



**Wenndy Steffannía Pantoja Romero**

**Filmes de Langmuir de Monoésteres de  
Glicerol Derivados de Ácidos Graxos**

**Dissertação de Mestrado**

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

Orientador: Prof. André Silva Pimentel

Coorientadora: Profa. Elizabeth Roditi Lachter

Rio de Janeiro

Agosto de 2016



**Wenndy Steffannía Pantoja Romero**

**Filmes de Langmuir de Monoésteres de  
Glicerol Derivados de Ácidos Graxos**

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

**Prof. André Silva Pimentel**

Orientador

Departamento de Química-PUC-Rio

**Prof. Elizabeth Roditi Lachter**

Coorientadora

Instituto de Química-UFRJ

**Prof. Ana Maria Percebon**

Departamento de Química-PUC-Rio

**Prof. Sônia Renaux Wanderley Louro**

Departamento de Física-PUC-Rio

**Prof. Márcio de Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico-PUC-Rio

Rio de Janeiro, 2 de agosto de 2016.

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

### Wenndy Steffannía Pantoja Romero

Graduou-se em Química pela Universidad del Atlántico (Barranquilla-Colômbia) em 2010. Foi passante em Bayer Cropscience (Barranquilla-Colômbia) como jovem pesquisador em 2008-2009. Trabalhou como analista de laboratório em Productos Químicos Panamericanos em 2009-2010 e em Shell S.A.S (Barranquilla-Colômbia) entre 2010-2012 e como assistente de pesquisa e desenvolvimento em Real S.A (Cartagena-Colômbia) em 2013. Fez curso em análise química instrumental na Universidad del Norte. Atualmente doutoranda em Química da Puc-Chile.

#### Ficha Catalográfica

Pantoja Romero, Wenndy Steffannía

Filmes de Langmuir de monoésteres de glicerol derivados de ácidos graxos / Wenndy Steffannía Pantoja Romero ; orientador: André Silva Pimentel ; co-orientadora: Elizabeth Roditi Lachter. – 2016.

111 f.: il. Color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Química – Teses. 2. Surfactantes não iônicos. 3. Surfactantes biodegradáveis. 4. Físico-química de interfaces. 5. Módulo de compressão. 6. Espectroscopia de reflexão-adsorção no infravermelho. I. Pimentel, André Silva. II. Lachter, Elizabeth Roditi. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

*Graças a Deus por me dar a vocação para ser cientista e  
me mostrar o verdadeiro significado do amor e coragem.  
A minha família, especialmente a minha mãe por seu  
apoio incondicional ao longo da minha vida e minha  
profissão.*

## Agradecimentos

Agradeço ao Pai Celestial Jeová pelo dom da vida e pelas bênçãos concedidas.

Em especial, à minha mãe Gloria por ter me fornecido uma educação impecável, apoiando sempre minhas decisões.

Ao meu pai Hemel (in memoriam) e minha avô Ana (in memoriam), embora já não estejam comigo fisicamente sempre formaram parte da minha vida.

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

À minha coorientadora a Prof. Elizabeth Roditi, pela inestimável ajuda, interesse e dedicação que me deu na realização deste trabalho.

A CAPES e à PUC-Rio pelo apoio financeiro recebido, e à UFRJ, em especial ao instituto de química pela realização dos análises de caracterização dos surfactantes.

Ao Fabián, por ser uma pessoa especial na minha vida e por me dar suporte em tudo, estando sempre ao meu lado.

Aos meus colegas do laboratório, Evelina, Erika, Alline e Stephanie, por todos os bons momentos e a boa simpatia.

Aos meninos Alán, Lucas e Henrique pela colaboração nas sínteses e análises dos surfactantes.

Aos meus amigos Alex, Leonardo, Glaucia, Carlos, Luis Miguel, Rafael, Loren, Jarold, Oliver, Joseany e Marlin pelo apoio e sempre acreditar em mim.

Aos Profs. Sônia Louro, Paulo H.S.Picciani e Ana Maria Percebon pelas contribuições neste trabalho e por formar a Comissão examinadora.

A Fátima e aos funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio.

Ao Laboratório de Microhidrodinâmica e Escoamento em Meios Porosos, e em especial ao Felicle, a Tálita e o Jorge pela colaboração nos ensaios do método da gota pendente.

## Resumo

Romero, Wenndy Steffannía Pantoja; André Silva Pimentel. **Filmes de Langmuir de Monoésteres de Glicerol Derivados de Ácidos graxos**. Rio de Janeiro, 2016. 111 p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ésteres de glicerol derivados de ácidos graxos são surfactantes não iônicos com aplicação como lubrificantes, agentes anti-estáticos, auxiliares de processamento, plastificantes, anti-espumas, agentes de dispersão e de outras aplicações que requerem atividade bifuncional. Os monoésteres de glicerol derivados de ácidos graxos naturais, tais como ácido octanóico (C-8), decanóico (C-10) e octadecanóico (C-18), foram sintetizados e caracterizados por técnicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13. Eles foram espalhados sobre uma subfase aquosa formando filmes de Langmuir em uma cuba de teflon. As propriedades interfaciais destes surfactantes foram investigadas na interface ar-água. Desta forma, foi também possível avaliar a isoterma de Langmuir  $\pi$ -A e as propriedades mecânicas das monocamadas através do módulo de compressão ( $C_s^{-1}$ ). As monocamadas mostraram um comportamento na fase de líquido expandido confirmado pelo módulo de compressão de 10 a 70 mN/m e na fase de líquido condensado confirmado pelo módulo de compressão de 70 a 175 mN/m. Por meio da espectroscopia de reflexão-absorção de infravermelho com fotomodulação (PM-IRRAS) e a microscopia no ângulo de Brewster (BAM) foi avaliada a organização dos filmes de Langmuir dos surfactantes. A elasticidade superficial dilatacional ( $E'$ ) dos filmes adsorvidos foram analisadas pelo método da gota pendente em um goniômetro.

## Palavras-chave

Surfactantes não iônicos; surfactantes biodegradáveis; Físico-Química de Interfaces; módulo de compressão; espectroscopia de reflexão-adsorção no infravermelho; propriedades mecânicas; monocamadas.

## Abstract

Romero, Wenndy Steffannía Pantoja; André Silva Pimentel (Advisor). **Langmuir Films of Fatty Acid Monoesters of Glycerol**. Rio de Janeiro, 2016. 111 p. Msc. Dissertation-Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fatty acid glycerol esters are non-ionic surfactants with application as lubricants, antistatic agents, processing aids, plasticizers, defoamers, dispersion aids and other applications requiring bifunctional activities. Monoesters of glycerol based on natural fatty acids such as octanoic acid (C-8), decanoic acid (C-10) and octadecanoic acid (C-18), were synthesized and characterized by infrared and hydrogen nuclear magnetic resonance and carbon 13 nuclear magnetic resonance techniques. They were spread over the water subphase forming Langmuir films in a Teflon trough. The interfacial properties of these surfactants at the air/water interface have been investigated. Thus it was also possible to evaluate the Langmuir  $\pi$ -A isotherm and mechanical properties of the monolayers by calculating the compression modulus ( $C_s^{-1}$ ). The monolayers showed a behavior in the expanded liquid phase, confirmed by the compression modulus between 10 and 70 mN/m and a behavior in the condensed liquid phase confirmed by the compression modulus between 70 and 175 mN/m. Through photomodulated-infrared reflection-absorption spectroscopy (PM-IRRAS) and Brewster angle microscopy (BAM) was evaluated organization of Langmuir films of surfactants. The surface dilatational elasticity ( $E'$ ) of the adsorbed films were analyzed by the pendant drop method with a goniometer apparatus.

## Keywords

Non-ionic surfactants; biodegradable surfactants; Physical Chemistry of Interfaces; compressional modulus; infrared reflection-adsorption spectroscopy; mechanical properties; monolayers.

# Sumário

1. Introdução	14
2. Objetivos	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3. Fundamentação teórica	20
3.1 Surfactantes	20
3.1.1 Surfactantes não iônicos	23
3.1.1.1 Ésteres de ácidos graxos	26
3.1.1.1.1 Ésteres de Glicerol	27
3.2 Balanço Hidrofílico-Lipofílico	30
3.3 Propriedades dos Surfactantes	32
3.3.1 Tensão Superficial	32
3.3.2 Concentração Micelar Crítica	38
3.4 Filmes de Langmuir	43
3.4.1 Pressão de Superfície	45
3.4.2 Isotermas de Langmuir $\pi$ -A	47
3.4.3 Elasticidade superficial Estática e Dinâmica	50
3.5 Espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS)	53
3.6 Microscopia no ângulo de Brewster (BAM)	56
4. Metodologia	58
4.1 Materiais	58



4.2 Sínteses de ésteres metílicos de ácidos graxos e de monoésteres de glicerol.	58
4.2.1 Etapa 1: Sínteses de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME)	59
4.2.2 Etapa 2: Sínteses de monoésteres de glicerol	60
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho	61
4.2.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ) e Carbono 13 (RMN $^{13}\text{C}$ )	62
4.3 Filmes de Langmuir	62
4.3.1 Espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS)	63
4.4 Elasticidade superficial estática e dinâmica	63
4.5 Microscopia no ângulo de Brewster	65
4.6 Concentração de Agregação Crítica	65
5. Resultados e discussão	67
5.1 Síntese e Caracterização de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos	67
5.2 Sínteses e Caracterização de Monoésteres de glicerol	71
5.3 Filmes de Langmuir e Elasticidade Estática dos monoésteres de glicerol....	76
5.4 Espectroscopia de reflexão- absorção e microscopia no ângulo de Brewster (BAM) nos filmes dos monoésteres de glicerol	81
5.5 Concentração de agregação crítica (CAC)	88
5.6 Elasticidade superficial dilatacional	92
6. Conclusões	95
7. Perspectivas	98
8. Referências bibliográficas	99

## Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de um surfactante.	21
Figura 2. Classificação, origem e aplicações de tensoativos.	22
Figura 3. Representação esquemática dos surfactantes.	22
Figura 4. Representação das estruturas dos principais tensoativos não iônicos.	25
Figura 5. Reações de esterificação consecutiva do glicerol.	28
Figura 6. Representação dos surfactantes de baixo e alto HLB.	31
Figura 7. (a) A origem da tensão superficial é encontrada no desequilíbrio das forças de atração sobre uma molécula na interface. (b) Próximo à interface as moléculas estão em grandes separações, e por este fato, elas têm uma energia mais elevada, como é descrito no gráfico (c) da energia <i>versus</i> distância.	33
Figura 8. Método da placa de Wilhelmy.	35
Figura 9. Pressão da bolha- Problemas geométricos.	36
Figura 10. Método da gota pendente.	37
Figura 11. Representação das micelas direta e inversa.	39
Figura 12. Gráfico da tensão superficial <i>versus</i> concentração de surfactante para a determinação da concentração micelar crítica.	40
Figura 13. Esquema de uma molécula anfifílica na superfície ar-água.	44
Figura 14. Cuba de Langmuir	44
Figura 15. Ilustração de um sensor de papel de filtro imerso parcialmente na água, como no método de Wilhelmy.	46
Figura 16. Isotermas $\pi$ -A de um fosfolipídio (DPPC).	48
Figura 17. Isoterma pressão/área de ácido esteárico em uma subfase aquosa.	50
Figura 18. O princípio na microscopia no ângulo de Brewster.	57
Figura 19. Descrição da reação de esterificação entre o metanol e diferentes ácidos.	59

Figura 20. Descrição da reação de transesterificação entre o 1,2-O-Isopropiliden glicerol e diferentes ésteres metílicos de ácidos graxos e posterior hidrólise.	60
Figura 21. Equipamento utilizado na síntese do éster de metila e os monoésteres de glicerol.	61
Figura 22. Tensiômetro TRACKER do fabricante Teclis.	64
Figura 23. Espectros na região do infravermelho do ácido octanóico e o octadeanoato de metila.	68
Figura 24. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de monooctadecanoato de metila.	70
Figura 25. Espectro na região do infravermelho do monooctadecanoato de solketal.	71
Figura 26. Espectro na região do infravermelho do monooctadecanoato de glicerol.	73
Figura 27. Espectro de <sup>13</sup> CRMN de monooctadecanoato de solketal.	74
Figura 28. Espectro de <sup>13</sup> CRMN de monooctadecanoato de glicerol.	75
Figura 29. Compressibilidade isotérmica bidimensional (preto) e variação da pressão de superfície (vermelho) em função da área molecular média para os compostos C-8 (a) e C-10 (b).	76
Figura 30. Compressibilidade isotérmica bidimensional (preto) e variação da pressão de superfície (vermelho) em função da área molecular média do C-18.	78
Figura 31. Módulos de compressão ( $C_s^{-1}$ ) em função da pressão de superfície dos filmes dos compostos: C-8 (azul) e C-10 (preto).	79
Figura 32. Módulo de compressão ( $C_s^{-1}$ ) em função da pressão de superfície do filme do composto C-18.	80
Figura 33. Região entre 2800 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de PM-IRRAS de um filme de Langmuir de C-8 (A), C-10 (B) e C-18 (C) medido em várias pressões de superfície.	82
Figura 34. Região entre 1500 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de PM-IRRAS de um filme de Langmuir de C-8 (A), C-10 (B) e C-18 (C) medido a várias pressões de superfície.	84

Figura 35. Imagem do BAM para o filme do C-8 na interface ar/água em diferentes pressões de superfície (0-30 mNm<sup>-1</sup>). 86

Figura 36. Imagens de microscopia no ângulo de Brewster para o filme de C-18 em diferentes pressões de superfície: A)  $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ , B)  $\pi = 12 \text{ mN m}^{-1}$ , C)  $\pi = 20 \text{ mN m}^{-1}$  D)  $\pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$  e E)  $40 \text{ mN m}^{-1}$  87

Figura 37. Mudanças no espectro ultravioleta visível (UV-Vis) do pireno com o aumento da concentração do monoéster de glicerol em água a 25°C. A intensidade da fluorescência possui unidades arbitrárias. 89

Figura 38. Gráfico da razão  $I_1/I_3$  em função da concentração dos monoésteres de glicerol a 25°C para a determinação da CAC. 90

Figura 39. Reposta oscilatória da pressão de superfície do filme adsorvido do composto C-8 na interface ar-água causada por cinco ciclos periódicos da área da gota com uma amplitude de  $1 \text{ mm}^3$  e uma frequência de 0,1 Hz. 92

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores de HLB e potenciais aplicações.	32
Tabela 2. Relação entre parâmetro crítico de empacotamento e geometria micelar.	42
Tabela 3. Materiais usados nas diferentes sínteses de ésteres feitas neste trabalho.	58
Tabela 4. Percentagem de conversão dos diferentes ácidos graxos em seu respectivo éster metílico.	71
Tabela 5. Valores de CAC e HLB para os monoésteres de glicerol estudados a 0.1% para o composto C-8, 0.5% para o C-10 e 0.0012% para o C-18 em peso.	91
Tabela 6. Elasticidade superficial dilatacional para os filmes adsorvidos dos monoésteres de glicerol pelo método da gota pendente.	93

# 1

## Introdução

Os surfactantes podem ter numerosas aplicações em quase todas as indústrias químicas, das quais vale a pena mencionar: detergentes, tintas, corantes, cosméticos, produtos farmacêuticos, agroquímicos, fibras, plásticos, etc. Além disso, os surfactantes podem desempenhar um papel importante na indústria de petróleo, por exemplo, em recuperação de petróleo (TADROS, 2014). Cerca de 15 milhões de toneladas de surfactantes são produzidas a cada ano em todo o mundo, dos quais a Índia utiliza 500.000 toneladas (ou seja, 4,5%) (RAMPRASAD; PHILIP, 2016). A participação do Brasil no mercado de tensoativos é crescente. Em 2012, esse mercado alcançou 1,5 bilhões de dólares, tendo crescido cerca de 7% ao ano entre 2009 e 2012 (BAIN & COMPANY, 2014).

O uso de surfactantes em todo o mundo está aumentando a um ritmo superior ao crescimento da população em geral por causa de melhores condições de vida e da disponibilidade de material processado nos países do terceiro mundo menos desenvolvidos industrialmente (MYERS, 2012). No entanto, quase todos os surfactantes em uso são quimicamente sintetizados. Alguns destes agentes tensoativos sintéticos são parcialmente tóxicos e não são facilmente biodegradáveis. Sob este aspecto, fontes naturais de tensoativos ou de seus precursores são de interesse (SIÑERIZ; HOMMEL; KLEBER, 2011).

Sendo assim, juntamente com o fortalecimento do conceito de produção mais limpa, a obtenção de surfactantes com base em fontes naturais tem sido o enfoque das indústrias, e conseqüentemente, ácidos graxos no momento são as matérias-primas mais importantes.

Os ésteres derivados de ácidos graxos são formados através de um processo de esterificação para sua utilização como surfactantes, já que é uma tecnologia de produção conhecida em todo o mundo (CALLEJAS, 2013).

Os ésteres de glicerol têm uma estrutura anfifílica e uma atividade superficial muito marcante, fazendo com que estas moléculas tenham uma ampla gama de propriedades biológicas e físico-químicas, que dependem do tamanho da cadeia hidrofóbica e da cabeça polar. Através da determinação da concentração de agregação crítica (CAC), alguns ésteres de glicerol são considerados como moléculas que podem solubilizar solventes na água (hidrôtopo) (VALENTIN et al., 2012).

A importância das propriedades interfaciais no estudo dos surfactantes é muito relevante. Através da técnica de Langmuir podem ser avaliadas estas propriedades na interface ar-água, já que permite a fabricação e caracterização de monocamadas de moléculas anfifílicas insolúveis em água. Quando o filme é formado pode-se obter informações sobre a microestrutura, organização, distribuição molecular, interações, entre outras características que podem ser úteis em várias aplicações. Nas últimas décadas, novas técnicas como microscopia no ângulo de Brewster (BAM), fluorescência, espalhamento e refletividade de raios X, espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho com fotomodulação (PM-IRRAS), microscopia de força atômica, entre outras, tem sido desenvolvidas para obter novas informações sobre ordenamento molecular e, assim, a textura e estrutura das fases de filmes de Langmuir (VOLLHARDT; FAINERMAN, 2010).

Têm-se estudado em alguns trabalhos as propriedades interfaciais de surfactantes não iônicos com diversas aplicações. O estudo das propriedades mecânicas de interfaces tem uma grande relevância para muitos processos tecnológicos e naturais que envolvem sistemas multifásicos caracterizados por uma elevada área específica, tais como filmes líquidos, emulsões ou espumas. Sendo estes sistemas em casos mais

práticos submetidos a condições dinâmicas, a tensão interfacial dinâmica e reologia interfacial, são características importantes que podem ser a força motriz para a sua evolução e a característica fundamental para a estabilidade (RAVERA; LOGLIO; KOVALCHUK, 2010). Gawali e Usmani, em 2014 têm relatado estudos sobre as propriedades como concentração micelar crítica, tensão superficial, formação de espuma, capacidade de dispersão, entre outras, de um novo surfactante gemini usando glicerol na cabeça hidrofílica. Neste trabalho eles concluem que o novo surfactante gemini à base de glicerol exibe geralmente boa solubilização e molhabilidade. Ele parece ser um surfactante não iônico promissor e valioso, que pode ser usado como um emulsificante, um agente molhante e um agente de formação de espuma (USMANI; GAWALI, 2014). Trujillo-Cayado *et al.*, em 2014 estudaram as propriedades como equilíbrio de adsorção, reologia superficial e propriedades espumantes de dois ésteres surfactantes comerciais a base de polioxietileno glicerol, através de medidas de pressão de superfície dinâmica em um goniômetro e reologia dilatacional das monocamadas adsorvidas. Eles concluíram que os ésteres que tem maior número de unidades de óxido de etileno foram mais ativos na interface, e conseqüentemente conduz a uma concentração micelar crítica (CMC) menor e uma alta adsorção. Além disso, também possui uma espumabilidade mais homogênea e estável devido às suas propriedades reológicas interfaciais (TRUJILLO-CAYADO *et al.*, 2014).

