



Stephanie Ortiz Collazos

**Filmes de Langmuir de Ésteres de
Polietilenoglicol derivados de ácidos
graxos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Química do Departamento
de Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. André Silva Pimentel

Rio de Janeiro
Março de 2015



Stephanie Ortiz Collazos

Filmes de Langmuir de Ésteres de Polietilenoglicol derivados de ácidos graxos

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. André Silva Pimentel

Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Profa. Aurora Pérez Gramatges

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Departamento de Engenharia Mecânica - PUC-Rio

Prof. Bruno Araújo Cautiero Horta

UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de março de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Stephanie Ortiz Collazos

Graduou-se em Química na Universidad del Atlántico (Barranquilla-Colômbia) em 2013. Trabalhou como analista de laboratório em Anascol S.A.S (Bogotá-Colômbia) na área de Físico-Química de águas em 2011. Fez curso em análise química instrumental na Universidad del Norte. Atualmente doutoranda em Química da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Ortiz Collazos, Stephanie

Filmes de Langmuir de ésteres de polietilenoglicol derivados de ácidos graxos / Stephanie Ortiz Collazos ; orientador: André Silva Pimentel. – 2015.

102 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2015.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Surfactantes não iônicos biodegradáveis. 3. Agentes coletores. 4. Filmes de Langmuir. 5. Módulo de compressibilidade. 6. Elasticidade superficial dilatacional. 7. Reologia de cisalhamento. 8. Tensão superficial dinâmica. I. Pimentel, André Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

A minha mãe Cristina Collazos e meu irmão Jesus Ortiz,
você são a alegria de minha vida

Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao Pai Celestial Jeová Deus pela sabedoria e bênçãos concedidas.

A minha mãe Cristina e meu irmão Jesus Ortiz pelo amor, apoio e confiança depositada.

Ao meu orientador o Prof. André Pimentel, pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, a CAPES e à PUC-Rio pelo apoio financeiro recebido, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus amigos Ana Isa, Jesica, Riccardo, Jefferson, Wendy, Jarol, Carlos, Marlin e Carolina pelo apoio, paciência, compreensão e por todos os bons momentos compartilhados.

Aos Profs. Sônia Louro, Márcio Carvalho e Aurora Pérez pelas contribuições neste trabalho e por formar a Comissão examinadora.

Aos Profs. Marcelo Maia e Ricardo Aucélio pelo apoio operacional.

A Fátima, aos funcionários, e técnicos do Departamento de Química da PUC-Rio e ao grupo LABMAN por toda ajuda.

Ao Grupo GREO, Carol e Bruna, ao Laboratório de Microhidrodinâmica e Escoamento em Meios Porosos, ao João Pedro e Azar pela colaboração nos ensaios reológicos.

A todos os meus colegas da PUC-Rio e a todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram na execução deste projeto.

Resumo

Collazos, Stephanie Ortiz; Pimentel, André Silva. **Filmes de Langmuir de Ésteres de Polietilenoglicol Derivados de Ácidos Graxos**. Rio de Janeiro, 2015. 102p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ésteres de polietilenoglicol derivados de ácidos graxos são surfactantes não iônicos biodegradáveis com aplicação em vários segmentos da indústria, em especial nas indústrias de óleo e gás, farmacêutica, de cosméticos e de alimentos. Ésteres de ácidos graxos naturais, tais como ácido esteárico e palmítico, foram sintetizados e caracterizados, e os seus filmes de Langmuir foram obtidos. As propriedades viscoelásticas destes polímeros modificados hidrofobicamente foram investigadas na interface ar-água. Desta forma foi também possível avaliar a isoterma de Langmuir π -A e as propriedades mecânicas das monocamadas através do cálculo do módulo de compressão (C_s^{-1}). A elasticidade superficial dilatacional (E') e a tensão superficial dinâmica dos filmes adsorvidos foram analisadas pelo método da gota pendente em um goniômetro. Os módulos dinâmicos oscilatórios de armazenamento e perda (G' e G'') do *bulk* da solução aquosa do tensioativo foram estudados em um reômetro de cisalhamento. Os estudos de tensão superficial dinâmica revelaram que a adsorção do surfactante na interface ar-água acontece de maneira rápida atingindo uma região de meso-equilíbrio em aproximadamente de 1 a 2 min. Foi demonstrado o comportamento preferencialmente elástico destes polímeros modificados hidrofobicamente em duas e três dimensões (interface e bulk). Consequentemente, foi alcançada uma boa capacidade para estes polímeros atuarem como agentes coletores de petróleo na presença ou ausência de eletrólitos na subfase aquosa.

Palavras-chave

Surfactantes não iônicos biodegradáveis; agentes coletores; Filmes de Langmuir; módulo de compressibilidade; elasticidade superficial dilatacional; Reologia de Cisalhamento; tensão superficial dinâmica.

Abstract

Collazos, Stephanie Ortiz; Pimentel, André Silva (Advisor). **Langmuir films of Fatty Acid Esters of Polyethylene Glycol**. Rio de Janeiro, 2015. 102p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fatty acid esters of polyethylene glycols are biodegradable non-ionic surfactants with application in many industrial segments such as oil and gas, pharmaceutical, cosmetics, and food. Esters of polyethylene glycols based on natural fatty acids such as stearic acid and palmitic acid, were synthesized and characterized, and their Langmuir films were obtained. The viscoelastic properties of these hydrophobically modified polymers at the air/water interface have been investigated. Thus it was also possible to evaluate the Langmuir isotherm (π -A) and mechanical properties of the monolayers by calculating the compression modulus (C_s^{-1}). The surface dilatational elasticity (E') and dynamic surface tension of the adsorbed films were analyzed by the pendant drop method with a goniometer apparatus. The oscillatory dynamic storage and loss modules (G' and G'') of the bulk of the aqueous surfactant solution were studied in a shear rheometer. The dynamic surface tension studies show that the kinetics of the surfactant adsorption at the air-water interface is reasonably fast, reaching the meso-equilibrium region in approximately 1 to 2 min. It was demonstrated an elastic behavior of these hydrophobic modified polymers in two and three dimensions (interface and bulk). Consequently, it was achieved a good capacity for them to act as oil herding agents in presence or absence of electrolytes in the aqueous subphase.

Keywords

Biodegradable non-ionic surfactants; Langmuir films; herding agents; compressibility modulus; surface dilatational elasticity; shear rheology; dynamic surface tension.

Sumário

1. Introdução	10
Revisão bibliográfica	11
2. Fundamentação teórica	14
2.1. Surfactantes	14
2.1.1. O fenômeno da tensão superficial	16
2.1.2. Surfactantes em solução	20
2.1.3. Surfactantes não iônicos	24
2.1.4. Ésteres de ácidos graxos	28
2.2. Filmes de Langmuir e pressão de superfície	30
2.2.1. Isotermas de Langmuir π -A	32
2.2.2. Propriedades mecânicas: Elasticidade superficial estática e dinâmica	35
2.3. Tensão superficial dinâmica	37
2.4. Ângulo de contato	38
2.5. Reologia de cisalhamento do <i>bulk</i> e da interface	40
2.6. Aplicações da atividade superficial:	47
2.6.1. Espumabilidade	47
2.6.2. Agentes coletores de derrames de petróleo	50
3. Objetivos	53
3.1. Objetivo geral	53
3.2. Objetivos específicos	53
4. Metodologia	55
4.1. Materiais utilizados	55
4.2. Síntese dos ésteres de polietilenoglicol derivados de ácido graxo	55
4.3. Ponto de fusão	57
4.4. Espectrometria de massas ESI-MS	57
4.5. Espectroscopia no Infravermelho	57

4.6. Filmes de Langmuir	58
4.7. Elasticidade superficial estática e dinâmica	59
4.8. Tensão superficial dinâmica	59
4.9. Reologia de cisalhamento oscilatória do <i>bulk</i>	60
4.10. Ângulo de contato	60
4.11. Concentração de Agregação Crítica	61
4.12. Ponto de névoa	61
4.13. Espumabilidade	62
4.14. Agentes coletores de manchas de petróleo	62
5. Resultados e discussão	64
5.1. Síntese e caracterização química dos ésteres de polietilenoglicol derivados de ácido graxo	64
5.2. Filmes de Langmuir dos ésteres de polietilenoglicol	67
5.3. Concentração de agregação crítica (CAC) e ponto de névoa	71
5.4. Tensão superficial dinâmica, ângulo de contato e elasticidade superficial dilatacional	75
5.5. Reologia de cisalhamento do <i>bulk</i>	81
5.6. Espumabilidade e agentes coletores de manchas de petróleo	84
6. Conclusões	91
7. Perspectivas futuras	94
8. Referencias bibliográficas	96

1 Introdução

Os surfactantes são importantes matérias-primas em um grande número de formulações e processos. A utilização deste tipo de substâncias está relacionada à maioria das atividades humanas atuais. Portanto, os surfactantes encontram-se atualmente entre os produtos químicos sintéticos de maior volume de produção a nível mundial. De fato, o volume de produção estimado atual está em aproximadamente 12 milhões de toneladas a cada ano (Foley *et al.*, 2012).

Nas últimas décadas a indústria de surfactantes tem focado sua atenção na preparação e estudo de surfactantes à base de produtos naturais renováveis e sustentáveis, com intuito de substituir a utilização de matérias-primas de fontes diretamente ligadas ao petróleo. Esse interesse tem sido claramente demonstrado no desenvolvimento de novos surfactantes a partir de açúcares, álcoois e ácidos graxos naturais, etc. Comparado com os surfactantes convencionais, esses compostos são interessantes pois apresentam vantagens com relação ao seu desempenho, toxicidade humana e compatibilidade ambiental (PIISPANEN, 2002) (FERRER *et al.*, 2002).

Em particular, os ésteres de polietilenoglicol derivados de ácidos graxos naturais são surfactantes não iônicos biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis tais como óleos vegetais, e de baixo custo, que tem apresentado um crescente interesse na indústria devido as suas propriedades tensioativas. Este tipo de surfactantes apresenta características como agente detergente e/ou emulsificante. Além de ser totalmente inócuo para a pele e o cabelo humano, são adequados para o desenvolvimento de produtos ecológicos. Portanto, eles têm sido utilizados na formulação de detergentes, produtos de cuidados pessoais,

cosméticos e bio-farmacêuticos (Trujillo-Cayado *et al.*, 2014). Compostos desse tipo são normalmente produzidos por processos de esterificação catalisados química ou enzimática envolvendo metodologias da química verde com bons rendimentos (HOLMBERG, 2001)(Demes *et al.*, 2001).

As propriedades interfaciais dos surfactantes podem ser avaliadas a partir da formação de filmes na interface ar-água. A técnica de filmes de Langmuir é uma ferramenta que permite a fabricação e caracterização de monocamadas de moléculas anfifílicas, produzidas a partir do espalhamento de uma pequena quantidade de material sobre uma subfase. Através da formação destes filmes podem-se obter informações a respeito da estrutura e orientação molecular, propriedades interfaciais, interações moleculares e estado de agregação dos materiais, entre outras características que determinam aplicações tecnológicas potenciais.

Revisão bibliográfica

Alguns trabalhos têm relacionado as propriedades interfaciais de surfactantes não iônicos a base de polioxietileno com aplicações tecnológicas como estabilizadores, ou em emulsões e espumas (Santini *et al.*, 2007) (SCHRAMM, 2005). O estudo das propriedades dinâmicas interfaciais, tais como tensão superficial dinâmica e elasticidade interfacial oscilatória de soluções aquosas desse tipo de tensioativos, são de grande importância principalmente em processos comerciais onde estes são usados para modificar as propriedades interfaciais. Além disto, o estudo da dinâmica interfacial contribui para o melhor entendimento dos mecanismos de formação de espuma e emulsificação e, por conseguinte, à compreensão das propriedades e aplicações do sistema. Duerr-Auster *et al.*, em 2008 tem relatado estudos sobre a estrutura e propriedades mecânicas de filmes superficiais resultado da adsorção ou dispersão de ésteres de poliglicerol (PGE) na interface ar-água através de métodos de reologia dilatacional e métodos oscilatórios de cisalhamento. Neste trabalho eles concluem que esses filmes moleculares são ativos na interface e possuem propriedades viscoelásticas provenientes da

conectividade intermolecular de uma rede interfacial formada na monocamada, provavelmente devida à interações hidrofóbicas das cadeias alquílicas destes compostos (Duerr-auster *et al.*, 2008). Anton, *et al.*, em 2013 apresentaram um estudo que contribui grandemente ao melhor entendimento da reologia bi-dimensional das monocamadas de surfactantes não iônicos a base de polietilenoglicol (PEG) adsorvidos na interface óleo-água. Mediante análises de modelos matemáticos confirmaram a existência da formação de uma rede bidimensional (gel interfacial) na monocamada de surfactante constituída por moléculas de estearato de PEG, com características altamente elásticas (Anton *et al.*, 2013).

Por outro lado, Trujillo-Cayado *et al.*, em 2014 tem publicado estudos sobre o mecanismo de adsorção, reologia superficial e propriedades espumantes de dois ésteres surfactantes comerciais a base de polioxietileno glicerol, com diferente número de grupos óxido de etileno na estrutura, através de medidas de pressão de superfície dinâmica e reologia dilatacional das monocamadas adsorvidas. Eles observaram que os ésteres com maior número de unidades de óxido de etileno foram mais ativos na interface e permitem obter uma espuma mais homogênea e de maior estabilidade, o qual considerou-se estar relacionada a suas propriedades reológicas interfaciais (TRUJILLO-CAYADO *et al.*, 2014). Outros artigos na literatura relatam a análise das propriedades dinâmicas interfaciais de surfactantes não iônicos baseados em polioxietileno, especialmente copolímeros (NOSKOV, 2010)(HANSEN, 2008). No entanto, pesquisas específicas sobre o comportamento dos filmes de Langmuir de ésteres de polietilenoglicol derivados de ácidos graxos naturais na interface ar-água não têm sido muito abordadas até a presente data.

A fim de obter maior conhecimento de como ésteres de polietilenoglicol estão envolvidos nos processos que acontecem na interface ar-água e contribuir desta forma no desenvolvimento e otimização de novas formulações de surfactantes, o objetivo principal desta dissertação é a

Determinação de algumas propriedades mecânicas e interfaciais de filmes de Langmuir de ésteres graxos de polietilenoglicol na interface ar-água, sintetizados a partir da reação de esterificação entre PEG e ácidos graxos naturais, e avaliar as suas potenciais aplicações como agentes coletores de manchas de petróleo.

2 Fundamentação teórica

2.1 Surfactantes

Os surfactantes estão situados entre os produtos mais versáteis da indústria química, aparecendo em produtos como detergentes, amaciantes, tintas, adesivos, emulsões, herbicidas, inseticidas, biocidas, espermicidas, farmacêuticos (shampoos, condicionadores, pastas de dentes, etc.), alimentos, cosméticos, extintores de incêndio, óleo para motores de automóveis, fluidos de perfuração e agentes de flotação. Nas últimas décadas tem se estendido sua aplicação em áreas de alta tecnologia como impressão eletrônica, biotecnologia, nanotecnologia, microeletrônica e gravação magnética (Rosen & Kunjappu, 2012).

Os surfactantes ou tensoativos, definidos como agentes ativos na superfície, são moléculas que consistem de uma parte hidrofóbica e uma hidrofílica claramente definidas em sua estrutura, como representado na figura 1. Dessa forma, esse tipo de molécula possui uma dupla afinidade polar-apolar que permite serem chamados também de compostos anfifílicos. A parte polar geralmente envolve-se em interações eletrostáticas (ligação de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, ligações iônicas, etc.) com as moléculas vizinhas, por exemplo, água e íons. Por outro lado, a parte apolar, associa-se com as estruturas vizinhas apolares via interações hidrofóbicas e de van der Waals, favorecendo a formação de diversas estruturas supramoleculares, tais como as micelas e bicamadas (PIISPANEN, 2002). Esta dualidade é, de fato, a responsável pela forte tendência desse tipo de substâncias em migrar para as interfaces de forma tal que influenciam na tensão superficial ou interfacial de duas fases.

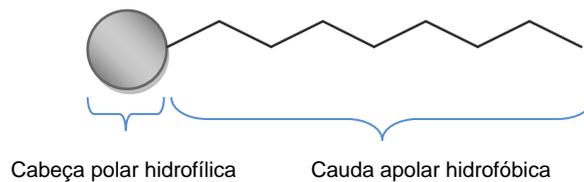


Figura 1. Representação de uma molécula de surfactante com suas partes polar e apolar.

Os surfactantes são geralmente classificados segundo a carga da parte polar (hidrofílica) da molécula. A polaridade é a principal característica a ser levada em conta quando se escolhe um tensoativo para uma determinada aplicação. Essa classificação divide os tensoativos em **aniônicos, catiônicos, não iônicos, anfotéricos e zwitteriônicos**.

- ✓ Tensoativos aniônicos: onde a parte hidrofílica possui carga negativa (ânion).
- ✓ Tensoativos catiônicos: onde a parte hidrofílica possui carga positiva (cátion).
- ✓ Tensoativos zwitteriônicos: são tensoativos neutros que possuem um cátion e um ânion em sua estrutura.
- ✓ Tensoativos não iônicos: são tensoativos que não possuem grupos com cargas.
- ✓ Tensoativos anfotéricos: são substâncias com dupla polaridade, que podem formar cátions e ânions, dependendo do pH do meio onde se encontram em dissociação. Em meio alcalino os anfóteros formam tensoativos aniônicos enquanto em meio ácido são tensoativos catiônicos.

Para os tensoativos iônicos, o contraíon pode desempenhar importantes funções em suas propriedades físico-químicas, afetando principalmente a solubilidade do tensoativo em água. A maioria dos surfactantes aniônicos tem como contraíon o sódio, mas outros cátions, como lítio, potássio, cálcio e amônio também são utilizados. Os tensoativos podem pertencer a várias categorias. Normalmente, os tensoativos com partes inorgânicas

são aniônicos ou catiônicos, mas não anfóteros. Algumas aminas graxas etoxiladas podem ser inclusas em ambos grupos catiônico e não iônico (DALTIM, 2011).

2.1.1

O fenômeno da tensão superficial

Em um líquido polar -como a água- exposto a um gás, as moléculas sofrem uma forte atração proveniente das moléculas vizinhas. Cada uma delas encontra-se rodeada de um número de moléculas que as atraem por forças dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Mas a soma vetorial destas forças atrativas tem uma resultante nula, já que há moléculas vizinhas por todos os lados. No entanto, isso não ocorre com as moléculas que estão localizadas na superfície. Nessas últimas, as forças encontram-se desbalanceadas, ou seja, com uma força resultante de atração perpendicular à superfície e voltada para dentro do líquido, por causa de não terem moléculas vizinhas por cima delas. Essa assimetria das forças de coesão entre as moléculas da superfície e do interior do líquido é a origem da **tensão superficial** (DALTIM, 2011). Dado que a superfície tem uma tendência a contrair-se de forma espontânea com objetivo de minimizar a área superficial, as gotas de líquido e as bolhas de gás tendem a adotar uma forma esférica: Isto reduz a energia total de superfície livre. A tensão superficial é então a manifestação de uma força de contração agindo no entorno do perímetro da superfície ou interface, por isto a tensão superficial tem unidades de força por unidade de comprimento, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ($1\text{mN}\cdot\text{m}^{-1} = 1 \text{ dina}\cdot\text{m}^{-1}$). Pelas razões mencionadas acima, um composto possuirá maior tensão superficial, quanto mais polar ele for. Por exemplo, a tensão superficial da água a 25°C é $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e a do etanol é $22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (DALTIM, 2011).

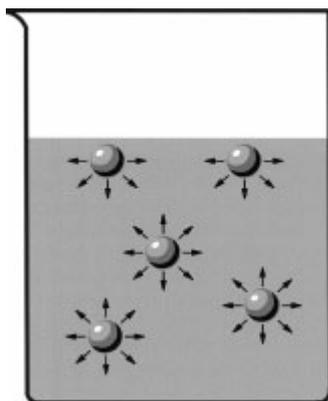


Figura 2. Ilustração das forças atrativas entre as moléculas na interface ar/líquido, e as do interior líquido (SCHRAMM, 2005).

A tensão superficial de um líquido pode ser medida através de diversos métodos baseados em diferentes princípios físicos: medição de uma força, medição de uma pressão e deformação de uma superfície ou interface. Aqui alguns métodos são apresentados.

Método da placa de Wilhelmy: Nesse método utiliza-se uma lâmina delgada de platina imersa no líquido e suspensa por um dos braços de uma balança como mostrado na figura 3. As forças atuando na placa são devidas à tensão superficial e a gravidade, parcialmente compensadas pelo efeito da flutuabilidade (empuxo) devido ao peso do líquido deslocado. Para uma placa retangular de dimensões l , w e t (comprimento, largura e espessura) e densidade da placa ρ_p imersa a uma profundidade d em um líquido com densidade ρ_w , a força para baixo F é dada por:

$$F = \underbrace{(\rho_p l w t)g}_{\text{peso}} + \underbrace{2 (w + t) \gamma \cos \theta_c}_{\text{tensão superficial}} - \underbrace{(\rho_w d w t)g}_{\text{flutuabilidade}} \quad (1)$$

onde γ é a tensão superficial; θ_c é o ângulo de contato e g é a força da gravidade. Nessa equação o efeito da flutuabilidade da placa no ar é desprezível. Como θ_c é frequentemente desconhecido, faz-se uso de uma

placa totalmente molhada. Muitas vezes utiliza-se papel de filtro que permite um $\theta_c = 0^\circ$ (HUANG, 2009) e outras vantagens operacionais como custo baixo e descartável. A placa de platina possui várias desvantagens: custo elevado, amassa facilmente e necessita de limpeza da superfície com chama.

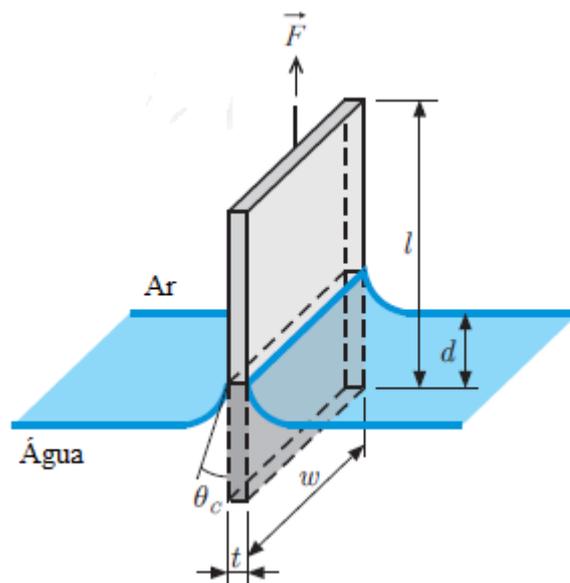


Figura 3. Placa de Wilhelmy na interface ar-água (HUANG, 2009).

Método do anel de Du Noüy: É o método mais comumente usado, onde determina-se o valor da tensão superficial medindo a força necessária para tirar um anel de platina ou irídio da superfície de um líquido utilizando uma balança de torção, tensiômetro. Se F é a força no anel,

$$2(2\pi r) \gamma \cos\theta \approx \beta F, \text{ para } \theta = 0:$$

$$\gamma = \beta F / (4\pi r) \quad (2)$$

onde β é um fator de correção tabelado que leva em conta a forma do líquido elevado justo antes do desprendimento do anel e as forças de tensão superficial não verticais (SCHRAMM, 2005).

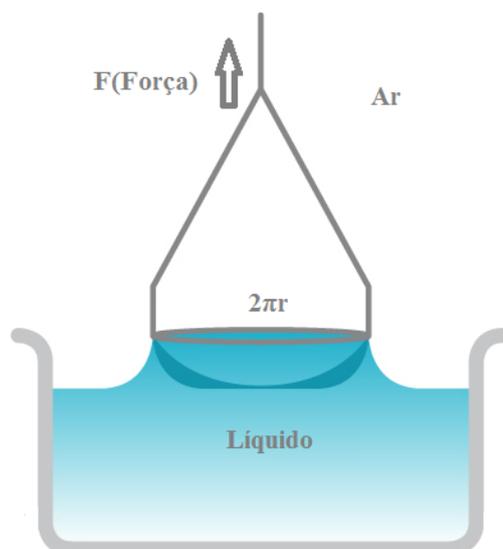


Figura 4. Anel de Du Noüy de platina ou Irídio. Adaptado de Biolin Scientific, 2014.

Método da gota pendente: A tensão superficial ou interfacial pode ser medida com um tensiômetro ótico através de análises da forma de uma gota suspensa no extremo de um tubo capilar ou seringa. A forma da gota é determinada a partir do equilíbrio de forças que incluem a tensão superficial desse líquido. A tensão superficial ou interfacial do líquido está relacionada com a forma da gota através da equação 3:

$$\gamma = \Delta\rho \cdot G \cdot R_0^2 / \beta \quad (3)$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidades entre os fluidos na interface, G é a constante gravitacional, R_0^2 é o raio de curvatura da gota no ápice, e β é o fator de forma. O fator de forma β pode ser definido através da equação de Young-Laplace expressa como três equações de primeira ordem adimensionais, como é mostrado no seguinte diagrama.

