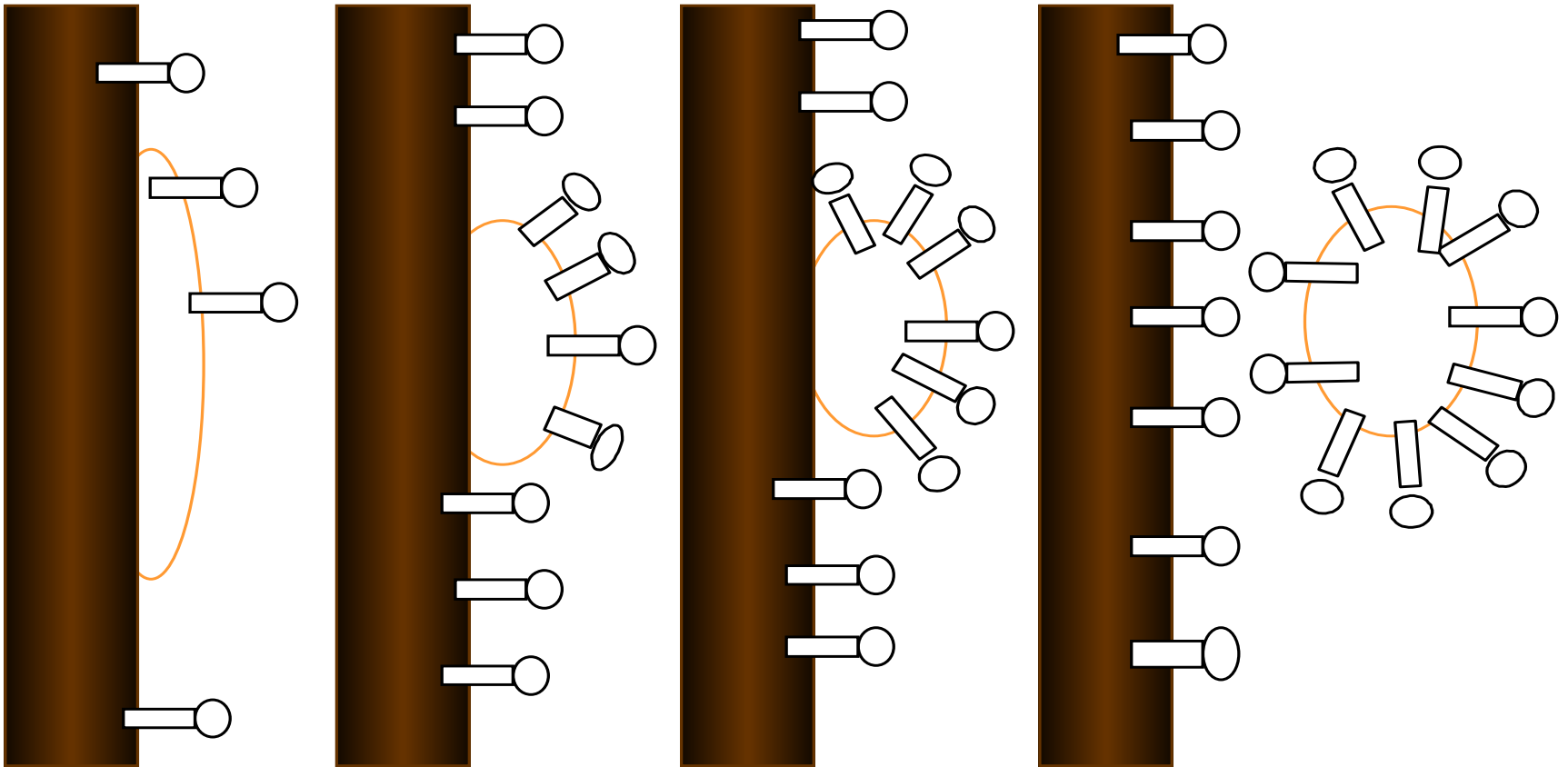
Mesofase colestérica (cristal líquido)