Por outro lado, Velázquez *et al.*, em 2004 estudaram a formação de monocamadas de Langmuir do surfactante zwitteriônico hexadecil 1-N-L-triptofano éter glicerol (C16-TGE) e também estudaram a estrutura e as propriedades de monocamadas mistas das moléculas catiônicas-zwitteriônicas modificando o pH da subfase aquosa. Eles avaliaram as isotermas  $\pi$ -A para conhecer as fases de transição das monocamadas, potencial de superfície e fizeram medições de microscopia de fluorescência para caracterizar as transições de fase na interface ar-água. Nesse trabalho, a conclusão foi que as transições apareceram em áreas maiores com a



diminuição do pH. A análise do potencial de superfície e os dados de espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho sugerem que a transição de fase está associada com uma mudança de orientação da cadeia hidrocarbônica e do grupo aromático do surfactante. Os resultados da reologia indicam que há pelo menos um processo de relaxamento na monocamada. No entanto, pesquisas específicas sobre o comportamento dos filmes de Langmuir de monoésteres de glicerol derivados de ácidos graxos na interface ar-água não têm sido muito abordadas até a presente data.

A fim de obter maior informação de como os monoésteres de glicerol estão organizados 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 caracterizar do ponto de vista físico-químico, através da técnica de Langmuir, algumas propriedades mecânicas e interfaciais de monoésteres de glicerol na interface ar-água.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

Caracterizar do ponto de vista físico-químico, através da técnica de Langmuir, algumas propriedades mecânicas e interfaciais de monoésteres de glicerol na interface ar-água.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), tais como octanoato de metila, decanoato de metila e octadecanoato de metila, a partir da reação de esterificação do ácido graxo respectivo (ácido octanóico, decanóico e octadecanóico) com metanol.
- Sintetizar e caracterizar monoésteres de glicerol, tais como monooctanoato de glicerol (C-8), monodecanoato de glicerol (C-10) e monooctadecanoato de glicerol (C-18), a partir da reação de transesterificação de 1,2-O-isopropilideno glicerol (solketal) e com o éster metílico respectivo (octanoato de metila, decanoato de metila e octadecanoato de metila) e posterior hidrólise do produto formado.
- Obter filmes de Langmuir dos monoésteres de glicerol na interface ar-água.
- Avaliar a organização nos filmes de Langmuir dos monoésteres de glicerol através de PM-IRRAS e BAM.

- Avaliar as isotermas de Langmuir  $\pi$ -A e as propriedades mecânicas das monocamadas mediante o módulo de compressão ( $C_s^{-1}$ ).
- Estimar a concentração de agregação crítica (CAC) das soluções aquosas dos monoésteres de glicerol pelo método de fluorescência utilizando o pireno como sonda.
- Analisar as propriedades viscoelásticas dos monoésteres de glicerol na interface ar-água através do método da gota pendente.

### 3

## Fundamentação Teórica

### 3.1

#### Surfactantes

Os surfactantes ou tensoativos são produtos químicos que alteram a tensão superficial dos líquidos e as interfaces entre dois líquidos, ou entre um líquido e um gás ou um sólido.

Os surfactantes constituem um importante grupo de compostos químicos amplamente utilizados em diversos setores industriais. A maioria destas substâncias disponíveis comercialmente é formada a partir do petróleo. Sendo assim, a consciência ambiental entre os consumidores e a novas legislações de controle do meio ambiente levaram à procura por surfactantes naturais como alternativa aos produtos já existentes (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

A importância comercial dos surfactantes torna-se evidente a partir da tendência do mercado em aumentar a produção desses compostos em decorrência da diversidade de utilizações industriais (CALVO et al., 2009).

Um tensoativo é um tipo de molécula que apresenta uma parte da molécula com característica apolar ligada a outra parte com característica polar. Dessa forma, esse tipo de molécula é polar e apolar ao mesmo tempo, como é representado na figura 1. A parte apolar de um tensoativo normalmente tem origem em uma cadeia hidrocarbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), pois os carbonos dessa cadeia, apesar de serem mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam polos de concentração de carga eletrostática. A parte polar deve ser formada por alguns átomos que apresentem concentração de carga, com formação de um

polo negativo ou positivo. Essa parte polar é responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água vizinhas, já que estas apresentam cargas negativa e positiva na mesma molécula. Portanto, para ser solúvel em água, um tensoativo deve apresentar cargas, sejam elas negativas ou positivas (DALTIM, 2011).

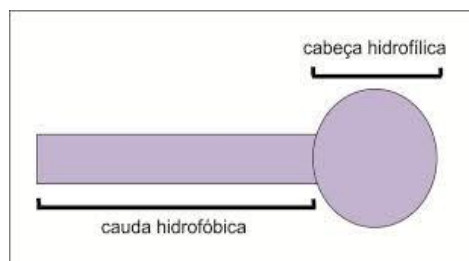


Figura 1. Esquema de um surfactante

Os surfactantes geralmente têm aplicações importantes na indústria dos detergentes, alimentos, farmacêutica, petroquímicos e cosméticos. Grande parte do seu campo de aplicação está associada com detergentes de uso doméstico, seguido por antiestáticos, lubrificantes, tintas e plásticos, agentes de flotação na mineração, produção de petróleo, tratamento de águas residuais e emulsionantes na indústria de alimentos. Finalmente, ele é utilizado em cuidados pessoais, isto é, na formulação de sabões, xampu, cremes e espumas, entre outros produtos.

Na figura 2, apresentam-se a classificação, a origem e as aplicações dos diferentes tensoativos.

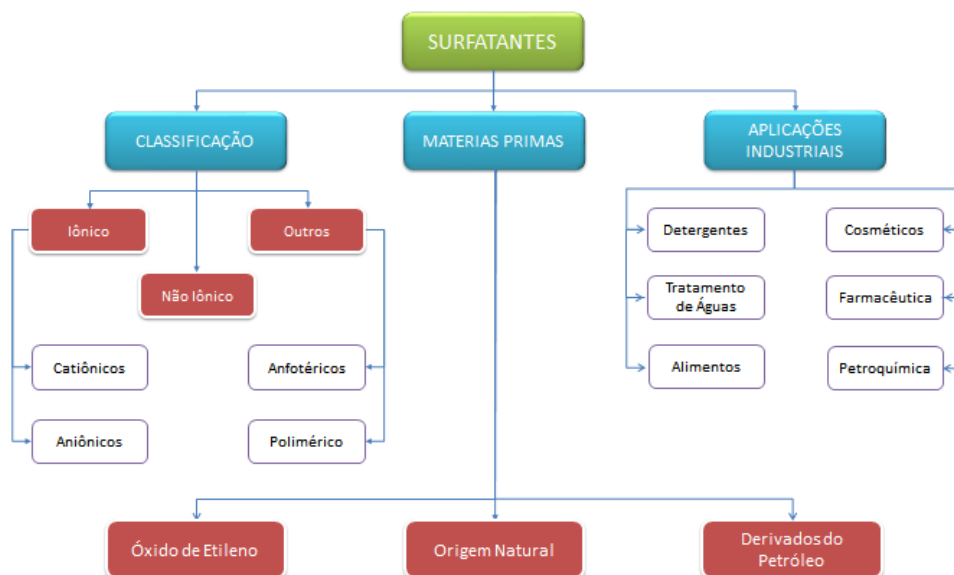


Figura 2. Classificação, origem e aplicações de tensoativos. Adaptado de (CALLEJAS, 2013).

A classificação primária dos surfactantes é feita com base na carga do grupo da cabeça polar (figura 2). Em função da presença ou ausência de cargas elétricas, podem ser aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfotéricos (MANEERAT, 2005). Um surfactante anfotérico é aquele que dependendo do pH, pode ser catiônico ou aniônico (HOLMBERG et al., 2003).

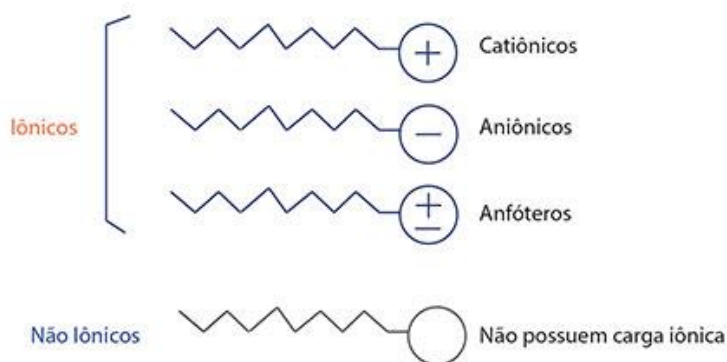


Figura 3. Representação esquemática dos surfactantes.

- Os tensoativos catiônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, em solução aquosa, dissociam-se em íons carregados positivamente na superfície ativa. Os tensoativos catiônicos mais importantes são formados por sais de amônio quaternário.
- Os tensoativos aniônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que em solução aquosa dissociam-se em íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfonatados.
- Os tensoativos não-iônicos são aqueles que não formam íons em solução aquosa, já que o seu grupo hidrofílico é formado por grupos polares não ionizáveis, como o álcool, glicol, mercaptanas, éter e éster (LEONEZ DA SILVA, 2008)

### 3.1.1

#### **Surfactantes não iônicos**

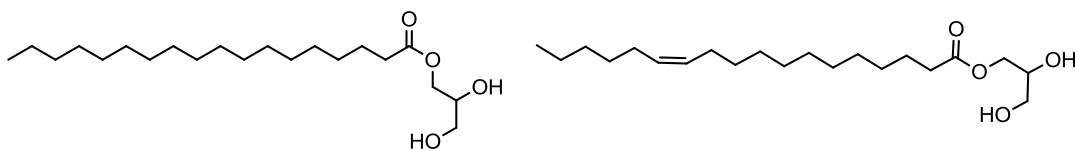
Os surfactantes não iônicos são aqueles que não possuem cargas aparentemente influentes no meio em que estejam presentes, de maneira que em solução aquosa não se ionizam.

Os surfactantes não iônicos se adsorvem nas superfícies com o seu grupo hidrofílico ou hidrofóbico orientado em direção à superfície, dependendo da natureza da superfície. Se os grupos polares da superfície são capazes de interagir com o grupo hidrofílico do surfactante, este irá provavelmente ser adsorvido com o seu grupo hidrofílico orientado em direção à superfície, tornando a superfície mais hidrofóbica; se estes grupos estão ausentes na superfície, o surfactante provavelmente será orientado com o seu grupo hidrofóbico em direção à superfície, tornando-a mais hidrofílica (ROSEN, 2012).

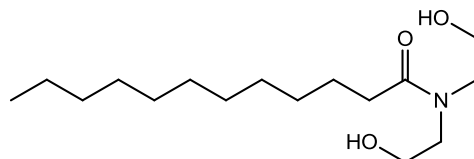
Existem diversos tipos de surfactantes não iônicos, mas o mercado é dominado pelos surfactantes etoxilados, nos quais o grupo hidrofílico é formado por uma cadeia de moléculas de óxido de etileno polimerizada (polioxietilênica) fixada a uma parte apolar. Exemplos de surfactantes não iônicos em que a cadeia polar não é polioxietilênica são os ésteres de sacarose, ésteres de sorbitan, alquil glucosídeos e os ésteres de poliglicerol, que apresentam uma cadeia polar polihidroxílica. As estruturas dos principais surfactantes não iônicos são mostradas na figura 3 (DALTIM, 2011).



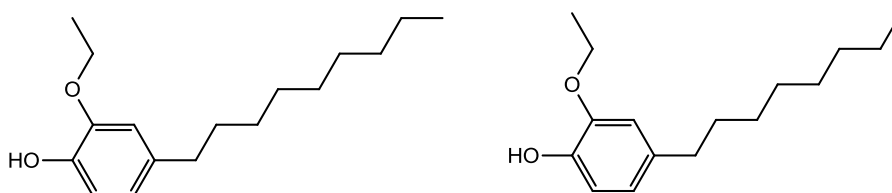
## Ésteres de glicerol



## Alcanolamidas



## Alquifenóis etoxilados



## Ésteres de açúcar

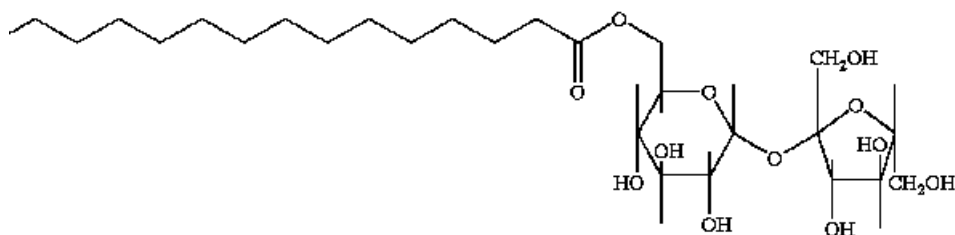


Figura 4. Representação das estruturas dos principais tensoativos não iônicos.

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).

Os surfactantes não iônicos têm a vantagem de que eles são estáveis com a maioria dos produtos químicos em concentrações de utilização usuais. Eles não ionizam na água e não formam sais com íons metálicos e são igualmente eficazes em água mole ou dura. Além disso, a sua natureza química é compatível com outros surfactantes aniônicos, catiônicos, e coloides carregados positiva e negativamente. Estas características fazem com que os surfactantes sejam valiosos como matéria-prima para a formulação de vários produtos industriais utilizados na agricultura, na indústria têxtil, em tintas de emulsão, em produtos de limpeza, nos segmentos da indústria do petróleo, entre outros.

#### **3.1.1.1** **Ésteres de ácidos graxos**

A esterificação de um ácido graxo por um grupo hidrofílico contendo um ou mais grupos hidroxilas (polietilenoglicol, poliálcoois naturais) é utilizada para produzir uma quantidade muito importante de surfactantes não iônicos (~20%). Outra característica que mostra a importância dos ésteres de ácidos graxos é que estes surfactantes não são agressivos ao meio ambiente e ao ser humano, e portanto, podem ser utilizados na indústria farmacêutica, em cosméticos e alimentos (SALAGER, 2002).

Os ésteres podem ser obtidos pela etoxilação de ácidos graxos ou pela reação de esterificação dos ácidos graxos com um polietilenoglicol ou poliol natural (DALVIN, 2011).

Os mono- e di- glicerídeos de ácidos graxos são os mais utilizados como emulsificantes (cerca de 70% do total) e são utilizados desde os anos 30. São usados para favorecer a incorporação de ar nas massas de confeitaria e na fabricação de biscoito. Eles são também utilizados na fabricação de certos vegetais enlatados (FREITAS et al., 2008).

### 3.1.1.1.1 Ésteres de Glicerol

Mono- e di-glicerídeos são os membros comercialmente mais importantes desta série sendo amplamente utilizados como emulsionantes na indústria alimentícia e cosmética. Os monoglicerídeos são ésteres monocarboxílicos de glicerol, em que o grupo carboxílico está em posição  $\alpha$  ou  $\beta$ . Eles são produzidos por esterificação direta de glicerol com ácidos graxos, por glicerólise de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) e por glicerólise de triglicerídeos. Os triésteres são formados a partir dos diglicerídeos e estes por sua vez são formados a partir dos monoglicerídeos (Figura 5) (FARN, 2007).

Nas três vias de produção é necessário o uso de catalisadores para aumentar a velocidade de reação, pois na ausência deles os valores máximos de conversão são de 2 a 3%. No entanto, os catalisadores devem ser removidos e/ou neutralizados após o término da reação, já que eles podem causar odor ruim, instabilidade na cor e, ocasionalmente, diminuição no poder antiespumante do monoglicerídeo (POUILLOUX et al., 1999). Nas reações a partir de FAME ou de ácidos graxos, a distribuição dos isômeros depende da temperatura da reação uma vez que a constante de velocidade para a produção de um éster na posição  $\beta$  é pelo menos uma ordem de grandeza inferior em relação a posição  $\alpha$ . Portanto, existe uma seletividade do processo pela posição  $\alpha$  e, adicionalmente, durante o armazenamento é apresentada uma conversão da posição  $\beta$  para a posição  $\alpha$  (LUTZ JEROMIN; GUENTER; PU, 2000). Quando a reação é entre FAME e glicerol, o catalisador deve ser básico e a remoção do metanol produzido do meio reacional é crucial para deslocar o equilíbrio para o produto desejado. Com relações molares FAME/Glicerol acima de 9:1 acontece uma conversão total produzindo mono- e diglicerídeos, com uma maior proporção de monoglicerídeos em relação à diglicerídeos.

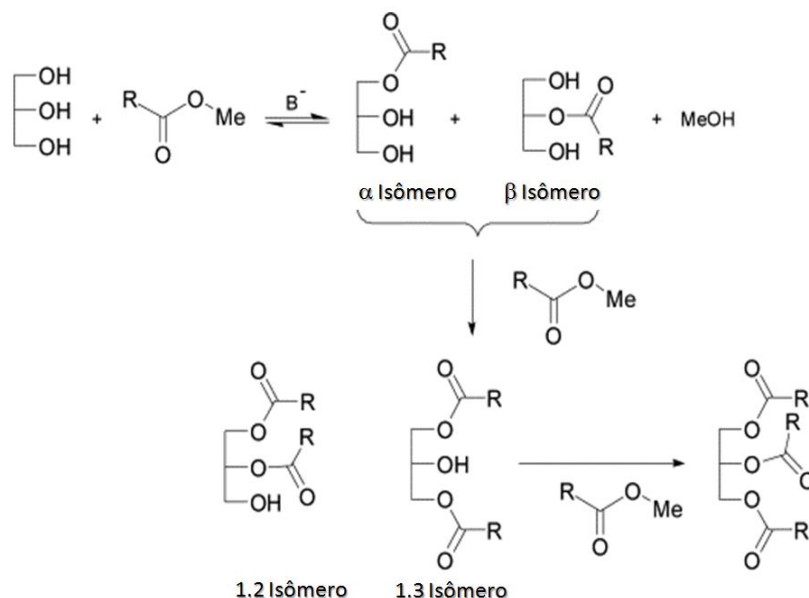


Figura 5. Reações de esterificação consecutiva do glicerol. Adaptado de (CORMA et al., 2005).

Tanto na esterificação com ácidos graxos como na glicerólise de FAME, a seletividade de monoglicerídeos é baixa quando são utilizados catalisadores homogêneos, e esta seletividade parece estar inversamente relacionada com a conversão; uma vez que se consegue uma maior conversão, a produção de diglicerídeos e triglicerídeos aumentam (SUÁREZ PALACIOS, 2011).

Para melhorar a seletividade na obtenção de monoglicerídeos, processos alternativos, tais como a reação do grupo protetor do glicerol (1,2-O-isopropilideno glicerol) com os ésteres de ácidos graxos tem sido estudada (GHANDI et al., 2007). Batovska et al baseados na reação de Mitsunobu, sintetizaram ésteres de glicerol derivados dos ácidos: cinâmico, ferúlico, *p*-cumárico e cafeico. Para lograr a obtenção de monoglicerídeos, o glicerol foi protegido com o 1,2-O-isopropilideno glicerol, seguido da hidrólise do produto com Amberlyst 45. Um 95% de monoglicerídeos foi obtido na síntese com os ácidos cinâmico, ferúlico e *p*-cumárico, no entanto, o ácido cafeico não

reagiu com o 1,2-O-isopropilideno glicerol sob as condições do protocolo de Mitsunobu (BATOVSKA et al., 2005). Por outro lado, Wang et al estudaram a síntese de monopalmitina por meio da transesterificação enzimática de 1,2-O-isopropilideno glicerol com ácido palmítico em presença de Novozym 435 como catalisador, seguido da hidrólise com Amberlyst-15, obtendo 90% de monoglicerídeos. Este método enzimático é mais económico, devido à utilização do ácido graxo como o material de partida, é viável devido à recristalização como método de purificação em vez de coluna cromatográfica. Além disso, é benigna para o ambiente, devido à utilização de lipase, em vez do uso de catalisadores químicos tóxicos (WANG et al., 2013).

As emulsões são dispersões de duas fases líquidas imiscíveis entre si, usualmente água e óleo, estabilizadas pela presença de agentes emulsivos, localizados na interface óleo/água (FRANGE; GARCIA, 2009). Os agentes emulsivos (emulsificantes) como os ésteres de glicerol, contam com um mecanismo de emulsificação que pode induzir dois líquidos imiscíveis para formar uma emulsão estável, sendo os monoglicerídeos desta série os mais importantes, ocupando 60% do mercado (CHENGWEI et al., 2013). Uma emulsão está exposta a fatores externos como tempo (envelhecimento do produto), temperatura (altas e baixas acelerando reações físico-químicas), luz e oxigênio (reações de óxido-redução), umidade (alteração de volume, peso e aspecto) e microrganismos (contaminação). Os fatores internos ou intrínsecos estão relacionados com a incompatibilidade química (alteração de pH, reações de óxido-redução e reações de hidrólise) (NARA; DIAVÃO, 2009).