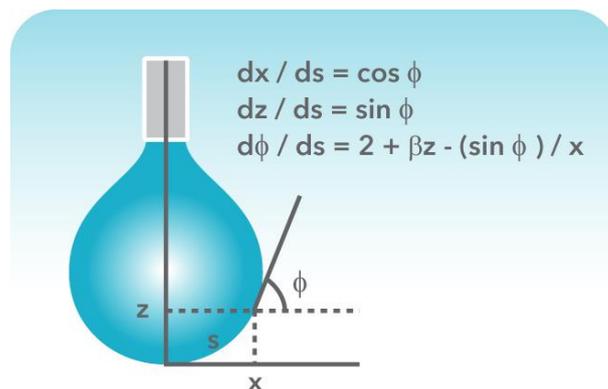


Figura 5. Descrição do perfil da gota pendente baseado na equação de Young-Laplace para medir a tensão superficial. Adaptado de Biolin Scientific, 2014.

Métodos computacionais modernos utilizando aproximações iterativas permitem a solução da equação de Young-Laplace para determinar β . Assim, para qualquer gota pendente onde são conhecidas as densidades das fases em contato, a tensão superficial pode ser medida com base na equação de Young-Laplace. Esta abordagem representa uma melhoria significativa em facilidade e precisão com relação aos métodos tradicionais. Além disso, permite avaliar a variação da tensão superficial com o tempo de criação da gota, ou seja, a tensão superficial dinâmica (Biolin Scientific, 2014).

2.1.2 Surfactantes em solução

A tensão superficial de sistemas aquosos pode ser afetada pela adição de um surfactante. Quando um surfactante é adicionado na água, as moléculas deste migram para a superfície minimizando sua energia livre por criação de uma **monocamada** na interface ar-água, chamada de filme de Langmuir. Para isto, as partes hidrofóbicas são direcionadas para o ar, enquanto que os grupos hidrofílicos são direcionados para dentro do líquido, ocorrendo assim uma separação parcial das moléculas de água da superfície entre si. Agora, as moléculas de água têm novos vizinhos pelos quais não tem tanta afinidade, e as forças de atração são reduzidas entre as moléculas da interface. Quanto mais moléculas de tensioativo

estiverem localizadas na superfície, mais a tensão superficial será reduzida, separando as moléculas de água na interface ar-água até atingir o limite máximo de moléculas de surfactantes que podem ocupar esta interface (DALTIM, 2011).

Quanto maior for a quantidade de tensoativo adicionada ao sistema, a concentração de tensoativo livre na solução aumentará, e pelo movimento natural das moléculas será favorecida a interação das partes hidrofóbicas (apolares) que apresentam afinidade entre si, e tendem a se agrupar pelas caudas formando estruturas que crescem e se organizam - pois são mais estáveis que os tensoativos livres em solução- dependendo da estrutura molecular e da concentração em que o tensoativo esteja na solução. Este tipo de estruturas são conhecidas como **micelas**. A concentração na qual as moléculas de tensoativo começam o processo de auto-associação, é conhecida como **concentração micelar crítica (CMC)**. Quando mede-se a tensão superficial de uma solução aquosa de surfactante (ou a condutividade de uma solução aquosa de surfactante iônico) a medida que a concentração do tensoativo é aumentada, pode-se obter um gráfico como o mostrado na figura 6.

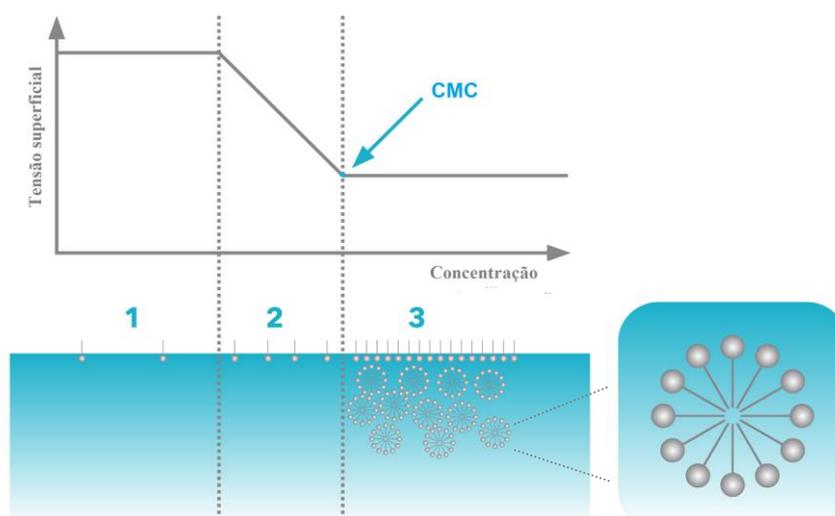


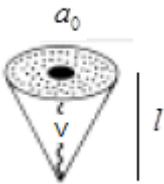
Figura 6. Variação da tensão superficial *versus* o logaritmo da concentração de tensoativo. Formação de uma monocamada de surfactante e crescimento micelar com a adição contínua de surfactante. Adaptado de Biolin Scientific, 2014.

O gráfico apresenta três fases: 1, com concentrações baixas de surfactante só uma ligeira variação é detectada; 2, adição de mais surfactante diminui a tensão superficial e; 3, a superfície torna-se totalmente ocupada por moléculas de surfactante, sem maiores variações da tensão superficial. A CMC é determinada pela interseção entre a linha base de mínima tensão superficial e a reta onde a tensão superficial comporta-se linearmente (BIOLIN SCIENTIFIC, 2014).

Com o aumento da concentração de surfactante adicionado atinge-se então a CMC ou, dependendo do tipo de estrutura auto-organizada que contém os compostos anfífilicos, a **CAC (concentração de agregação crítica)**. Neste momento começa uma primeira etapa onde aparecem os fenômenos de auto-associação ou auto-agregação (ORTEGA, 2009). Estes processos permitem obter uma faixa ampla de diferentes estruturas, algumas de tipo globular como por exemplo as micelas, e outras de tipo membrana como as vesículas e bicamadas, entre outros. Normalmente, o tipo de estrutura formada depende da própria configuração do surfactante, de sua concentração em solução, da temperatura, da pressão e da proporção na que outros componentes (por exemplo, eletrólitos) estejam presentes em solução. Em concentrações muito mais elevadas do que o CAC, os compostos anfífilicos podem formar diversas fases líquido-cristalinas, como por exemplo, bicamadas empilhadas (fase lamelar) e fases hexagonais (HADGIIVANOVA, 2009). O nível de agregação dos surfactantes pode ser quantificado com um parâmetro denominado Parâmetro Crítico de Empacotamento (CPP) que permite distinguir entre as diferentes morfologias que podem-se conseguir em um sistema micelar e o grau de agregação das unidades monoméricas, além de determinar as propriedades macroscópicas das soluções (Holmberg *et al.*, 2002). A teoria do parâmetro crítico de empacotamento, definida pela relação entre o volume V da cauda hidrofóbica da molécula e o produto entre a área ocupada pela cabeça polar a_0 e o comprimento l da cauda hidrofóbica (eq. 4), foi introduzida por Israelachvili e Ninham em 1976, e pode-se observar na tabela 1.

$$CPP = \frac{V}{a_0 \cdot l} \quad (4)$$

Tabela 1. Parâmetros críticos de empacotamento e morfologias micelares (ROJAS, 2006).

Forma crítica de empacotamento	CPP	Morfologia
 <p>Cone</p>	<1/3	 <p>Micela esférica</p>
 <p>Cone truncado</p>	1/3-1/2	 <p>Micela cilíndrica</p>
 <p>Cilindro</p>	1/2-1	 <p>Bicamadas, vesículas</p>
 <p>Cone truncado invertido</p>	>1	 <p>Micela inversa</p>

O valor de CPP é um indicador do tipo de estrutura que as moléculas de tensoativo tendem a formar no processo de agregação. Se a forma da molécula é cônica tenderá formar micelas esféricas, com valor de CPP próximos a 0,33. Se a forma é parecida à de um cone truncado, as micelas serão cilíndricas e o valor de CPP estará entre 0,33 e 0,5. Quando a molécula é cilíndrica o agregado mais favorável é uma bicamada, com valor de CPP próximo a 1. Por último, nas estruturas em forma de vesícula, os valores de CPP encontram-se entre 0,5 e 1. Se a molécula tensoativa tem forma de cone truncado com a parte hidrofóbica mais volumosa que a hidrofílica, o valor de CPP é superior a 1 e podem formar micelas ou estruturas inversas (ORTEGA, 2009). Em sistemas biológicos, as estruturas de maior importância são as vesículas e as bicamadas já que são parte fundamental dos sistemas vivos.

2.1.3 Surfactantes não iônicos

Os surfactantes não iônicos são uma classe de surfactante que não apresenta cargas formais em sua estrutura e, embora existam diferentes tipos, o mercado é dominado pelos tensoativos etoxilados, os quais possuem unidades poliéter ou polihidróxi como grupo polar na sua estrutura. Na maioria das vezes, o grupo polar é um poliéter consistindo de unidades de oxietileno, unidas via polimerização do óxido de etileno. O número típico de unidades de oxietileno na cadeia polar é de 5 a 10, porém alguns surfactantes, por exemplo, os dispersantes frequentemente tem cadeias oxietileno mais longas. Os surfactantes não iônicos constituem a segunda classe de tensoativos mais utilizada no mercado mundial. São normalmente compatíveis com todas as outras classes de tensoativos já que em solução aquosa não se dissociam em íons; não são sensíveis à água dura; e ao contrário dos tensoativos iônicos, as propriedades físico-químicas dessa classe não são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos (Holmberg *et al.*, 2002).

As matérias primas mais utilizadas na fabricação de tensoativos em geral provêm de fontes diretamente ligadas ao uso do petróleo. Recentemente, as matérias primas de fontes oleoquímicas e uma variedade de outros substratos renováveis, tais como carboidratos, aminoácidos e ácidos orgânicos tem tido um crescente interesse no uso como material de partida para a produção de surfactantes. Esse interesse no uso de materiais de partida renováveis é derivado em parte pela concepção de que as fontes petroquímicas tipicamente usadas são finitas, além de que isto poderia contribuir na diminuição da contaminação ambiental por emissão de CO₂ associada à produção de surfactantes. Aliás, os agentes tensoativos não iônicos produzidos a partir de fontes naturais apresentam maior estabilidade, maior compatibilidade ambiental e toxicidade menor comparado aos seus homólogos aniônicos e anfóteros (FOLEY et al., 2012)(JIAO, 2008).

Na produção de surfactantes não iônicos, os materiais de partida especialmente utilizados são os álcoois graxos, açúcares, alquilfenóis, aminas e ácidos graxos. Alguns exemplos desses surfactantes são os ésteres de sacarose, alquil glucosídeos, ésteres de poliglicerol; que apresentam uma cadeia polar polihidroxílica; alquilfenóis etoxilados e ésteres graxos de polietilenoglicol e de polipropilenoglicol, que apresentam cadeias polares polioxietilênica e polioxipropilênica, respectivamente. As estruturas dos tensoativos não iônicos mais representativos comercialmente são mostradas na figura 7.

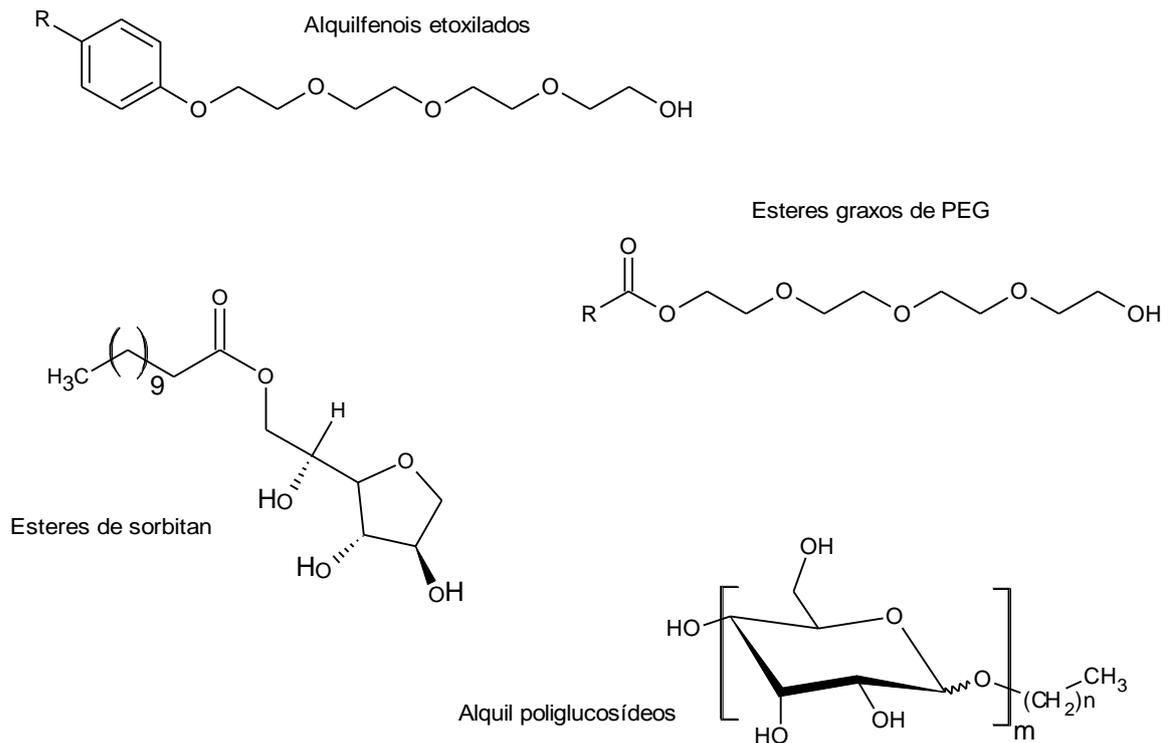


Figura 7. Representação das estruturas dos principais tensoativos não iônicos.

A solubilidade aquosa dos surfactantes não iônicos polietoxilados depende do comprimento da cadeia alquílica e o número de unidades óxido de etileno na molécula. Aqueles com um comprimento médio da cadeia alquílica de 12 átomos de carbono e contendo mais do que 5 unidades de óxido de etileno são geralmente solúveis em água na temperatura ambiente. Quando uma solução aquosa de tensoativo etoxilado é gradualmente aquecida, o movimento interno das moléculas de água pode exceder as forças atrativas dessas moléculas pelos oxigênios da cadeia polioxi-etilênica (responsável pela solubilização do tensoativo), reduzindo a solvatação e a solubilidade em água das moléculas de surfactante, o que leva à solução tornar-se turva em uma certa temperatura conhecida como **ponto de névoa**. Na produção de tensoativos etoxilados, o ponto de névoa é utilizado para monitorar o grau de etoxilação durante a reação. Quanto mais etoxilado for um tensoativo maior será o valor de seu ponto de névoa.

O Polysorbato 80, comercialmente conhecido como Tween 80, é derivado de sorbitan polietoxilado e do ácido oleico. Ele contém 20 unidades de óxido de etileno e é conseqüentemente muito solúvel na água. De acordo com o valor do balanço hidrofílico-lipofílico (da sigla em inglês HLB, Hydrophilic-Lipophilic Balance) criado para caracterizar os tensoativos não iônicos. Quanto maior for a percentagem em peso de óxido de polietileno na molécula, mais alto será o valor HLB do surfactante e, portanto, mais solúvel em água. O índice HLB para tensoativos etoxilados pode ser calculado mediante a equação 5:

$$HLB = \frac{MM \cdot da \cdot parte \cdot hidrofílica}{MM \cdot total} \times 20 \quad (5)$$

onde *MM* é a massa molecular.

A tensão superficial ou interfacial que os tensoativos polietoxilados não iônicos produzem na concentração na qual formam agregados é geralmente maior em comparação aos seus homólogos aniônicos e anfóteros, fazendo com que os tensoativos não iônicos afetem menos as membranas celulares e, portanto, sendo menos irritantes e tóxicos. Além disto, os tensoativos não iônicos são geralmente mais volumosos em tamanho, menos polares, e se adsorvem menos preferencialmente na superfície, pois tem uma tendência de associar-se numa concentração muito menor para reduzir a energia livre. Por isso eles têm sido amplamente utilizados na distribuição tópica de drogas oftálmicas para tratamento de doenças oculares como alergia, inflamação e glaucoma. Também seu uso como moduladores de resistência a drogas *in-vitro* tem sido relatado, além de outras aplicações (JIAO, 2008) (BUCKINGHAM et al., 1996).

2.1.4 Ésteres de ácidos graxos

Um tipo de surfactante ambientalmente amigável pertencente à classe de surfactantes não iônicos são os ésteres de ácidos graxos de origem natural. Esse tipo de surfactante pode ser obtido pela etoxilação direta de um ácido graxo com óxido de etileno, ou pela reação de esterificação de um ácido graxo com um polietilenoglicol (PEG) ou poliol natural. Esses ésteres possuem baixa toxicidade, podendo ser utilizados na indústria de alimentos, farmacêutica e cosmética.

PEG é uma abreviatura comum para o polietilenoglicol, a qual faz referência ao composto químico polimérico formado por unidades repetitivas de etilenoglicol. Dependendo da escolha para definir a unidade monomérica constituinte (como etilenoglicol, óxido de etileno ou oxietileno), os compostos de PEG são também conhecidos como PEO (óxido de polietileno) e POE (polioxietileno).

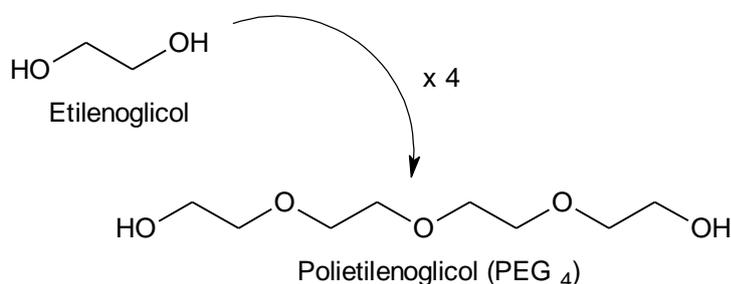


Figura 8. Estrutura de uma molécula de PEG.

Geralmente, a nomenclatura de um éster de PEG é dada como “&-ato de PEG-#”. O símbolo # representa o número de monômeros de etilenoglicol e & o prefixo do nome da cadeia hidrocarbônica do ácido graxo correspondente. Por exemplo, estearato de PEG-4 significa que o PEG com 4 unidades monoméricas de etilenoglicol, ou seja, massa molecular média de $200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, reagiu com 1 molécula de ácido esteárico. O número é importante pois, quando o número aumenta, a solubilidade em

água aumenta. Portanto, estearato de PEG-9 é mais solúvel do que estearato de PEG-4.

O PEG purificado é comumente disponível comercialmente como misturas de oligômeros com diferentes tamanhos e massa molecular média em faixas definidas. O PEG é amplamente usado na indústria biológica, química e farmacêutica, devido ao fato de ser não-tóxico, não-imunogênico, hidrofílico e altamente flexível, na agregação de proteínas e outras biomoléculas melhorando seu desempenho farmacológico (PIGNATELLO et al., 2015). Também o PEG é usado -misturado a outras moléculas-, em diversos tratamentos terapêuticos e como catalisador esteroespecífico em síntese orgânica, e na produção de surfactantes poliméricos, mas especificamente nos polímeros hidrofobicamente modificados.

A reação para a produção de ésteres de ácidos graxos via etoxilação, tem o inconveniente do uso de óxido de etileno gasoso altamente inflamável e explosivo, em contraste da reação via esterificação utilizando PEG, que tem um custo de produção menor. A reação de esterificação de ácido graxo com PEG é representada na figura 9. A reação é normalmente desenvolvida por refluxo convencional em um solvente adequado; como o xileno neste caso a 139°C; na presença de catalisadores químicos como o ácido *p*-toluenosulfônico (PTSA), que atua como agente desidratante; e com eliminação contínua da água produzida para promover o deslocamento do equilíbrio da reação para a série de produtos AE-PEG e AP-PEG. No entanto, é comum também a utilização de catalisadores enzimáticos, resultando em bons rendimentos de reação (Ghosh & Bhattacharyya, 1998)(Das & Bhattacharyya, 2006)(Negm et al., 2012)(Viklund & Hult, 2004).

Vários pesquisadores tem descrito as propriedades dos ésteres de polioxi-etileno de ácidos graxos como bons emulsionantes, lubrificantes, dispersantes junto com características detergentes que lhes conferem potencial em uma variedade de aplicações de processamento têxtil,

agrícola e em produtos de cuidado pessoal já que são suaves com a pele humana e facilmente biodegradáveis (Kjellin & Johansson, 2010).

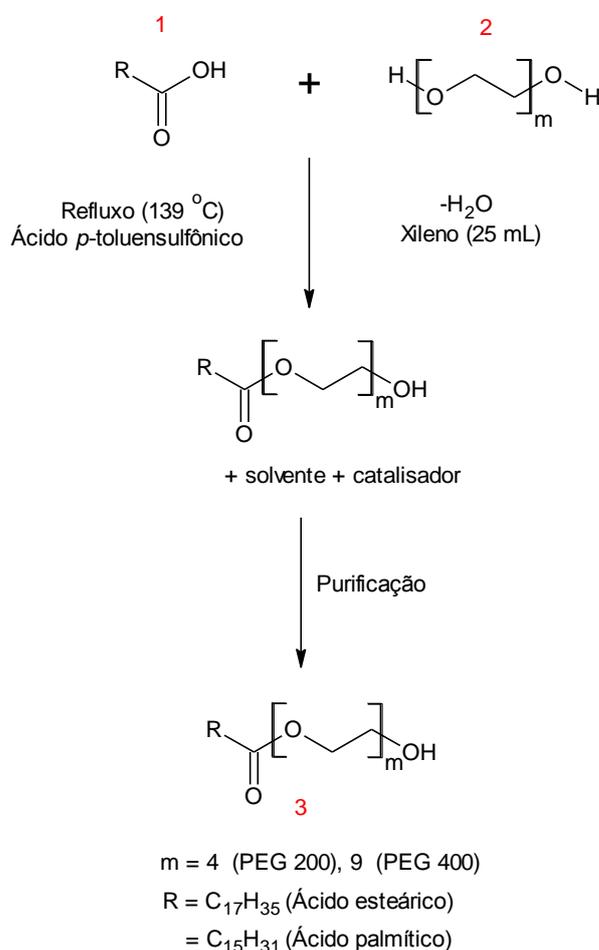


Figura 9. Reação de esterificação entre ácidos graxos orgânicos (1) (ácido esteárico e palmítico) e PEG (2) (massa molecular média = 200 e 400 g·mol⁻¹) usando catalisador químico PTSA e obtenção dos respectivos ésteres derivados AE-PEG e AP-PEG.

2.2 Filmes de Langmuir e pressão de superfície

As monocamadas de Langmuir são filmes nanoestruturados ou películas insolúveis com espessura de tamanho molecular que se formam sobre uma superfície de uma subfase aquosa. Elas são formadas pelo espalhamento de pequenas quantidades de moléculas com características anfifílicas na interface ar-água. A parte hidrofílica (polar) da molécula direciona-se para a subfase aquosa e a parte hidrofóbica

(apolar) para o ar. Esses filmes são produzidos em um equipamento, conhecido como cuba de Langmuir, que possui um compartimento raso, feito de material hidrofóbico, que contém a subfase aquosa, um sensor de tensão superficial -geralmente uma placa de Wilhelmy de platina ou de papel filtro- e barreiras móveis, utilizadas para comprimir a monocamada formada na superfície (ver Figura 10). Os filmes de Langmuir são formados pela característica natural das moléculas de caráter anfifílico tenderem a orientar-se na interface entre uma subfase aquosa e uma fase gasosa ou com outra fase líquida, minimizando assim a energia livre do sistema (GUIMARÃES, 2009).

Como foi mencionado anteriormente, a interface ar-água apresenta uma energia livre em excesso proveniente da diferença no ambiente entre as moléculas da superfície e aquelas dentro do líquido (*bulk* do líquido). Quando a solução de um composto anfifílico em um solvente imiscível em água (por exemplo, clorofórmio) é colocado sobre uma superfície de água com uma micro-seringa, a solução espalha-se rapidamente para cobrir a área disponível. Como o solvente evapora relativamente rápido, cerca de 20 min, forma-se uma monocamada do composto anfifílico. Quando a área disponível para a monocamada é grande, a distância entre moléculas adjacentes é grande e as suas interações são fracas. A monocamada pode então ser considerada como um gás bidimensional devido a sua desorganização e falta de interação intermolecular. Sob estas condições, a monocamada tem pouco efeito sobre a tensão superficial da água. Se a área superficial disponível da monocamada é reduzida por um sistema de barreira como mostrado na Figura 10, as moléculas começam a exercer um efeito repulsivo umas com as outras. Esta grandeza bidimensional análoga da pressão é chamada pressão de superfície (π), e é dada pela seguinte relação:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (6)$$

onde γ_0 é a tensão superficial na ausência da monocamada e γ é a tensão superficial na presença da monocamada (KSV INSTRUMENTS LTD, 2013).

