

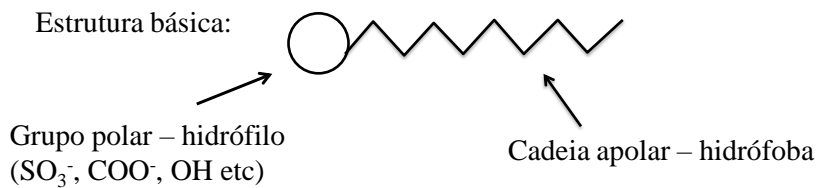
SURFACTANTES

Prof. Harley P. Martins Filho

- Surfactantes

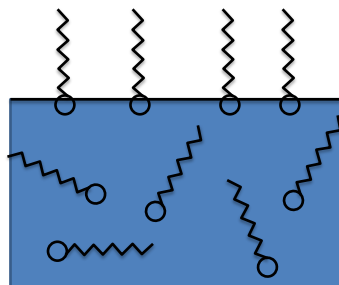
Sabões, detergentes, álcoois de cadeia longa e outras moléculas relacionadas são **anfifílicas**.

Estrutura básica:



Estrutura da solução de
uma molécula anfifílica

→ Surfactante é igualmente estável
no seio da solução ou na superfície.
Cadeia apolar de grande parte das
moléculas é expulsa da solução



Aumento da área de superfície de uma solução de surfactante:

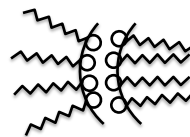
- Parte das moléculas que irá para a superfície é surfactante, que tem energia equivalente no interior ou na superfície da solução
- As próprias moléculas de solvente têm energia mais elevada no interior da solução do que no solvente puro, devido ao contato com as cadeias carbônicas apolares

→ menor W para aumento de área de superfície do que no solvente puro. $\gamma = W/A$ → menor γ que o do solvente puro.

Cobertura da superfície por surfactante → diminuição da evaporação.



Estrutura da película de uma bolha de sabão:



→ A bolha perdura por causa da evaporação diminuída da água

• Tipos de surfactantes:

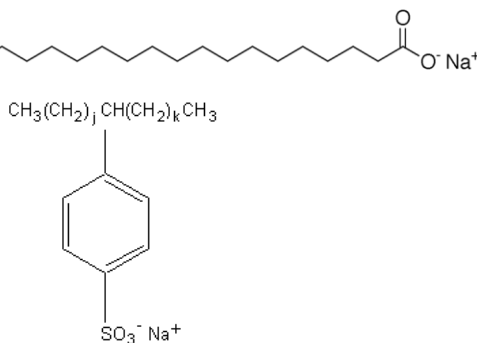
➤ Aniônicos:

Lauril éter sulfato de sódio: $\text{Na}^+ \text{O}^- \text{S}(\text{O})_2 \text{O} \text{---} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{---} \text{C}_{11}\text{H}_{23}$
(detergente)

Dodecil sulfato de sódio: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$
(detergente)

Estearato de sódio: $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^- \text{Na}^+$
(sabão)

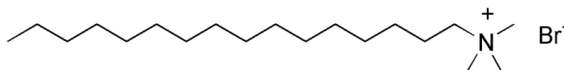
Alquil benzeno sulfonatos:
(detergentes biodegradáveis)



➤ Catiônicos:

Brometo de
cetiltrimetilamônio:

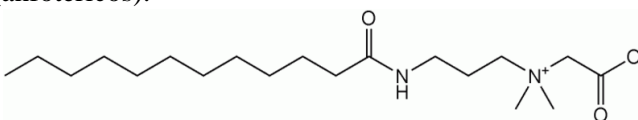
(agente antisséptico, também
usado em condicionadores
capilares)



➤ Zwitteriônicos (anfotéricos):

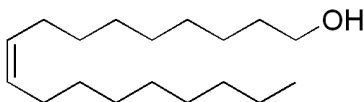
Cocamidopropila
betaína:

(surfactante excepcionalmente
suave à pele)



➤ Não-iônicos:

Álcool oleico:



• Relação termodinâmica entre γ e concentração

Concentração do soluto no interior da solução (“bulk”): C (mol L⁻¹)

Concentração superficial de excesso (Γ_s): número de mols de soluto
em excesso na superfície por área da superfície (mol m⁻²)

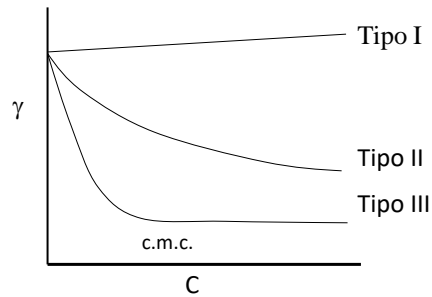
→ valor de Γ_s varia com C em soluções de concentração baixa mas logo atinge um valor máximo limite para uma concentração C característica de cada surfactante. Nesta situação, as moléculas em excesso fecham a superfície com uma monocamada.