A estabilidade de uma emulsão depende de forças de atração molecular. Portanto, a coagulação ou floculação é um processo de coesão das partículas, a formação de agregados maiores com uma perda de sedimentação e estabilidade de fase e a subsequente separação de fases, isto é, uma destruição da emulsão. Assim, a estabilidade agregativa pode ser

definida como a capacidade de emulsão para reter a dispersibilidade e a individualidade das gotas. Apesar da mudança de sua mobilidade devido a formação de agregados, as gotas ainda permanecem como tal por um determinado período de tempo chamado de tempo de vida, após o qual pode-se mesclar de forma espontânea com a interface. A fusão das gotículas é chamado de coalescência (SCHICK; HUBBARD, 2006).

### 3.2

#### **Balanco Hidrofílico-Lipofílico**

Em 1949, Griffin introduziu uma modificação da regra de Bancroft com o objetivo de torná-la mais quantitativa e funcional. Daí surgiu o conceito de HLB (sigla do termo em inglês *Hidrofílic Lipofílic Balance*) dos tensoativos, que é um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula em solução.

Este conceito emprega certas fórmulas empíricas para calcular o número de HLB, normalmente dando respostas dentro de uma faixa de 0 a 20 em escala arbitrária. Na parte superior da escala, encontram-se os surfactantes hidrofílicos, que possuem elevada solubilidade em água e geralmente atuam como bons agentes de solubilização, detergentes e estabilizadores para emulsões O/A; na extremidade inferior são agentes tensoativos com baixa solubilidade em água, que funcionam como solubilizantes de água em óleos e bons estabilizadores de emulsão A/O. A eficácia de um dado agente tensoativo na estabilização de um sistema de emulsão, depende do equilíbrio entre os HLBs do tensoativo e da fase de óleo envolvido.

O uso do sistema de HLB é principalmente utilizado para escolher a melhor aplicação de um surfactante. Portanto, é necessária a realização de um número de experiências em que os surfactantes, ou misturas deles, são utilizados para preparar emulsões do óleo em questão. A estabilidade das

emulsões resultantes é avaliada através da medida da quantidade de formação de espuma que ocorre com o tempo (MYERS, 2012).

Griffin escolheu dois tensoativos de referencia, o ácido oleico e o oleato de sodio, e fixou os números HLB arbitrariamente entre 1 e 20, respectivamente. O balanço se dá através da seguinte fórmula:

$$HLB = \sum_{i=1}^n H_i - \sum_{i=1}^n L_i + 7 \quad \text{Eq. 1}$$

onde HLB é o balanço hidrofílico-lipofílico,  $H_i$  é a contribuição dos grupos hidrofílicos, e  $L_i$  é a contribuição dos grupos lipofílicos.

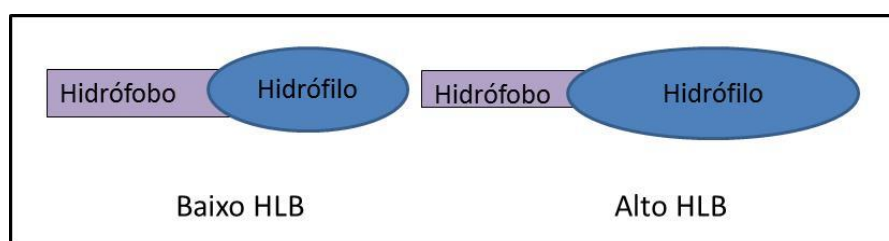


Figura 6. Representação dos surfactantes de baixo e alto HLB. Adaptado de (LEONEZ DA SILVA, 2008)

A Figura 6 mostra proporcionalmente os tamanhos das cadeias hidrofílicas e lipofílicas (hidrofóbicas). Em um tensoativo de alto HLB tem uma cadeia hidrofílica maior do que em um tensoativo de baixo HLB (HOLMBERG et al., 2003). A Tabela 1 apresenta as faixas típicas de valores de HLB e suas aplicações.

Tabela 1. Valores de HLB e potenciais aplicações (RODRIGUES BORGES, 2007)

HLB	APLICAÇÕES
1-3	Agentes antiespumantes
3-6	Agentes emulsificantes (emulsão A/O)
7-9	Agentes de molhabilidade
8-18	Agentes emulsificantes (emulsão O/A)
13-16	Detergentes
16-18	Agentes solubilizantes

### 3.3

#### Propriedades dos Surfactantes

#### 3.3.1

##### Tensão Superficial

As forças de atração entre as moléculas no interior do líquido são isotrópicas (força resultante igual a zero) como mostra na Figura 7a. No entanto, as moléculas na interface líquido-ar não interagem isotropicamente porque as interações moleculares são principalmente entre moléculas na interface e as moléculas no interior do líquido (força resultante diferente de zero). Como resultado, as moléculas na interface do líquido têm maiores energias livres do que as moléculas no interior do líquido. Esta energia livre excedente por unidade de área que existe nas moléculas da interface é definida como a tensão superficial ( $\gamma$ ).



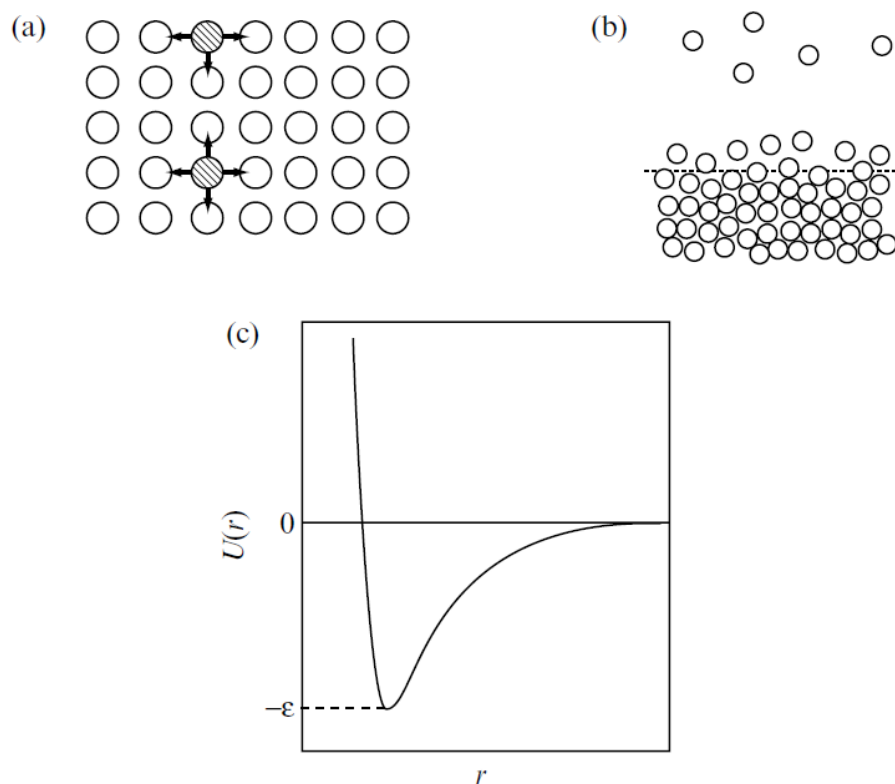


Figura 7. (a) A origem da tensão superficial é encontrada no desequilíbrio das forças de atração sobre uma molécula na interface. (b) Próximo à interface as moléculas estão em grandes separações, e por este fato, elas têm uma energia mais elevada, como é descrito no gráfico (c) da energia *versus* distância (HOLMBERG et al., 2003).

A tensão superficial é uma propriedade termodinâmica que pode ser medida sob temperatura e pressão constante. O seu valor representa a quantidade de trabalho mínimo requerido por unidade de área para criar uma área de superfície maior. A medição da tensão superficial é uma medida da energia livre por unidade de área da superfície entre o líquido e o ar ( $\text{erg cm}^{-2}$  ou  $\text{J m}^{-2}$ ). A tensão superficial é também quantificada como a força normal que atua na interface por unidade de comprimento da interface (perímetro de contato) no estado de equilíbrio ( $\text{dina cm}^{-1}$  ou  $\text{mN m}^{-1}$ ). Devido a esta força, a superfície do líquido tem uma propensão para ocupar uma superfície mínima.

A tensão superficial da água a 20 °C (72,8 dina cm<sup>-1</sup>) é maior do que a tensão superficial de clorofórmio (27,14 dina cm<sup>-1</sup>), mas menor do que a tensão superficial do mercúrio (476 dina cm<sup>-1</sup>). Isto indica que as forças de atração entre as moléculas de água são mais fortes do que as forças de atração entre as moléculas de clorofórmio, mas mais fracas do que as forças de atração entre os átomos de mercúrio (FARN, 2007).

No entanto, define-se a tensão superficial  $\gamma$  como a razão entre o trabalho externo  $W$ , necessário para aumentar a área  $A$  da interface do líquido, e essa área, ou seja:

$$\gamma = \frac{W}{A} \quad \text{Eq. 2}$$

As forças na interface de um líquido são semelhantes às aquelas que mantêm filmes elásticos de sólidos esticados, como balões de borracha. No entanto, como a tensão superficial independe da área da superfície do líquido, esses sistemas são muito diferentes de filmes elásticos sólidos. Quando a área desses filmes é modificada, o número de moléculas na superfície permanece constante. No entanto, as forças e as distâncias entre as moléculas se alteram. Por outro lado, uma alteração na área de uma interface ocorre por meio da variação do número de moléculas, mas a distância média entre elas e a força permanecem praticamente constantes.

Existem diversos métodos de medição da tensão, que são classificados de acordo com o princípio utilizado:

- Métodos baseados na medição de uma força
- Métodos baseados na medição de uma pressão
- Métodos baseados em uma propriedade geométrica

Alguns métodos são apresentados a seguir.

*Método da placa de Wilhelmy:* Neste método de medida da força utiliza-se uma placa de geometria retangular bem conhecida suspensa

verticalmente por uma balança de precisão (Figura 8A). O lado de baixo da placa é colocado verticalmente em contato com a superfície do líquido, de modo que é umedecido (Figura 8B). Então, é exercida uma força vertical sobre a placa para levantá-la. A placa é lentamente levantada, e de cada lado é formada uma interface curva (Figura 8C); a placa é levantada até perder o contato com o líquido (Figura 8D) (SALAGER; ANTON, 2005).

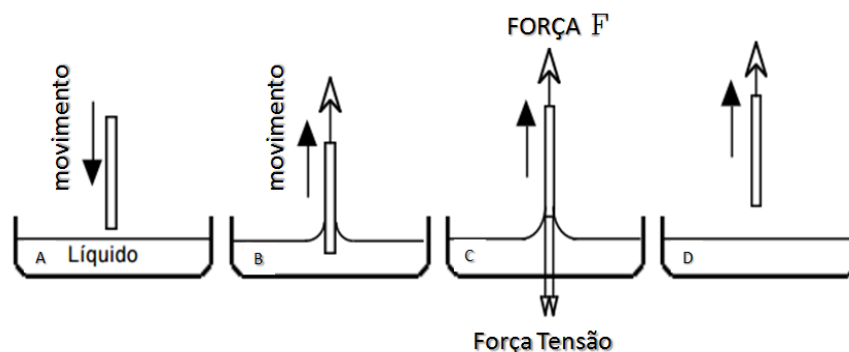


Figura 8. Método da placa de Wilhelmy. Adaptado de (SALAGER; ANTON, 2005).

A força exercida é:

$$P = mg = 2(1 + d)\gamma \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $l$  é a largura da placa e  $d$  a espessura.

A placa, em geral, muito fina é construída de platina ou de papel e sua geometria é conhecida exatamente. A medição da força é feita por fixação da placa a uma balança de torção sensível, com algum tipo de dispositivo de elevação seja para baixar a placa até a superfície do líquido ou elevar a superfície do líquido até a placa. Este método não requer ajustes hidrostáticos como o método do anel. Ele também não pode ser usado para as medições de tensão interfacial para sistemas em que a fase oleosa é a mais densa e é muito difícil de utilizar quando a fase oleosa tem carácter polar, por exemplo, álcoois graxos (SALAGER, 2005).

*Método da pressão máxima de bolha:* Quando um tubo é colocado dentro de um líquido e um gás é injetado no tubo, uma bolha é formada (Figura 9). Pode-se mostrar que a pressão atinge um máximo quando o diâmetro da bolha for igual ao diâmetro do tubo capilar.

Se o diâmetro exceder esse valor, a bolha cresce e é liberada. Um cálculo semelhante à expressão anterior atinge a pressão máxima:

$$P = \frac{2\gamma}{r} + \rho gh \quad \text{Eq. 4}$$

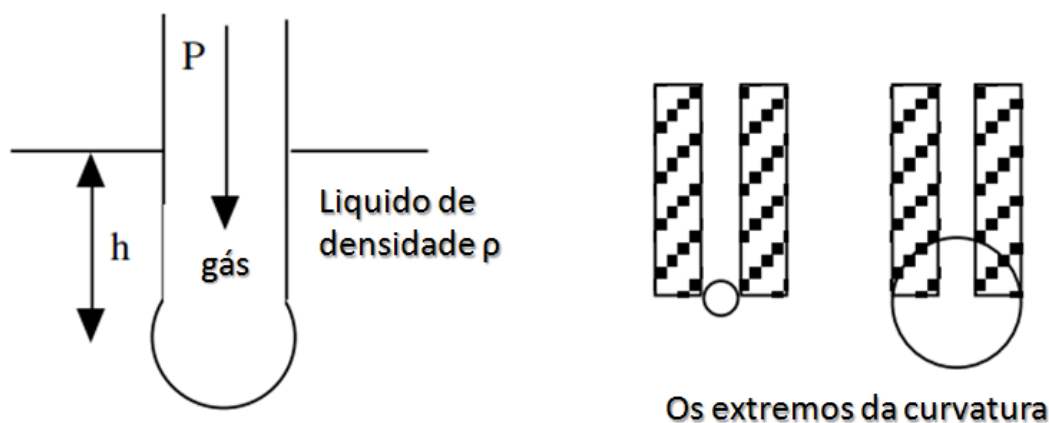


Figura 9. Pressão da bolha- Problemas geométricos. Adaptado de (SALAGER; ANTON, 2005).

Em termos simples, pode-se dizer que o gás tem de vencer a pressão capilar mais a pressão hidrostática.

Os problemas com esse método são a determinação do raio exato de molhabilidade (devido à espessura diferente de zero da parede do capilar, Figura 10) assim como o raio da bolha (não necessariamente esférica). Além disso, este método produz uma nova área de superfície, e portanto, é um método dinâmico (SALAGER; ANTON, 2005).

*Método da gota pendente:* É uma medida de deformação, onde uma gota de líquido é suspensa no extremo de um tubo capilar. Essa gota tende a

ser esférica em virtude da tensão superficial e tende a se alongar verticalmente em consequência da força peso. Conhecendo-se o volume da gota de líquido, seu diâmetro horizontal e seu comprimento na vertical, pode-se calcular a deformação na gota decorrente da força peso (proporcional à aceleração da gravidade conhecida) contrária a força de tensão superficial (que assim pode ser calculada). O equipamento de medida de tensão superficial pelo método da gota pendente é formado por um sistema de microbombeamento de solução e acompanhamento de formação da gota por uma câmara de vídeo. Essa imagem digital é usada para o cálculo do diâmetro e comprimento da gota (DALTIM, 2011).

A medida dos diâmetros  $d_1$  (diâmetro máximo da gota) e  $d_2$  (diâmetro da gota na distância  $d_1$  da extremidade da gota) definidos na figura 10 permitem que a tensão interfacial encontrada mediante os nomogramas de Andreas, Hauser e Outros (SALAGER; ANTON, 2005).

Este método é relativamente simples, uma vez que exige apenas medir dois comprimentos, o que é feito facilmente com um telemicroscópio. No entanto alguma habilidade experimental é necessária para formar uma gota estável (geralmente com uma bureta micrômetro) e para mantê-la livre de oscilação.

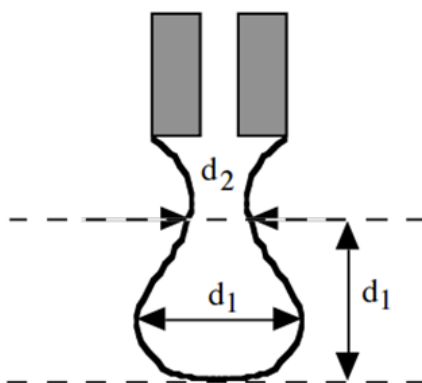


Figura 10. Método da gota pendente. Adaptado de (SALAGER; ANTON, 2005).

### 3.3.2 Concentração Micelar Crítica

Em soluções aquosas, as moléculas dos tensoativos atuam na forma de monômeros, orientando-se preferencialmente nas interfaces, reduzindo a tensão interfacial. Com o aumento da concentração do tensoativo, a tensão interfacial é reduzida até um valor determinado, a partir do qual por mais que se acrescente mais tensoativo, as propriedades do líquido não serão alteradas, pois a interface está saturada.

Devido a esta concentração de "saturação", a adição de surfactante na solução provoca uma solubilização através da formação de agregados de moléculas anfifílicas chamados de micelas.

Caso as micelas sejam formadas na fase oleosa, as moléculas de tensoativo se agrupam de forma a manter, no seu interior, a parte polar da molécula, ficando a parte apolar voltada para o meio oleoso. A presença de micelas na fase oleosa cria, na realidade, locais onde poderão se alojar substâncias polares, como por exemplo, a água, que se refugia no interior da micela. Esta micela comporta-se como se fosse solúvel em óleo, e chama-se micela inversa (LEONEZ DA SILVA, 2008).

Da mesma maneira, se as micelas forem formadas na fase aquosa, as moléculas de tensoativos se agrupam mantendo a parte apolar no interior da micela e a parte polar em contato com a água. A esta micela chama-se micela direta. A Figura 11 ilustra estas micelas:

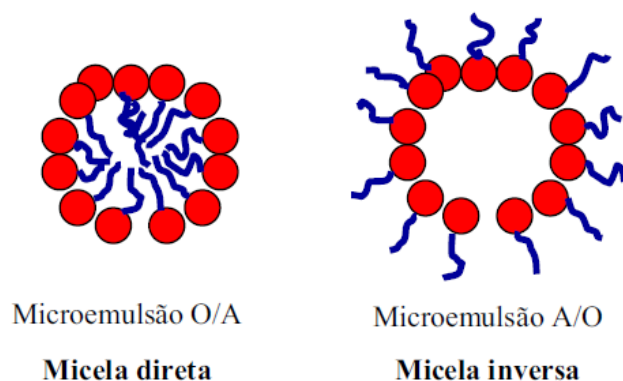


Figura 11. Representação das micelas direta e inversa (LEONEZ DA SILVA, 2008).

A principal razão que leva os monômeros de surfactantes a se associarem sob a forma de micelas é a diminuição da área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas do surfactante e a água.

A concentração onde se inicia o processo de formação das micelas (micelização) é denominada de concentração micelar crítica (CMC), que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante a uma dada temperatura e concentração eletrolítica. Ela pode ser determinada através de medidas de tensão superficial (Figura 12), de condutividade e de fluorescência. As micelas são responsáveis pela catálise micelar e pela solubilização de gorduras (RIZZATTI; ZANETTE; MELLO, 2009).

A CMC não tem um valor exato, mas corresponde a uma zona de transição dentro de certo intervalo de concentração que pode variar em função da espécie tensoativa em questão e cuja amplitude aumenta quando diferentes moléculas de tensoativo são misturadas. No entanto, a CMC é uma característica do tensoativo na água onde ocorre a formação de micelas acima de certa temperatura, chamada de ponto Krafft.

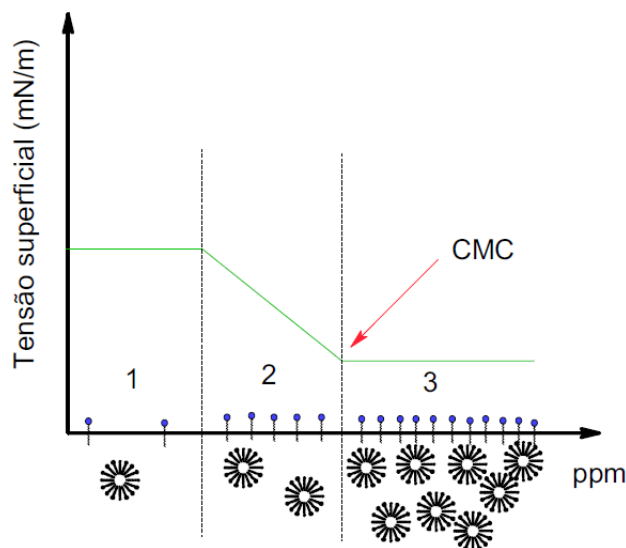


Figura 12. Gráfico da tensão superficial *versus* concentração de surfactante para a determinação da concentração micelar crítica (BIRDI, 2010).