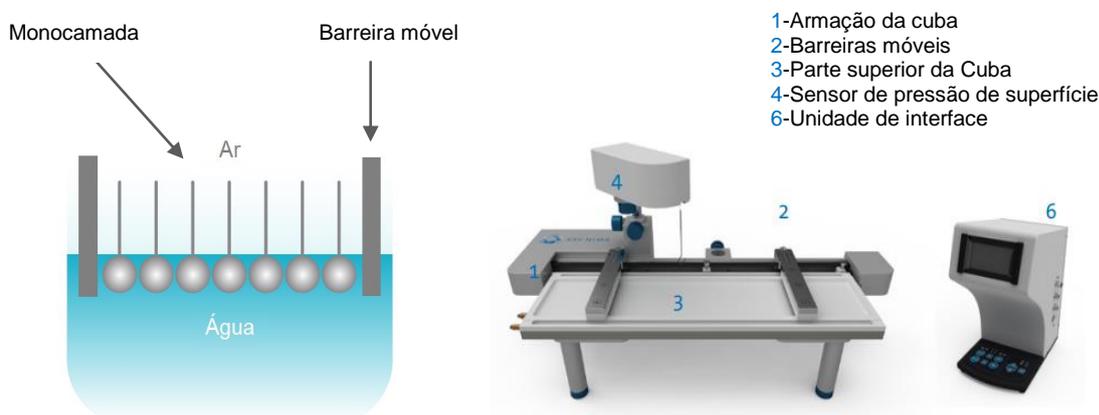


Figura 10. Esquema de um filme formado por um composto anfílico (esquerda) em uma cuba de Langmuir (direita), utilizando a placa de Wilhelmy para medir a pressão de superfície. Adaptado de Biolin Scientific, 2014.

Esta ferramenta apresentada na figura 10 permite investigar a organização de moléculas em um ambiente bidimensional limitado (interface ar-água) e otimizar as condições para a transferência da monocamada sobre um substrato sólido (Filmes de Langmuir-Blodgett), como uma rota viável para construir filmes finos ativos com espessura e arquitetura controlável para serem aplicados em dispositivos ópticos e eléctricos baseados na molécula (Dynarowicz-Ła *et al.*, 2001).

2.2.1 Isotermas de Langmuir π -A

Uma técnica amplamente usada para caracterizar os filmes de Langmuir são as isotermas de Langmuir π -A, as quais são gráficos da variação da pressão de superfície em função da área disponível para cada molécula na superfície da subfase aquosa a temperatura constante, como mostrado na figura 11. A medida é usualmente feita por compressão contínua da monocamada a velocidade constante, enquanto a pressão de superfície é

monitorada mediante uma eletrobalaça sensível (DYNAROWICZ-ŁA; DHANABALAN; OLIVEIRA, 2001). O gráfico da isoterma de um composto anfifílico começa onde a monocamada é considerada como um gás bidimensional já que a área superficial disponível é grande. Com a diminuição da área, as moléculas passam a outros estados de organização e ocorre aumento da pressão, como pode-se observar na figura 11.

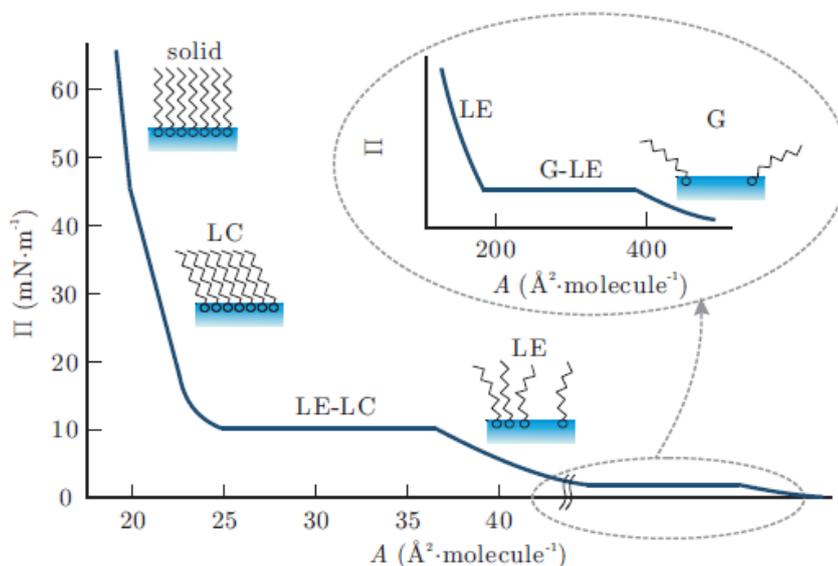


Figura 11. Isoterma de Langmuir π -A como um gráfico da pressão de superfície π versus área molecular A , a temperatura constante, com as diferentes fases da monocamada desde gás (G) até sólido (S), passando por líquido expandido (LE) e líquido condensado (LC). (HUANG, 2009).

O ácido esteárico é o composto anfifílico de cadeia longa e alta hidrofobicidade do grupo polar com mais estudos de monocamada (Huang, 2009) (DYNAROWICZ-ŁA; DHANABALAN; OLIVEIRA, 2001). A isoterma típica do ácido esteárico em uma subfase aquosa a 20°C é mostrada na figura 12 e consiste de três regiões definidas. Na região A, a monocamada comporta-se similarmente a um gás bidimensional. Neste estado “gasoso” as moléculas estão afastadas e não há interações entre elas. Nesta etapa não é requerido trabalho das barreiras para comprimir a monocamada. A energia livre da subfase aquosa e a tensão superficial, portanto, permanecem inalteradas. Quando a área da monocamada é

reduzida pela compressão, as moléculas ficam mais próximas, organizadas e começam a interagir (região B, chamada do estado “líquido”). Devido a uma pressão maior, (região C, chamado de “sólido”) as moléculas do filme ficam em uma forma empacotada e assumem orientação vertical. Em pressões mais altas ocorre o colapso da monocamada em D. Para outras substâncias, fases tais como líquido expandido (LE), líquido condensado (LC), estados intermediários (I) e sólido condensado (SC) podem ser visíveis.

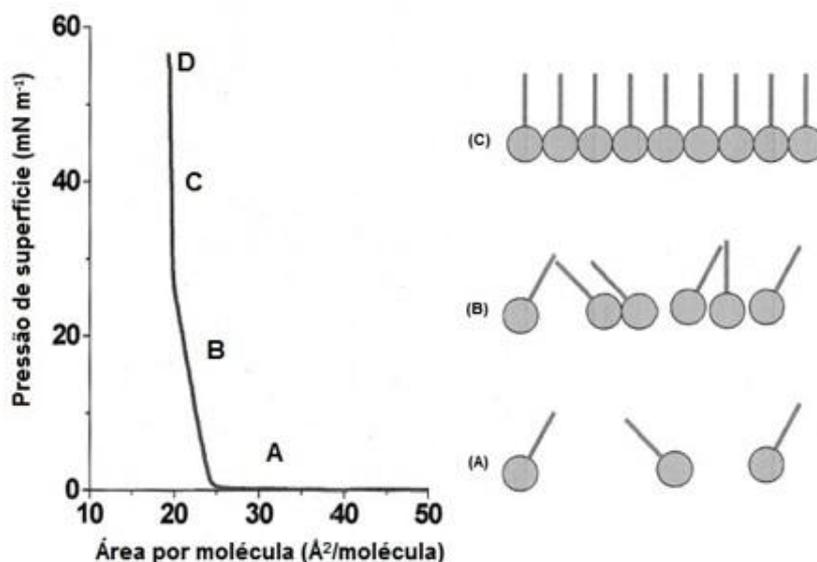


Figura 12. Isoterma de Langmuir π -A de um filme de ácido esteárico e suas diferentes fases (A) gasosa, (B) líquida, (C) sólida e (D) colapso. Esquemas dos arranjos moleculares para cada fase e apresentam na direita. Adaptado de Dynarowicz-Ia et al., 2001.

A forma das isotermas de Langmuir π -A é fortemente influenciada por muitos fatores incluindo as condições experimentais e a modificação química da estrutura da molécula. É bem conhecido que para obter-se uma monocamada insolúvel, a molécula deve possuir pelo menos 12 átomos de carbono. De outra forma a solubilidade na subfase aquosa causa perda da monocamada com uma diminuição na área da mesma. De uma isoterma de Langmuir π -A pode-se obter importantes informações a respeito da formação da monocamada tais como área molecular, fases da monocamada, comportamento de colapso, compressibilidade, curso de

uma reação fotoquímica, interação de espécies na subfase com a monocamada, estabilidade da monocamada e o nível de mistura nas monocamadas mistas (DYNAROWICZ-ŁA; DHANABALAN; OLIVEIRA, 2001).

2.2.2

Propriedades mecânicas: Elasticidade superficial estática e dinâmica

As propriedades mecânicas dos filmes de Langmuir podem ser avaliadas através das medidas de elasticidade realizadas nos regimes estático e dinâmico. No primeiro caso, a compressibilidade bidimensional C_s de uma monocamada com uma determinada área molecular ou pressão de superfície está definida pela equação 7:

$$C_s = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right) \quad (7)$$

$$C_s^{-1} = -A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right) \quad (8)$$

onde A é a área por molécula em uma dada pressão de superfície π . A compressibilidade C_s de um material é interpretada como a capacidade que o material possui para alterar suas dimensões físicas quando uma força é aplicada no material, e para restaurar seu tamanho e forma originais quando a força é removida. O recíproco da compressibilidade, C_s^{-1} , é o módulo de compressão (equação 8). O módulo é então a área multiplicada pela derivada da pressão de superfície com respeito à área. Ambos C_s e C_s^{-1} são calculados diretamente do coeficiente angular das isotermas de Langmuir π - A . Portanto, o módulo C_s^{-1} é zero para uma interface ar-água limpa, e aumenta com a quantidade de material tensioativo presente na interface. Em geral C_s^{-1} vai depender do estado da monocamada sendo maior para monocamadas mais condensadas. Valores altos de C_s^{-1} indicam elasticidade interfacial baixa (Gong *et al.*, 2002) (Khattari *et al.*, 2011).

Gráficos de C_s ou C_s^{-1} podem ser traçados em função da área por molécula ou mesmo da pressão de superfície, e são especialmente úteis na determinação das próprias fases da isoterma de um composto e também na determinação de regiões de transição de fase. Por exemplo, transições de primeira ordem, como nas isotermas de muitos fosfolipídios, aparecem como patamares com valores próximos a zero nos gráficos C_s^{-1} versus A e como picos nos gráficos de C_s versus A . Em geral, C_s^{-1} vai depender do estado da monocamada, sendo maior para filmes mais condensados. Valores grandes de C_s^{-1} indicariam baixa elasticidade interfacial (PAVINATTO, 2010).

A elasticidade de filmes interfaciais pode ser determinada em regime dinâmico através de experimentos de oscilação do tamanho/área de uma gota suspensa na ponta de uma microseringa, ou seja, na superfície onde o filme de Langmuir foi criado. Como resultado da deformação na área, a tensão superficial responde em modo oscilatório. Essa resposta é monitorada pelo equipamento e então pode ser inferido um comportamento elástico ou viscoelástico pela correspondência ou não de ambas oscilações. O equipamento, um tensiômetro ótico, calcula a tensão superficial pelo método da gota pendente (usando a equação de Young-Laplace). O tensiômetro possui acoplado à microseringa um oscilador piezoelétrico, que permite variar o tamanho da gota a uma frequência de 0,01 a 20,00 Hz (PAVINATTO, 2010). A elasticidade superficial dilatacional E_0 é derivada pela equação 9:

$$E_0 = \frac{\partial \pi}{\partial \ln A} = \frac{\partial \pi}{\partial A/A} \quad (9)$$

onde π é a pressão de superfície e A é a área da superfície da gota. Comparando o perfil de oscilação da gota com o perfil de variação da tensão superficial pode-se determinar se ambos movimentos (senoidais) estão em fase. Se houver atraso da resposta da tensão em relação à deformação imposta, a deformação do filme possui um componente

viscoso. Caso contrário, a deformação do filme é perfeitamente elástica. Na equação 10 é mostrada essa decomposição da elasticidade nos componentes real e imaginário, e sua dependência com o ângulo de fase ϕ .

$$E^* = E' \cos \phi + iE'' \sin \phi \quad (10)$$

onde E^* é o módulo complexo viscoelástico dilatacional, E' é o módulo de armazenamento, que é igual à contribuição puramente elástica, E'' é o módulo de perda proporcional à contribuição viscosa, e ϕ é o ângulo de fase (MITROPOULOS, 2012) (Miller & Liggieri, 2009).

2.3 Tensão superficial dinâmica

A tensão superficial dinâmica é a mudança na tensão superficial antes de que as condições de equilíbrio sejam atingidas. No instante quando uma nova superfície ar-líquido é formada, a composição é a mesma que a composição do *bulk* do líquido e a tensão superficial é próxima a média aritmética das tensões superficial dos componentes puros. No equilíbrio, o componente com tensão superficial mais baixa estará preferencialmente adsorvido na superfície, portanto a composição da superfície terá um excesso desse componente e, além disto, a tensão superficial da solução será diminuída. Esse processo é dependente do tempo e da difusão dos componentes. A dependência dessa alteração na tensão superficial normalmente segue o caminho representado na figura 13 para o caso de um surfactante em solução aquosa. Nesse gráfico, a tensão superficial em um limite de tempo infinitamente curto é próximo a da água pura (HOLMBERG et al., 2002).

O tempo necessário para a migração do tensoativo em solução para o equilíbrio de tensão superficial mínima pode ser de milésimos de segundo ou muito longo. A velocidade dessa migração diminui com o aumento de solubilidade do tensoativo em água, com a diminuição de sua concentração, com a diminuição da temperatura, com o aumento de tamanho, complexidade e ramificações da estrutura do tensoativo, com o

aumento da viscosidade da solução, entre outros fatores (DALTIM, 2011). O procedimento seguido nestes estudos é tipicamente o método da gota pendente em um tensiômetro ótico mantendo o volume da gota constante.

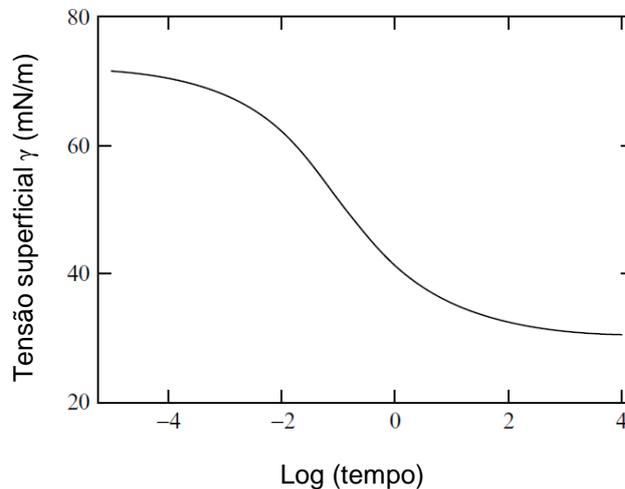


Figura 13. Gráfico da tensão superficial dinâmica da adsorção de um surfactante em solução aquosa. Após a formação de uma nova superfície, o sistema relaxa em direção à tensão superficial de equilíbrio devido à adsorção das espécies ativas na superfície (HOLMBERG et al., 2002).

Muitos processos industriais, tais como cobertura, impressão e flotação, operam em condições dinâmicas e, portanto, a tensão superficial determinada dentro de curtos espaços de tempo proporciona frequentemente informação muito mais relevante do que os valores do estado de equilíbrio.

2.4 Ângulo de contato

Se uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana horizontal como na figura 14, o ângulo de contato é definido como o ângulo formado pela interseção da interface líquido-sólido e a interface líquido-vapor (adquirido geometricamente através da aplicação de uma linha tangente desde o ponto de contato ao longo da interface líquido-vapor no perfil gota). A interface onde o sólido, o líquido e o vapor coexistem é conhecida como a “linha de contato trifásico”.

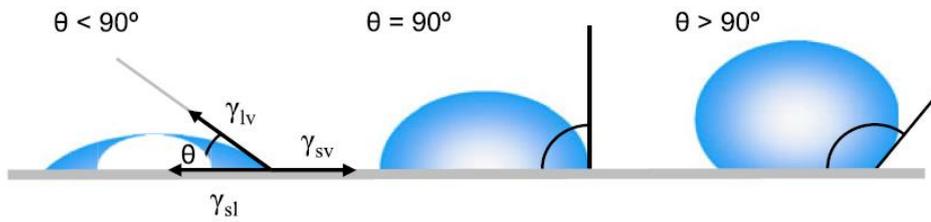


Figura 14. Ilustração dos ângulos de contato formados por gotas sésseis de líquido sobre uma superfície sólida homogênea lisa (Yuan e Lee, 2013).

A figura anterior mostra que um ângulo de contato pequeno é observado quando o líquido espalha-se na superfície, enquanto que um ângulo de contato grande é observado quando o líquido permanece em forma de pérola na superfície. Mais especificamente, um ângulo de contato menor que 90° indica que a umectação da superfície é favorável, e o fluido se espalhará sobre um área grande da superfície; enquanto que ângulos de contato maiores que 90° geralmente significam que a umectação da superfície é desfavorável então o fluido minimizará seu contato com a superfície e formará uma gota de líquido compacta. Para superfícies superhidrofóbicas, ângulos de contatos da água são usualmente maiores que 150° , mostrando quase nenhum contato entre a gota de líquido e a superfície (Yuan & Lee, 2013).

Como descrito pela primeira vez por Thomas Young em 1805, o ângulo de contato de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida ideal é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a ação de três tensões interfaciais:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (11)$$

onde γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} representam as tensões interfaciais líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente, e θ_Y é o ângulo de contato de Young. A equação 11 é conhecida como a equação de Young (YUAN; LEE, 2013). A técnica mais utilizada para a medição do ângulo de contato

é uma medida direta do ângulo tangente no ponto de contato das três fases no perfil da imagem de uma gota sésil mediante um goniômetro de ângulo de contato. Esse processo utiliza o perfil teórico completo da gota como descrito pela equação de Young-Laplace, e permite determinar propriedades de capilaridade e umectação de soluções de tensoativos sobre superfícies.

2.5

Reologia de cisalhamento do *bulk* e da interface

Reologia é o ramo da mecânica dos fluidos que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte de quantidade de movimento num fluido. As propriedades reológicas de um material são observadas quando uma força é exercida sobre ele, e como resultado o mesmo se deforma ou flui. O grau em que um material se deforma sob uma força determinada depende fortemente das suas propriedades. Os materiais em questão podem ser sólidos ou fluidos. Os sólidos ideais se deformam reversivelmente, retornando à sua forma original quando a tensão é retirada (comportamento elástico). Os fluidos ideais deformam-se irreversivelmente, provocando o fluxo. A energia de deformação é dissipada no fluido, na forma de calor, e não pode ser recuperada com a retirada da tensão (comportamento viscoso) (DALVIN, 2011).

Os fluidos deformam-se quando sujeitos a uma tensão suficiente. Essa deformação é esquematizada no modelo de Isaac Newton introduzido em 1687 e ilustrado na figura 15, na qual se tem uma camada de líquido de espessura d entre duas placas paralelas de área A , que ao ser submetida a uma tensão σ , tem sua deformação que ocorre pelo “cisalhamento” das camadas de líquido entre si. A resistência do fluido a essa tensão é o que se conhece como viscosidade. De acordo com o modelo proposto por Newton, a força (F) requerida por unidade de área (A) para manter uma diferença de velocidade entre as placas é conhecida como tensão de cisalhamento, matematicamente expressa pela Equação 12:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (12)$$

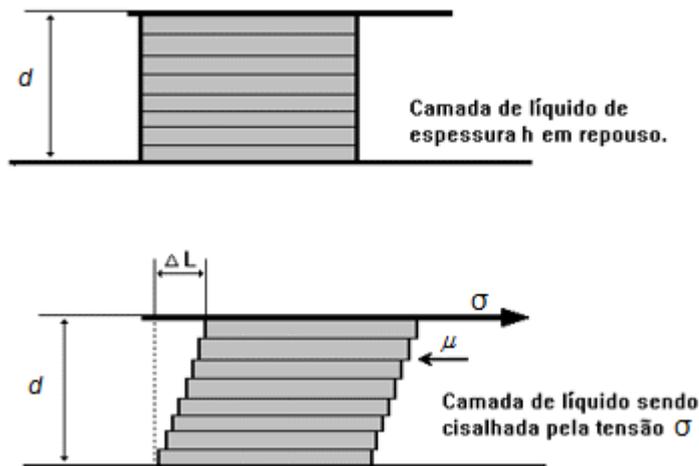


Figura 15. Diagrama esquemático do cisalhamento de um líquido quando esta sofre uma tensão de cisalhamento σ (DALTIM, 2011).

A taxa de cisalhamento (D), por sua vez, é determinada através da razão entre a diferença das velocidades entre duas partículas vizinhas (ou planos vizinhos) e a distância d entre eles.

$$D = \frac{\Delta v}{\Delta d} \quad (13)$$

Para fluidos viscosos ideais, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, onde a constante de proporcionalidade é, por definição, a viscosidade do fluido (μ), conforme explicita na equação 14, também conhecida como Lei de Newton para viscosidade.

$$\sigma = \mu D \quad (14)$$

Ao aplicar um esforço em um sólido produz-se uma deformação instantânea proporcional ao esforço aplicado, de acordo com a teoria de elasticidade de Hooke. Quando o esforço desaparece, o sólido recupera instantaneamente sua posição inicial. Este comportamento é representado na figura 16, cujas três etapas correspondem a: 1) um instante prévio à aplicação do esforço; 2) uma deformação quando o

esforço é aplicado; e 3) uma recuperação instantânea ao liberá-lo (GARCÍA, 2012).

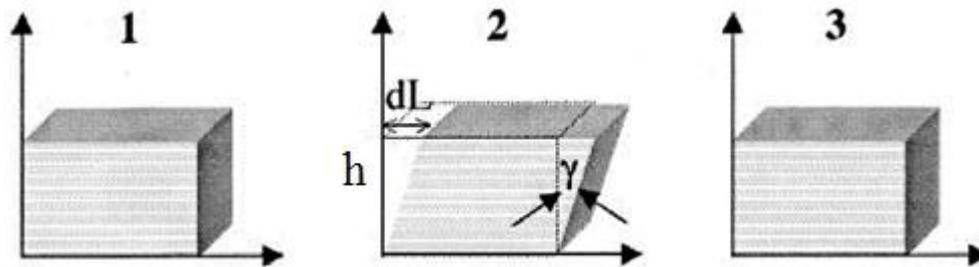


Figura 16. Representação da resposta de um sólido elástico a um esforço de cisalhamento, 1) repouso, 2) deformação instantânea quando se exerce o esforço, e 3) recuperação instantânea ao liberar o esforço (GARCÍA, 2012).

Quando aplica-se uma força tangencial F em um material uniforme de superfície A e altura h , a tensão de cisalhamento (σ) é F/A e está relacionada com a deformação (Y) mediante a lei de Hooke:

$$\sigma = G \frac{dL}{dh} = GY \quad (15)$$

onde G é o módulo de Young ou módulo de elasticidade. A maioria dos líquidos apresenta comportamento reológico intermediário entre os gases e os sólidos, apresentando, em varias extensões, ambos comportamentos elástico e viscoso, o que implica que tanto a lei de Hooke como a lei de Newton são insuficientes para sua completa caracterização. O termo viscoelasticidade engloba o comportamento de muitos fluidos que podem exibir elasticidade e viscosidade (resistência que o fluido oferece a deformação por cisalhamento).

É conhecido a partir dos experimentos, que com respeito à deformações dilatacionais e de cisalhamento, as propriedades elásticas e viscosas continuam se observando nos materiais em duas e três dimensões. A reologia interfacial estuda a resposta de interfaces móveis ao

cisalhamento (mudanças na forma com a área constante) e/ou dilatação (mudanças na área superficial com forma constante).

As características viscoelásticas do bulk e da interface podem ser avaliadas por meio de vários procedimentos experimentais, dos quais podem se destacar os experimentos de relaxação da tensão, relaxação da deformação e/ou medidas oscilatórias (Pelipenko *et al.*, 2012). Os experimentos oscilatórios permitem avaliar a resposta de fluidos complexos na região viscoelástica linear através da aplicação de um cisalhamento oscilatório de amplitude baixa. Quando uma amostra é submetida a uma pequena deformação oscilante, o esforço gerado será também oscilante e terá a mesma frequência que a deformação. Embora, em muitas ocasiões, o esforço não está em fase com a deformação, ou seja, deslocado por um certo ângulo de fase δ . As equações que descrevem as funções senoidais de deformação e esforço são:

$$Y = Y_0 \text{sen}(\omega t) \quad (16)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (17)$$

onde Y_0 é a deformação máxima (amplitude), σ_0 é o esforço máximo, ω é a velocidade angular (dada por $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência) e t é o tempo. As funções do material para o fluxo oscilatório se definem a partir do esforço de cisalhamento senoidal, o qual se pode descompor em duas componentes senoidais, uma em fase com a deformação ($\text{sen } \omega t$) e outra fora de fase ($\text{cos } \omega t$) (GARCÍA, 2012).

$$\sigma = \sigma' + \sigma'' = \sigma'_0 \text{sen}(\omega t) + \sigma''_0 \text{cos}(\omega t) \quad (18)$$

Na figura 17 são representadas a deformação aplicada e o esforço gerado no material como resposta.

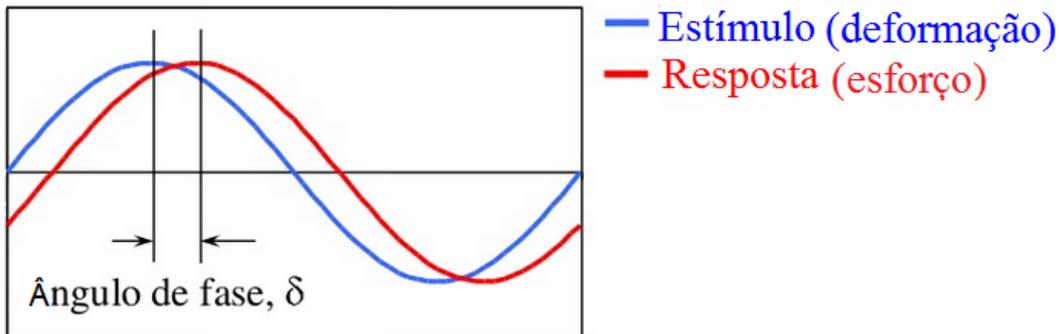


Figura 17. Deformação oscilatória e resposta do esforço, mostrando o ângulo de fase entre o estímulo e a resposta. Adaptado de Marchetti, 2014.