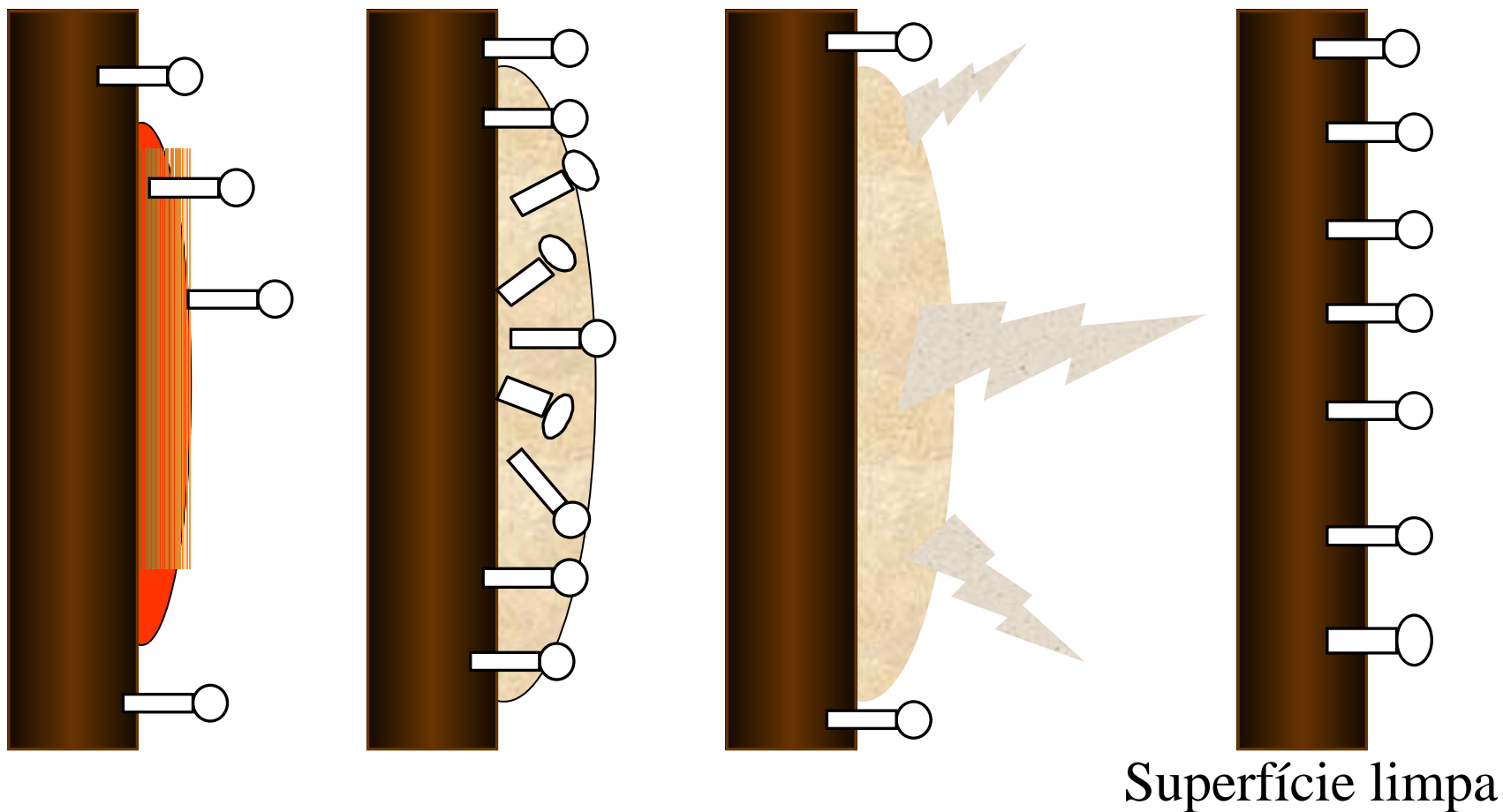
Partição de compostos anfifílicos

- Os compostos anfifílicos se distribuem entre as diferentes fases e interfaces,
 - segundo suas características e possibilidades de interação com as diferentes fases.
- Partição depende de:
 - temperatura do sistema
 - concentração do anfifílico
 - presença de outras substâncias (sais, substâncias hidrotrópicas, polímeros, óleos)
 - pH

Detergência por emulsificação



Detergência por formação de mesofases



DETERGÊNCIA: remoção de óleos ou gorduras de uma superfície, por um meio aquoso

Óleo (ponto de fusão baixo): ocorre emulsificação. É fácil de lavar, com sabões e detergentes sintéticos. Detergência é facilitada em meios alcalinos.

Gordura (ponto de fusão alto - sebo humano, 40 °C):

É fundida, por aquecimento; difícil de lavar a frio, com sabão - mas fácil de lavar a quente.

Amolecida, por formação de mesofase; limitada por difusão, depende do tempo de exposição (molho).

Exercícios

1. Localize, leia e analise um trabalho publicado depois de 1990, sobre diagramas de fase de sistemas ternários incluindo tensoativos.
2. Qual é a importância da formação de mesofases para os fenômenos de detergência?
3. Por que tensoativos formam mesofases em concentrações elevadas?
4. Tensoativos são bastante usados como “templates” na formação de materiais nanoestruturados. Por quê? Encontre um exemplo de patente na qual se use tensoativo com essa finalidade. Estude esse exemplo, analisando as reivindicações e os fenômenos básicos envolvidos.
5. Discuta as situações em que a formação de emulsões contribui para a detergência.
6. NaCl tem um efeito importante em diagramas de fase de tensoativos. Discuta as origens desse efeito e as suas consequências.
7. Relacione características estruturais de tensoativos com suas concentrações micelares críticas.