Na Figura 12, podem ser observadas três situações: (1) concentrações muito baixas de surfactante, que não alteram a tensão superficial significativamente; (2) quantidades adicionais implicam no decréscimo dos valores da tensão superficial; e (3) a superfície torna-se saturada e não se nota mais nenhuma variação nas medidas da tensão superficial (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

Com o aumento da concentração de surfactante adicionado, atinge-se a CMC ou, dependendo do tipo de estrutura auto-organizada que contém os compostos anfífilos, a concentração de agregação crítica (CAC). Neste momento começa uma primeira etapa onde aparecem os fenômenos de autoassociação ou autoagregação (ORTEGA, 2009).

O modelo do Hartley descreve o centro da micela como um meio líquido e anidro (HARTLEY, 1936). Consequentemente, o modelo assume o raio máximo da micela como sendo o comprimento do tensoativo, resultando em um número de agregação (número de monômeros presentes na micela) máximo entre 50 e 100 moléculas. A geometria esférica desse modelo é







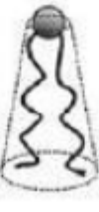
válida em determinadas condições definidas pelos seguintes parâmetros geométricos: área do grupo hidrofílico ( $a_0$ ), volume do grupo hidrofóbico ( $v$ ), e comprimento máximo do grupo hidrofóbico ( $l_c$ ). A seguinte equação descreve como esses parâmetros definem o parâmetro crítico de empacotamento (PCE).

$$PCE = \frac{v}{a_0 l_c} \quad \text{Eq. 5}$$

A Tabela 2 descreve as restrições no parâmetro crítico de empacotamento que definem a geometria micelar:

Tabela 2. Relação entre parâmetro crítico de empacotamento e geometria micelar.

Adaptado de (BOZZO, 2009).

PCE	Geometria do empacotamento	Estrutura micelar
$<1/3$		Esférica
$1/3 - 1/2$		Cilíndrica
$1/2 - 1$		Vesícula
$\sim 1$		Lamela plana
$>1/3$		Micela invertida

No caso de tensoativos não iônicos com grupos hidrofílicos constituídos de polióxidos de eteno, a temperatura apresenta um efeito pronunciado no parâmetro crítico de empacotamento, pois reduz a área do hidrófilo ( $a_0$ ), devido à desidratação parcial dos grupos hidrofílicos (BOZZO, 2009).

Existem vários métodos usados com frequência, como tensiometria, conductometria, fluorimetria e calorimetria, para a avaliação da CMC ou CAC (YAN; LI; ZHAO, 2010).

A eficiência e a efetividade são características básicas essenciais que determinam um bom surfactante. A eficiência é medida através da CMC, enquanto que a efetividade está relacionada com as tensões superficiais e interfaciais (BARROS et al., 2007) (BANAT et al., 2010).

### **3.4**

#### **Filmes de Langmuir**

Filmes de Langmuir é a denominação comumente atribuída a filmes orgânicos finos formados por monocamadas moleculares em uma interface ar-água. Langmuir demonstrou que monocamadas de ácidos graxos poderiam ser ordenadas em uma interface ar-água pela aplicação de uma pressão de superfície. Foi possível então submeter essas monocamadas flutuantes a mudanças de fases correspondentes a uma transformação de um estado gasoso, em que as moléculas não interagem, a um estado sólido, onde as moléculas formariam um filme rígido e organizado (BARBOSA, 2004).

As moléculas tipicamente usadas para a fabricação desses filmes são de natureza anfifílica. Um processo de espalhamento espontâneo é observado quando moléculas anfifílicas são colocadas em uma superfície aquosa. Esse processo é decorrente da busca do sistema em alcançar

energia livre mínima. A parte hidrofílica (polar) da molécula direciona-se para a subfase aquosa e a parte hidrofóbica (apolar) para o ar (Figura 13).

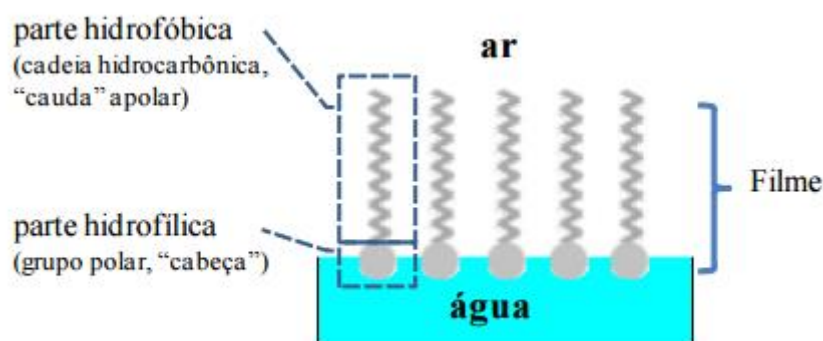


Figura 13. Esquema de uma molécula anfifílica na superfície ar-água (GUIMARÃES, 2009).

Os filmes de Langmuir são espalhados em uma superfície de uma subfase formada por água deionizada ultrapura, colocada em uma cuba de teflon, conhecida como cuba de Langmuir. A cuba possui duas barreiras móveis controladas mecanicamente para comprimir o filme pela diminuição da área superficial livre da cuba (Figura 14).

A isoterma pressão-área, a primeira e mais fundamental caracterização das monocamadas, é monitorada continuamente. Para certo valor crítico da razão área/(número de moléculas), a pressão começa rapidamente a crescer; a fase sólida é então alcançada. Aumentando-se ainda mais a pressão, o filme fino colapsa, podendo ocorrer tanto a solubilização da monocamada na subfase quanto a deformação estrutural do filme flutuante.

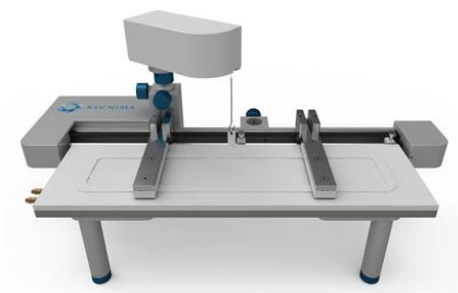


Figura 14. Cuba de Langmuir.

O universo de aplicações dos filmes de Langmuir é vasto e ocupa espaço nas mais diversas áreas, incluindo física, biologia, química e em várias áreas interdisciplinares, como a nanotecnologia, farmácia, biotecnologia, construção de sensores, e muitas outras (BARBOSA, 2004).

### 3.4.1

#### Pressão de Superfície

A definição de pressão de superfície é a diferença entre a tensão superficial de um líquido puro, geralmente água ( $\gamma$  igual a  $72,8 \text{ mN m}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) e a tensão superficial do líquido na subfase com moléculas de caráter anfifílico na superfície, calculada conforme a equação 6:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma_m \quad \text{Eq. 6}$$

onde  $\gamma_0$  representa a tensão superficial do líquido puro; e  $\gamma_m$  é a medida da tensão superficial após a deposição de moléculas na superfície.

A pressão de superfície pode ser medida de diversas formas, porém, a mais usual é pelo método da placa de Wilhelmy, que determina a força originada pela tensão superficial sobre um sensor, que pode ser uma placa, ou mais comumente, um papel de filtro que está imerso parcialmente na subfase (Figura 15). Após o posicionamento das moléculas na superfície e a formação do filme, a tensão superficial tende a diminuir, e consequentemente, a pressão de superfície aumenta (GUIMARÃES, 2009).

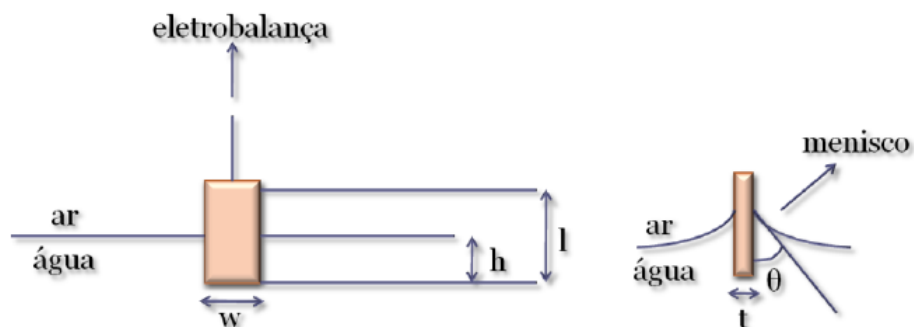


Figura 15. Ilustração de um sensor de papel de filtro imerso parcialmente na água, como no método de Wilhelmy (PAVINATTO, 2010).

Três forças atuam sobre o sensor: seu peso ( $P$ ) e a força que origina a tensão de superfície ( $\gamma$ ) puxando-o para baixo, e o empuxo ( $\xi$ ), empurrando-o para cima. A força resultante medida pela balança pode então ser simplesmente descrita pela equação 7 ou, de maneira mais detalhada, pela equação 8. Nessas equações, definem-se os seguintes parâmetros como  $\rho$  = densidade,  $t$  = espessura,  $l$  = comprimento,  $w$  = largura,  $h$  = comprimento da parte da placa imersa na água,  $g$  = aceleração da gravidade,  $\gamma$  = tensão de superfície e  $\theta$  = ângulo de contato entre a água e a placa. Os sub-índices “p” e “a” indicam que os parâmetros se referem, respectivamente, a placa ou a água.

$$F = P + \gamma - \xi \quad \text{Eq. 7}$$

$$P = l_p w_p t_p \rho_p g$$

$$\gamma = 2(w_p t_p)(\cos \theta) \gamma_a$$

$$\xi = h_a w_p t_a \rho_a g$$

$$F = l_p w_p t_p \rho_p g + 2(w_p t_p)(\cos \theta) \gamma_a - h_a w_p t_a \rho_a g \quad \text{Eq. 8}$$

Para uma placa em posição estacionária (peso e empuxo constantes), a pressão de superfície é obtida pela variação da força medida pela eletrobalança segundo a equação 9 (uma forma reduzida da equação 8):

$$\frac{\pi - \Delta\gamma - \Delta F}{2(w_p t_p)(\cos \theta)} \quad \text{Eq. 9}$$

Considerando que a água molha completamente a placa (ou papel de filtro), ou seja,  $\theta = 0$  e  $\cos \theta = 1$ , e que  $w$  é muito maior que  $t$  para uma placa de 1 cm de largura e aproximadamente 0,1 mm de espessura (espessura típica de papéis de filtros comerciais), a equação se reduz à forma da equação 10.

$$\frac{\pi - \Delta\gamma - \Delta F}{2w_p} \quad \text{Eq. 10}$$

A partir deste princípio de medida fica claro que alguns cuidados experimentais são importantes para obter resultados corretos. Dois exemplos são: 1) necessidade de perfeita correspondência entre a largura do papel usado e aquela informada para o software da cuba, o qual é usado nos cálculos. 2) uso de papéis de filtro perfeitamente limpos, pois é necessário que a suposição da molhabilidade total seja verdadeira. Com base nas equações, nota-se que a sensibilidade da medida pode ser aumentada com o uso de papéis com maiores razões de largura em relação à espessura. Entretanto, a largura máxima do papel normalmente é limitada pela estabilidade do mesmo após ser umedecido, pois papéis muito largos podem se curvar o que resulta em erros (PAVINATTO, 2010).

### 3.4.2 Isotermas de Langmuir $\pi$ -A

O indicador mais importante das propriedades da monocamada de um material anfifílico é encontrado através da medição da pressão de superfície

como uma função da área da superfície da água disponível para cada molécula (KSV Instruments, 2013).

A primeira medida de uma isoterma  $\pi$ -A foi realizada por Pockels. Depois, Lord Rayleigh foi inspirado para realizar seus próprios experimentos, a partir do qual ele concluiu que essas camadas eram da espessura de uma única molécula (HUANG, 2009). Quando a temperatura é mantida constante ao longo do processo, obtém-se uma isoterma de compressão (isoterma  $\pi$ -A) como ilustrada na Figura 16.

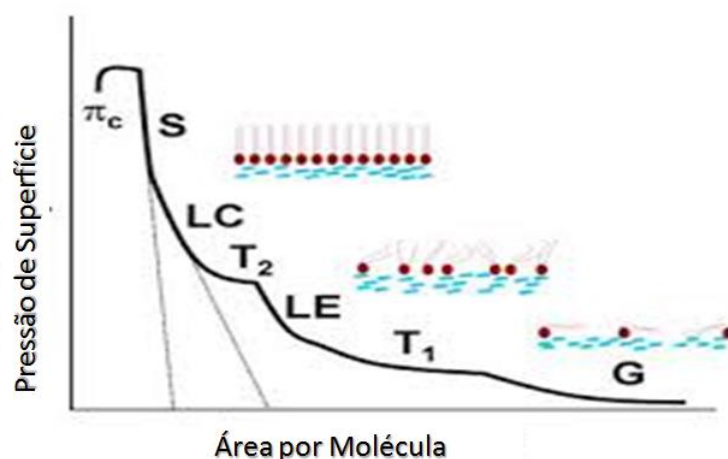


Figura 16. Isotermas  $\pi$ -A de um fosfolípido (DPPC) (GUIMARÃES, 2009).

As monocamadas principalmente existem no estado gasoso (G) e na compressão podem sofrer uma transição de fase para o estado de líquido expandido (LE). Após uma compressão adicional, a fase LE sofre uma transição para o estado líquido condensado (LC), e com densidades ainda mais elevadas a monocamada finalmente atinge o estado sólido (S). Se a monocamada é ainda mais comprimida depois de atingir o estado S, a monocamada sofre colapso em estruturas tridimensionais. O colapso causa uma diminuição rápida na pressão de superfície (KSV Instruments, 2013).



No entanto, é de se notar que o número e a complexidade das fases observadas numa isoterma muda em função do sistema estudado e as condições experimentais em que as isotermas são medidas.

A morfologia causada pela coexistência de estados em uma monocamada pode ser visualizada utilizando microscopia de fluorescência, ou por microscopia de ângulo de Brewster (BAM), técnicas versáteis desenvolvidas nas últimas décadas (PÉREZ, 2005).

Uma isoterma experimental típica para um ácido graxo, no caso o ácido esteárico, está representada na Figura 19.

Examinando-se a isoterma, notam-se algumas regiões distintas. Conforme a área superficial é reduzida de seu valor inicial alto, há uma investida gradual da pressão de superfície até que uma região aproximadamente horizontal é alcançada, conforme observado na inserção da Figura 17. Nesta região, as cadeias hidrofóbicas, as quais estavam distribuídas originalmente próximas da superfície, começam a se erguer. A pressão de superfície em que isto ocorre é muito baixa ( $< 1 \text{ mN m}^{-1}$ ) devido à fraca interação entre a água e as cadeias hidrofóbicas; portanto esta porção da isoterma frequentemente não é resolvida pelo equipamento.

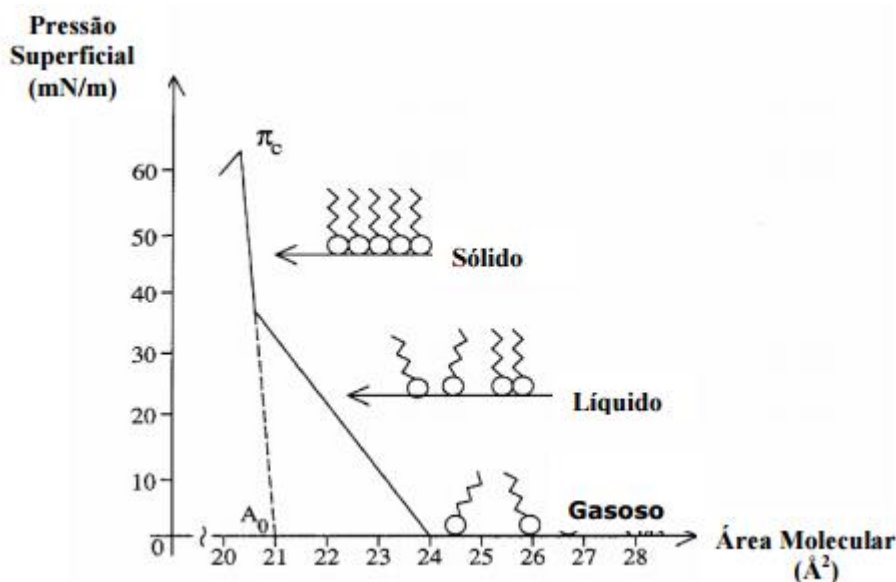


Figura 17. Isoterma pressão/área de ácido esteárico em uma subfase aquosa (ALMEIDA, 2003).

Na sequência do experimento observa-se uma segunda transição abrupta para uma região linear com tangente mais íngreme, onde a compressibilidade é aproximadamente constante. Quando se atinge uma área superficial de cerca de  $0.20 \text{ nm}^2$  por molécula há novamente uma transição de fase repentina. Esta ocorre devido a outra mudança de fase e representa uma transição para um arranjo ordenado semelhante a uma fase sólida do filme bidimensional de moléculas (DA SILVA ROBAZZI, 2002).

As isotermas  $\pi$ -A proporcionam informação sobre a estabilidade da monocamada na interface ar-água, da organização das moléculas na monocamada e das interações entre elas.

### 3.4.3 Elasticidade superficial Estática e Dinâmica

A compressibilidade bidimensional  $C_s$  de uma monocamada em qualquer área  $A$  é definida por:

$$C_s = -\frac{1}{A} \left( \frac{\delta A}{\delta \pi} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

É mais conveniente, utilizar o recíproco de  $C_s$  para discutir as propriedades dos filmes: este é chamado o módulo de compressão,  $C_s^{-1}$ , e possui as dimensões de dina cm<sup>-1</sup> ou mNm<sup>-1</sup> (DAVIES; RIDEAL, 1963).

O módulo de compressão ( $C_s^{-1}$ ) é definido matematicamente como:

$$C_s^{-1} = -A \left( \frac{\delta \pi}{\delta A} \right) \quad \text{Eq. 12}$$

onde  $\pi$  é a pressão superficial e  $A$  é a área considerada. A magnitude de  $C_s^{-1}$  está relacionada ao estado do filme, sendo tanto maior quanto mais condensada for a monocamada. De acordo com Davies e Rideal (1963) existe uma correlação entre os estados da monocamada e os valores de  $C_s^{-1}$  (PIRES, 2008). O módulo de compressão, que é uma medida da elasticidade do filme, é fundamental nas propriedades cinéticas das monocamadas, em especial na estabilidade da espuma (DAVIES; RIDEAL, 1963).

Isotermas de  $C_s$  ou  $C_s^{-1}$  podem ser traçadas em função da área por molécula ou mesmo da pressão de superfície, e são especialmente úteis na determinação de regiões de transição de fase. Por exemplo, transições de 1ª ordem, como nas isotermas de muitos fosfolipídios, aparecem como patamares com valores próximos a zero nos gráficos de  $C_s^{-1}$  versus  $A$  e como picos nos gráficos de  $C_s$  versus  $A$ .

A elasticidade interfacial de filmes pode ser determinada em regime dinâmico através de experimentos de oscilação das barreiras da cuba, que se fecham e abrem em movimento oscilatório. Paralelamente a esse movimento, a oscilação do valor de pressão de superfície é monitorada, e uma resposta elástica ou viscoelástica pode ser inferida pela correspondência ou não de ambas as oscilações. Embora esse método

produza resultados bastante reprodutíveis e confiáveis, a medida pode ser realizada apenas para baixos valores de frequência e pequenas amplitudes de oscilação (PAVINATTO, 2010).

O parâmetro central que descreve o comportamento de superfícies submetidas à compressão/expansão é chamado de módulo dilatacional superficial. O seu valor de equilíbrio é identificado com o módulo de Young para interfaces e corresponde à elasticidade de Gibbs no caso de substâncias solúveis. Quando as velocidades de difusão na interface são mais importantes que a difusão do interior para a interface, o efeito Marangoni prevalece. Em ambos os casos o módulo dilatacional superficial, ou elasticidade Gibbs-Marangoni, é definido como:

$$E = \frac{d\gamma}{d\ln A} \quad \text{Eq. 13}$$

Nesta equação,  $d\gamma$  representa a variação infinitesimal de tensão superficial em função de uma variação relativa na área  $dA/A = d\ln A$ . Desta forma, as presenças de gradientes de tensão superficial resultarão em uma movimentação de moléculas do interior da solução (Gibbs) ou de regiões da própria superfície (Marangoni) de modo que moléculas em regiões de menor tensão superficial migrarão para regiões de maior tensão superficial. Este gradiente pode ser provocado, por exemplo, por alterações na área. De maneira geral, o valor numérico do módulo  $E$  dependerá da escala de tempo aplicada, e este módulo determina tanto a resistência à variação de tensão superficial, bem como a velocidade com que essa gradiente desaparece, uma vez cessada a deformação sobre o sistema.