Esse tipo de comportamento pode ser descrito mediante números complexos, ou seja, o esforço pode ser decomposto em duas componentes, uma componente em fase e uma componente fora de fase. Então, pode ser definido um módulo de elasticidade complexo (Rojas *et al.*, 2012):

$$G^* = G' + iG'' \quad (19)$$

O sinal em fase G' é o módulo de armazenamento elástico, ou energia armazenada por ciclo que absorve a energia aplicada, transformando-a durante a deformação em energia potencial, de forma que quando esta cessa, a deformação volta ao seu estado inicial. O módulo de armazenamento elástico é calculado como:

$$G' = \frac{\sigma_0}{Y_0} \cos \delta \quad (20)$$

O sinal fora de fase G'' é o módulo de perda ou módulo viscoso, que é a energia dissipada por ciclo que absorve a energia aplicada transformando-a em calor e fluindo, é calculado como:

$$G'' = \frac{\sigma_0}{Y_0} \sin \delta \quad (21)$$

Com as equações anteriores pode-se definir a tangente de perda, $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (22)$$

onde δ representa a defasagem (ou deslocamento de fase) existente entre esforço e deformação, sendo um parâmetro indicativo da relação entre a energia dissipada e a armazenada pelo material e da viscoelasticidade do mesmo.

As medidas reológicas de cisalhamento envolvem a indução de cisalhamento do líquido (ou do filme adsorvido, na reologia interfacial) sem alterações da área, quando ele é deformado por contato com uma superfície externa. Neste tipo de medidas, os métodos mais comumente usados são os métodos diretos de rotação em reômetros com geometria cilíndrica concêntrica ou com geometria de cone e placa (PELIPENKO et al., 2012). Neste trabalho, foi utilizado um reômetro HAAKE MARS (Thermo Scientific) com geometria de cone e placa como mostrado na figura 18 para determinar os módulos elástico e viscoso do *bulk* da solução aquosa de tensoativo. A técnica é baseada na rotação de um corpo cônico imerso em um líquido colocado entre o cone e uma placa fixa. O cone gira a uma velocidade definida, forçando o líquido presente no espaço entre os dois cilindros a escoar.

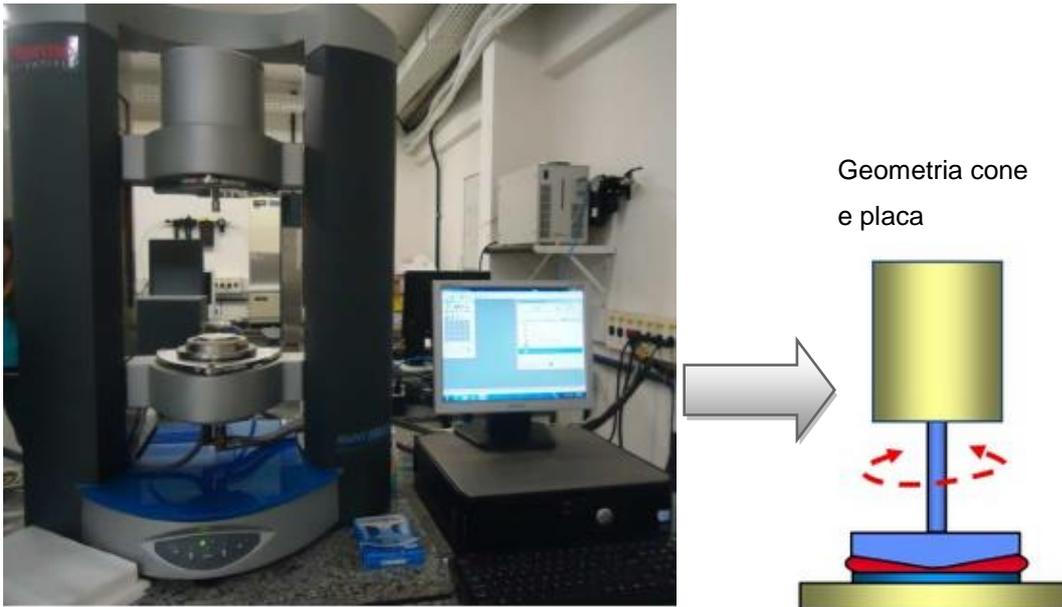


Figura 18. Reômetro HAAKE MARS com geometria cone e placa para determinação do módulo elástico e viscoso. Adaptado de Thermo-Scientific 2014.

Para as medidas reológicas interfaciais é geralmente utilizado um reômetro rotacional DHR-3 (TA Instruments). Como pode-se observar na figura 19, este impõe o torque, e através do anel Du Noüy, que fica situado na extremidade do reômetro e em contato com a interface, aplica-se uma tensão de cisalhamento oscilatória sobre a interface do fluido.

Os testes dinâmicos, em regime oscilatório, relacionam a velocidade angular ou frequência imposta com a tensão ou deformação oscilatória resultante na região viscoelástica linear, onde a resposta do material é independente das condições do teste. Normalmente eles são realizados em um vasto intervalo de velocidades ou frequências, sendo que as amostras não são perturbadas mecanicamente nem as suas estruturas internas são rompidas. As amostras são investigadas com as estruturas em repouso.

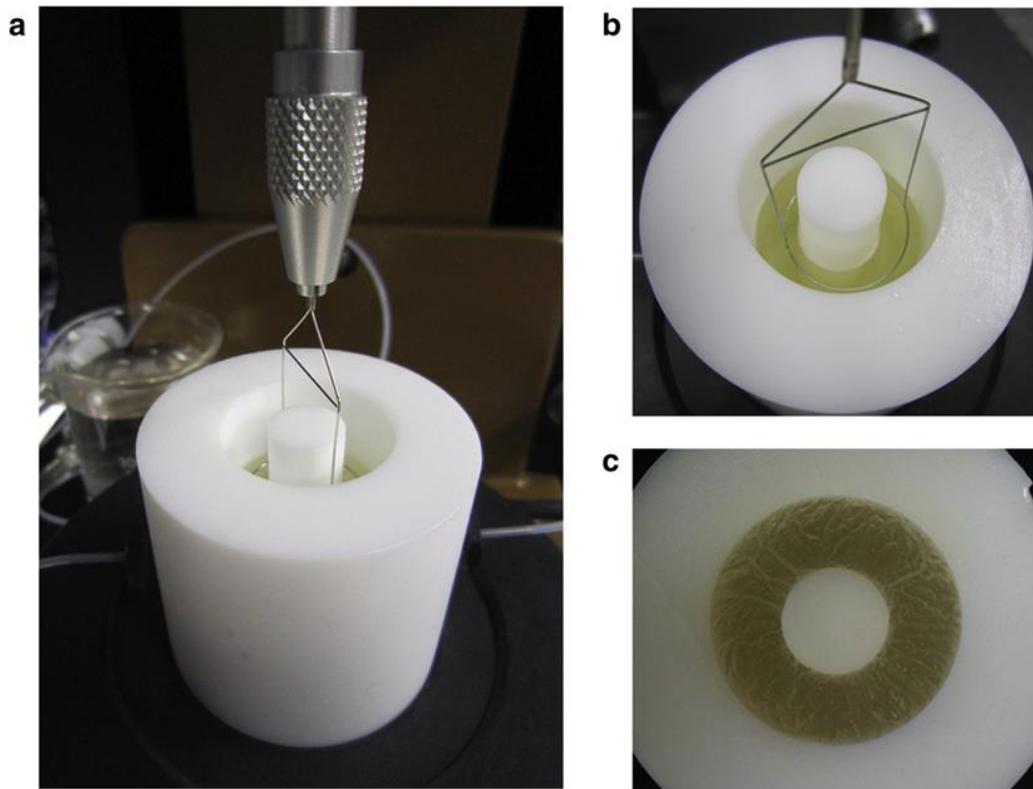


Figura 19. (a) O reômetro DHR-3 com anel de Du Noüy e uma célula de fluxo, dupla-parede Couette de teflon (b) Primeiro plano do anel de Du Noüy posicionado na interface ar-líquido. (c) Vista perpendicular da célula de fluxo, dupla-parede Couette de teflon sem o anel de Du Noüy e formação de um filme. Adaptado de Wu *et al.*, 2012.

2.6

Aplicações da atividade superficial:

2.6.1

Espumabilidade

A espuma é uma dispersão coloidal na qual um gás é disperso numa fase líquida contínua que contém um agente ativo de superfície. A fase dispersa é, frequentemente, referida como a fase interna (dispersa), e a fase contínua como a fase externa (SCHRAMM, 2005).

Na figura 20 é ilustrado o processo de formação de espuma quando se utiliza um tensoativo aniônico. Quando uma solução de tensoativo que encontra-se acima de sua CMC, é agitada, pequenas bolhas de ar podem entrar na solução. Essas bolhas de ar formam novas superfícies ar-água,

em um processo onde as micelas da solução deslocam-se para essa nova superfície criada, recobrendo-a. A bolha de ar, já recoberta de tensoativo, apresenta densidade muito mais baixa que a da água, portanto rapidamente dirige-se para a parte superior da solução. A superfície ar-água também está recoberta de tensoativo aniônico e, quando a bolha dirige-se para cima, essas superfícies carregadas repelem-se. A repelência provoca a deformação da superfície, criando um filme líquido, com duas superfícies com o ar (uma para atmosfera e outra para o ar interno da bolha). A espessura do filme líquido formado sobre a bolha é proporcional à força de repelência entre as duas camadas de tensoativo. Quanto mais carga apresentar a parte polar do tensoativo aniônico utilizado, maior será a repelência entre essas duas camadas e mais espesso o filme líquido formado. Um esquema em duas dimensões de um sistema de espuma geral é mostrado na figura 21 (DALTIM, 2011).

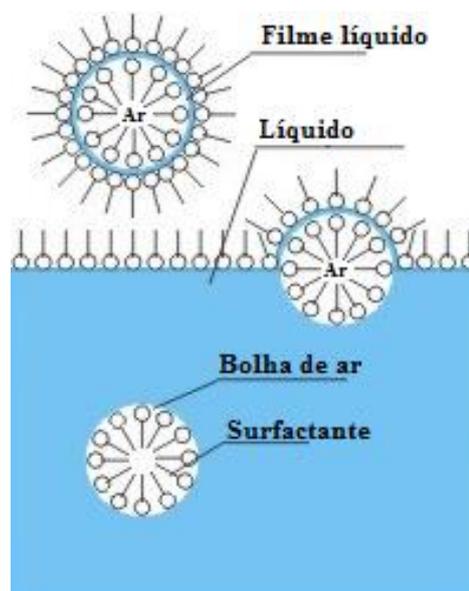


Figura 20. Formação da espuma a partir de bolhas de ar na solução aquosa de tensoativo. Adaptado de Daltin, 2011.

A espumabilidade é o poder de gerar espuma de um líquido, o qual está diretamente relacionado a fatores físicos tais como a viscosidade, elasticidade, tensão superficial, entre outros. As espumas são caracterizadas por sua capacidade e estabilidade de espuma. A medida da

capacidade de espuma é o volume imediatamente após a geração da espuma, enquanto que a medida da estabilidade de espuma é o tempo de vida da espuma formada. O volume de espuma, formado após a agitação do líquido em uma proveta, pode ser usado para caracterizar a capacidade de formação de espumas estáveis.

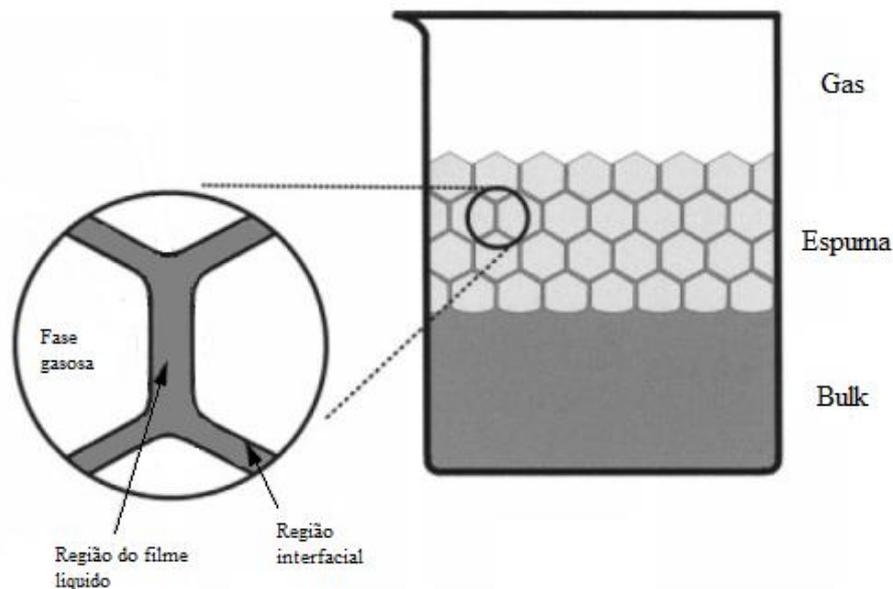


Figura 21. Ilustração de um sistema de espuma generalizado. Adaptado de Schramm, 2005.

O método de caracterização ASTM Ross-Miles permite realizar ambas medições de forma reprodutível. Neste, o líquido espumante é derramado dentro de uma coluna que previamente contém uma quantidade do mesmo líquido, e o volume de espuma gerado imediatamente é registrado, dando uma medida da capacidade de formação de espuma. O volume de espuma é novamente registrado após 5 ou 10 minutos, dando uma medida da estabilidade da espuma. A configuração desse teste é mostrado na figura 22 (HOLMBERG et al., 2002). O estudo da espumabilidade de uma solução de tensoativo é de grande importância a nível industrial e doméstico devido ao elevado número de aplicações em que o tensoativo poderia ser empregado, como em alimentos, medicamentos e cosméticos.

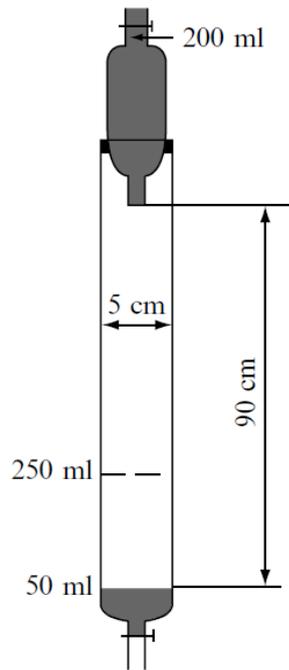


Figura 22. Teste de espumabilidade Ross-Miles (ASTM D 1173-63) (HOLMBERG et al., 2002).

2.6.2 Agentes coletores de derrames de petróleo

Os agentes coletores (do termo em inglês, *herding agents*) são surfactantes ou misturas de surfactantes, usados para conduzir manchas finas de óleo sobre uma superfície aquosa, a uma localização desejada ou para empurrar e juntar as manchas de forma tal que elas possam ser coletadas ou queimadas (Buist *et al.*, 2011). Estes agentes têm a habilidade de espalhar-se ou difundir-se rapidamente sobre a superfície de água em monocamadas como um resultado de seu alto coeficiente de difusão, ou pressão de difusão.

Os melhores agentes coletores tem pressões de difusão na faixa de 40 mN/m, enquanto que a maioria dos óleos crus tem pressões de difusão na faixa de 10 a 20 mN/m. Conseqüentemente, pequenas quantidades destes surfactantes comprimem rapidamente filmes finos de óleo, de grande extensão, sobre a superfície aquosa contraindo-os em manchas flutuantes mais espessas (Buist *et al.*, 2011).

Estes agentes coletores espalham-se sobre a água e ao redor da mancha resultando na formação de uma monocamada de surfactantes na superfície aquosa. Estes surfactantes reduzem consideravelmente a tensão superficial da água circunvizinha (desde cerca de 70 mN/m para 20 a 30 mN/m). Quando o filme de tensoativo atinge a borda de uma mancha de óleo fino, isto altera o equilíbrio das forças interfaciais atuando na borda da mancha e provoca a contração do óleo em camadas mais espessas. Os coletores podem ser usados inclusive em águas abertas (Buist *et al.*, 2011). Um diagrama conceitual do processo é mostrado na figura 23.

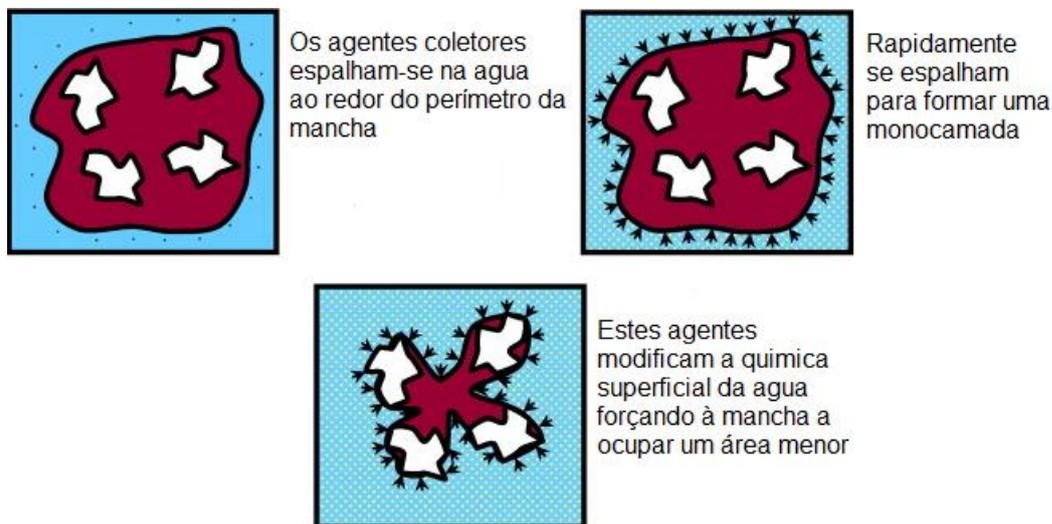


Figura 23. Desenho conceitual que descreve o processo de redução da área de uma mancha de óleo cru na água. Adaptado de (Buist *et al.*, 2011).

A maioria dos surfactantes solúveis em óleo reduzirão manchas oleosas. As características essenciais que os surfactantes devem ter para funcionar como agentes coletores são: eles devem ser menos solúveis na água e apenas ligeiramente solúveis em óleo, além de flutuar na água. Alguns tensoativos não iônicos testados como agentes coletores são os ésteres de sorbitan SPAN-20 e SPAN-80 que também algumas vezes são utilizados como parte dos tensoativos dispersantes em derrames de petróleo. O Silsurf A108, que é uma mistura de agentes tensoativos polidimetilsiloxano etoxilados, tem demonstrado recentemente ser o mais

efetivo dos agentes coletores (S.L. ROSS ENVIRONMENTAL RESEARCH LTD., 2012). Isto leva a pensar que potencialmente os ésteres de PEG derivados de ácidos graxos poderiam significativamente abaixar a tensão superficial e atuar como agentes coletores de manchas de óleo cru nas superfícies aquosas na presença ou não de eletrólitos.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Determinar algumas das propriedades mecânicas e interfaciais de filmes de Langmuir de ésteres graxos de polietilenoglicol na interface ar-água, sintetizados a partir da reação de esterificação entre PEG e ácidos graxos naturais, e avaliar as suas potenciais aplicações como agentes coletores de manchas de petróleo.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar ésteres de polietilenoglicol derivados de ácidos graxos naturais, tais como ácido esteárico e palmítico, a partir da reação de esterificação entre PEG e o ácido graxo.
- ✓ Criar filmes de Langmuir de monocamadas insolúveis dos ésteres de PEG na interface ar-água.
- ✓ Avaliar as isotermas de Langmuir π -A e as propriedades mecânicas das monocamadas através do módulo de compressão (C_s^{-1}).
- ✓ Estimar a concentração de agregação crítica (CAC) das soluções aquosas dos ésteres de PEG pelo método de fluorescência utilizando o pireno como sonda.
- ✓ Analisar as propriedades viscoelásticas destes polímeros modificados hidrofobicamente na interface ar-água através da elasticidade superficial dilatacional utilizando o método da gota pendente.
- ✓ Realizar medidas de tensão superficial dinâmica na interface ar-água, e do ângulo de contato de soluções aquosas dos ésteres de PEG sobre uma superfície hidrofóbica.

- ✓ Descrever os módulos dinâmicos de armazenamento e perda do *bulk* das soluções aquosas de tensioativo utilizando métodos oscilatórios de reologia por cisalhamento.
- ✓ Avaliar as propriedades das soluções destes ésteres de PEG como agentes espumantes e como agentes coletores de machas de petróleo.

4 Metodologia

4.1

Materiais utilizados

Ácido esteárico: ≥ 98% pureza. Sigma-Aldrich Chemie. Steinheim, Germany.

Ácido palmítico: ≥ 98% pureza. Sigma-Aldrich Chemie. Steinheim, Germany.

Ácido *para*-toluensulfônico (PTSA): Sigma Aldrich

PEG massa molecular média 200: Sigma-Aldrich. Germany.

PEG massa molecular média 400: Sigma-Aldrich. USA.

Cloreto de sódio P.A.: ≥ 99% pureza. Vetec. Rio de Janeiro. Brasil.

Cloroformio: ≥ 99,4% pureza. UV/HPLC - Espectroscópico (Estabilizado com etanol) Vetec. Rio de Janeiro. Brasil.

Hexano: ≥ 99,5% pureza. Anidro. Sigma-Aldrich Chemie. Steinheim. Germany.

Acetona P.A. ACS: ≥ 99,5% pureza. Vetec. Rio de Janeiro. Brasil

2-Propanol: ≥ 99,5% pureza. Anidro. Sigma-Aldrich Chemie. Steinheim. Germany.

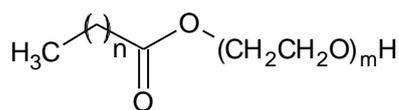
Xileno P.A. ACS: ≥ 98,5 % pureza. Synth. São Paulo. Brasil.

Água purificada Milli-Q Plus: Resistência elétrica de 18,2 MΩ.cm.

4.2

Síntese dos ésteres de polietilenoglicol derivados de ácido graxo

A série de surfactantes foi obtida por meio da reação de esterificação entre polietilenoglicol (PEG) (Massa molecular média: 200 e 400 g·mol⁻¹; 0,11 mol) e dois diferentes ácidos graxos: ácidos hexadecanóico e octodecanóico (0,1 mol), reagindo de forma individual e seguindo o protocolo descrito por Negm *et al.*, 2012. A descrição dos surfactantes sintetizados é mostrada na Figura 24.



m = 4 (PEG 200), 9 (PEG 400)

n = 16 (Ácido esteárico)

= 14 (Ácido palmítico)

AE-PEG4 (Estearato de polietilenoglicol 200)

AE-PEG9 (Estearato de polietilenoglicol 400)

AP-PEG4 (Palmitato de polietilenoglicol 200)

AP-PEG9 (Palmitato de polietilenoglicol 400)

Figura 24. Descrição dos compostos sintetizados.

Em um balão de fundo plano, foram adicionados o PEG, o ácido graxo e o solvente (xileno, 25 mL) em presença de ácido *p*-toluenossulfônico (0,1 % em peso) atuando como agente desidratante, com remoção contínua de água da reação por um aparelho Dean-Stark (Figura 25). O sistema ficou em refluxo, com agitação magnética, por um tempo de aproximadamente duas horas. A reação foi interrompida após o recolhimento de toda a água possível de ser produzida a partir dos cálculos estequiométricos ($\approx 0,45$ mL). O solvente foi destilado sobre pressão reduzida. O produto da reação foi lavado com xileno, para remover o excesso de ácido graxo presente, e posteriormente secado para remover o solvente. A matriz seca foi dissolvida em um excesso de isopropanol e posteriormente foi realizado o processo de relargagem (da palavra em inglês *salting out*) com uma solução supersaturada de NaCl para remover o catalisador utilizado e o excesso de PEG. A camada orgânica foi separada usando um funil de separação e o isopropanol foi evaporado para produzir os correspondentes ésteres de PEG à base de ácido graxo, representados na figura anterior.

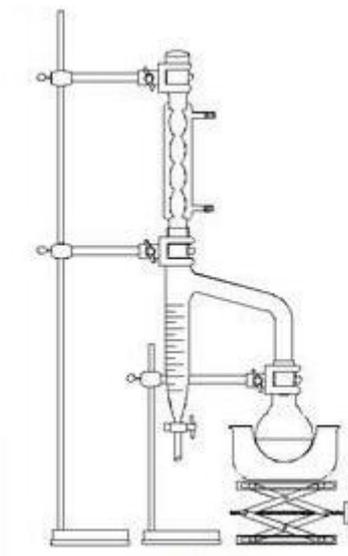


Figura 25. Aparelho Dean-Stark.

4.3 Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados com ajuda de um fusiômetro analógico QUIMIS, modelo Q340S com termômetro de mercúrio de precisão de (1°C).

4.4 Espectrometria de massas ESI-MS

Para a análise de massas, utilizou-se um espectrômetro de massas com ionização electrospray ESI-MS (LCQ Fleet Thermo Scientific, USA) por injeção direta da amostra no ionizador, previamente diluída em hexano (1mg/mL).