Base da obtenção de uma relação entre C , Γ_s e γ : alterações da energia livre da superfície pela presença do soluto na superfície.

Isoterma de adsorção de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T = - \frac{RT \Gamma_s}{C} \quad \text{ou} \quad \Gamma_s = - \frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T \quad (\text{I})$$

Variação de γ com C para vários tipos de surfactantes em água:

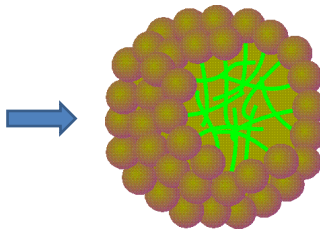


Tipo I: Sais inorgânicos e sacarose. Relação $\gamma \times C$ é linear $\rightarrow (\partial\gamma/\partial C)_T$ é constante e positiva $\rightarrow \Gamma_s$ é negativa (soluto evita a superfície)

Tipo II: Maioria dos compostos orgânicos parcialmente solúveis em água (álcoois, ácidos carboxílicos etc). $(\partial\gamma/\partial C)_T$ é negativa e varia com $C \rightarrow \Gamma_s$ é positiva.

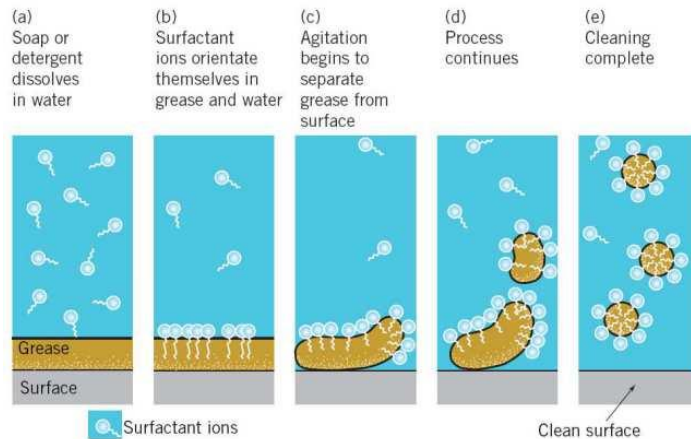
Tipo III: Sabões de cadeia média, detergentes (sais de alquilsulfatos: $R\text{-OSO}_2\text{O}^-\text{Na}^+$), sais de aminas quaternárias $((\text{CH}_3)_3\text{RN}^+\text{Cl}^-)$ e compostos de polioxietileno $(\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH})$, onde n varia de 5 a 15). $(\partial\gamma/\partial C)_T$ é negativa e varia com C até a **concentração micelar crítica** $\rightarrow \Gamma_s$ é positiva.

A partir da **concentração micelar crítica**, torna-se favorável energeticamente o agrupamento das moléculas do surfactante em **micelas**.



Interior das micelas é hidrófobo \rightarrow partículas de gordura podem ser “solubilizadas” neste interior, permanecendo estáveis em solução \rightarrow ação detergente

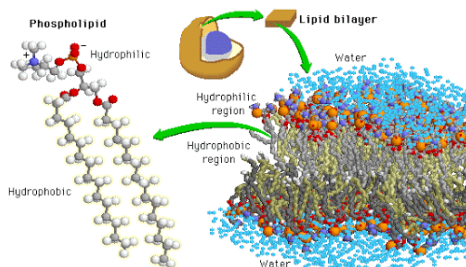
Ação limpadora da solução de surfactante:



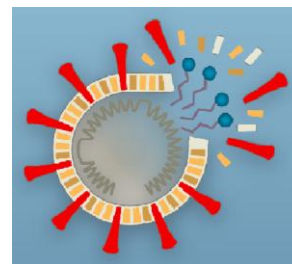
Ação germicida dos surfactantes:

Muitos vírus (incluindo o coronavírus) e bactérias tem uma membrana lipídica formada de fosfolipídios como parede celular com estrutura de camada dupla de proteínas. A cadeia apolar dos surfactantes penetra esta membrana, rasgando-a.

Bicamada lipídica



virus rompido por surfactante



➤ Obtenção da concentração superficial de excesso

Tipo I: Forma (I) da isoterma é conveniente, já que $(\partial\gamma/\partial C)_T$ neste caso é o coeficiente angular de uma reta.