Como dito anteriormente, um comportamento perfeitamente elástico da superfície é aquele em que processos de relaxação, que tendem a desviar a tensão superficial do seu valor de equilíbrio, não ocorram no intervalo de tempo do experimento. Quando processos de relaxação ocorrem, atribui-se à superfície um comportamento viscoelástico. Neste caso,

diferenças de fase ocorrem entre a variação de  $\gamma$  e variação de área, fato que foi formalmente considerado pela introdução de um módulo complexo:

$$E = E' \cos \theta + iE'' \sin \theta \quad \text{Eq. 14}$$

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  $\theta$  é o ângulo de fase (MORIMOTO NOBRE, 2007).

### 3.5

#### **Espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS)**

Em 1966, Robert G. Greenler desenvolveu a espectroscopia de infravermelho no modo reflexão-absorção (IRRAS), uma variante da espectroscopia IR tradicional, realizada por transmissão (GREENLER, 1966). Esta técnica pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição química de uma amostra.

A região do infravermelho, de 200 a 12.500  $\text{cm}^{-1}$  (50000 a 800 nm), situa-se no espectro eletromagnético entre as regiões do microondas e da luz visível, sendo que a faixa de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$  (25000 a 2500 nm) abrange as frequências de vibração da maioria das ligações químicas. Por este fato, a IRRAS é uma técnica que possibilita a identificação da estrutura molecular de compostos.

As ligações químicas possuem frequências de vibração específicas correspondentes aos níveis de energia vibracional. Tais frequências dependem da geometria molecular e das massas dos átomos. Uma amostra colocada em um espectroscópio de infravermelho, e exposta a diferentes comprimentos de onda, absorve luz quando a frequência da radiação incidente corresponde à energia de vibração de uma dada ligação química.

Para que ocorra a absorção da radiação, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolo durante a vibração. As frequências de ressonância podem ser relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada extremidade dela (CIPRIANO RANGEL, 2012).

Na técnica IRRAS, a medida é realizada com o material suportado sobre um substrato refletor, como metais. O campo elétrico na superfície refletora é amplificado porque a componente da luz refletida interfere com a luz incidente (para ângulos de incidência rasantes, em torno de  $80^\circ$ ), o que permite realizar a medida para filmes extremamente finos (da ordem de alguns nanômetros). Outra peculiaridade é a regra de seleção superficial, que determina que somente a luz p-polarizada (polarizada paralelamente ao plano de incidência) possui refletividade na superfície e, portanto, somente momentos de dipolo com componente de vibração nessa direção (fora do plano da superfície) podem ser detectados. Essa regra de seleção, aplicável somente a substratos metálicos, surge do fato de que a luz s-polarizada refletida possui atraso de fase de  $180^\circ$  em relação ao feixe incidente. Dessa forma, a interferência de ambos os feixes (incidente e refletido) anula o campo elétrico (PAVINATTO, 2010).

A técnica de IRRAS foi aplicada pela primeira vez a filmes de Langmuir em 1985 por Richard Dluhy e Donald Cornell (DLUHY; CORNELL, 1985). As bases teóricas para os experimentos de IRRAS realizados para filmes sobre superfícies metálicas ou água foram descritas na literatura, que também mostrou a viabilidade de seu emprego para monocamadas do fosfolípido DSPC (diestearoil fosfatidil colina) (PAVINATTO, 2010).

Apesar do seu potencial no estudo estrutural das monocamadas, a aplicação da técnica de IRRAS *in situ* na interface ar-água apresenta algumas dificuldades inerentes. Em primeiro lugar, os momentos de transição são relativamente fracos; os coeficientes de absorção são, tipicamente, cerca de 20 a 1000 vezes menos intensos que os momentos de transição eletrônica. Outro fator é que a refletividade do infravermelho na água é

pequena. Além disso, há um efeito significativo do fundo nas medidas, pois a intensidade de absorção ou reflexão resultante da interação da radiação infravermelha com a monocamada ou filme de Langmuir é muito baixa, devido ao pequeno número de moléculas no filme. Também contribuem para este fundo, as bandas intensas de água líquida, vapor de água e CO<sub>2</sub>, que costumam interferir na região do infravermelho-médio (FERREIRA et al., 2005).

Uma abordagem alternativa é a espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS) que foi desenvolvida por Willian Golden e colaboradores no início dos anos 80. Possui uma vantagem sobre o IRRAS convencional em que a refletividade modulada é independente da absorção isotrópica de água. Nesta técnica, um modulador fotoelástico gera estados alternados lineares de luz polarizada. Por conseguinte, o efeito de interferência de vapor de água e dióxido de carbono pode ser substancialmente reduzido (MENDELSON; MAO; FLACH, 2010).

A técnica de PM-IRRAS baseia-se na alternância da polarização da luz incidente entre s e p com uma frequência da ordem de dezenas de kHz. Dessa forma, ambos os espectros podem ser medidos quase que simultaneamente e a refletividade diferencial (S) pode ser calculada pela equação 15, a partir da refletividade de ambas as polarizações, R<sub>s</sub> e R<sub>p</sub>.

$$S = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} \quad \text{Eq. 15}$$

A técnica de PM-IRRAS foi aplicada pela primeira vez a filmes de Langmuir por Daniel Blaudez e colaboradores na década de 90 (ULRICH; VOGEL; FE, 1999). Para filmes na interface ar-água é possível estimar a orientação relativa de grupos químicos componentes das moléculas a partir da refletividade diferencial (PAVINATTO, 2010).

### 3.6

#### Microscopia no ângulo de Brewster (BAM)

A microscopia no ângulo de Brewster foi desenvolvida simultaneamente por Hénon e Meunier e por Hönig e Möbius em 1991. Esta é baseada em um truque usando óptica básica, onde duas fases diferentes e dois índices de refração diferentes são encontrados ( $n_1$  e  $n_2$ , respectivamente). No caso do ar e da água, os índices de refração são  $n_{\text{air}} = 1,00$  e  $n_{\text{water}} = 1,33$ . O ângulo de Brewster ( $\theta_{\text{Brewster}}$ ) é definido como o ângulo de incidência na qual a radiação p-polarizada não é refletida na interface de meio. O valor do ângulo de Brewster pode ser previsto utilizando a equação de Fresnel (GINER-CASARES; BREZESINSKI, 2012):

$$\theta_{\text{Brewster}} = \arctan(n_2 / n_1) \quad \text{Eq. 16}$$

O princípio de utilizar o ângulo de Brewster para obter uma imagem de uma monocamada em água do substrato é ilustrado na figura 18. Desde a sua introdução, tornou-se a técnica padrão para a imagiologia de películas finas sobre superfícies líquidas. Quando é combinado com uma técnica de Langmuir, o método pode ser utilizado para relacionar as imagens BAM com pontos característicos de transição de fase de uma isoterma de Langmuir. Isto dá informações valiosas sobre a dinâmica de formação da monocamada (BIOLIN SCIENTIFIC, 2014).



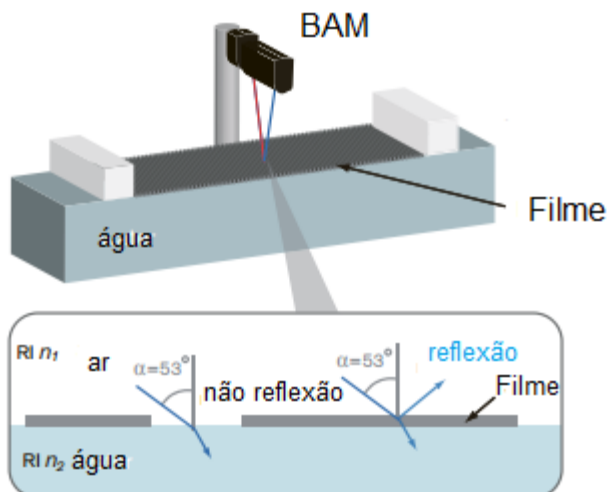


Figura 18. O princípio na microscopia no ângulo de Brewster. Adaptado de (BIOLIN SCIENTIFIC, 2014).

O grande interesse em se caracterizar/conhecer morfológicamente monocamadas formadas na interface ar-água, ou seja, identificar os domínios característicos das fases das monocamadas conduziu ao desenvolvimento desta técnica.

Dentre as informações que a técnica de BAM permite obter, pode-se citar:

- A morfologia de monocamadas formadas por moléculas anfifílicas;
- A orientação dos domínios na monocamada;
- Estimativa da espessura relativa da monocamada (PIRES, 2008).

## 4 Metodologia

### 4.1 Materiais

Tabela 3. Materiais usados nas diferentes sínteses de ésteres feitas neste trabalho.

Reagente	Procedência
Ácido Octanóico 99.5%	Vetec Química Ltda.
Ácido Decanóico 99%	Acros Organics.
Ácido Octadecanóico 95%	Vetec Química Ltda.
Metanol	Vetec Química Ltda.
Ácido p-toluenosulfônico 98.5%	Vetec Química Ltda.
Sulfato de Sódio Anidro 99%	Synth.
1,2-O-Isopropilideno glicerol	Sigma Aldrich
Carbonato de Sódio	Quimibrás Indústrias Químicas P.A
Éter	Vetec Química Ltda.
Caprilato de metila	Sintetizado neste trabalho
Caprato de metila	Sintetizado neste trabalho
Estearato de metila	Sintetizado neste trabalho
Etanol 95%	Vetec Química Ltda.
Resina Amberlyst 15	Sigma Aldrich

### 4.2 Sínteses de ésteres metílicos de ácidos graxos e de monoésteres de glicerol

Esta seção se dividirá em duas etapas: A primeira etapa descreve a síntese de ésteres metílicos de ácidos graxos e a segunda etapa a síntese de monoésteres de glicerol, os quais serão feitos a partir da

transesterificação de solketal (1,2-O-Isopropilideno glicerol) com os ésteres metílicos sintetizados na primeira etapa, seguido de uma hidrólise do produto obtido.

#### 4.2.1

##### Etapla 1: Sínteses de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME)

A série de ésteres metílicos foi obtida por meio da reação de esterificação entre o metanol (64 gramas, 2 mol) e três diferentes ácidos graxos: ácidos octanóico, decanóico e octadecanóico (0,2 mol) reagindo de forma individual seguindo o protocolo descrito por (LOPES et al., 2010). A descrição dos ésteres metílicos sintetizados é mostrada na Figura 19.

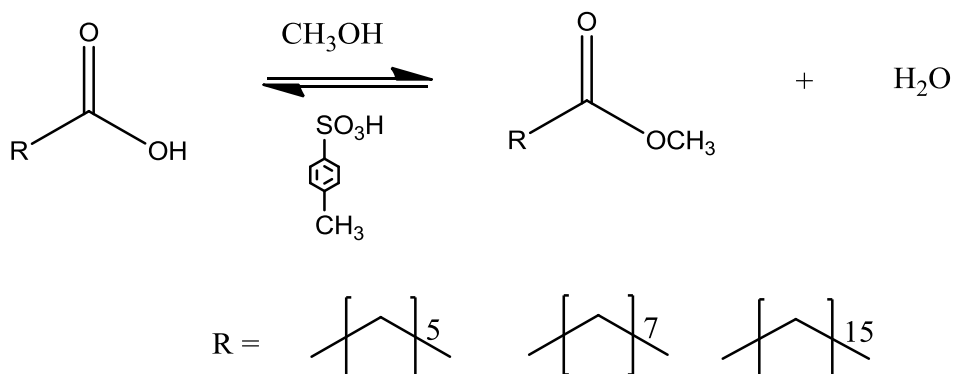


Figura 19. Descrição da reação de esterificação entre o metanol e diferentes ácidos. Adaptado de (LOPES et al., 2010).

Em um balão contendo o ácido graxo adicionou-se 80 mL (2 mol) de solução metanólica contendo 1,5% em massa de ácido p-toluensulfônico em relação ao ácido graxo. A mistura reacional foi mantida à temperatura constante de 60 °C e agitação magnética por 4 horas. Após, transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação, adicionou-se éter etílico e lavou-se a fase etérea com água destilada. Após a separação das fases, adicionou-se sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a fase etérea, filtrou-se e

evaporou-se o solvente. A reação foi monitorada por cromatografia de camada delgada (CCD) utilizando como eluente hexano:acetato de etila, 9:1.

#### 4.2.2

#### Etapa 2: Sínteses de monoésteres de glicerol

A série de monoésteres de glicerol foi obtida em duas etapas: na primeira etapa foi feita a reação de transesterificação entre o 1,2-O-Isopropilidenglicerol (39,6 gramas, 0,3 mol) e três diferentes ésteres metílicos de ácidos graxos: monooctanoato de metila, monodecanoato de metila e monooctadecanoato de metila (0,1 mol) e na segunda etapa foi feita a hidrólise do produto formado de forma individual seguindo o protocolo descrito por (YU et al., 2003). A descrição dos surfactantes sintetizados é mostrada na Figura 20.

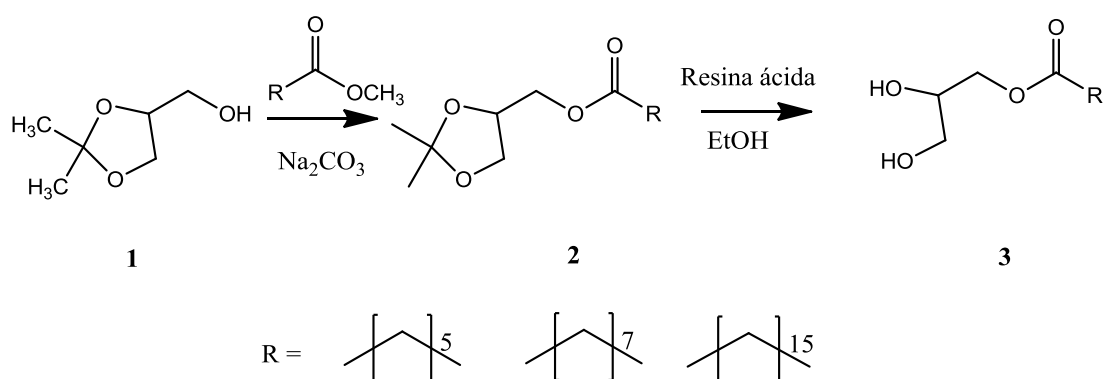


Figura 20. Descrição da reação de transesterificação entre o 1,2-O-Isopropiliden glicerol e diferentes ésteres metílicos de ácidos graxos e posterior hidrólise. Adaptado de (YU et al., 2003).

Em um balão contendo o éster metílico adicionou-se 37,2 mL (0,3 mol) de 1,2-O-isopropiliden glicerol (1) e 0,2 g (0,002 mol) de carbonato de sódio, mantendo-se à temperatura constante de 180°C e agitação magnética por 6 horas. Após, o metanol formado durante a reação foi removido por uma

corrente de nitrogênio e o excesso de 1,2-O-isopropiliden glicerol foi removido sobre vácuo e o resíduo foi dissolvido em éter, lavou-se com água destilada para remover o carbonato de sódio e obter o produto (**2**). O composto **2** foi colocado em etanol (95%, 20 ml) na presença da resina Amberlyst 15 (1.0 g) por 3 horas sob refluxo e agitação magnética constante. A mistura foi filtrada para remoção do catalisador, o excesso de etanol evaporado obtendo-se o composto **3**.

A figura 21 mostra o equipamento utilizado para a esterificação e transesterificação da serie de ésteres de metila e de glicerol.



Figura 21. Equipamento utilizado na síntese do éster de metila e os monoésteres de glicerol.

#### 4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho (IV) dos reagentes e produtos foram obtidos em espectrômetros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, de fabricação Nicolet 740 FTIR, com detector DTGS KBr e BeamsplitterKBr. Foram empregadas as técnicas convencionais de

preparação de pastilhas em KBr para sólidos ou de filme para líquidos. Os espectros foram adquiridos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 scans por amostra.

#### 4.2.4

#### **Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ) e Carbono 13 (RMN $^{13}\text{C}$ )**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos a 200 MHz em um espectrômetro Bruker, modelo Avance DPX-200, onde se utilizou o tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os reagentes e produtos (cerca de 45mg) foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e transferidas para um tubo de RMN de 5 mm. Os valores de deslocamento químico ( $\delta$ ) foram referidos em partes por milhão (ppm) em relação ao TMS.

#### 4.3

#### **Filmes de Langmuir**

A preparação dos filmes de Langmuir dos monoésteres de glicerol adsorvidos na interface ar-água foram feitos em uma cuba de Langmuir (KSV Nima, Biolin Scientific, Finlândia), controlada por computador com o software KSV NIMA LB. A cuba retangular ( $300 \times 75 \text{ mm}^2$ ) de politetrafluoretileno (PTFE) conta com duas barreiras móveis, 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 de superfície foi medida pelo método de Wilhelmy utilizando papel de filtro. Antes de começar os experimentos a cuba foi limpada repetida e cuidadosamente com acetona com intuito de eliminar qualquer contaminante.

As soluções dos monoésteres de glicerol foram preparadas em clorofórmio com grau de pureza HPLC, com uma concentração de  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  para todos os compostos, as quais se utilizaram como soluções de espalhamento para a formação das monocamadas de surfactante. Um volume de 20-30  $\mu\text{L}$  destas soluções foi espalhado na subfase aquosa (água deionizada purificada pelo sistema Milli-Q Plus, Millipore) adicionado gota a gota com ajuda de uma microseringa de 50  $\mu\text{L}$  (Hamilton, EUA). Depois de passados 20 minutos para permitir a completa evaporação do solvente, foram registradas as isotermas de Langmuir em um gráfico de pressão de superfície  $\pi$  ( $\text{mN m}^{-1}$ ) *versus* a área molecular média ( $\text{\AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$ ). A velocidade de compressão foi de  $10,0 \text{ mm min}^{-1}$  para todos os experimentos.

#### 4.3.1

##### **Espectroscopia de reflexão-absorção de infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS)**

As medidas de PM-IRRAS foram feitas em um equipamento modelo PMI550 da KSV Instruments (Finlândia), que conta com lâmpada de Carbetto de Silício (Globar) como fonte de luz IR, um modulador de polarização fotoelástico composto por um cristal de ZnSe, e um detector de HgCdTe (MCT) modelo PCI-3TE-10.6 com área ativa de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ . Todas as medidas foram realizadas com ângulo da luz incidente de  $80^\circ$  e à temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . O sinal coletado pelo detector é amplificado por um *lock-in* e dividido nas componentes s e p pelo software, o qual calcula a refletividade diferencial pela equação 15.

#### 4.4

##### **Elasticidade superficial estática e dinâmica**

Para determinar as propriedades mecânicas das monocamadas no regime estático foi avaliada a compressibilidade bidimensional do filme molecular ( $C_s$ ), e o módulo de compressão dos filmes ( $C_s^{-1}$ ), calculados a

partir dos dados das isotermas de Langmuir  $\pi$ -A de acordo com as equações 11 e 12.

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) (figura 22), 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 (2.5 g/250mL para o composto monooctanoato de glicerol (C-8); 1.3 g/250mL para o composto monodecanoato de glicerol (C-10) e  $3,16 \times 10^{-3}$  g/250mL para o composto monooctadecanoato de glicerol (C-18)). 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 seu componente real e imaginário, foram então determinados.



Figura 22. Tensiômetro TRACKER do fabricante Teclis.



## 4.5

### Microscopia no ângulo de Brewster

A morfologia dos filmes de Langmuir dos monoésteres de glicerol foi monitorada com um microscópio no ângulo de Brewster (BAM), modelo BAM 2 Plus (Nano Film EP4 tecnologia Alemanha). O microscópio (Ultra objetivo) está ligado a uma câmara de alta qualidade GigE CCD e a uma fonte de luz (480 nm laser), as quais estão acopladas à cuba de Langmuir NIMA e a velocidade de compressão durante o procedimento de captura de imagem foi a mesma que para as isotermas de pressão de superfície. Neste experimento, o feixe incidente de luz polarizada p com o ângulo de Brewster (perto de 53°) sobre a superfície de água limpa não é refletida. As diferenças no índice de refração devido à formação de monocamada permite a luz ser refletida, produzindo assim uma imagem. Na escala de cinza, as regiões mais escuras representam a superfície da água limpa (sem reflexão de luz), enquanto o mais brilhante correspondem as monocamadas.