4.5 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) das amostras e dos respectivos reagentes foram obtidos mediante um espectroscópio de Infravermelho com transformada de Fourier da Perkin-Elmer Spectrum 100 ATR-IR (Perkin-Elmer, Waltham, USA) acoplado a um equipamento de reflectância total atenuada (ATR-IR) (Perkin-Elmer) baseado no fenômeno

da reflexão total interna, e a transmissão da luz através de um cristal com um elevado índice de refração. No lado exterior do cristal coloca-se a amostra para a análise. Deste modo, a radiação infravermelha refletida que viaja através do cristal sofre uma atenuação, e esta redução permite registrar o espectro de absorção IV da amostra. Estes espectros foram registrados na região de infravermelho médio, 4000 a 450 cm^{-1} . A resolução espectral foi de 1 cm^{-1} e a temperatura de 20°C.

4.6 Filmes de Langmuir

Os filmes de Langmuir dos ésteres de PEG adsorvidos na interface ar-água foram preparados em uma cuba de Langmuir (*KSV Nima, Biolin Scientific, Finlândia*) modelo minimicro, e controlada por computador com o software *KSV NIMA LB*. A cuba retangular (51 x 150 mm) de politetrafluoretileno (PTFE) conta com duas barreiras moveis, movimentando-se com a mesma taxa de compressão. Esta foi primeiramente preenchida com água purificada por um sistema Milli-Q Plus (Alemanha). A temperatura de trabalho foi de 22°C. A pressão superficial foi medida pelo método de Wilhelmy utilizando papel de filtro (10 x 40 mm). Antes de começar os experimentos a cuba foi limpada repetida e cuidadosamente com acetona com intuito de eliminar qualquer contaminante.

Preparou-se soluções dos correspondentes surfactantes (AE-PEG e AP-PEG) em clorofórmio com grau de pureza HPLC, com uma concentração em uma faixa de 0,3 - 0,5 mg/mL para utilizar-se como solução de espalhamento para a formação das monocamadas de surfactante. 20 μL desta solução foram espalhados na subfase aquosa (água deionizada purificada pelo sistema Milli-Q Plus, Millipore) adicionando gota a gota com ajuda de uma microseringa Hamilton. As isotermas de Langmuir (curvas de compressão do filme) foram registradas em um gráfico de pressão de superfície π (mN/m) versus a área molecular média ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$), depois de passados 20 minutos para permitir a completa

evaporação do solvente. A velocidade de compressão foi de 5,0 mm/min para todos os experimentos.

4.7

Elasticidade superficial estática e dinâmica

As propriedades mecânicas das monocamadas no regime estático foram avaliadas através da determinação da compressibilidade bi-dimensional do filme molecular (C_s), e do módulo de compressão dos filmes monomoleculares (C_s^{-1}), calculados a partir dos dados das isotermas de Langmuir π -A de acordo com as equações 7 e 8.

A elasticidade dinâmica dos filmes foi avaliada através da medição do módulo de elasticidade dilatacional (E), que foi determinado usando um tensiômetro de gota pendente (Tracker, Teclis, France), o qual mede a tensão interfacial de acordo com a análise assimétrica da forma da gota. A concentração escolhida das soluções aquosas de surfactante foi dependente da solubilidade do surfactante (0,05 g/100mL para os compostos AE-PEG4 e AP-PEG4; e 0,1 g/100mL para os compostos AE-PEG9 e AP-PEG9). Todas as medidas foram realizadas entre 22 e 24°C, utilizando água Milli-Q Plus.

As propriedades interfaciais dos filmes de surfactante foram investigadas através da aplicação de oscilações de área com amplitude de 1 % e frequência de 0,1 Hz. Baseado nas medidas de tensão superficial dinâmica, foi permitida a adsorção de moléculas do *bulk* para a interface por um tempo de 20 minutos posterior a criação da gota. As medidas do módulo elástico, e suas componentes real e imaginária, foram então determinadas.

4.8

Tensão superficial dinâmica

O método de medição foi baseado na técnica da gota pendente, utilizando um software de análises do contorno da gota em um

Goniômetro/Tensiômetro Ramé-Hart USA modelo 590, descrito anteriormente. As medições realizadas nesse estudo foram obtidas em um período de 14 min, com soluções aquosas e frescas de surfactante na mesma faixa de concentração descrita anteriormente. O tamanho de gota foi de 6 μL em uma temperatura de 18°C.

4.9

Reologia de cisalhamento oscilatória do *bulk*

Um reômetro Thermo Scientific HAAKE MARS system III (Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany) com uma geometria de placa cônica a 25°C foi utilizado para todos os experimentos oscilatórios de varredura de tensão (do termo em inglês *stress sweep*). A varredura da tensão de cisalhamento foi de 0,01 a 100 Pa com uma frequência de 1 Hz. Utilizaram-se armadilhas de solvente para evitar a evaporação do líquido em cada procedimento. As concentrações das soluções aquosas de surfactante utilizadas foram dentro da mesma faixa anteriormente descrita. Os valores dos módulos elástico e viscoso foram obtidos em gráficos de G' e G'' versus a tensão de cisalhamento (em Pa) em experimentos feitos em duplicata.

4.10

Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram feitas através da análise do perfil de uma gota de solução aquosa de surfactante depositada sob uma superfície sólida de PTFE; utilizando um sistema distribuidor automático que carrega a solução em uma microseringa de 250 μL com agulha de aço. A análise foi feita mediante a captura da imagem em um Goniômetro/Tensiômetro modelo 590 da Ramé-Hart, USA. O processamento imediato do contorno de uma gota de 4 μL foi realizado em uma temperatura de 18°C utilizando a equação de Young-Laplace pelo software DROPimage Advanced (Ramé-Hart, USA). As medidas foram feitas em triplicata e o valor médio do ângulo de contato foi obtido de pelo menos 100 resultados do sistema gota/ar, utilizando as mesmas

concentrações das soluções de surfactante já descritas nas análises de elasticidade superficial.

4.11 Concentração de Agregação Crítica

A fluorescência do pireno foi usada para determinar a concentração de agregação crítica (CAC) de acordo com Piñeiro *et al.*, 2014. A partir de uma solução estoque 1 mM de pireno em etanol, preparou-se duas soluções aquosas 1 μ M do fluoróforo; a primeira na presença do surfactante nas concentrações descritas anteriormente (solução A) e a segunda na ausência deste último (solução B). A intensidade da fluorescência foi determinada, e a solução do surfactante foi sequencialmente diluída com a solução B, mantendo estável a concentração do fluoróforo em todos os casos. O espectro de fluorescência foi registrado, e posteriormente calculou-se a razão I_1/I_3 , onde I_1 foi a emissão a 371,5 nm, e I_3 a emissão a 381,5 nm. As intensidades de emissão destes dois picos das moléculas de pireno são sensíveis ao ambiente. Portanto, a razão das intensidades pode ser utilizada para monitorar o comportamento da solução de surfactante. A CAC foi determinada pela mudança do coeficiente angular em um gráfico de intensidade da razão de fluorescência I_1/I_3 *versus* a concentração do surfactante. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 335 nm em um espectrofluorímetro estacionário PTI-QM1 (Photon Technology International, Alemanha). Utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm.

4.12 Ponto de névoa

A metodologia experimental para a determinação do ponto de névoa constitui-se na preparação de soluções aquosas dos surfactantes 0.05 g/100mL para os compostos AE-PEG4 e AP-PEG4; e 0,1 g/100mL para os compostos AE-PEG9 e AP-PEG9 utilizando água Milli-Q Plus. Posteriormente, estas soluções foram homogeneizadas com ajuda de

agitação magnética e colocadas em um banho termostático e controlado através de um sistema termopar, mantendo a agitação constante. Gradualmente e ao longo da análise, a temperatura do banho foi aumentada de maneira que foi possível verificar visualmente a turvação persistente da solução na temperatura do ponto de névoa. Para efeitos de verificação, as soluções foram resfriadas até que tornassem a sua aparência original e repetiu-se toda a análise até atingir novamente a temperatura de névoa por triplicata.

4.13

Espumabilidade

Para a medição da formação das espumas dos surfactantes sintetizados, preparou-se soluções aquosas destes compostos na faixa de 1mM. Utilizou-se um método sob condições estáticas (método de Ross-Miles) onde a formação de espuma é dada através da queda, a partir de uma altura fixa, de um volume (150 mL) da solução formadora de espuma em um cilindro contendo um volume (10 mL) fixo da mesma solução formadora. Após o término da queda da solução mediu-se a altura da espuma formada e a estabilidade da mesma após 5 minutos de ser criada. As medidas foram feitas em duplicata.

4.14

Agentes coletores de manchas de petróleo

Para verificar qualitativamente a aplicabilidade dos surfactantes como agentes coletores, preparou-se soluções clorofórmicas de cada um dos surfactantes na concentração de 20 mg/mL. Com ajuda de uma microseringa Hamilton depositou-se uma gota desta solução sobre a superfície de água Milli-Q contida dentro de uma placa de petri Pyrex, na qual previamente tinha sido colocada uma gota de petróleo de origem do campo MARLIM P-47. A gota de solução surfactante foi colocada em contato direto com a superfície aquosa evitando o contato com o filme de óleo cru. Observou-se o fenômeno de redução da área da mancha de petróleo, imediatamente após a deposição da gota, e registraram-se

fotografias do processo antes e após da deposição da gota de surfactante. Posteriormente fizeram-se novos testes sobre uma superfície aquosa de NaCl 3,5 g/100mL, que simula a água do mar. Fotos foram registradas depois de 24 h para verificar a estabilidade da mancha de óleo cercada pelo agente coletor.

5 Resultados e discussão

Nesta seção, a síntese, a caracterização química e física dos ésteres de PEG são apresentadas e discutidas. Em seguida, as propriedades físico-químicas, mecânicas e interfaciais dos ésteres de PEG e de seus filmes de Langmuir são apresentadas e avaliadas.

5.1 Síntese e caracterização química dos ésteres de polietilenoglicol derivados de ácido graxo

Os ésteres de PEG foram sintetizados com um rendimento de reação entre 83 e 90%. Após a síntese e purificação, o produto possui uma cor branca e tem um aspecto sólido pastoso. De forma geral, os ésteres de PEG são solúveis em clorofórmio e hexano, mas pouco solúveis em água (0,05 - 0,1% (g/100mL)). Os pontos de fusão dos ésteres de PEG foram bem baixos, em torno de 30 a 38 °C. De acordo com os valores relatados na literatura para os ésteres graxos de PEG, a faixa de fusão encontra-se entre 28 e 32°C, o que confirma os resultados experimentais (Flick, 1990)(Slade, 1997).

O resumo das propriedades físicas, rendimento da reação e outras características dos compostos de interesse encontram-se na tabela 2.

Tabela 2. Principais características dos ésteres de PEG.

Surfactante	Formula	Massa Molar média (g·mol ⁻¹)	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)
AE-PEG4	C ₂₆ H ₅₂ O ₆	460,68	85	30-32
AE-PEG9	C ₃₆ H ₇₂ O ₁₁	680,95	89	30-33
AP-PEG4	C ₂₄ H ₄₈ O ₆	432,63	83	34-36
AP-PEG9	C ₃₄ H ₆₈ O ₁₁	652,90	90	32-38

Com o intuito de verificar as massas moleculares dos compostos, foi escolhido o surfactante AE-PEG4 como representante da série para uma análise por espectrometria de massas. O espectro obtido em modo positivo é apresentado na figura 26. Pode-se observar que o íon molecular tem uma relação massa/carga de 461,1 (adimensional), que concorda com a massa esperada para o estearato de PEG-4 apresentada na Tabela 2. Da mesma forma, pode-se observar outros picos de menor abundância com uma diferença de 44 unidades de massa entre cada um deles, o que corresponde a massa de uma unidade de óxido de etileno (OCH₂CH₂). Isto é característico de uma mistura polidispersa de massa molecular na faixa de 190-210 g·mol⁻¹, como é para o PEG.

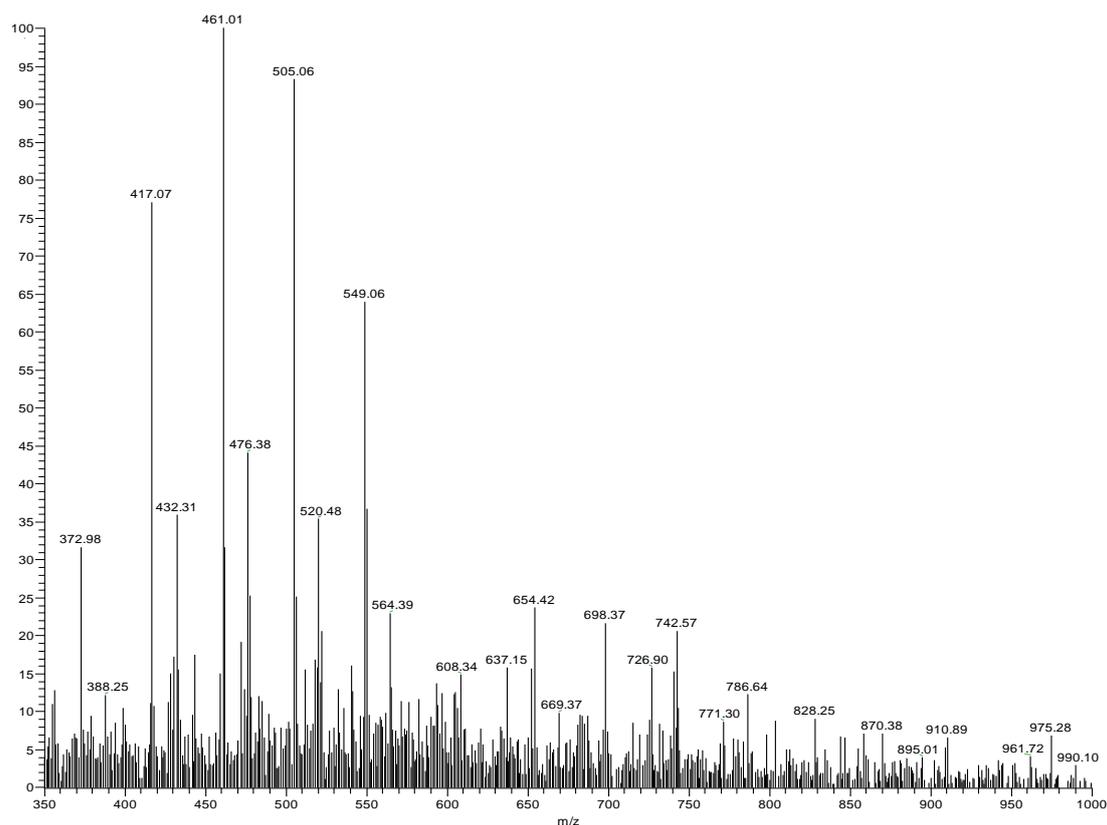


Figura 26. Espectro de massas para o composto AE-PEG4.

No espectro de infravermelho do composto AE-PEG4 (figura 27), observam-se bandas características do composto em estudo: a 3390 cm^{-1} aparece uma banda larga de absorção devido ao estiramento do grupo OH terminal da cauda polioxietilênica; os correspondentes estiramentos C-H sp^3 da cadeia alquílica são observados entre 2840 e 2950 cm^{-1} ; um pico intenso é observado em 1739 cm^{-1} devido ao estiramento C=O típico do grupo carbonílico de um éster; e em 1104 cm^{-1} aparece um sinal intenso devido à absorção do estiramento C-O, característico de um éster de ácido graxo saturado. Estas análises confirmam a obtenção do composto esperado.

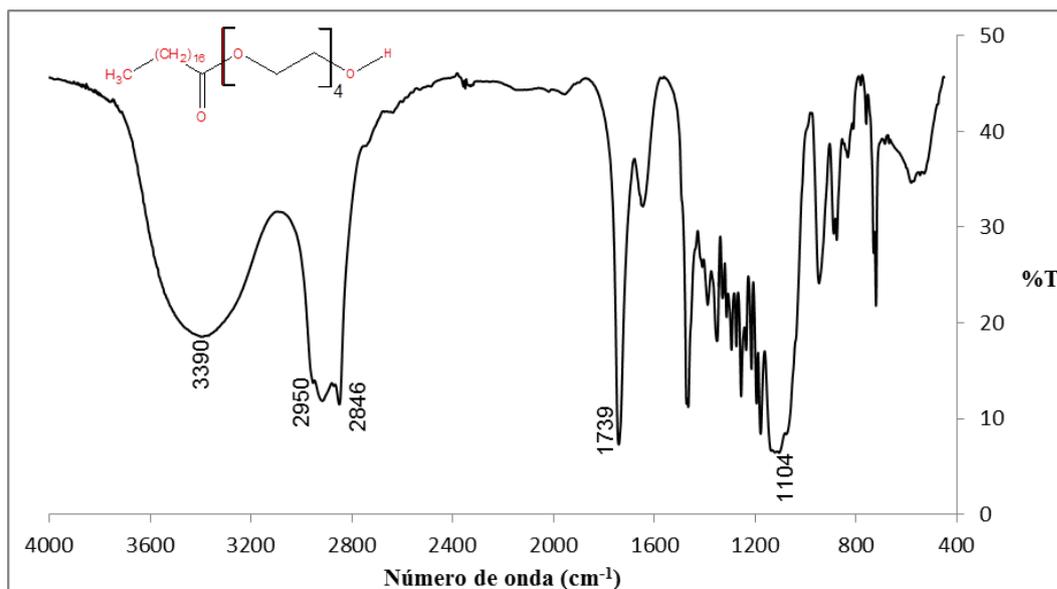


Figura 27. Espectro IV do composto AE-PEG4.

5.2

Filmes de Langmuir dos ésteres de polietilenoglicol

O estudo dos filmes de Langmuir na interface ar-água foi realizado através das isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média. Na figura 28 são apresentadas as isotermas de Langmuir π -A e C_s -A dos compostos AE-PEG e AP-PEG. Estas isotermas são características de um filme fluido. A inexistência de um platô com o aumento da pressão de superfície na isoterma caracteriza a ausência de uma transição de fase definida. O colapso das monocamadas ocorre em uma pressão de superfície média de 58 ± 2 mN/m para os compostos AE-PEG4 e AP-PEG4, e de 43 ± 2 mN/m para os compostos AE-PEG9 e AP-PEG9. A área média ocupada por uma molécula, obtida a partir das isotermas, foi de aproximadamente 29 e 35 \AA^2 para os ésteres AE-PEG4 e AP-PEG4, e de 81 e 93 \AA^2 para os ésteres AP-PEG9 e AE-PEG9, respectivamente.

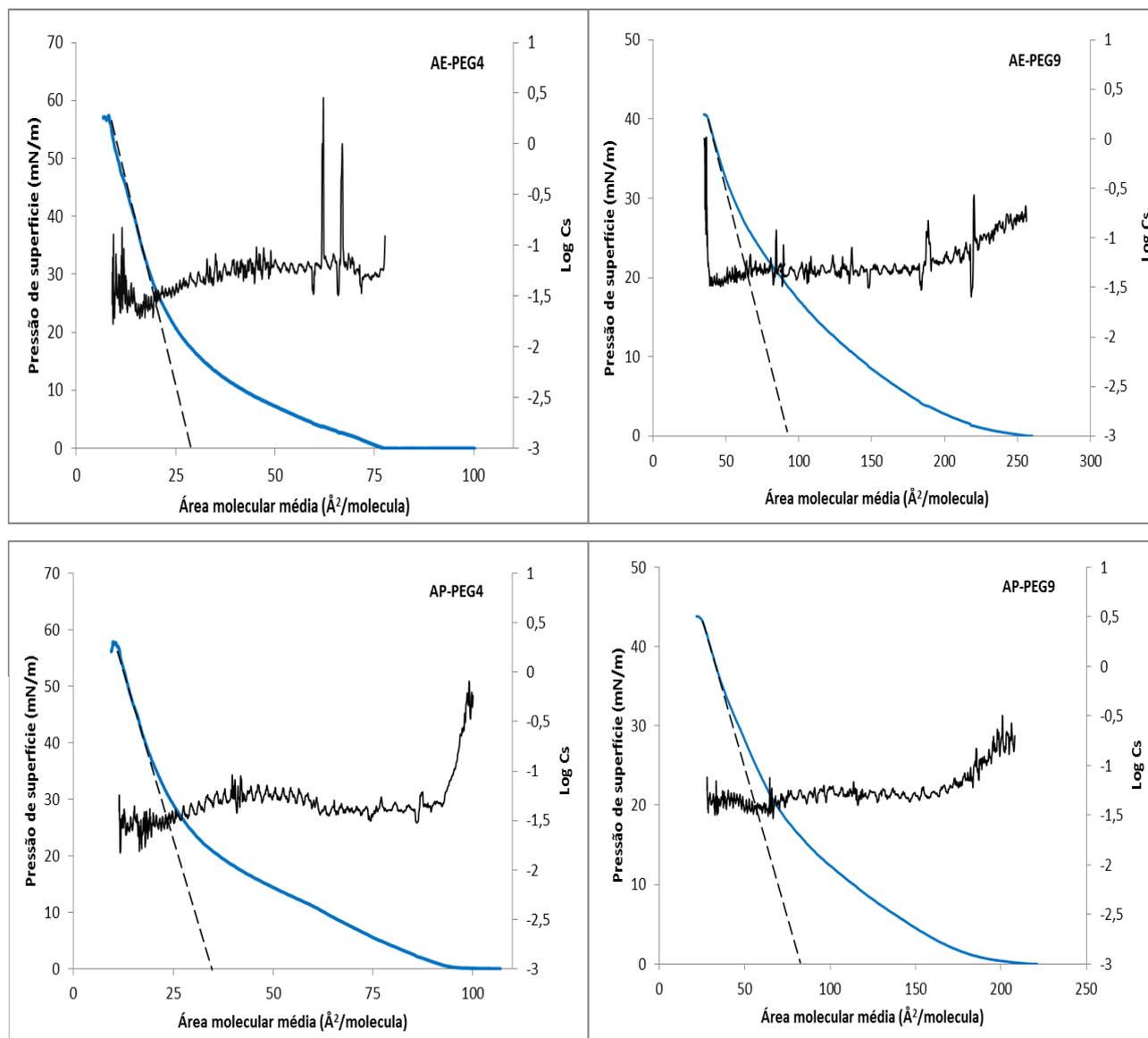


Figura 28. Variação da pressão de superfície (em azul) e da compressibilidade isotérmica bidimensional (em preto) como uma função da área molecular média para os compostos (AE-PEG e AP-PEG).

As moléculas nos filmes podem existir em diferentes estados em função da densidade. Quanto maiores forem as pressões de superfície, mais condensado será o filme. Esta é a razão pela qual as isotermas de Langmuir π -A mostram um aumento contínuo da pressão durante a compressão. De acordo com a literatura (QIBIN et al., 2007), o tipo de isotermas da figura 28 é atribuído a monocamadas LE (líquido expandido). Isto pode ser mostrado fazendo uso da compressibilidade C_s em função da área por molécula, ou seu recíproco, o módulo de

compressão C_s^{-1} em função da pressão de superfície π . Na figura 28 é mostrado o logaritmo do módulo de compressibilidade C_s dos filmes dos compostos (AE-PEG e AP-PEG) em função da área molecular média. Segundo descrito na literatura (Harkins, 1952), a faixa de valores de $\text{Log } C_s$ para filmes no estado LE encontra-se entre -1,22 e -1,70. Na figura 26, o valor de $\text{Log } C_s$ para todos os filmes oscila entre -1,2 e -1,6. Isto poderia ser considerado como de acordo com o descrito por Harkins para uma fase LE (QIBIN et al., 2007).

A figura 29 apresenta os módulos elásticos interfaciais estáticos (módulo de compressão) C_s^{-1} dos filmes dos compostos (AE-PEG e AP-PEG) em função da pressão de superfície. Embora existam flutuações dos valores de C_s^{-1} , as variações são consideravelmente pequenas, e observam-se valores entre 20 e 30 mN/m até uma pressão de superfície de 30 mN/m. Isto ratifica o fato de que a monocamada encontra-se em um estado de líquido expandido. De acordo com Davies e colaboradores, a fase líquido-expandida possui valores de C_s^{-1} entre 10 e 100 mN/m (PAVINATTO, 2010). Nos compostos AE-PEG4 e AP-PEG4 observa-se um pequeno aumento dos valores de C_s^{-1} em pressões superiores a 30 mN/m. Isto pode ser atribuído ao fato que as moléculas estão provavelmente cada vez mais próximas nesta região como em uma fase líquido condensada (LC). Nesta fase a compressibilidade é menor que no caso LE, mas ainda não se tem o empacotamento molecular da fase sólida, onde a transição acompanha um grande incremento vertical de C_s^{-1} , caracterizando um estado de monocamada incompressível (Ferreira *et al.*, 2005) (Georgiev & Lalchev, 2014). Portanto, as monocamadas são fluidas e suas compressibilidades são grandes. Além disto, pode-se dizer que os filmes apresentam elasticidade interfacial alta já que os valores de C_s^{-1} são pequenos em toda a extensão do gráfico (GONG et al., 2002)(Sabatini *et al.*, 2008).

O módulo de compressão em função da pressão de superfície para a amostra AE-PEG9 (massa molar média $\sim 681 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) foi avaliado variando arbitrariamente a massa molar média do composto em uma faixa

de $\pm 10\%$. Os dados são apresentados na figura 30 e observou-se que os valores de C_s^{-1} são independentes das massas molares deste composto.