Tipos II e III: É mais conveniente rearranjar isoterma de Gibbs aproveitando a relação entre infinitesimais

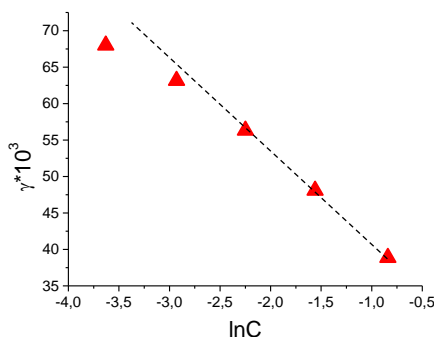
$$d \ln C = \frac{dC}{C}$$

$$\rightarrow \Gamma_s = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (\text{II})$$

→ Em um gráfico $\gamma \times \ln C$, a inclinação $(\partial\gamma/\partial \ln C)_T$ inicialmente varia porque Γ_s está aumentando com C . Quando Γ_s atinge o valor máximo limite, a isoterma prevê que a derivada $(\partial\gamma/\partial \ln C)_T$ torne-se constante → a partir de uma dada concentração C , relação $\gamma \times \ln C$ fica linear.

Exemplo: Atkins, 5ª edição, Problema Numérico 28.3. As concentrações e correspondentes tensões superficiais de algumas soluções aquosas de butanol foram medidas a 20°C, com os seguintes resultados:

C (mol L ⁻¹)	0,0264	0,0536	0,1050	0,2110	0,4330
γ (mN m ⁻¹)	68,00	63,14	56,31	48,08	38,87
ln(C/ mol L ⁻¹)	-3,63	-2,93	-2,25	-1,56	-0,84



Regressão com os três últimos pontos (γ em N m⁻¹):

$$\gamma = -12,37 \times 10^{-3} \ln C + 28,58 \times 10^{-3}$$

$$\rightarrow \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} = -12,37 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$$

$$\rightarrow \Gamma_s = -\frac{1}{8,314 \cdot 293} (-12,37 \times 10^{-3})$$

$$= 5,075 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$$

➤ Cálculo da área ocupada pela molécula na superfície

Número de moléculas que ocupam 1 m^2 de superfície: $N_A \Gamma_s$

Área ocupada por uma molécula:

$$\begin{aligned} N_A \Gamma_s \text{ moléculas} &\rightarrow 1 \text{ m}^2 \\ \text{Uma molécula} &\rightarrow A \end{aligned}$$

$$A = \frac{1}{\Gamma_s N_A}$$

Exemplo do butanol:

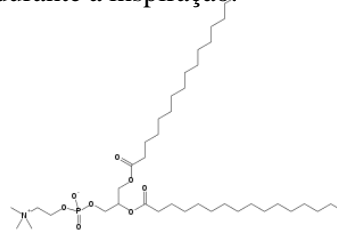
$$A = 1/(5,075 \times 10^{-6} \cdot 6,022 \times 10^{23}) = 3,27 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ (0,327 nm}^2 \text{ ou } 32,7 \text{ \AA}^2)$$

Adamson , problema 17.4: A tensão superficial de misturas de água-etanol a 25°C obedece à equação $\gamma = 72 - 0,5C + 0,2C^2$, onde C é a concentração de etanol em mol L^{-1} . Calcule a concentração superficial de excesso de etanol em mol cm^{-2} para uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Resposta: $6,05 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$.

Atkins 5ª edição, problema numérico 28.2: As tensões superficiais de soluções de sais em água em concentração molar c podem ser expressas na forma $\gamma = \gamma^* + (c/\text{mol L}^{-1})\Delta\gamma$. Os valores de $\Delta\gamma$ a 20°C e próximo a $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ são como segue: $\Delta\gamma/(\text{mN m}^{-1}) = 1,4$ (KCl), $1,64$ (NaCl) e $2,7$ (Na_2CO_3). Calcule as concentrações superficiais de excesso para uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ das soluções.

Surfactantes pulmonares:

A superfície interna dos alvéolos ($r \sim 0,2 \text{ mm}$) é coberta com uma lâmina de água com surfactantes que diminuem a tensão superficial, facilitando a expansão durante a inspiração.



Surfactante: fosfolipídio dipalmitoilafosfatidilacolina

Inspiração: concentração dos surfactantes diminui $\rightarrow \gamma$ aumenta ($\pm 30 \text{ mN m}^{-1}$) \rightarrow alvéolo fica mais rígido

Expiração: concentração dos surfactantes aumenta $\rightarrow \gamma$ diminui ($<1 \text{ mN m}^{-1}$) \rightarrow alvéolo fica menos rígido

EFEITO MARANGONI

Vídeos no Youtube:

➤ Why does wine cry? An example of the Marangoni Effect (canal Fluid Dynamics)

➤ These liquids look alive! (canal Veritasium)