## 4.6

### Concentração de Agregação Crítica

Para determinar a concentração de agregação crítica (CAC) foi usada a fluorescência do pireno de acordo com a literatura (PIÑEIRO; NOVO; ALSOUFI, 2014). A partir de uma solução estoque 5 mM de pireno em etanol, preparou-se duas soluções aquosas 1  $\mu$ 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 solução do surfactante foi sequencialmente diluída com a solução B, mantendo a concentração do fluoróforo constante em todos os casos e a intensidade da fluorescência foi determinada. Quando o espectro de fluorescência foi registrado, calculou-se a razão  $I_1/I_3$ , onde  $I_1$  é a emissão a 371,1 nm, e  $I_3$  a emissão a 381,6 nm. Devido à sensibilidade ao ambiente das intensidades de emissão destes dois picos das moléculas de pireno, elas podem ser

utilizadas para monitorar o comportamento da solução de surfactante. Finalmente, a CAC foi determinada pela mudança do coeficiente angular em um gráfico da razão de intensidade 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.

## **5**

### **Resultados e discussão**

Nesta seção, se apresentam os resultados da caracterização química da síntese tanto dos ésteres metílicos de ácidos graxos como dos monoésteres de glicerol, os quais são discutidos. Em seguida, as propriedades físicoquímicas, mecânicas e interfaciais dos monoésteres de glicerol e de seus filmes de Langmuir são apresentadas e avaliadas.

#### **5.1**

##### **Síntese e Caracterização de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos**

Os ácidos octanóico, decanóico e octadecanóico bem como os ésteres metílicos desses ácidos graxos formados durante a esterificação foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (IV). Na figura 23 se apresenta o espectro do ácido octadecanóico e do octadecanoato de metila.

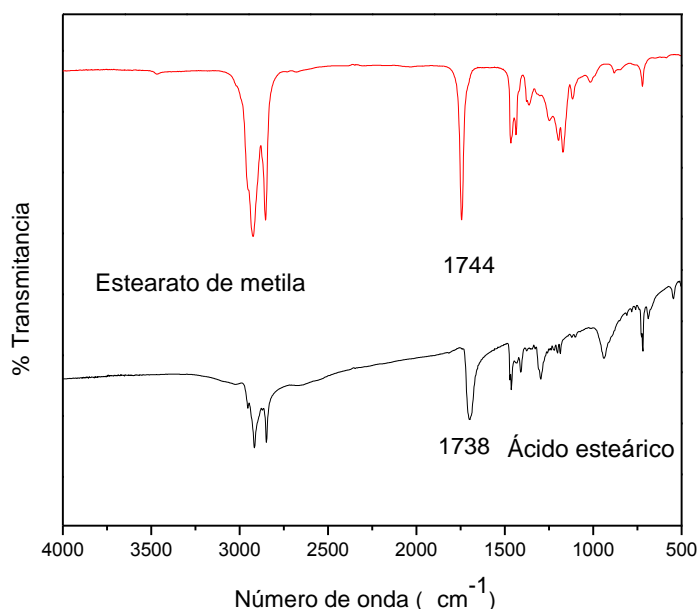


Figura 23. Espectros na região do infravermelho do ácido octanóico e o octadeanoato de metila.

Pode-se observar na figura 23 que na análise de absorção na região do infravermelho, o ácido octadecanóico apresenta bandas características do estiramento axial de grupos OH de ácidos carboxílicos na região 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$ , ainda que não é muito visível no espectro e as bandas 1738 e 938  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação axial da carbonila de ácidos graxos livres e à deformação angular de O-H de ácidos carboxílicos; em comparação ao espectro do monooctadecanoato de metila a banda característica do estiramento e deformação do grupo OH não é encontrada no espectro, confirmando a conversão do ácido ao éster metílico. Além disso, pode-se observar também um deslocamento da banda da carbonila de 1738  $\text{cm}^{-1}$  a 1744  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda de estiramento axial de C-H em 2924  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro apresenta também duas bandas: uma em 1171  $\text{cm}^{-1}$  referente a estiramento axial de C-C(=O)-O; e a outra referente ao estiramento axial de O-C-O em 1117  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados dos espectros estão de acordo com os

relatados na literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005) (PAVIA et al., 2013).

O éster metílico também foi avaliado por meio da técnica de RMN- $^1\text{H}$ , como se pode observar na figura 24 o espectro do monooctadecanoato de metila apresenta um sinal em  $\delta = 0.88$  ppm correspondente ao hidrogênios metílicos terminais, um sinal em  $\delta = 2.28$  ppm correspondente ao hidrogênios metilénicos  $\alpha$  a carbonila gerando um triplete, um sinal em  $\delta = 1.60$  ppm correspondente ao hidrogênios metilénicos  $\beta$  a carbonila gerando um multiplete,  $\delta = 1.23$  ppm correspondente ao grupo metilénico da cadeia gerando um multiplete e  $\delta = 3.65$  ppm correspondente ao hidrogênio metílico do éster gerando um simpleto, este forte sinal devido aos hidrogênios do éster é uma diferença marcante em relação ao espectro do ácido esteárico. A conversão obtida pela esterificação de ácidos em ésteres se faz por meio da relação de áreas de dois sinais característicos nos espectros, sendo um referente ao hidrogênio metílico (a) presente somente no éster e outro referente aos hidrogênios metilénicos (b) presentes tanto no ácido graxo quanto no seu respectivo éster (REIS et al., 2015) (ROSSET et al., 2013) (ZATTA et al., 2012), conforme se mostra na seguinte equação:

$$\text{Teor de Éster} = \frac{a/3}{b/2} \quad \text{Eq. 17}$$

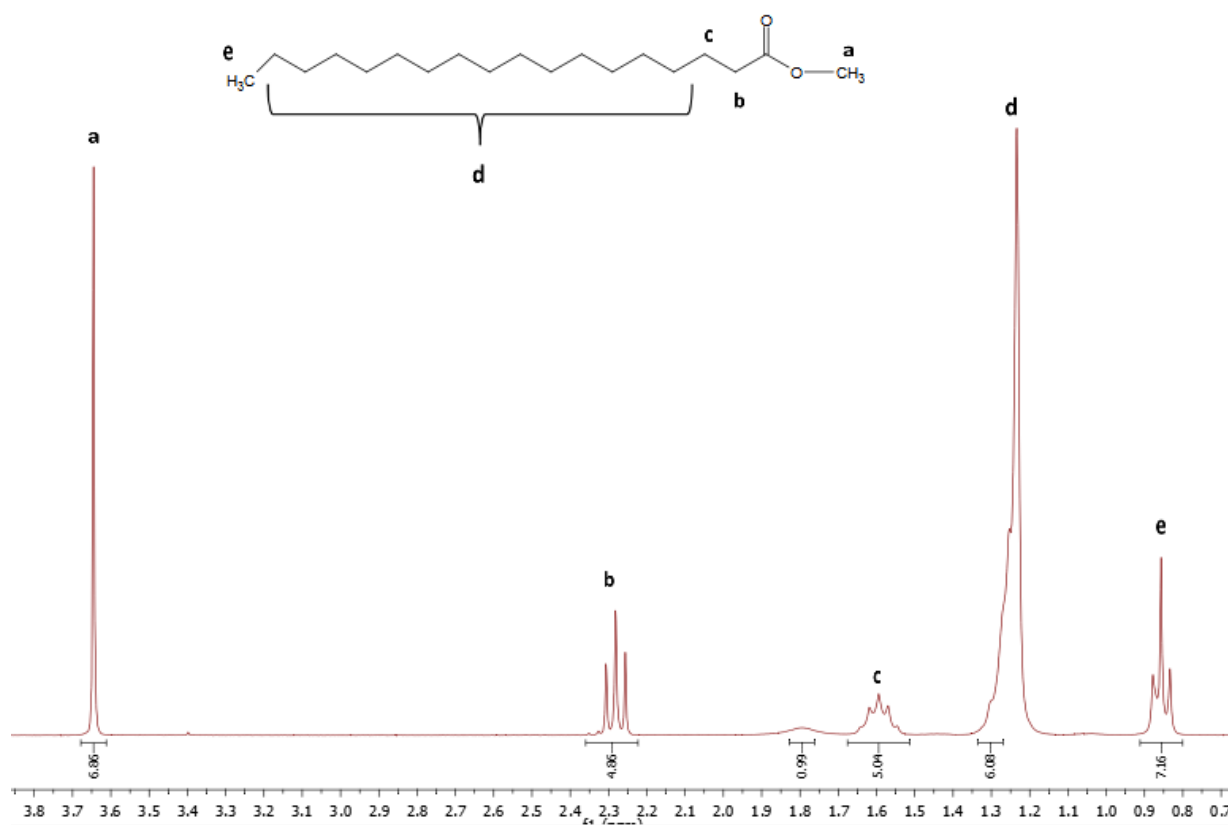


Figura 24. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de monooctadecanoato de metila.

Na tabela 4 se apresentam as percentagens de conversão de ácido graxo ao éster metílico respetivo, como se pode notar, em geral se obteve boas percentagens de conversão, no entanto, pode-se constatar que a reação com ácido graxo de cadeia menor (C8, ácido octanóico) apresentou maior conversão do ácido graxo em éster metílico. Esta tendência de reatividade na esterificação de ácidos graxos está relacionada com as características da estrutura molecular do ácido graxo. Nesse contexto, a diminuição da cadeia carbônica para ácidos graxos saturados implicam em aumento de reatividade (BASSAN et al., 2013).

Tabela 4. Percentagem de conversão dos diferentes ácidos graxos em seu respectivo éster metílico.

Ácido Graxo	Éster Metílico (FAME)	Éster (%)
Ácido Octanóico	Octanoato de Metila (C8)	96.35
Ácido Decanóico	Decanoato de Metila (C10)	95.40
Ácido Octadecanóico	Octadecanoato de Metila (C18)	93.89

## 5.2

### Síntese e Caracterização de Monoésteres de glicerol

Os ésteres metílicos esterificados de ácidos graxos foram usados para produzir monoésteres de glicerol mediante a transesterificação destes com solketal (1,2-O-Isopropilideno glicerol). O solketal é o grupo protetor do glicerol, usado principalmente para obter monoésteres de glicerol. Os ésteres metílicos reagiram com a única hidroxila livre do solketal para formar um éster de solketal que é um intermediário da reação. Os resultados por infravermelho desta etapa são mostrados na figura 25.

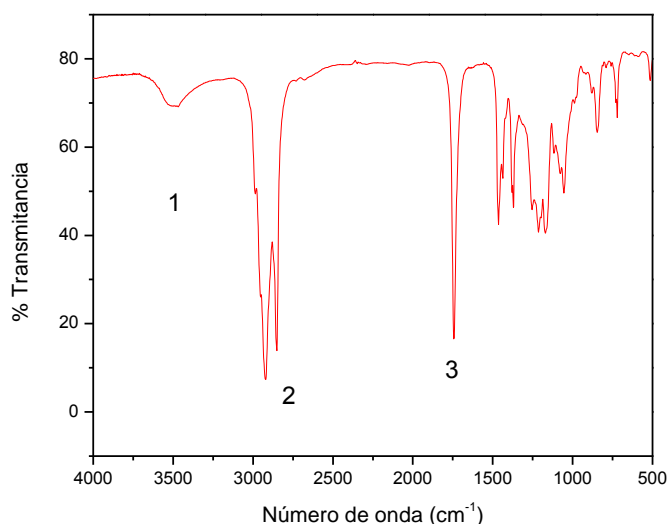


Figura 25. Espectro na região do infravermelho do monooctadecanoato de solketal.

Na figura 25, pode-se observar que a região 1, localizada entre 3300 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  demonstra que não há a presença de bandas com intensidade significativa, que seriam as deformações axiais de ligações O-H, referentes às hidroxilas provenientes de glicerol, as quais não estão presentes, já que se trata de um éster com hidroxilas protegidas, demonstrando, neste caso, a ausência de hidroxilas livres no éster em questão, levando a indícios de que o produto formado está, de fato, protegido por um acetal. A região 2 denota intensas bandas entre 2870 e 3050  $\text{cm}^{-1}$ , características de vibrações axiais de ligações C-H de alcanos ou alcenos alifáticos, como a cadeia carbônica do ácido esteárico. A região 3 tem intensa banda em 1731  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação axial da ligação C=O, típico de carbonila de éster, como esperado para o produto formado.

Após o processo de clivagem dos acetais, além das bandas referentes à carbonila de éster (região 3), e de hidrocarbonetos alifáticos (região 2), espera-se o aparecimento de intensa banda na região 1 do espectro de infravermelho, mais precisamente, entre 3250 e 3350  $\text{cm}^{-1}$ , como consequência da presença de grupamentos hidroxila, presentes na molécula de monoctadecanoato de glicerol (C-18), como é mostrado na figura 26.



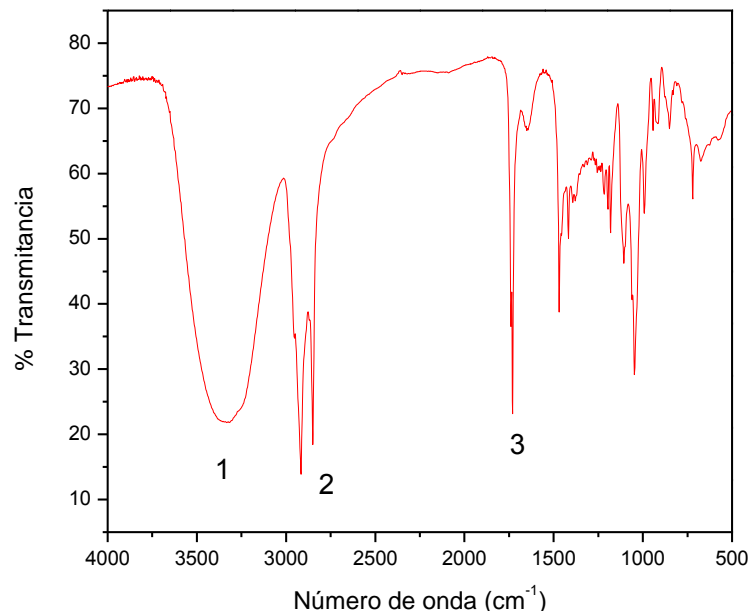


Figura 26. Espectro na região do infravermelho do mono-octadecanoato de glicerol.

Por outro lado, a figura 27 mostra o espectro do  $^{13}\text{C}$ RMN do mono-octadecanoato de solketal, o qual apresenta um deslocamento  $\delta = 110$  ppm correspondente ao carbono (e),  $\delta = 66$  ppm correspondente ao carbono (d),  $\delta = 76$  ppm correspondente ao carbono (c), que corrobora a presença do acetal formado. Além disso, pode-se notar o sinal do carbono da carbonila de éster que corresponde a um  $\delta = 185$  ppm e um  $\delta = 63$  ppm correspondente ao carbono (b),  $\delta = 75$  ppm corresponde ao solvente ( $\text{CDCl}_3$ ). A ausência de sinal  $\delta = 51$  ppm correspondente ao carbono do éster metílico ( $\text{O-CH}_3$ ) que comprova a conversão total do éster metílico no monoestearato de solketal (MISTRY, 2009) (PAVIA et al., 2013). As cadeias hidrocarbônicas metilênicas tem um  $\delta$  entre 0 a 30 ppm; a intensidade destas sinais vai depender da sua proximidade à carbonila.

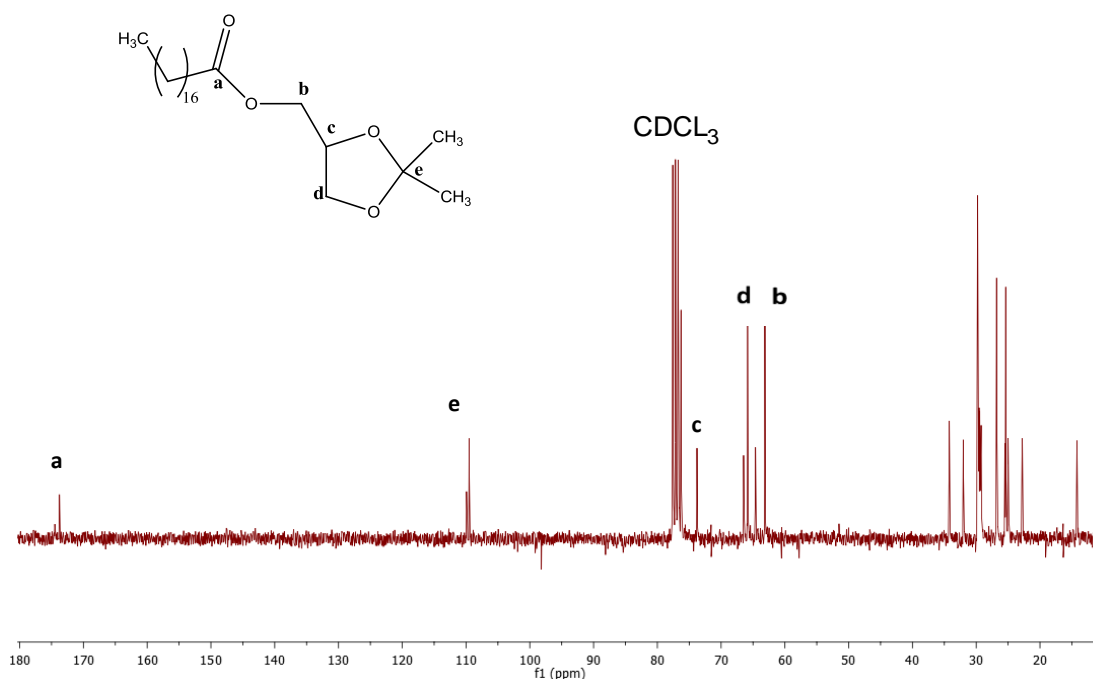


Figura 27. Espectro de  $^{13}\text{CRMN}$  de monooctadecanoato de solketal.

Depois da hidrólise do monooctadecanoato de solketal é obtido o monooctadecanoato do glicerol (C-18), como é mostrado na figura 28. No espectro de  $^{13}\text{CRMN}$  do C-18, é demonstrado que tem ausência de sinal  $\delta = 110$  ppm que correspondia ao carbono (e) (figura 27). Isto indica que a abertura do acetal foi feita conforme o esperado, confirmando a obtenção do produto desejado. Além disso, pode-se notar no espectro os sinais  $\delta = 66$  ppm correspondente ao carbono (d),  $\delta = 76$  ppm correspondente ao carbono (c),  $\delta = 63$  ppm correspondente ao carbono (b) e  $\delta = 185$  ppm correspondente ao carbono da carbonila de éster.

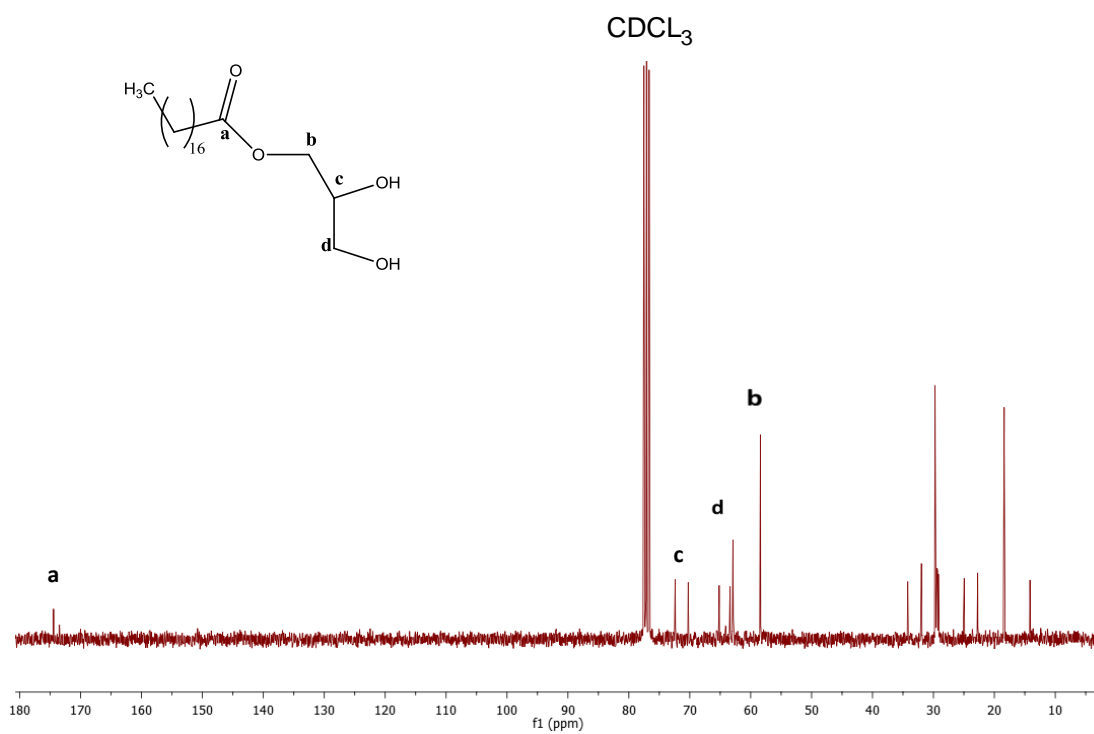


Figura 28. Espectro de  $^{13}\text{C}$ RMN de monooctadecanoato de glicerol.