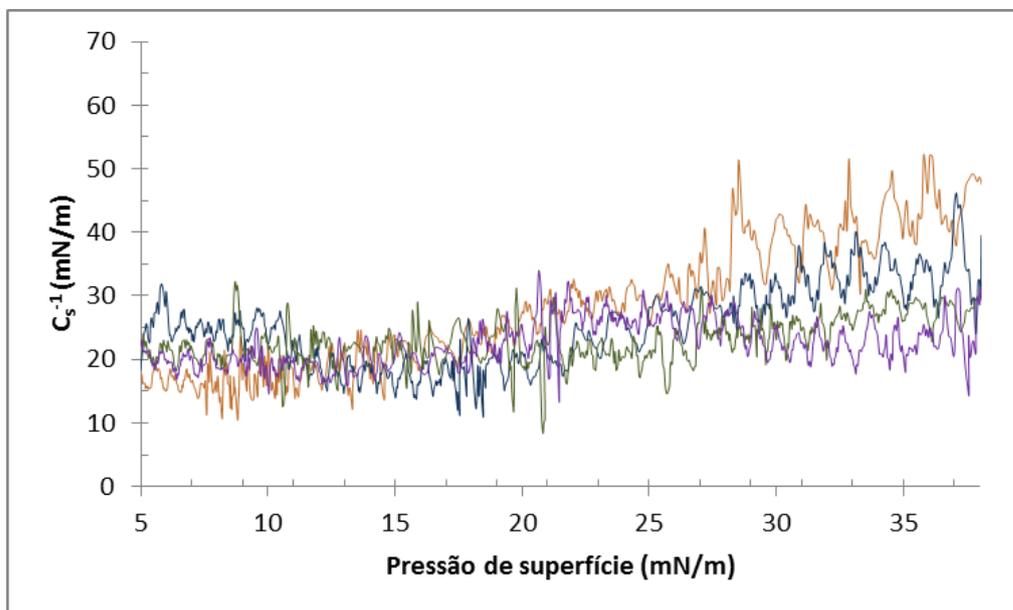


Figura 29. Módulos de compressão (C_s^{-1}) em função da pressão de superfície (mudar no gráfico) π dos filmes dos compostos —AE-PEG4, —AE-PEG9, —AP-PEG4 e —AP-PEG9.

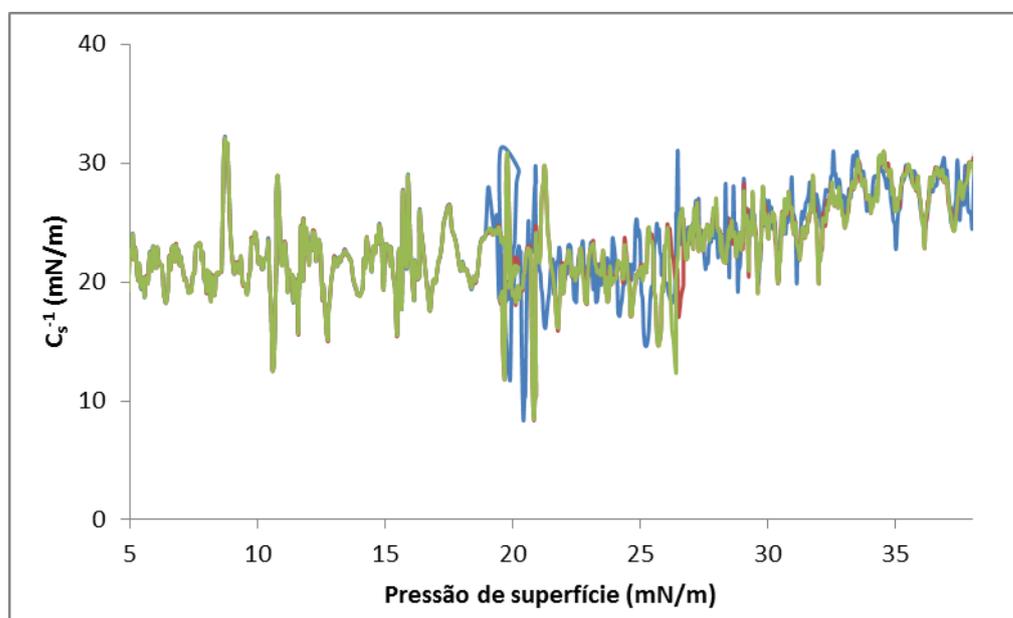


Figura 30. Módulos de compressão (C_s^{-1}) em função da pressão de superfície (mudar no gráfico) π dos filmes do composto AE-PEG9 utilizando diferentes massas molares arbitrárias. (MM: —613 —681 e —749 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A partir da figura 30 pode-se notar que os valores de C_s^{-1} são independentes da massa molar utilizada para o cálculo. Portanto, o fato de que o reagente PEG seja uma mistura polidispersa de oligômeros gerando uma mistura de ésteres de PEG não influencia no cálculo do módulo de compressão do filme.

5.3

Concentração de agregação crítica (CAC) e ponto de névoa

A estimativa da CAC foi realizada para os quatro ésteres de PEG. Este experimento foi conduzido por diluições sucessivas da concentração inicial aquosa do surfactante em até um fator de aproximadamente 1000 vezes a concentração inicial, enquanto que a concentração de pireno foi mantida constante. O pireno apresenta um coeficiente de emissão maior em um ambiente hidrofóbico do que na água pura. Assim, com o aumento da concentração do surfactante, as intensidades das bandas de emissão nos comprimentos de onda 372 nm (I_1) e 382 nm (I_3) aumentaram, como pode ser notado no espectro de fluorescência na figura 31. Quando os agregados começam a ser formados, o pireno particiona-se preferencialmente no núcleo hidrofóbico formado na solução aquosa (Loh *et al.*, 2007). Conseqüentemente, a intensidade da fluorescência do pireno sofre uma forte mudança logo após a formação dos primeiros agregados.

A CAC dos compostos foi determinada por extrapolação da razão de absorbâncias I_1/I_3 versus o logaritmo da concentração de surfactante (Figura 32). Comparado aos detergentes, e como pode ser observado nessa figura, ésteres graxos de PEG exibem uma região de transição estreita. Isto é devido ao elevado número de agregação destes surfactantes por causa da presença das cadeias alifáticas lineares grandes na estrutura (Priev *et al.*, 2002).

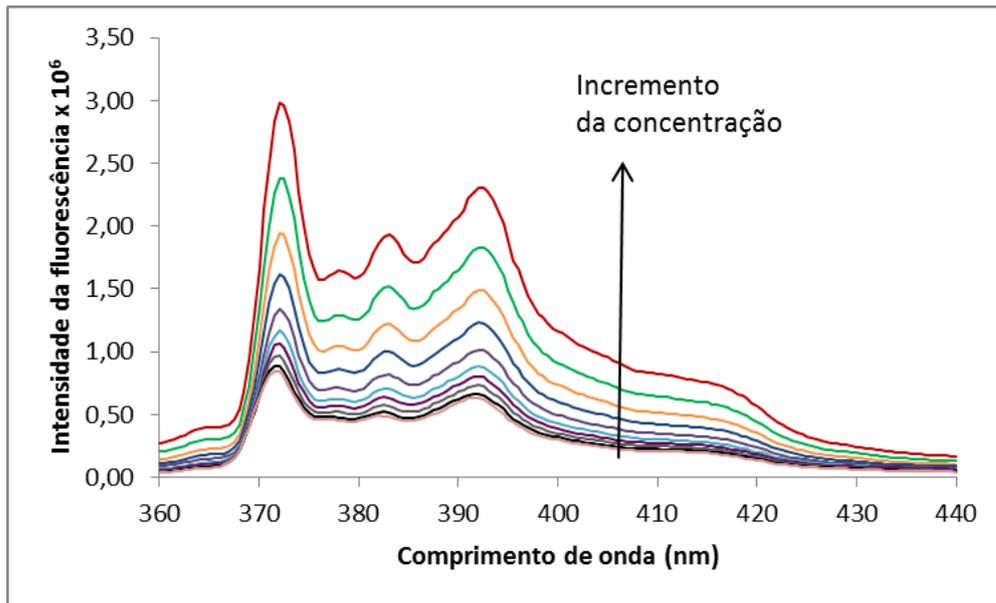


Figura 31. Mudanças no espectro ultravioleta visível (UV-Vis) do pireno com o aumento da concentração do éster de PEG em água a 25°C. A intensidade da fluorescência possui unidades arbitrárias.

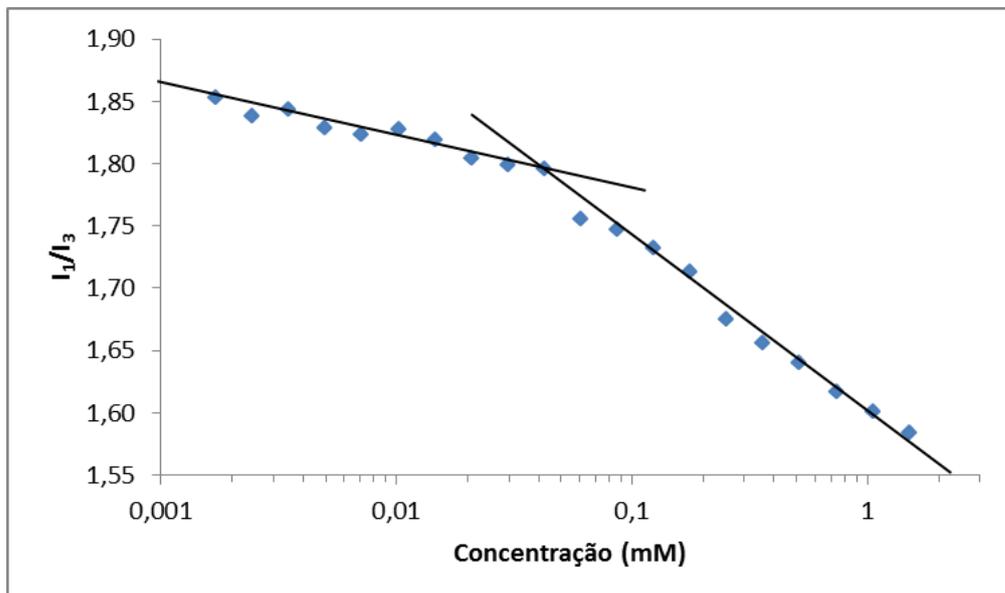


Figura 32. Representação da determinação da CAC por extrapolação da razão I_1/I_3 .

A tabela 3 apresenta os dados estimados da CAC associados aos quatro ésteres graxos de PEG. Portanto, pode-se notar que a concentração de agregação crítica encontra-se na escala micromolar para este tipo de surfactante, ou seja, um valor muito mais baixo que a concentração

micelar crítica reportada para outros surfactantes não iônicos, como por exemplo o Triton X-100 (CMC = 0,270 mM) (Piñeiro *et al.*, 2015). Pode-se então dizer que este tipo de surfactante apresenta atividade superficial alta. No entanto, este resultado concorda com os valores da CAC relatados na literatura para outros compostos anfífilicos a base a PEG (Malmsten & Van Alstine, 1996) (Van Alstine *et al.*, 1986) (Thorén *et al.*, 2007). Isso é de se esperar devido a própria natureza hidrofóbica dos ésteres lipídicos não iônicos. Os resultados estimados por fluorescência com pireno indicam que o valor da CAC é inversamente proporcional ao comprimento da cadeia hidrofóbica de surfactante, o que implica menor solubilidade em solventes de caráter polar, e isto se traduz na formação de agregados em uma concentração crítica menor (BECERRA, 2005) (Li *et al.*, 2010).

Tabela 3. Valores determinados da CAC (95% de confiança), HLB e ponto de névoa para os ésteres graxos de PEG estudados a 0,05% (AE-PEG4 e AP-PEG4) e 0,1% (AE-PEG9 e AP-PEG9) em peso.

Éster de PEG	CAC (10^{-6} M) ($\bar{x} \pm \sigma^2$)	Ponto de névoa (°C)	HLB
AE-PEG4	37 ± 10	34,0 - 36,0	9,6
AE-PEG9	49 ± 10	59,0 - 59,5	13,0
AP-PEG4	47 ± 10	36,0 - 37,0	10,2
AP-PEG9	51 ± 15	59,0	13,5

Na tabela 3 pode-se também apreciar a faixa de valores obtidos da determinação visual do ponto de névoa (temperatura na qual uma solução homogênea de surfactante separa-se em duas fases coexistentes), desde o momento em que ocorreu a primeira mudança até a turvação persistente do sistema. No caso de soluções de óxido de polietileno (PEO), Kjellander & Florin (1981) sugeriram que o aumento de estruturas de água ao redor das cadeias de PEO é entropicamente desfavorável. Esse efeito da entropia é dominante em temperaturas altas. Portanto, a separação de fases acontece a fim de reduzir a extensão deste aumento desfavorável de moléculas de água. Desta forma, o fenômeno de turvação pode ser entendido como uma separação de fases líquido-

líquido com um limite de fases separando duas regiões de estrutura completamente diferente, isto é, uma fase contém quantidades grandes de água com concentração de surfactante próxima da concentração micelar crítica (solução diluída) e a outra fase é a solução concentrada rica em moléculas de surfactante. Este comportamento é característico de surfactantes não iônicos contendo cadeias de polioxietileno, as quais exibem solubilidade reversa com a temperatura da água (Bekkour *et al.*, 2014).

A temperatura do ponto de névoa determinada para os quatro compostos em estudo mostrou ser menor naqueles tensioativos de cadeia hidrofílica mais curta, isto é, com um menor grau de etoxilação do surfactante. Li *et al.*, 2009 demonstraram que a diminuição do ponto de névoa em concentrações baixas de tensioativo é atribuída ao aumento da densidade do número de agregados presentes em solução. A separação de fases resulta principalmente da interação atrativa entre os agregados em regime diluído. Em uma concentração elevada do tensioativo, a interação torna-se mais forte, e conseqüentemente, as temperaturas do ponto de névoa são reduzidas. Um valor baixo da CAC significa que mais moléculas de tensioativo existem em forma de agregados, o que aumenta as interações atrativas entre elas. O análogo AE-PEG4 tem uma CAC menor do que os outros três surfactantes, devido à sua maior hidrofobicidade. Portanto, possui o ponto de névoa mais baixo em uma concentração menor (0,05% em peso) (J.-L. Li *et al.*, 2009). Além disto, os valores de HLB calculados para os surfactantes AE-PEG4 e AP-PEG4 (HLB ~10) refletem que estes dois apresentam um comportamento mais lipofílico em comparação aos surfactantes AE-PEG9 e AP-PEG9 (HLB ~13). Encaixando todos eles na faixa de emulsificadores óleo em água.

Uma tendência similar sobre a mudança na temperatura do ponto de nuvem com o aumento da concentração de surfactante tem sido relatado na literatura para outros surfactantes de tipo não iônico (Sharma *et al.*, 2003) (Al-Sabagh *et al.*, 2011).

5.4

Tensão superficial dinâmica, ângulo de contato e elasticidade superficial dilatacional

Na figura 33 são mostradas as curvas de tensão superficial dinâmica em função do tempo para os diferentes surfactantes investigados acima de sua concentração de agregação crítica (10^{-6} mol·L⁻¹). Pode-se observar que em uma escala logarítmica de tempo, independentemente da concentração e do surfactante, as curvas de tensão superficial dinâmica apresentam essencialmente o mesmo perfil. Uma primeira região de indução, seguida de uma rápida queda da tensão superficial até atingir a região de mesoequilíbrio de adsorção no tempo experimental disponível.

É conhecido que a incorporação de grupos hidrofóbicos dentro da estrutura hidrofílica de PEG aumenta a atividade superficial (Kopperud & Hansen, 2001). Portanto, as curvas de tensão superficial dinâmica dos compostos AE-PEG4 e AP-PEG4 começam em valores consideravelmente menores que a tensão superficial da água. Os compostos AE-PEG4 e AP-PEG4 são mais hidrofóbicos e possuem valores de CAC menores do que os dos compostos AE-PEG9 e AP-PEG9. Por este fato, pode ser que a concentração de moléculas inicialmente difundindo para a interface seja alta para os compostos AE-PEG4 e AP-PEG4 quando a gota é criada. Nos compostos AE-PEG9 e AP-PEG9 observa-se que a taxa de adsorção das moléculas na superfície é inicialmente menor, o que pode ser atribuído a solubilidade maior em água destes surfactantes (maior hidrofiliidade)(Svitova *et al.*, 1996).

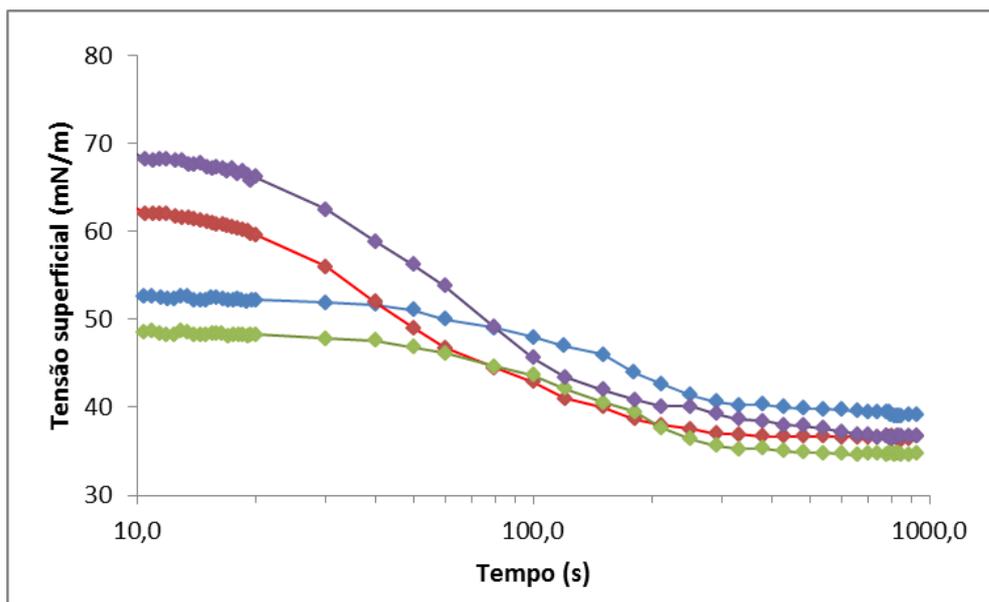


Figura 33. Isotermas de tensão superficial dinâmica *versus* o tempo para as soluções aquosas dos compostos —AE-PEG4, —AE-PEG9, —AP-PEG4 e —AP-PEG9.

O processo de adsorção das moléculas pequenas de surfactantes não iônicos é geralmente mais rápido que a difusão de moléculas do *bulk*. Portanto, a difusão é o mecanismo de controle da dinâmica de adsorção. Embora em alguns estudos de soluções de surfactantes poliméricos não iônicos (Eastoe & Dalton, 2000) a curva de tensão superficial dinâmica revele que, dependendo da concentração, o mecanismo de controle de transferência de massa pode variar desde difusão pura até um controle cinético misturado com difusão. Isto pode sugerir que as moléculas dos ésteres de PEG, em questão, provavelmente envolvem-se em processos de adsorção controlados por difusão misturados com efeitos de controle cinético. Filippov em 1994, desenvolveu uma teoria quantitativa para estimar o mecanismo de transferência das moléculas de surfactante desde a solução aquosa para a interface com base na equação fenomenológica de Hua e Rossen (equação 23) (Hua & Rosen, 1991). As curvas de tensão superficial dinâmica dos compostos AE-PEG e AP-PEG podem ser transformadas utilizando a equação 23 sugerida por Hua e Rossen:

$$\text{Log}\left[\frac{(\gamma_0 - \gamma(t))}{(\gamma(t) - \gamma_m)}\right] = n\text{Log}(t) - n\text{Log}(t^*) \quad (23)$$

onde γ_0 é tensão superficial na região de indução, $\gamma(t)$ é a tensão superficial em um tempo (t) da região de queda da tensão e γ_m é a tensão superficial na saturação, n (adimensional) e t^* são parâmetros dependentes da adsorção. Esta análise é apresentada na figura 34 e os valores obtidos foram resumidos na tabela 4. Os resultados concordam com os dados relatados na literatura para sistemas surfactantes poliméricos não iônicos (NAHRINGBAUER, 1995). O parâmetro n é maior que 1 em todos os casos, o que confirma que o mecanismo de adsorção mais provável seja controle por difusão e cinética, ou mesmo, puramente cinético. O tempo de relaxação t^* caracteriza a velocidade do processo de adsorção. Ao final da região de indução, a tensão superficial dinâmica atinge a metade do seu valor no mesoequilíbrio, ou seja, $t_{1/2} = t^*$. O valor de t^* oscilou entre aproximadamente 57 s para os compostos AE-PEG9 e AP-PEG9 e próximo de 128 s para os compostos AE-PEG4 e AP-PEG4. Estes resultados indicam que no caso dos compostos AE-PEG9 e AP-PEG9 eles atingem mais rapidamente a região de mesoequilíbrio em comparação aos outros dois compostos, mas evidentemente existe a presença de uma barreira de energia nos processos de adsorção deste tipo de surfactantes observável pela diminuição da região de indução da tensão superficial. Provavelmente no caso dos compostos AE-PEG4 e AP-PEG4 a adsorção neste ponto esteja sendo dificultada devido a um forte acoplamento dos agregados hidrofóbicos na solução ou por algum tipo de impedimento estérico proveniente da disposição das moléculas previamente adsorvidas na superfície. Embora estes valores de t^* revelam que existe uma alta ligação cooperativa entre os segmentos adsorvidos na superfície.

Tabela 4. Parâmetros n e t^* estimados das curvas de tensão superficial dinâmica para os ésteres graxos de PEG.

Surfactante	$t^*(s)$	n
AE-PEG4	131,9	2,3
AE-PEG9	52,0	1,99
AP-PEG4	123,8	2,3
AP-PEG9	61,3	1,93

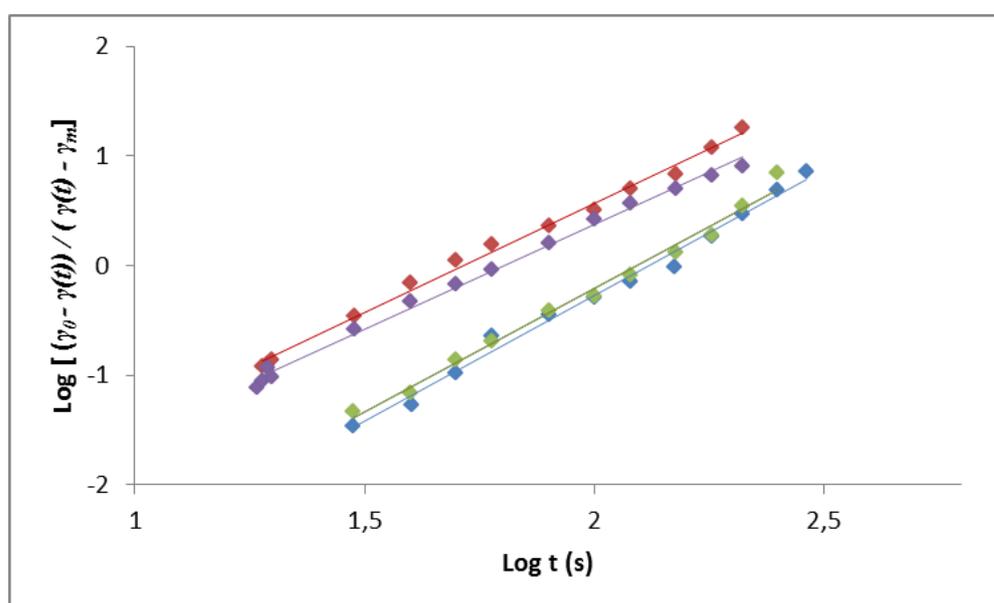


Figura 34. Dados de tensão superficial dinâmica ajustados pela equação 22 para avaliar as constantes n e t^* para —AE-PEG4, —AE-PEG9, —AP-PEG4 e —AP-PEG9.

A avaliação do ângulo de contato de uma gota séssil de solução aquosa dos ésteres de PEG sobre uma superfície de PTFE (teflon) mostrou que a presença destas substâncias diminui o valor do ângulo de contato em relação ao ângulo de contato de uma gota de água pura. Sobre a superfície de teflon o ângulo de contato apresenta um valor de $\sim 110^\circ$ para água pura, e valores de aproximadamente 100° para soluções diluídas de concentrações de 0,05 e 0,1% (g/100mL) (Figura 34). Isto pode ser justificado por algum tipo de interação entre a cauda apolar da estrutura do surfactante e a superfície hidrofóbica de PTFE. Embora, a quantidade

de tensoativo seja ainda muito pequena para a alta hidrofobicidade da superfície de teflon.

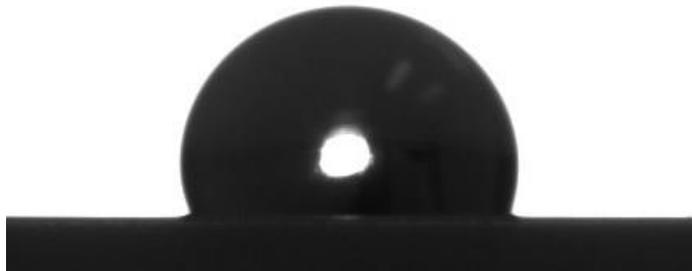


Figura 34. Fotografia do experimento de ângulo de contato de uma solução de AE-PEG9 a 0,1% m/v sobre uma superfície de PTFE.

A análise da elasticidade superficial em regime dinâmico dos filmes adsorvidos de surfactante pelo método da gota pendente foi realizada para todas as amostras. A figura 35 ilustra a resposta em pressão de superfície (em azul) causada pela deformação de área senoidal (em vermelho) que foi imposta nos filmes adsorvidos de uma solução aquosa 0,1 % (g/100ml) de estearato de PEG 400 na temperatura ambiente. Após 20 minutos da gota ser criada, a frequência de oscilação foi de 0,1 Hz com uma amplitude de 1mm^3 .

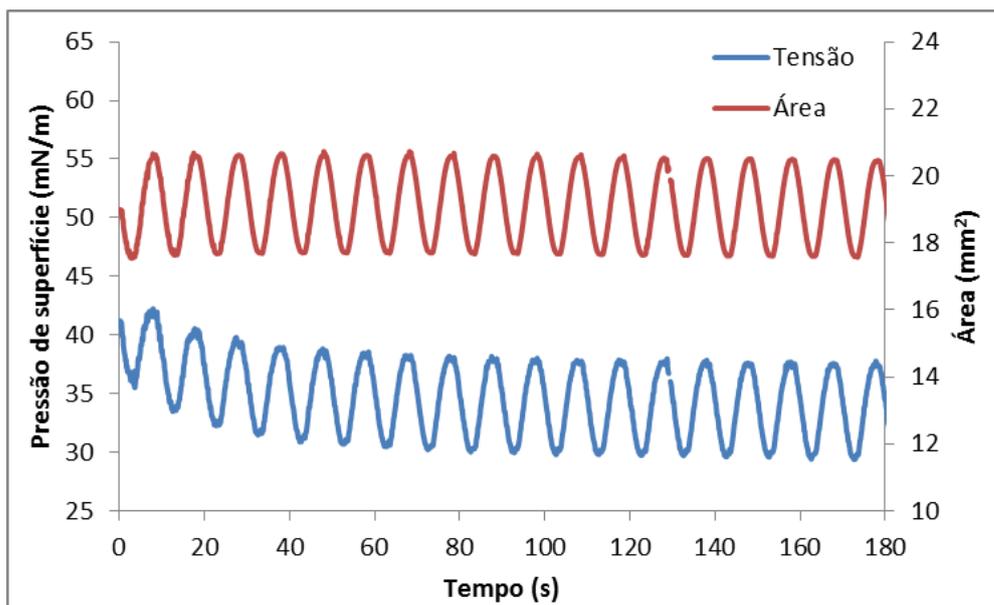


Figura 35. Resposta oscilatória da pressão de superfície do filme adsorvido de estearato de PEG 400 na interface ar-água causada por ciclos periódicos oscilatórios da área da gota com uma amplitude de 1mm^3 e uma frequência de $0,1\text{ Hz}$.

Todos os sistemas estudados apresentaram o mesmo comportamento qualitativo. Os resultados de elasticidade superficial dinâmica (tabela 5) indicam que os filmes dos surfactantes de PEG modificados hidrofobicamente, apresentam comportamento viscoelástico, com predominância do aspecto elástico ($\delta \leq 45^\circ$), o que concorda com os dados obtidos de elasticidade em regime estático C_s^{-1} . Estes resultados são esperados para interfaces estabilizadas por tensoativos, que são fluidos e respondem prontamente as diferenças de gradiente criadas por perturbações na interface (MORAIS, 2008). Pode-se observar também que o valor da componente viscosa para a amostra AP-PEG9 é maior que a componente viscosa das outras amostras. A amostra AP-PEG9 apresentou algumas dificuldades na análise (por exemplo, desprendimento da gota da ponta da microseringa antes dos 20 minutos de repouso necessários para a análise, e conseqüentemente teve que ser avaliada com um volume de gota menor ($4\ \mu\text{L}$) comparado ao volume das outras amostras ($8\ \mu\text{L}$). Provavelmente por esta razão o valor da componente viscosa é afetado com maior variabilidade pela própria limitação do equipamento.

Tabela 5. Elasticidade superficial dilatacional para os filmes adsorvidos dos compostos AE-PEG e AP-PEG pelo método da gota pendente.

Surfactante	E^* (mN/m)	E' (mN/m)	E'' (mN/m)	$\delta(^{\circ})$
AE-PEG4	42,9	41,7	9,9	13,5
AE-PEG9	52,9	52,2	8,5	9,2
AP-PEG4	56,7	56,1	8,4	8,6
AP-PEG9*	63,9	50,9	38,6	37,1

* Dificuldade na análise por desprendimento da gota no volume de trabalho (8 μ L)

Por outro lado, valores baixos do módulo de perda são característicos de surfactantes poliméricos e copolímeros (Noskov *et al.*, 2006). Segundo relatado na literatura, os surfactantes não iônicos polietoxilados com baixo grau de etoxilação possuem comportamentos viscoelásticos para monocamadas na interface ar-água formadas por mecanismos de adsorção controlados em alguns casos por difusão das moléculas de surfactante ou por alguns mecanismos mais complexos dependendo da estrutura. No entanto, tem também sido relatado na literatura que estes apresentam comportamento elástico (RAMÍREZ *et al.*, 2011).

5.5

Reologia de cisalhamento do *bulk*

Na figura 36, os valores de módulos de armazenamento G' e perda G'' foram obtidos em função da tensão de cisalhamento através do método oscilatório de varredura da amplitude de tensão a uma frequência de 1Hz. Como pode-se observar neste experimento, todas as amostras analisadas exibiram um perfil viscoelástico linear. De uma forma geral, o perfil viscoelástico linear ocorre na região de 0,1 a 100 Pa até atingir uma região de estresse crítico em valores próximos de 100 Pa, onde G'' aumenta e as estruturas complexas formadas na solução são destruídas acima dessa tensão crítica. Este ponto crítico é reconhecível pela interseção entre os valores de G' e G'' .

Na região viscoelástica linear não se observa dependência dos módulos em relação ao estresse aplicado, especialmente do módulo elástico à uma

temperatura de 25°C. Nos gráficos dos surfactantes AE-PEG4 e AP-PEG4 pode-se distinguir que em tensões baixas de cisalhamento ocorre uma mudança do módulo viscoso. De fato, o módulo de perda diminui com o aumento do estresse aplicado. Embora isto seja superado perto de um valor crítico de tensão de cisalhamento, compreendido entre 1 e 10 Pa para o AE-PEG4; e entre 0,1 e 1 Pa para o AP-PEG4. Isto é característico de materiais que cedem ao estresse.

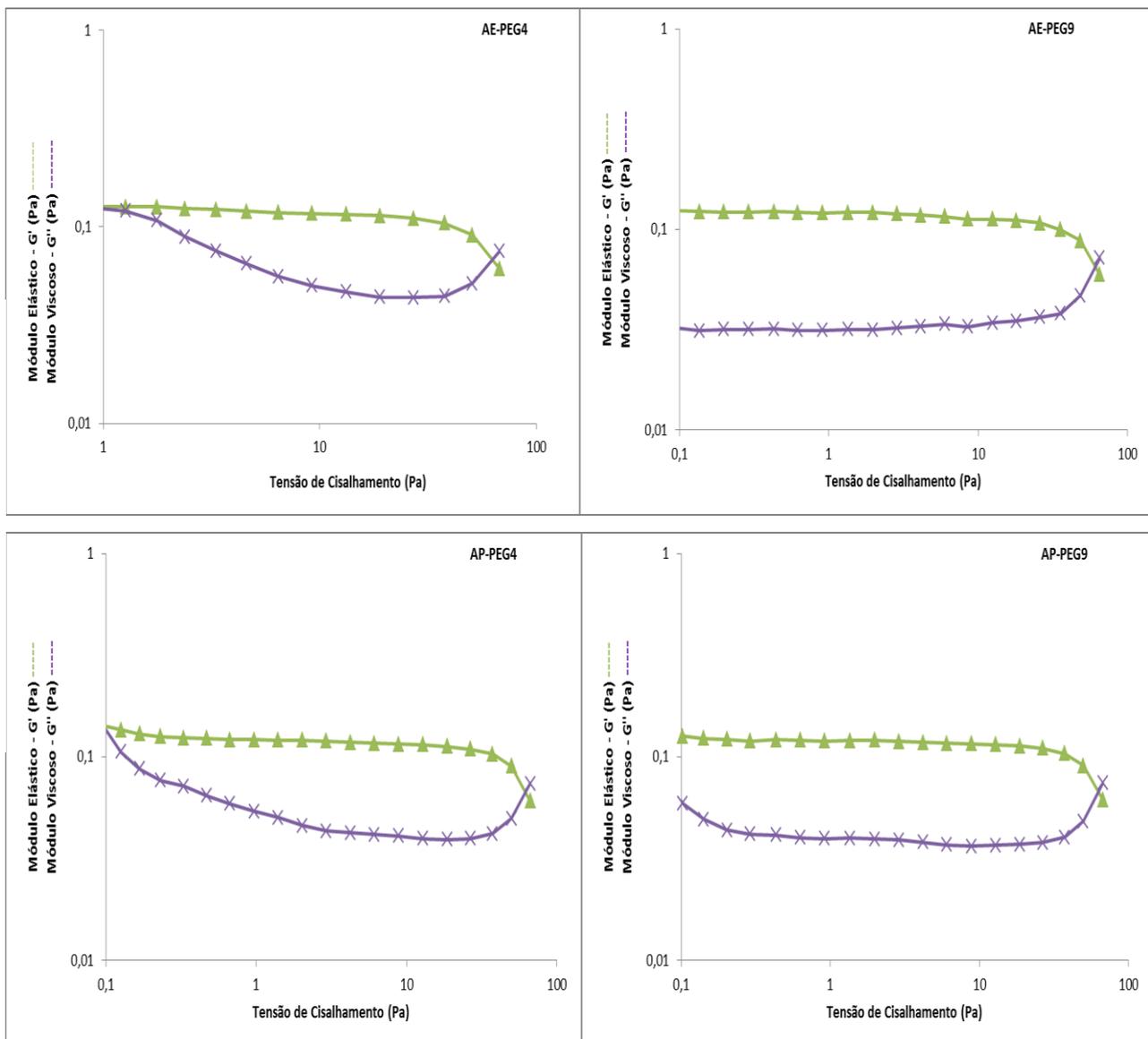


Figura 36. Determinação da região viscoelástica linear, através do método oscilatório de varredura da amplitude de tensão (*stress sweep*) a uma frequência constante de 1 Hz, das soluções aquosas (0,05 e 0,1 g/100mL) dos compostos AE-PEG e AP-PEG.

Estes experimentos permitem avaliar as propriedades das soluções surfactantes de PEG. O módulo de armazenamento G' das amostras foi encontrado superior ao módulo de perda G'' , o que é típico de um material predominantemente elástico. Isto é comumente encontrado em estruturas de rede entrelaçadas tais como proteínas, ácidos graxos e lipopolímeros (ver figura 37). Este comportamento pode ser explicado provavelmente pela presença de fortes interações de van der Waals provenientes das estruturas moleculares hidrofóbicas, além da contribuição de ligações de hidrogênio entre grupos -OH vizinhos dentro do *bulk* do líquido, que deixam as cabeças poliméricas emaranhadas (Yim *et al.*, 2002) (NAUMANN *et al.*, 2001). Torcello-Gómez e colaboradores (TORCELLO-GÓMEZ *et al.*, 2011) relataram propriedades viscoelásticas de uma camada de surfactante à base de ésteres de sorbitan, presumivelmente resultado da reticulação física das cadeias hidrofílicas, devido a ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. As amostras AE-PEG4 e AP-PEG4 possuem uma cadeia polioxietilênica menor comparada a das amostras AE-PEG9 e AP-PEG9, e isto provavelmente exerce um forte efeito sobre suas propriedades reológicas.

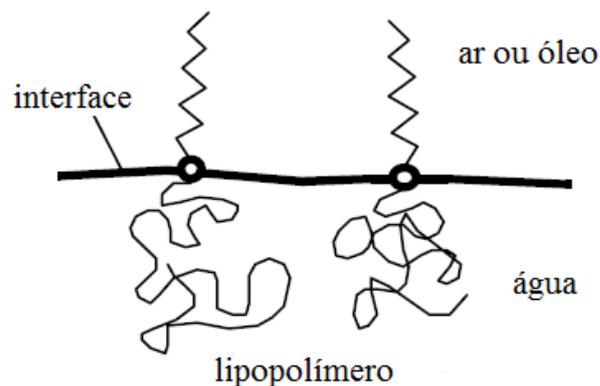


Figura 37. Exemplo de um composto macroanfílico flexível (lipopolímero) adsorvido na superfície (FULLER, 2003).

5.6 Espumabilidade e agentes coletores de manchas de petróleo

A tabela 6 apresenta os resultados da altura da espuma gerada imediatamente no momento de análise (h_0) e o volume de espuma remanecente após 5 min (h_5) para soluções de concentrações na faixa de 1mM.

Tabela 6. Alturas das espumas produzidas a partir de soluções aquosas dos ésteres de PEG medidas pelo método Ross-Miles para soluções de concentrações na faixa de 1mM.

Altura da espuma (cm)	AE-PEG4	AE-PEG9	AP-PEG4	AP-PEG9
h_0	1,5	4,5	2,2	1,4
h_5	0	4,1	2,0	0,8

Como é conhecido, fatores como a viscosidade e elasticidade do filme interfacial formado entre o ar e o líquido afetam a estabilidade dinâmica das espumas. No processo de drenagem da espuma, as interfaces do filme se aproximam, a ponto de interagir entre elas, surgindo então uma pressão que atua contra a pressão hidrostática responsável pela drenagem do líquido, fazendo com que cesse o adelgaçamento do filme e portanto o colapso da espuma. Essa pressão conhecida como pressão de separação pode ser favorecida no caso de espumas estabilizadas por surfactantes iônicos, os quais orientam suas cabeças polares carregadas para dentro da solução aquosa, e por causa das forças de repulsão eletrostáticas entre elas, evita-se a aproximação das duas interfaces (VENTURELLI, 2008).

Ao mesmo tempo que há repulsão eletrostática, existem interações intermoleculares de van der Waals, que agem de forma a desestabilizar a espuma, logo é de se esperar que surfactantes não iônicos gerem espumas menos estáveis que os iônicos. Monteux *et al.*, 2004 tem relatado a avaliação da estabilidade da espuma em soluções aquosas

puras do surfactante catiônico CTAB, as quais apresentam um incremento monótono do volume da espuma desde 0 até 60 mL, quando a concentração de surfactante é variada de 1 a 90 mM. Quando foi adicionada uma certa quantidade de polímero PSS (poli(estireno sulfonato de sódio)), a espumabilidade da solução começa a ser afetada pela baixa solubilidade dos complexos poliméricos formados (atingindo volumes nulos de espuma), que tinham anteriormente apresentado características viscoelásticas dos filmes superficiais na interface ar-água. Porém, em concentrações superiores a 38 mM os complexos CTAB/PSS comportam-se novamente como agentes espumantes resultado de uma resolubilização dos complexos. Isto leva a concluir que além do fator de elasticidade superficial, a estabilidade das espumas depende fortemente da hidrofobicidade do agente tensoativo (Monteux *et al.*, 2004).

Como pode-se observar da tabela 6, os resultados da espumabilidade dos ésteres de PEG foram variáveis. No entanto, ainda em regime diluído, os compostos apresentam certo grau de capacidade espumante. O composto AE-PEG9 apresentou a maior espumabilidade. Isto pode ser atribuído a sua maior solubilidade em água comparado aos outros compostos. No entanto, em todos os casos a quantidade de surfactante presente na solução foi insuficiente para diminuir o processo de drenagem da espuma e dar estabilidade à mesma.

As figuras 38-41 apresentam os resultados obtidos dos experimentos qualitativos para verificar a ação dos surfactantes como agentes coletores de manchas de petróleo MARLIM P-47. As soluções dos ésteres de PEG em clorofórmio foram adicionadas sobre água pura e sobre solução aquosa de NaCl (3,5 g/100mL). A tabela 7 resume os valores de diâmetro aproximado das manchas de petróleo antes e após a adição do surfactante.

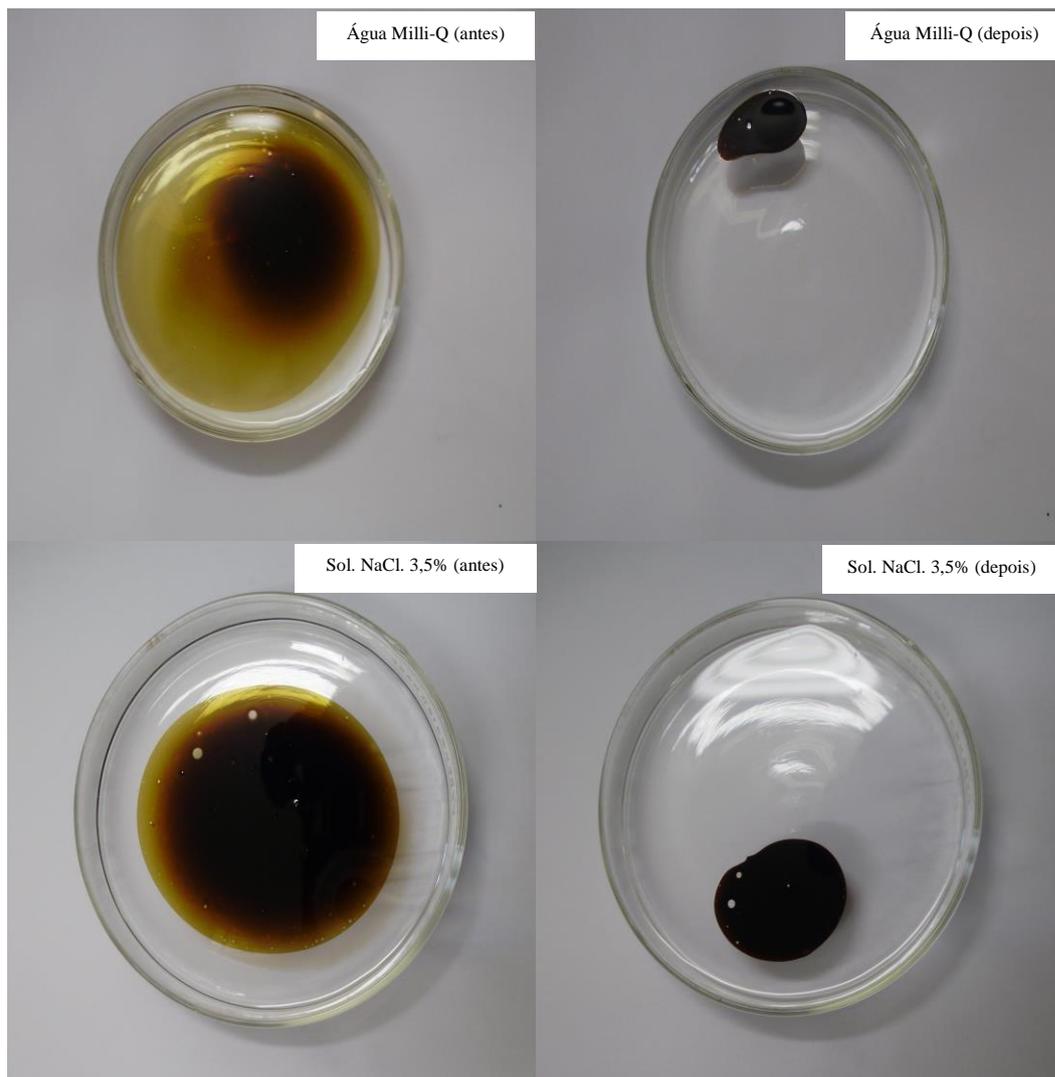


Figura 38. Fotografias da diminuição de área da mancha de petróleo antes e após a adição de solução do composto AE-PEG4 em clorofórmio sobre água e sobre solução aquosa de NaCl ao 3,5%.

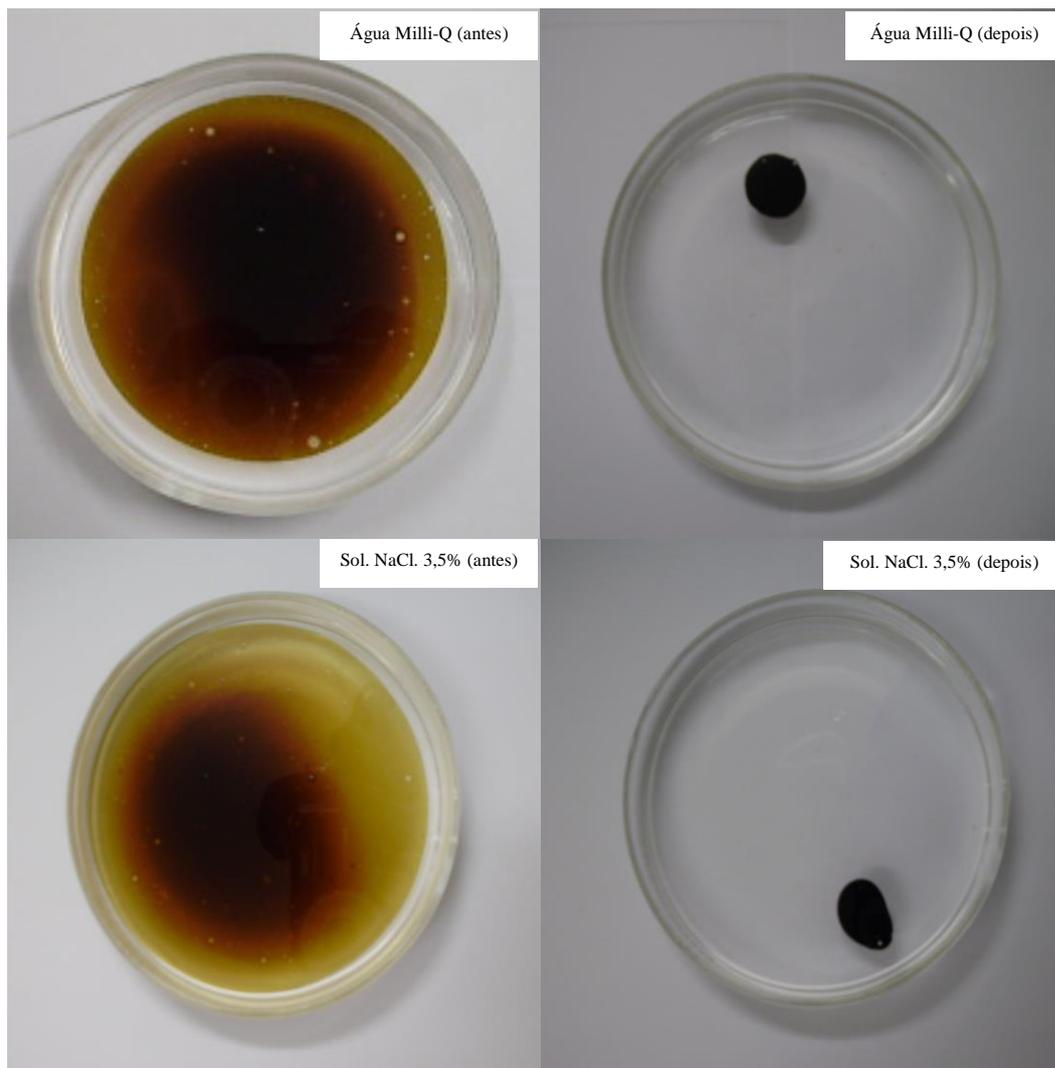


Figura 39. Fotografias da diminuição de área da mancha de petróleo antes e após a adição de solução do composto AE-PEG9 em clorofórmio sobre água e sobre solução aquosa de NaCl ao 3,5%.

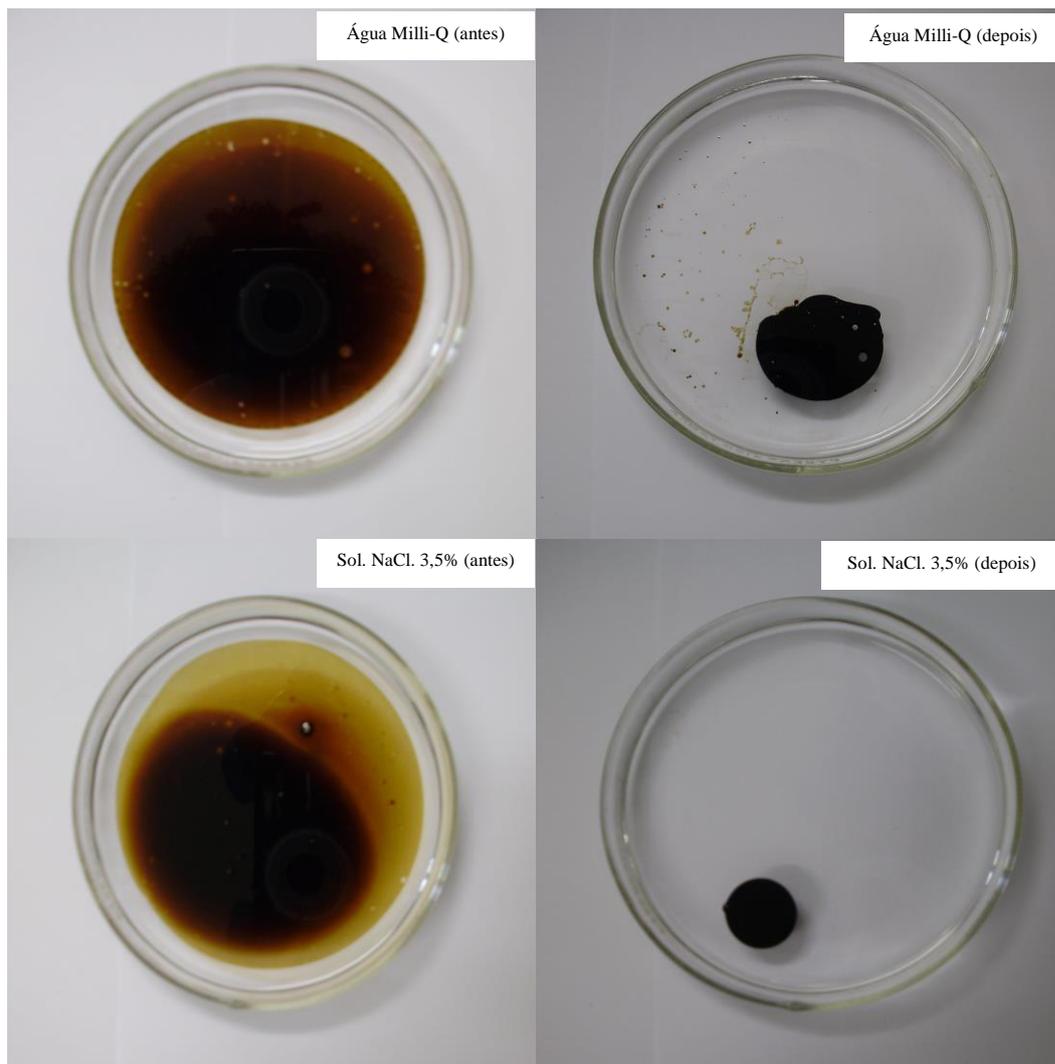


Figura 40. Fotografias da diminuição de área da mancha de petróleo antes e após a adição de solução do composto AP-PEG4 em clorofórmio sobre água e sobre solução aquosa de NaCl ao 3,5%.