### 5.3

#### Filmes de Langmuir e Elasticidade Estática dos monoésteres de glicerol.

O estudo dos filmes de Langmuir dos monoésteres de glicerol na interface ar-água foi acompanhado pela formação de isotermas de pressão de superfície ( $\text{mN m}^{-1}$ ) em função da área molecular média ( $\text{\AA}^2$ ). Na figura 29 são apresentadas as isotermas  $\pi$ -A e  $\log C_s$ -A do monooctanoato (C-8) (a) e monodecanoato (C-10) (b) de glicerol. As isotermas não têm um platô com o aumento da pressão de superfície que caracteriza a falta de transição de fase definida. A área ocupada por uma molécula anfifílica pode ser calculada traçando-se uma tangente ao ponto de curvatura da isoterma, que corresponde ao ponto onde as moléculas colapsaram. Para o C-8 e C-10 o colapso ocorre em uma pressão média de  $30 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$  e a área média ocupada por molécula, obtida a partir das isotermas, foi de aproximadamente  $25 \text{ \AA}^2$  para o C-8 e de  $20 \text{ \AA}^2$  para o C-10.

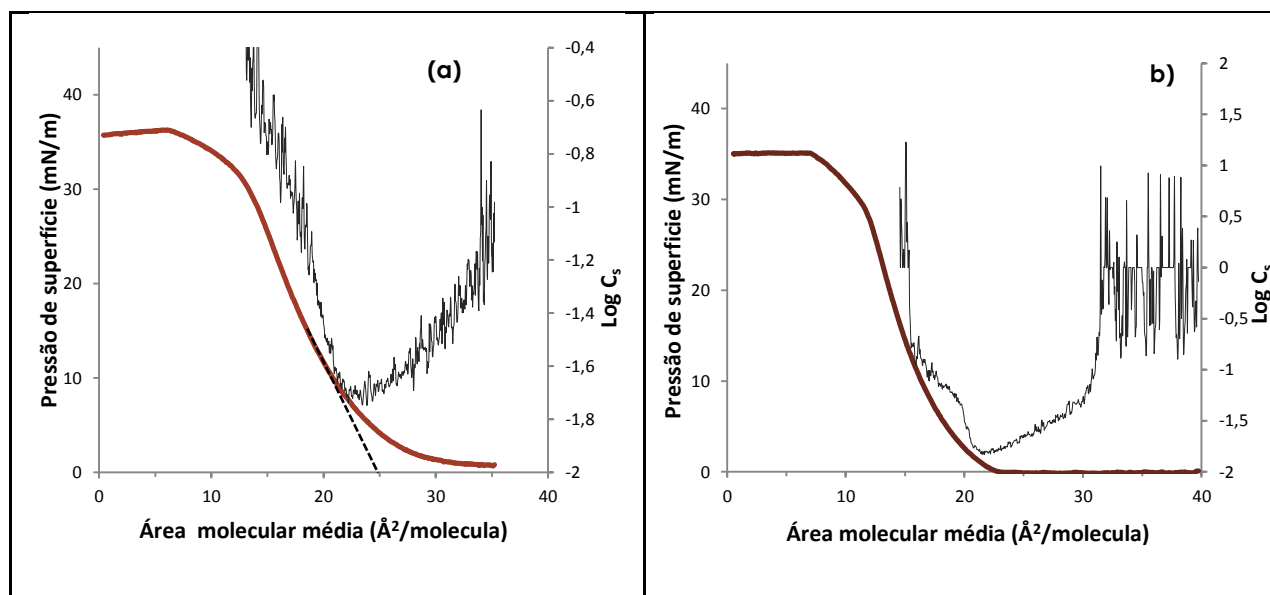


Figura 29. Compressibilidade isotérmica bidimensional (preto) e variação da pressão de superfície (vermelho) em função da área molecular média para os compostos C-8 (a) e C-10 (b).

As isotermas apresentadas são características de um filme fluido. Pode-se observar o estado gasoso que é caracterizado pela região com pressão de superfície de 0 a  $0,2 \text{ mN m}^{-1}$ . À medida que se foi comprimindo o filme, a pressão foi aumentando até atingir a fase de líquido expandido devido às interações entre as cadeias hidrocarbônicas. De acordo com a literatura (QIBIN et al., 2007) (ADAMSON; GAST, 1997), o tipo das isotermas presente na figura 29 é atribuído a monocamadas de líquido expandido. Nesse contexto, isto pode ser mostrado fazendo uso da compressibilidade  $C_s$  em função da área, a qual pode detectar a existência de transições de primeira e segunda ordem (MARTIN SOLANS, 2005). Na figura 29, observa-se o módulo de compressibilidade  $C_s$  dos filmes C-8 (a) e C-10 (b) em função da área molecular média. O fato de não ter descontinuidades na primeira parte da isoterma indica a não inexistência de transições de segunda ordem durante a mesma. Segundo Harkins (Harkins, W.D., 1940), as monocamadas no estado de líquido expandido existem em uma faixa de valores de logaritmo de  $C_s$  entre -1,70 e -1,22. O logaritmo de  $C_s$  para o C-8 e C-10 oscila entre -1,8 e -1,2, o que está de acordo com o descrito por Harkins para uma fase de líquido expandido (QIBIN et al., 2007). Por outro lado, observa-se um aumento nos valores de  $C_s$  depois da área média do colapso dos filmes ( $23,7 \text{ \AA}^2$  para o C-8 e  $19 \text{ \AA}^2$  para o C-10), este ligeiro aumento de  $C_s$  a valores positivos pode ser devido a um rearranjo molecular durante a transição de fase que é mais rápido que a taxa de compressão implicando o colapso e, por tanto, um aumento da compressibilidade (GAO; YU, 2008).

Na figura 30, pode-se observar a isotermas  $\pi$ -A e o logaritmo de  $C_s$ -A do monoctadecanoato de glicerol (C-18), o qual apresenta um filme menos fluido do que o C-8 e o C-10, já que ele possui uma cadeia hidrofóbica suficientemente longa e, porém, capaz de formar uma monocamada ainda mais insolúvel do que os outros surfactantes (HARKINS; YOUNG; BOYD, 1940) (BODDENBERG; ELTZNER, 1991). Tem-se que próximo à pressão de  $20 \text{ mN m}^{-1}$  há mudança na inclinação da curva, que pode ser interpretada como uma transição de fase de líquido expandido para líquido condensado, o

qual é verificado com o logaritmo de  $C_s$  que tem valores entre -2,3 e -1,3. Segundo o descrito por Harkins a faixa de valores de logaritmo de  $C_s$  para o líquido expandido é -1,7 e -1,2 e a faixa de valores para a fase de líquido condensado é -2,8 e -2,76; o que confirma que para a isoterma do C-18 houve uma transição de fase. O colapso do filme ocorre em uma pressão média de  $55 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$  e a área média ocupada por uma molécula, obtida a partir da isoterma, foi de aproximadamente  $20 \text{ \AA}^2$ .

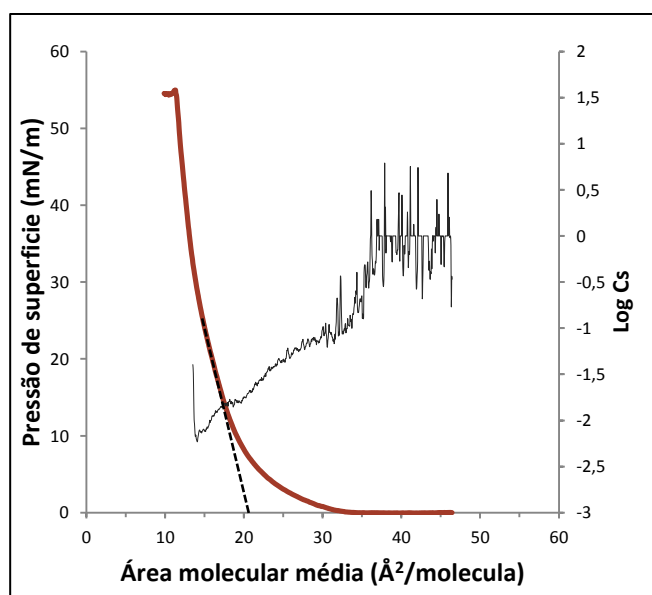


Figura 30. Compressibilidade isotérmica bidimensional (preto) e variação da pressão de superfície (vermelho) em função da área molecular média do C-18.

Outra forma de avaliar a transição de fase das monocamadas é mediante o módulo de compressão  $C_s^{-1}$  (figura 31) dos filmes de C-8 e C-10 em função da pressão de superfície. Existem flutuações dos valores de  $C_s^{-1}$  para os dois compostos, entretanto, os valores estão na faixa de 12 a  $70 \text{ mN m}^{-1}$  até uma pressão de  $25 \text{ mN m}^{-1}$ . Isto concorda com o fato de que as monocamadas encontram-se em um estado de líquido expandido. De acordo com Davies et al, os valores de  $C_s^{-1}$  oscilam entre  $12\text{-}100 \text{ nM m}^{-1}$  para a fase

de líquido expandido (WYDRO; KRAJEWSKA; HĄC-WYDRO, 2007) (ROY et al., 2011). As flutuações sugerem diferente comportamento durante a compressão, como pode ser observado na figura 29. Pode-se notar um aumento dos valores de  $C_s^{-1}$  em pressões superiores a 10 mNm<sup>-1</sup>. Isto pode estar associado ao fato das moléculas estarem mais próximas nesta região à fase de líquido condensado, onde a compressibilidade é menor do que a fase de líquido expandido (FERREIRA et al., 2005). O módulo de compressão define a capacidade de um material para se alterar quando uma força é aplicada sobre ele e restaurar sua forma e tamanho original quando a força é removida (KHATTARI et al., 2011), fornecendo informação sobre a elasticidade, o que significa que baixos valores de  $C_s^{-1}$  o filme tem uma alta elasticidade e isso é associado como uma forte coesão na sua estrutura (RODRÍGUEZ PATINO; RUÍZ DOMÍNGUEZ, 1996)(GONG et al., 2002). Em geral,  $C_s^{-1}$  depende do estado da monocamada sendo menor para aquelas mais fluidas. Apesar das flutuações consideráveis de  $C_s^{-1}$ , é evidente que as monocamadas exibem uma maior elasticidade interfacial nas pressões baixas.

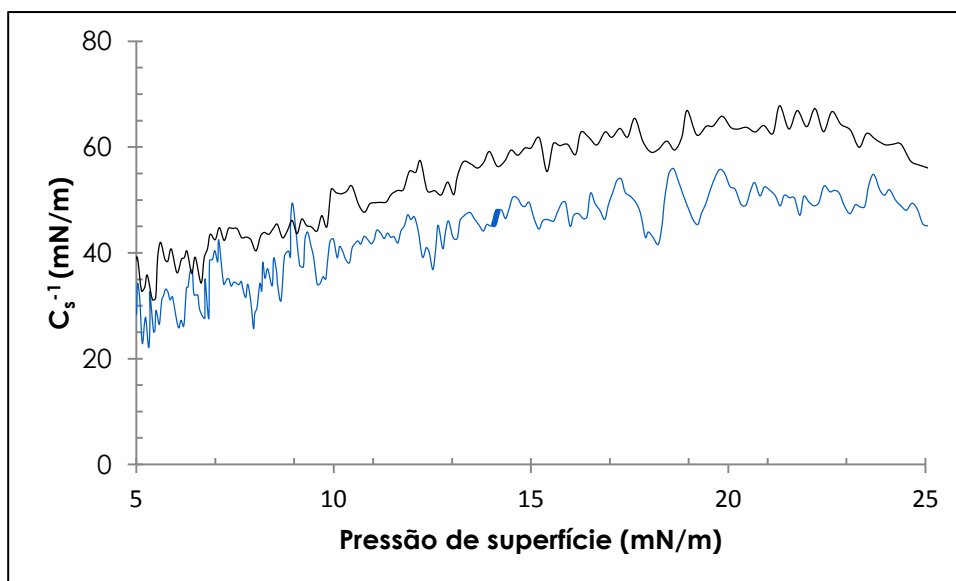


Figura 31. Módulos de compressão ( $C_s^{-1}$ ) em função da pressão de superfície dos filmes dos compostos: C-8 (azul) e C-10 (preto).

Por outro lado, na figura 32 é apresentado o módulo de compressão  $C_s^{-1}$  para o C-18, o qual mostra um comportamento diferente do que os monoésteres de glicerol de cadeia curta (C-8 e C-10). Pode-se observar que os valores de  $C_s^{-1}$  estão na faixa de 20 a 175  $\text{mN m}^{-1}$  até uma pressão de 50  $\text{mN m}^{-1}$ , no entanto, nota-se que na faixa de 20 a 100  $\text{mN m}^{-1}$  até uma pressão de 33  $\text{mN m}^{-1}$  o surfactante encontra-se na fase de líquido expandido. Um aumento dos valores de  $C_s^{-1}$  na faixa de 100 a 175  $\text{mN m}^{-1}$  entre uma pressão de 33 a 50  $\text{mN m}^{-1}$  sugere que o surfactante encontra-se na fase de líquido condensado, de acordo com Davis et al (DAVIES; RIDEAL, 1963). O módulo de compressão  $C_s^{-1}$  do filme de C-18 mostra uma menor compressibilidade em relação aos outros monoésteres. Por tanto, seu filme é mais condensado e possui uma baixa elasticidade.

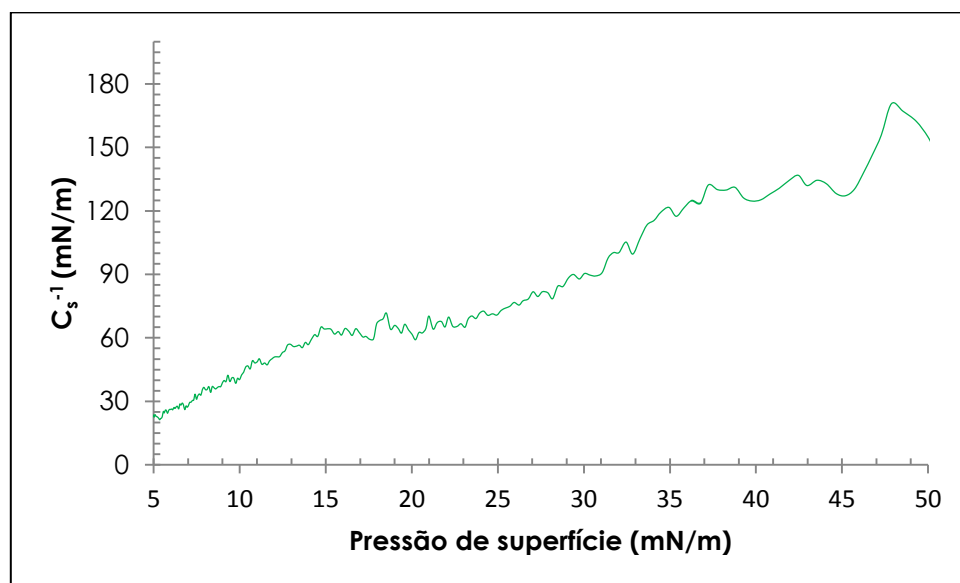


Figura 32. Módulo de compressão ( $C_s^{-1}$ ) em função da pressão de superfície do filme do composto C-18.



## 5.4

### **Espectroscopia de reflexão-absorção e microscopia no ângulo de Brewster (BAM) nos filmes dos monoésteres de glicerol**

Os espectros de PM-IRRAS dos filmes de Langmuir dos monoésteres de glicerol foram obtidos para o intervalo de número de ondas de 800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , mas somente as regiões nas quais existiam bandas de interesse serão mostradas.

Na figura 33 são mostrados espectros do C-8, C-10 e C-18 na região das vibrações das ligações C-H das cadeias alquílicas, em diferentes pressões de superfície. Duas bandas intensas aparecem com máximo em 2851 e 2920  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos assimétrico  $\nu_{\text{ass}}$  ( $\text{CH}_2$ ) e simétrico  $\nu_s$  ( $\text{CH}_2$ ) das ligações do grupo metileno, respectivamente. Para o C-8 (A) associado à banda  $\nu_{\text{ass}}$  ( $\text{CH}_2$ ) pode ser visto um pequeno “ombro” muito sutil com máximo em 2895  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico do grupo metileno  $\nu_s$  ( $\text{CH}_3$ ). Em forma geral, pode-se observar que em (A) as moléculas encontram-se muito desorganizadas, no entanto, para C-10 (B) o filme está mais organizado. Tanto como para o C-8 (A) e o C-10 (B) as pressões foram de 0 a 30  $\text{mN m}^{-1}$ . Também pode-se observar nestes filmes que a sua intensidade aumenta com a pressão de superfície devido ao aumento da densidade do filme. A intensidade aumenta até atingir o colapso do filme, mas no caso do C-8 (A) este efeito não é muito evidente devido à solubilidade em água que ele apresenta. O filme mais organizado foi apresentado pelo C-18 (C), no qual pode-se observar que o sistema torna-se mais ordenado quando a pressão de superfície é aumentada de 0 a 40  $\text{mN m}^{-1}$ , isto indica o incremento no momento dipolo. Acima de 40  $\text{mN m}^{-1}$  a intensidade de ambas as bandas (2851 e 2920  $\text{cm}^{-1}$ ) diminui sugerindo desorganização no momento do colapso do filme. Além disso, valores baixos na intensidade 2920 e 2851  $\text{cm}^{-1}$  indicam maior ordenação da cadeia no filme como é observado para o C-18 (C), enquanto os valores mais elevados sugerem um filme menos ordenado (A) e (B). Em geral, o

estiramento  $\nu_{\text{ass}}$  ( $\text{CH}_2$ ) e  $\nu_s$  ( $\text{CH}_2$ ) são muito sensíveis à ordem conformacional de cadeias hidrocarbônicas e além disso podem ser usadas para entender o ordenamento das moléculas (GAO; YU, 2008)(DÍAZ et al., 2005).

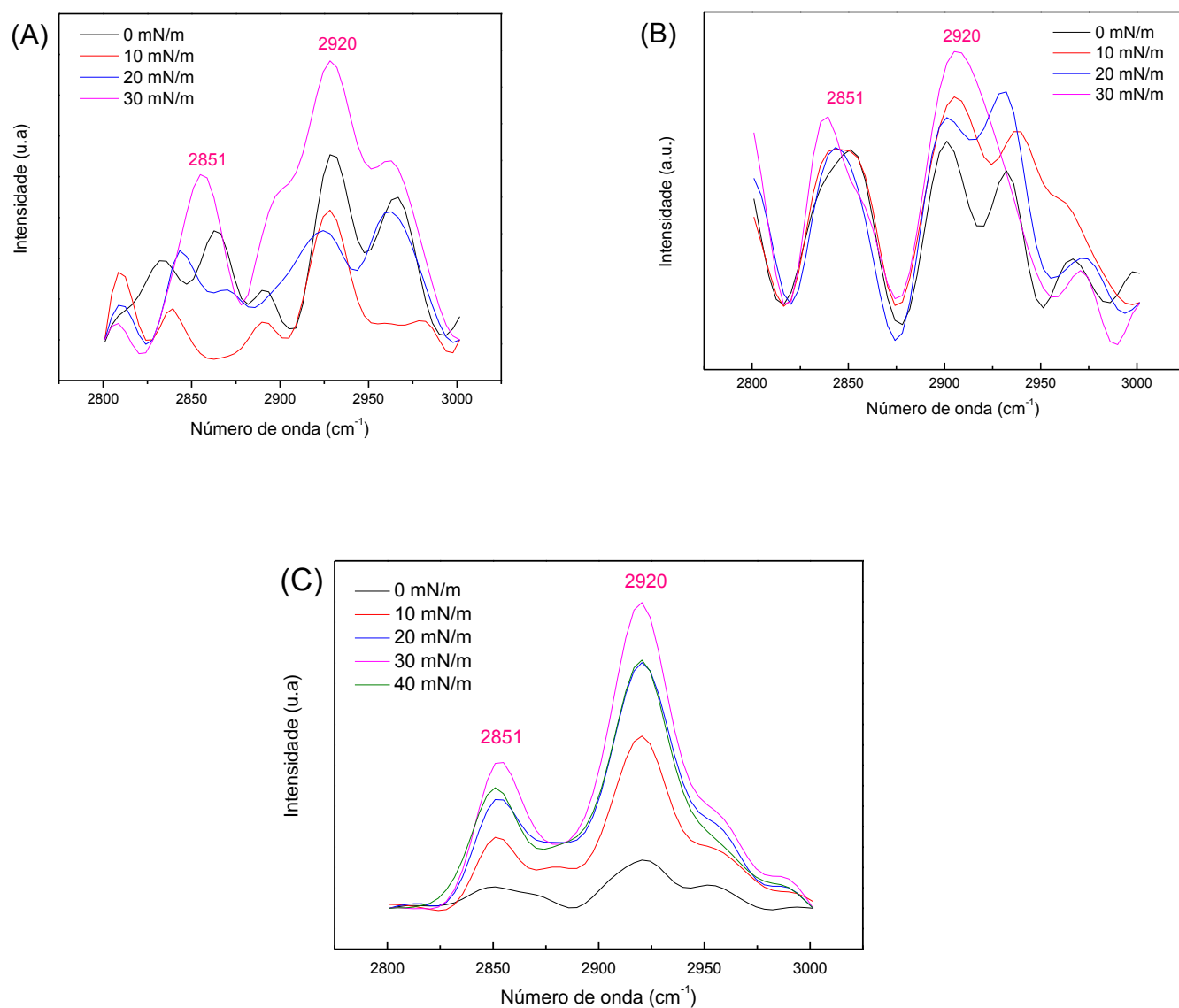


Figura 33. Região entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de PM-IRRAS de um filme de Langmuir de C-8 (A), C-10 (B) e C-18 (C) medido em várias pressões de superfície.