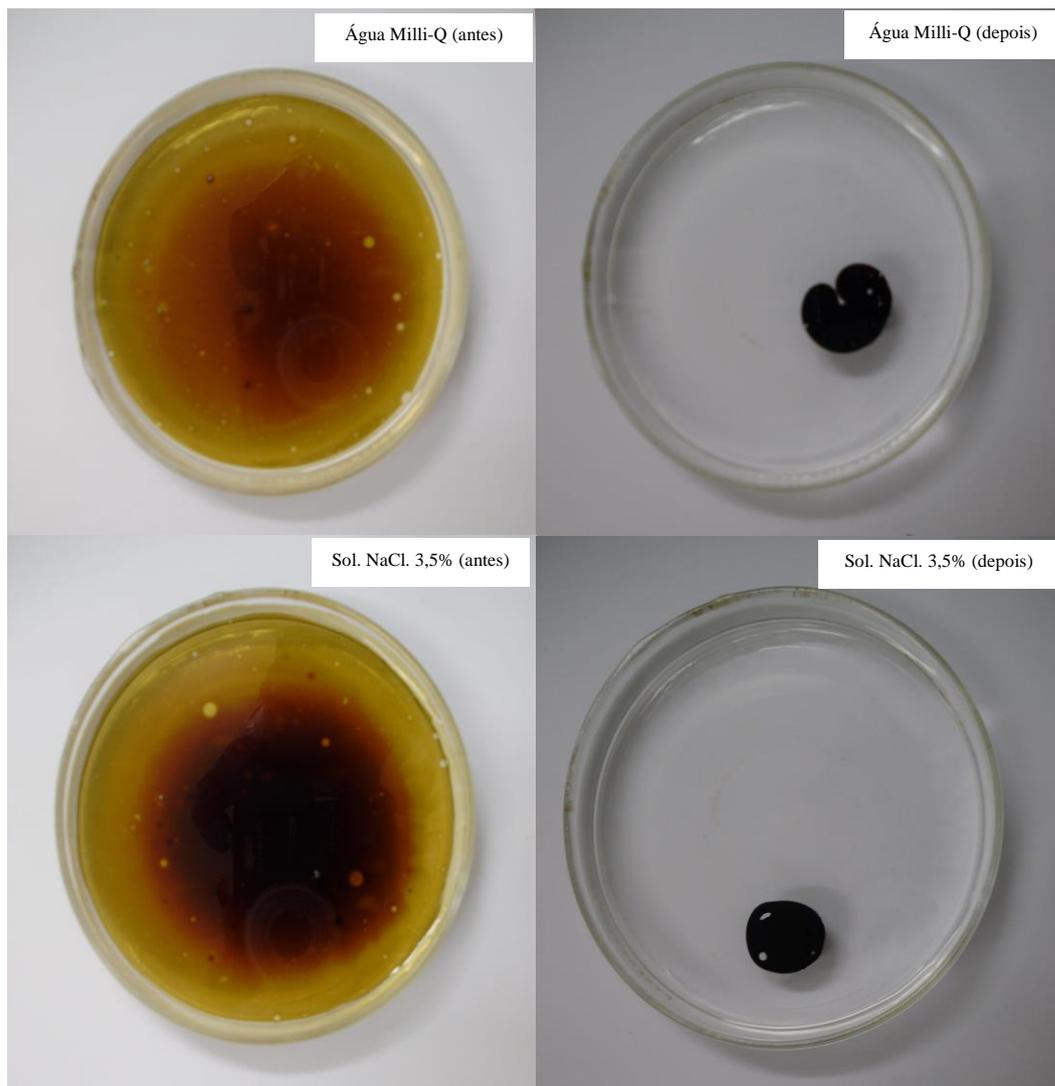


Figura 41. Fotografias da diminuição de área da mancha de petróleo antes e após a adição de solução do composto AP-PEG9 em clorofórmio sobre água e sobre solução aquosa de NaCl ao 3,5%.

Tabela 7. Resultados dos experimentos qualitativos da redução do diâmetro de uma gota de petróleo (em cm) para a verificação da ação dos surfactantes (AE-PEG e AP-PEG) como agentes coletores.

Surfactante	Exp. Em Água pura			Exp. Em Sol. Aquosa NaCl (3,5%)		
	Antes	Depois	% da redução	Antes	Depois	% da redução
AE-PEG4	7,7	3	61	6	3	50
AE-PEG9	8	2	75	8,7	1,3	85
AP-PEG4	7,7	2,3	70	8	1,6	80
AP-PEG9	9	2,3	74	9	1,5	83
Ecosurf	8,8	1	89	9	1,2	87

A partir destes experimentos pode-se concluir que os compostos em estudo reduzem o diâmetro de uma gota de petróleo em até um 75% do tamanho da mancha em água pura e em até um 85% em soluções salinas que servem como modelo da água do mar. Isto mostra a viabilidade potencial na utilização destes surfactantes para este tipo de aplicações. O comportamento dos ésteres surfactantes de PEG foi comparável ao do produto comercial Ecosurf SA-9 que é um surfactante não iônico solúvel em água, descrito quimicamente como um álcool etoxilado modificado com óleo de sementes. Este produto é vendido comercialmente em uma concentração muito maior da que foi utilizada para os ésteres de PEG neste experimento, portanto os compostos apresentados nesta dissertação são mais eficientes do que o comercial.

6 Conclusões

- ✓ Ésteres de PEG derivados de ácido graxo natural foram obtidos com sucesso através da reação de esterificação com um rendimento superior a 80 % em todos os casos. Os pontos de fusão encontrados estão dentro da faixa de 30 a 38°C, e isto concorda com os dados relatados na literatura. Algumas das propriedades químicas foram caracterizadas por técnicas como espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massas, confirmando a obtenção dos surfactantes.
- ✓ A modificação hidrofóbica de PEG, permitiu a criação de filmes de Langmuir de monocamadas insolúveis na interface ar-água. Isto possibilitou avaliar as isotermas de Langmuir π -A destes ésteres.
- ✓ Os resultados da análise das isotermas de Langmuir π -A revelaram que os filmes encontram-se principalmente no estado de líquido expandido, e colapsam em pressões de superfície próximas de 58 ± 2 mN/m para os compostos AE-PEG4 e AP-PEG4, e de 43 ± 2 mN/m para os compostos AE-PEG9 e AP-PEG9. A área média ocupada por uma molécula foi de aproximadamente 29 e 35 Å² para os ésteres AE-PEG4 e AP-PEG4, e de 81 e 93 Å² para os ésteres AP-PEG9 e AE-PEG9, respectivamente.
- ✓ A determinação do módulo de compressibilidade C_s^{-1} dos filmes destes compostos revelou que estes possuem características de fluido com grandes compressibilidades, ao mesmo tempo que apresentam elasticidade interfacial alta e baixos valores de C_s^{-1} . Encontrou-se também que os valores de C_s^{-1} são independentes da massa molecular do composto.
- ✓ A intensidade da fluorescência do pireno, no experimento para determinar a CAC destes compostos surfactantes derivados de PEG, foi afetada pela formação dos agregados hidrofóbicos na

- escala de concentração micromolar. Esses resultados indicaram também que o valor da CAC é inversamente proporcional ao comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante, o que está de acordo com o relatado na literatura para outros ésteres poliméricos.
- ✓ Os dados da determinação visual da temperatura do ponto de névoa dos compostos em estudo mostraram ser menores do que aqueles tensoativos menos etoxilados.
 - ✓ A análise de tensão superficial dinâmica na interface ar-água apresentou que o mecanismo de controle da dinâmica de adsorção é provavelmente governado por difusão e cinética misturadas. O valor de t^* revela que existe algum tipo de barreira de energia na adsorção pela lenta diminuição dos valores de tensão superficial da região de indução. Esses resultados concordam com os dados relatados para outros sistemas surfactantes poliméricos não iônicos.
 - ✓ A avaliação do ângulo de contato de uma gota séssil de solução aquosa dos ésteres de PEG sobre uma superfície de PTFE (teflon) mostrou que a presença destas substâncias diminui o valor do ângulo de contato em relação ao ângulo de contato de uma gota de água pura sobre a mesma superfície hidrofóbica de PTFE. Isto revela a ação surfactante destes compostos na interface.
 - ✓ Demonstraram-se propriedades viscoelásticas dos filmes adsorvidos e na superfície de uma gota pendente destes polímeros modificados hidrofobicamente na interface ar-água, através de experimentos de elasticidade superficial dilatacional, com notável predominância da componente elástica. Isto concorda com os valores obtidos de C_s^{-1} .
 - ✓ Os ensaios dinâmicos de reologia de cisalhamento do *bulk* das soluções aquosas dos tensoativos derivados de PEG, em função da varredura da amplitude da tensão aplicada, permitiram determinar a faixa de viscoelasticidade linear onde as propriedades do material não são influenciadas pelas condições do ensaio. O módulo de armazenamento G' foi substancialmente maior que o módulo de perda G'' , o que encontra-se de acordo com os

resultados de elasticidade dilatacional. Consequentemente, observou-se que as propriedades viscoelásticas destes compostos estendem-se em duas e três dimensões, justificadas pela provável formação de uma rede intermolecular através de fortes interações hidrofóbicas.

- ✓ Os experimentos de espumabilidade demonstraram que os surfactantes ainda em baixa concentração conseguem formar espuma, mais a estabilidade da mesma é baixa devido à provável presença de agregados de menor solubilidade aquosa. Os compostos AE-PEG e AP-PEG demonstraram um alto potencial como agentes coletores de manchas de óleo cru na presença ou ausência de eletrólitos, o que demonstra suas potenciais aplicações tecnológicas.

7 Perspectivas futuras

Para trabalhos futuros, apresentam-se as seguintes sugestões:

- ✓ Recomenda-se avaliar os módulos de armazenamento e perda das monocamadas de Langmuir dos ésteres de PEG na interface ar-água, fazendo uso de um reômetro de cisalhamento interfacial de barra magnética, a qual induz o fluxo por imposição de um campo magnético pois as metodologias utilizando o reômetro DWR (double-wall ring) não foram adequadas para este tipo de filmes.
- ✓ Estudar as dependências dos módulos dilatacionais e de cisalhamento em função de uma varredura de frequência.
- ✓ Realizar estudos com ésteres de PPG (polipropilenoglicol), que possuem hidrofobicidade mais alta, sendo difícil estudá-los em solução aquosa.

8 Referencias bibliográficas

AL-SABAGH, A. M. et al. Effect of chemical structure on the cloud point of some new non-ionic surfactants based on bisphenol in relation to their surface active properties. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 20, n. 2, p. 59–66, jun. 2011.

ANTON, N.; VANDAMME, T. F.; BOURIAT, P. Dilatational rheology of a gel point network formed by nonionic soluble surfactants at the oil–water interface. **Soft Matter**, v. 9, n. 4, p. 1310, 2013.

BECERRA, N. **Caracterización Físico Química de Micelas de Monoésteres de Sacarosa**. 2005. 63 p. Memoria para optar al Título de Químico, Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica, Universidad de Chile, Santiago de Chile, 2005.

BEKKOUR, K.; SUN-WATERHOUSE, D.; WADHWA, S. S. Rheological properties and cloud point of aqueous carboxymethyl cellulose dispersions as modified by high or low methoxyl pectin. **Food Research International**, v. 66, p. 247–256, dez. 2014.

BIOLIN SCIENTIFIC. **Surface Tension**. Disponível em: <<http://www.biolinscientific.com/application/surface-tension-measurement/>>.

BUCKINGHAM, L. E. et al. Reversal of multi-drug resistance in vitro by fatty acid PEG fatty acid diesters. **International Journal of Cancer**, v. 65, n. 1, p. 74–79, 3 jan. 1996.

BUIST, I. et al. Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning. **Cold Regions Science and Technology**, v. 67, n. 1-2, p. 3–23, jun. 2011.

BUIST, I.; POTTER, S.; NEDWED, T. **International Oil Spill Conference**. 2011.

DALTIN, D. **TENSIOATIVOS: Química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DAS, S.; BHATTACHARYYA, D. K. Enzymatic Synthesis and Evaluation of Surface Active Properties of Di-Basic Acid Esters of Poly-ethylene Glycols. **Journal of Oleo Science**, v. 55, n. 5, p. 233–238, 2006.

DEMES, C. et al. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. **Chemosphere**, v. 43, p. 39–48, 2001.

DUERR-AUSTER, N.; GUNDE, R.; WINDHAB, E. J. Structure and Mechanical Properties of a Polyglycerol Ester at the Air - Water Surface. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 12282–12289, 2008.

DYNAROWICZ-ŁA, P.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA, O. N. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers. **Advances in colloid and interface science**, v. 91, p. 221–293, 2001.

EASTOE, J.; DALTON, J. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, p. 103–144, 2000.

FERREIRA, M. . et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de langmuir e langmuir-blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502–510, 2005.

FERRER, M. et al. Comparative Surface Activities of Di- and Trisaccharide Fatty Acid Esters. **Langmuir**, v. 18, n. 3, p. 667–673, fev. 2002.

FOLEY, P. et al. Derivation and synthesis of renewable surfactants. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1405–1608, 2012.

FULLER, G. G. Rheology of Mobile Interfaces. **Rheology Rev.**, p. 77–123, 2003.

GARCÍA, J. **Estudio Reológico de Dispersiones de Líquido iónico con Nanotubos de Carbono**. 2012. 120 p. Trabajo de grado, Departamento de Ingeniería, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena 2012.

GEORGIEV, G. D. .; LALCHEV, Z. Similarities in the Phase Properties of Adsorption and Spread Acid-Phospholipid Monolayers. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 23, n. sup1, p. 557–560, 15 abr. 2014.

GHOSH, M.; BHATTACHARYYA, D. K. Enzymatic preparation of polyethylene glycol esters of castor oil fatty acids and their surface-active properties. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 1, n. 4, p. 503–505, out. 1998.

GONG, K. et al. Effects of pH on the stability and compressibility of DPPC/cholesterol monolayers at the air–water interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 207, n. 1-3, p. 113–125, jul. 2002.

GUIMARÃES, J. A. **Estudo de filmes de langmuir e langmuir-blodgett visando o desenvolvimento de biossensor de colesterol**. 2009. 99 p. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2009.

HADGIIVANOVA, R. **Aggregation of Amphiphilic Molecules in Solution: Thermodynamics, Metastability, and Kinetics**. 2009. 84 p. Thesis of Doctor of Philosophy, Tel Aviv University, Tel Aviv, 2009.

HANSEN, F. K. Surface dilatational elasticity of poly(oxy ethylene)-based surfactants by oscillation and relaxation measurements of sessile bubbles. **Langmuir**, v. 24, n. 1, p. 189–197, 2008.

HOLMBERG, K. Natural surfactants. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, n. 2, p. 148–159, maio 2001.

HOLMBERG, K. et al. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2002.

HUA, X. Y.; ROSEN, M. J. Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 141, n. 1, p. 180–190, jan. 1991.

HUANG, Y. **Experiments and modeling on an air-water interface populated by biological molecules**. 2009. 243 p. Thesis of Doctor of Philosophy in Mechanics and Energy, Université Joseph Fourier and National Taiwan University, 2009.

JIAO, J. Polyoxyethylated nonionic surfactants and their applications in topical ocular drug delivery. **Advanced drug delivery reviews**, v. 60, n. 15, p. 1663–73, 14 dez. 2008.

KHATTARI, Z. et al. Effects of soluble surfactants on the Langmuir monolayers compressibility: A comparative study using interfacial isotherms and fluorescence microscopy. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 8, p. 1711–1715, dez. 2011.

KJELLIN, M.; JOHANSSON, I. **Surfactants from Renewable Resources**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2010.

KOPPERUD, H. B. M.; HANSEN, F. K. Surface Tension and Surface Dilatational Elasticity of Associating Hydrophobically Modified Polyacrylamides in Aqueous Solutions. **Macromolecules**, v. 34, n. 16, p. 5635–5643, jul. 2001.

KSV INSTRUMENTS LTD. **Langmuir and Langmuir-Blodgett Films**. [s.l.: s.n.].

LI, F.; DANQUAH, M.; MAHATO, R. I. Synthesis and characterization of amphiphilic lipopolymers for micellar drug delivery. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 10, p. 2610–20, 11 out. 2010.

LI, J.-L.; BAI, D.-S.; CHEN, B.-H. Effects of additives on the cloud points of selected nonionic linear ethoxylated alcohol surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, n. 1-3, p. 237–243, ago. 2009.

LOH, X. J.; GOH, S. H.; LI, J. New biodegradable thermogelling copolymers having very low gelation concentrations. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 2, p. 585–93, fev. 2007.

MALMSTEN, M. AND VAN ALSTINE, J. Adsorption of Poly (Ethylene Glycol) Amphiphiles to Form Coatings Which Inhibit Protein Adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 177, p. 502–512, 1996.

MARCHETTI, L. **Alternativas tecnológicas para el desarrollo de productos cárnicos emulsionados saludables**. 2014. 278 p. Tesis doctoral, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata, 2014.

MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Interfacial Rheology (Progress in Colloid and Interface Science)**. Vol 1. Koninklijke Brill NV, Leiden, The Netherlands. 2009. 680 p.

MITROPOULOS, V. **Structure and mechanics of protein stabilized interfaces**. 2012. 148 p. Dissertation of doctor of sciences ETH Zurich, Switzerland, 2012.

MONTEUX, C.; FULLER, G. G.; BERGERON, V. Shear and Dilational Surface Rheology of Oppositely Charged Polyelectrolyte / Surfactant Microgels Adsorbed at the Air - Water Interface . Influence on Foam Stability. **J. Phys. Chem B**, v. 108, n. 42, p. 16473–16482, 2004.

MORAIS, J. M. DE. **Desenvolvimento e avaliação do processo de obtenção de emulsões múltiplas A / O / A em etapa única empregando óleo de canola e tensoativo não iônico derivado do óleo de rícino**. 2008. 231 p. Tese de doutorado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, USP, São Paulo, 2008.

NAHRINGBAUER, I. Dynamic Surface Tension of Aqueous Polymer Solutions , I: Ethyl(hydroxyethyl) cellulose (BERMOCOLL cst-103). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 176, p. 318–328, 1995.

NAUMANN, C. A. et al. Rheological Properties of Lipopolymer - Phospholipid Mixtures at the Air - Water Interface : A Novel Form of Two-Dimensional Physical Gelation. **Macromolecules**, v. 34, n. 9, p. 3024–3032, 2001.

NEGM, N. A. et al. Environmentally Friendly Nonionic Surfactants Derived from Tannic Acid: Synthesis, Characterization and Surface Activity. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 15, n. 4, p. 433–443, 12 jan. 2012.

NOSKOV, B. Dilational surface rheology of polymer and polymer/surfactant solutions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 15, n. 4, p. 229–236, ago. 2010.

NOSKOV, B. A. et al. Dilational Viscoelasticity of PEO - PPO - PEO Triblock Copolymer Films at the Air - Water Interface in the Range of High Surface Pressures. **Langmuir**, n. 12, p. 2647–2652, 2006.

ORTEGA, M. **Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no iónicos**. 2009. 410 p. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, 2009.

PAVINATTO, F. J. **Interação entre quitosana e modelos de membrana celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)**. 2010. 159 p. Tese Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais USP - São Carlos, 2010.

PELIPENKO, J. et al. Interfacial rheology: an overview of measuring techniques and its role in dispersions and electrospinning. **Acta pharmaceutica (Zagreb, Croatia)**, v. 62, n. 2, p. 123–40, jun. 2012.

PIGNATELLO, R. et al. New amphiphilic derivatives of poly(ethylene glycol) (PEG) as surface modifiers of colloidal drug carriers. III. Lipoamino acid conjugates with carboxy- and amino-PEG5000 polymers. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 46, p. 470–81, jan. 2015.

PIISPANEN, P. S. **Synthesis and Characterization of Surfactants Based on Natural Products**. 2002. 70 p. Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm, 2002.

PIÑEIRO, L.; NOVO, M.; AL-SOUFI, W. Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions. **Advances in colloid and interface science**, v. 215C, p. 1–12, jan. 2015.

PRIEV, A. et al. Determination of Critical Micelle Concentration of Lipopolymers and Other Amphiphiles: Comparison of Sound Velocity and Fluorescent Measurements. **Langmuir**, v. 18, n. 3, p. 612–617, fev. 2002.

QIBIN, C. et al. Cationic Gemini surfactant at the air/water interface. **Journal of colloid and interface science**, v. 314, n. 2, p. 651–8, 15 out. 2007.

RAMÍREZ, P. et al. Equilibrium and surface rheology of two polyoxyethylene surfactants (CiEOj) differing in the number of oxyethylene groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 375, n. 1-3, p. 130–135, fev. 2011.

ROJAS, M. **Reología de fluidos complejos formados por mezclas de surfactantes y mezclas polímero-surfactante**. 2006. 185 p. Tesis de maestría, Departamento de Ingeniería de materiales, Universidad Simon Bolívar, Caracas, 2006.

ROJAS, O.; BRICEÑO, M.; AVENDAÑO, J. **FUNDAMENTOS DE REOLOGIA**. Cuaderno FIRP S521C. Mérida-Venezuela.2012. 45 p.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. [s.l.] Wiley & Sons, Inc., 2012.

S.L. ROSS ENVIRONMENTAL RESEARCH LTD. **Research On Using Oil Herding Agents For Rapid Response In Situ Burning Of Oil Slicks On Open Water**. Ottawa-USA: [s.n.].

SABATINI, K.; MATTILA, J.-P.; KINNUNEN, P. K. J. Interfacial behavior of cholesterol, ergosterol, and lanosterol in mixtures with DPPC and DMPC. **Biophysical journal**, v. 95, n. 5, p. 2340–55, set. 2008.

SANTINI, E. et al. Interfacial rheology of Span 80 adsorbed layers at paraffin oil–water interface and correlation with the corresponding emulsion properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 309, n. 1-3, p. 270–279, nov. 2007.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

SHARMA, K. S.; PATIL, S. R.; RAKSHIT, A. K. Study of the cloud point of C12En nonionic surfactants: effect of additives. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 219, n. 1-3, p. 67–74, jun. 2003.

SVITOVA, T.; HOFFMANN, H.; HILL, R. M. Trisiloxane Surfactants: Surface/Interfacial Tension Dynamics and Spreading on Hydrophobic Surfaces. **Langmuir**, v. 12, n. 7, p. 1712–1721, 1996.

THORÉN, P. E. G. et al. Interactions of Novel , Nonhemolytic Surfactants with Phospholipid Vesicles. **Langmuir**, v. 23, n. 13, p. 6956–6965, 2007.

TORCELLO-GÓMEZ, A. et al. Surface rheology of sorbitan tristearate and β -lactoglobulin: Shear and dilatational behavior. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 166, n. 12-13, p. 713–722, jul. 2011.

TRUJILLO-CAYADO, L. A. et al. Surface and foaming properties of polyoxyethylene glycerol ester surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 458, p. 195–202, set. 2014.

VAN ALSTINE, J.; SHARP, K.; BROOKS, D. Critical micelle concentration dependence on head-group size in polyoxyethylene nonionic surfactants. **Colloids and surfaces**, v. 17, p. 115–121, 1986.

VENTURELLI, W. H. **Estudo da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados de óleos vegetais**. 2008. 69 p. Dissertação de Mestrado (Química), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP, São Paulo, 2008.

VIKLUND, F.; HULT, K. Enzymatic synthesis of surfactants based on polyethylene glycol and stearic or 12-hydroxystearic acid. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 27, n. 2-3, p. 51–53, fev. 2004.

YIM, K. S.; RAHAI, B.; FULLER, G. G. Surface Rheological Transitions in Langmuir Monolayers of Bi-Competitive Fatty Acids. **Langmuir**, v. 18, n. 17, p. 6597–6601, ago. 2002.

YUAN, Y.; LEE, T. R. **Surface Science Techniques**. Berlin, Heidelberg:
Springer Berlin Heidelberg, 2013. v. 51