Na figura 34 são mostrados espectros do C-8, C-10 e C-18 na região de 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$ . A banda 1744  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação axial do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ). Esta frequência é sensível às ligações de hidrogênio e, assim, dá informações sobre o estado de hidratação (DICKO; BOURQUE; PÉZOLET, 1998) (GRAVIER et al., 2009). Pode-se observar que o C-8 (A) e o C-10 (B) só apresentam banda da carbonila em 1744  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao grupo carbonila sem ligação de hidrogênio para um éster de ácido graxo. No entanto, o monoestearato de glicerol (C) apresenta as bandas 1744 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , o que possivelmente indica uma ligação de hidrogênio, como foi estudado na literatura (MURO; ITOH; HASEGAWA, 2010) para ésteres de ácidos graxos de cadeias hidrocarbônicas superiores. Isto sugere que além da baixa solubilidade em água do composto (C) também tem uma considerável agregação molecular na interface ar/água o que reflete em uma alta hidrofobicidade. Portanto, a posição desta banda pode ser utilizada para avaliar o grau de hidratação qualitativamente. O grupo  $\text{C}=\text{O}$  também segue a mesma tendência do CH de aumentar as intensidades das bandas quando a pressão de superfície aumenta. Pode-se observar que na medida que a pressão de superfície aumenta o filme colapsa sofrendo uma perda da organização como é observado para o C-18 (C).

Na figura 34 também é observada a banda assimétrica da carbonila que é atribuída principalmente à ligação dupla ( $\text{C}=\text{O}$ ) em 1548  $\text{cm}^{-1}$  e que se torna mais forte durante a compressão para o C-8 (A) e C-18 (C). Segundo os estudos realizados por (BORJA; DUTTA, 1992) a filmes de ácidos graxos em hidróxido de metal, uma banda apareceu em 1542  $\text{cm}^{-1}$ , a qual assignaram como um grupo carboxilato "não associado". Então, pode-se dizer que a banda em 1548  $\text{cm}^{-1}$  apresentada pelos monoésteres de glicerol provavelmente é devido ao fato da possível hidratação da carbonila.

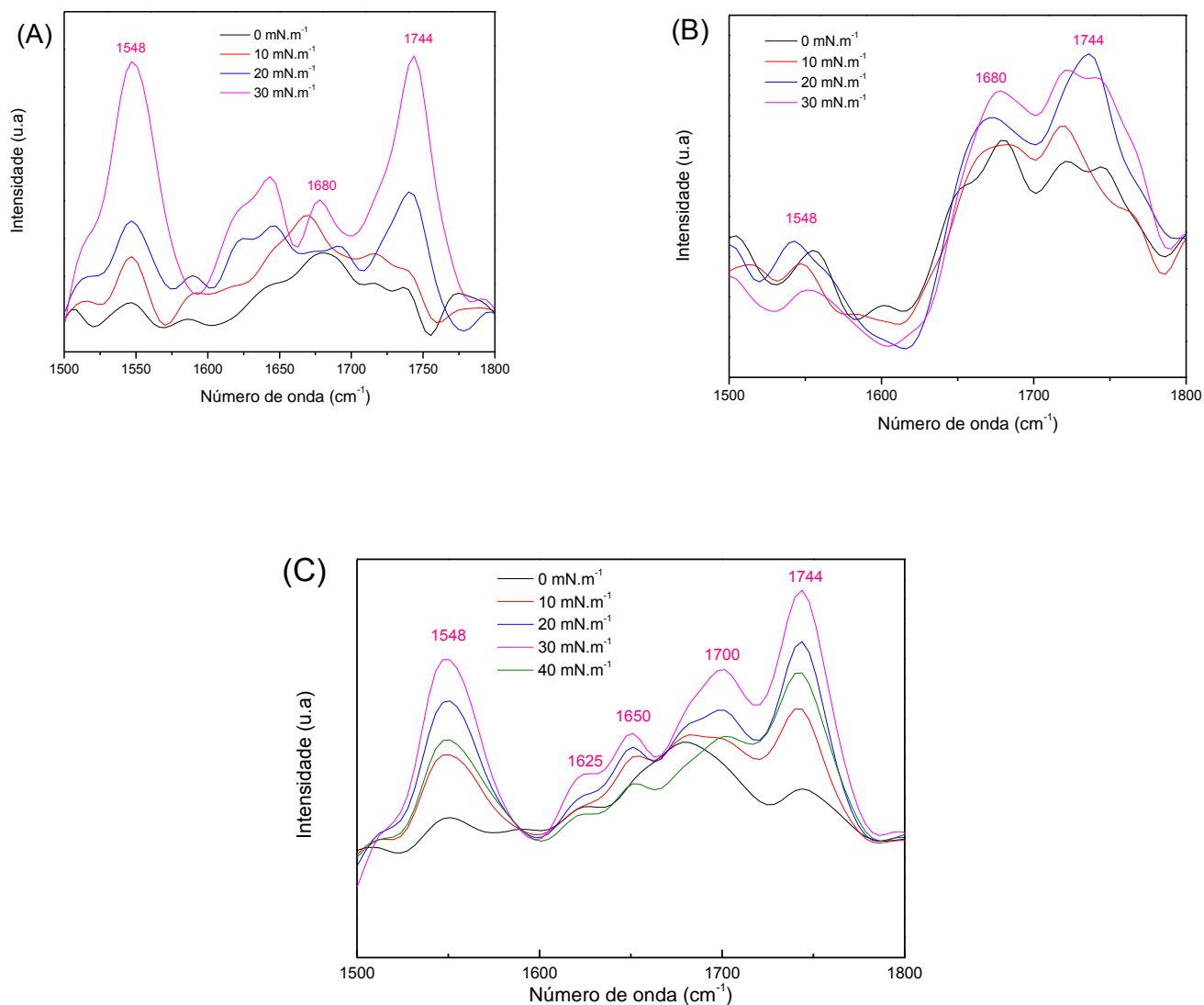


Figura 34. Região entre 1500 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de PM-IRRAS de um filme de Langmuir de C-8 (A), C-10 (B) e C-18 (C) medido a várias pressões de superfície.

É importante notar que o C-8 (A) e C-10 (B) não apresentam as mesmas tendências, devido ao fato de não formarem filmes estáveis. O espectro PM-IRRAS indica que as moléculas do C-18 (C) apresenta uma organização induzida pela pressão de superfície em que os momentos

dipolos do C-O são forçados a uma orientação perpendicular devido à organização de cadeias hidrofóbicas.

Para avaliar a organização nos filmes dos monoésteres de glicerol também foi usada a microscopia no ângulo de Brewster (BAM). As imagens para o filme de Langmuir do C-8 e C-10 são escuras com pequenas ilhas em todas as pressões de superfície ( $0\text{-}30\text{ mNm}^{-1}$ ), indicando assim que a monocamada é desordenada e instável, o qual pode ser observado na figura 35, que mostra a imagem do BAM para o filme de C-8.

A figura 36 mostra a imagem do BAM para o C-18 na interface ar/água nas pressões de  $0\text{-}40\text{ mNm}^{-1}$ . Na  $\pi = 0\text{ mN m}^{-1}$  (Fig. 36A), o filme mostra alguns domínios em forma redonda causadas por nucleação e o crescimento das monocamadas, rodeado por uma fase de fluido de densidade mais baixa que aparece mais escura na imagem. Na  $\pi = 12\text{ mN m}^{-1}$  (Fig. 36B) e na  $\pi = 20\text{ mN m}^{-1}$  (Fig. 36C), novos domínios na fase condensada são formados e estruturas circulares crescem com diâmetros entre  $10\text{ e }50\text{ }\mu\text{m}$ . Em pressões superiores a  $20\text{ mNm}^{-1}$ , domínios condensados são observados divididos por uma linhas retas em segmentos com diferentes refletividades. Isto indica que as regiões com o mesmo brilho são compostos por moléculas de monoestearato de glicerol ordenadas e com os mesmos ângulos de inclinação. Mudanças bruscas de brilho são reconhecíveis como alterações nos ângulos de inclinação e azimutal (VOLLHARDT; BREZESINSKI, 2015). O ângulo azimutal é definido como a orientação relativa da cadeia de hidrocarbônica inclinada em relação à interface ar/ água. As inserções nas figuras 36B, C e D mostram a frequência relativa da intensidade da luz refletida (unidades arbitrárias) de acordo com as regiões selecionadas de interesse. Na figura 36B, por exemplo, é principalmente constituído por domínios arredondados, cinzentos claros e escuros que indicam duas populações distintas de intensidade. Algumas estruturas maiores são, eventualmente, formadas pela fusão de estruturas menores com diferentes

ângulos de azimutal (inserção) em concordância com a mudança dos ângulos de inclinação e azimutal das moléculas. Na  $\pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$  (Fig. 36D), o filme muda para a fase de líquido condensado com estruturas redondas e muito compactas. O filme parece mais compacto com a frequência de população menos dispersa (inserção), indicando um empacotamento molecular mais condensado com mais ângulos de inclinação estreitos. Finalmente, o filme forma uma estrutura uniforme e começa o colapso na  $\pi = 40 \text{ mN m}^{-1}$  (Fig. 36E). As imagens BAM mostram a mudança da fase gasosa a líquido expandido e a líquido condensado, corroborado pelo módulo de compressão (Figura 32).

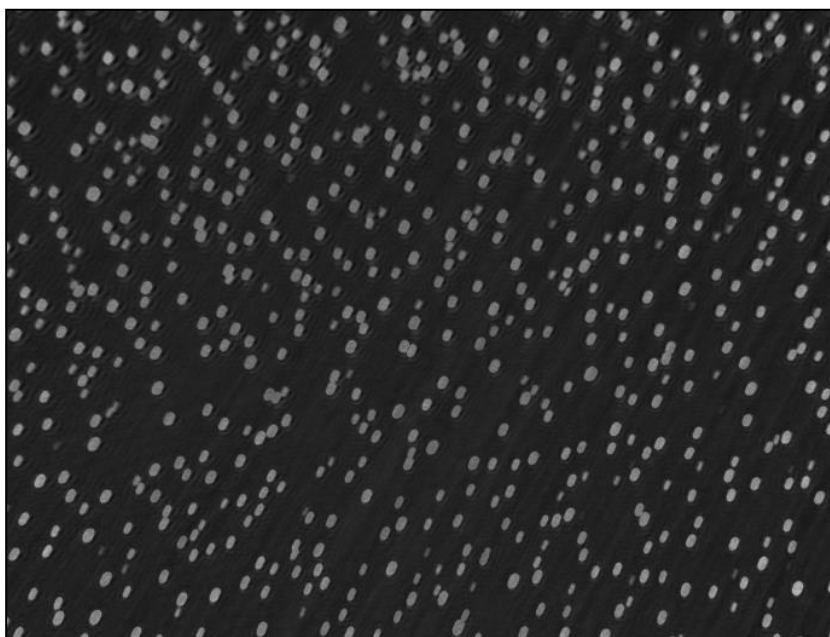
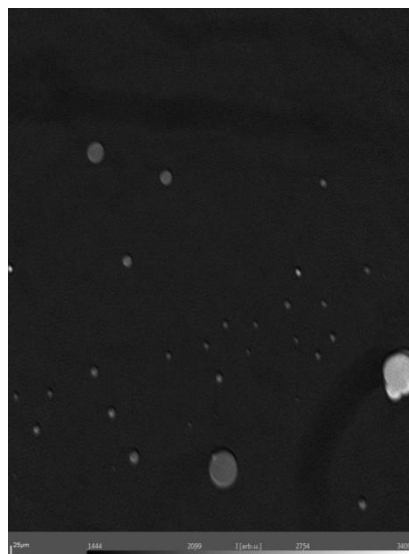
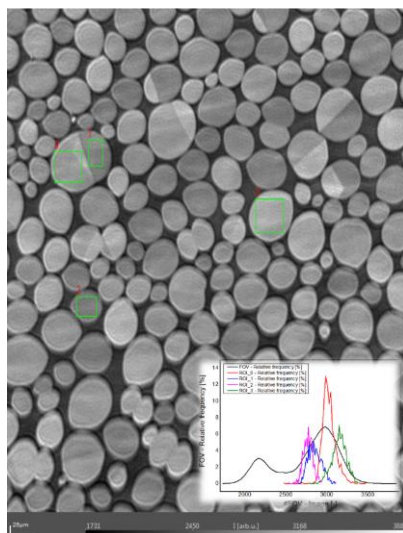


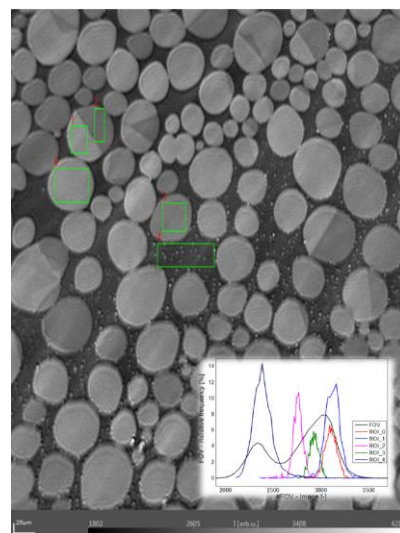
Figura 35. Imagem do BAM para o filme do C-8 na interface ar/água em diferentes pressões de superfície ( $0\text{-}30 \text{ mNm}^{-1}$ ).



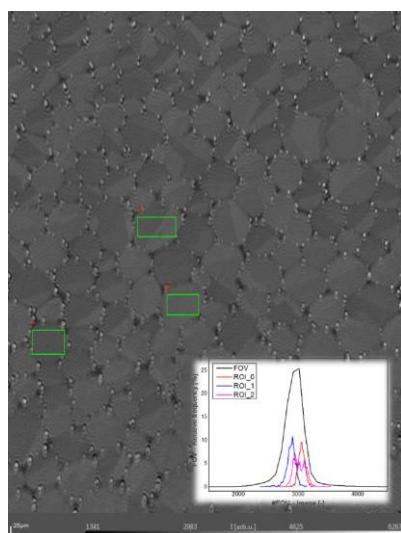
A)



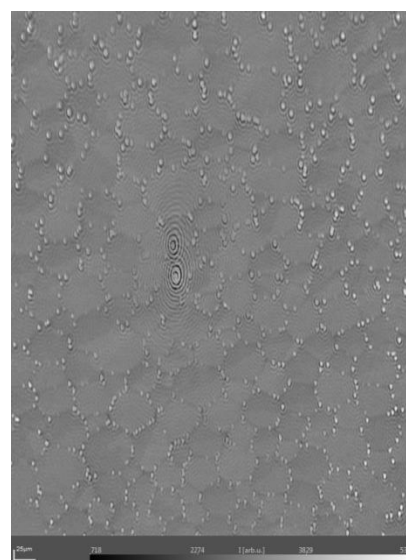
B)



C)



D)



E)

Figura 36. Imagens de microscopia no ângulo de Brewster para o filme de C-18 em diferentes pressões de superfície: A)  $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ , B)  $\pi = 12 \text{ mN m}^{-1}$ , C)  $\pi = 20 \text{ mN m}^{-1}$ , D)  $\pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$  e E)  $40 \text{ mN m}^{-1}$ .

## 5.5

### Concentração de agregação crítica (CAC)

A concentração de agregação crítica foi avaliada para os três monoésteres de glicerol, por meio de diluições sucessivas da concentração inicial dos surfactantes, enquanto que a concentração do pireno foi mantida constante. As diluições foram 2:1. O pireno é um hidrocarboneto policíclico aromático, que ao encontrar-se como monômero em solução, apresenta cinco bandas vibracionais principais no seu espectro de emissão de fluorescência e apresenta um coeficiente de emissão maior em ambientes hidrofóbicos do que na água pura (YAN; LI; ZHAO, 2010b). Em base a isto, pode-se observar na figura 37 o espectro de emissão do pireno, o qual exhibe bandas de vibração finas cujas intensidades relativas são sensíveis à polaridade do meio. Isto mostra que o pireno está mudando de ambiente químico, ou seja, está passando da solução para o interior das micelas. 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.



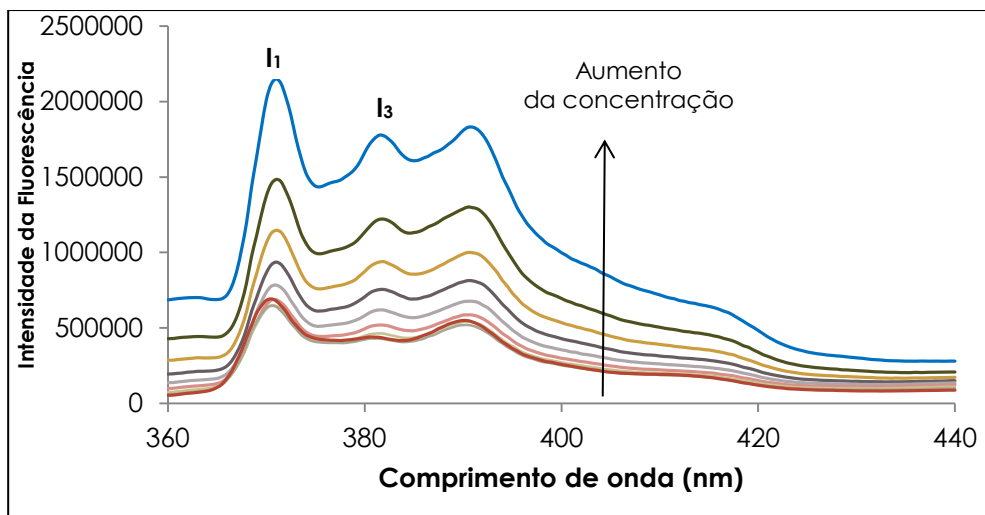


Figura 37. Mudanças no espectro ultravioleta visível (UV-Vis) do pireno com o aumento da concentração do monoéster de glicerol em água a 25°C. A intensidade da fluorescência possui unidades arbitrárias.

Foi utilizada a razão  $I_1/I_3$  do pireno versus o logaritmo da concentração dos monoésteres de glicerol para obter informações sobre o processo de agregação desses surfactantes (figura 38). A atribuição mais razoável do valor de CAC nos perfis da figura 38 refere-se à concentração de surfactante onde o segundo platô termina. Na medida em que a concentração dos surfactantes aumenta a razão  $I_1/I_3$  diminui, isto indica que o pireno está mudando para a parte hidrofóbica (PRAZERES et al., 2012) (CHAKRABORTY; CHAKRABORTY, 2011). Esta diminuição é atribuída ao fato de que micelas estão se formando. A curva apresenta um gráfico que concorda com a literatura (LAVKUSH et al., 2015) (MOHAJERI; DEGHAN NOUDEH, 2012) para avaliar a CAC em surfactantes não iônicos, neste caso, monoésteres de glicerol.

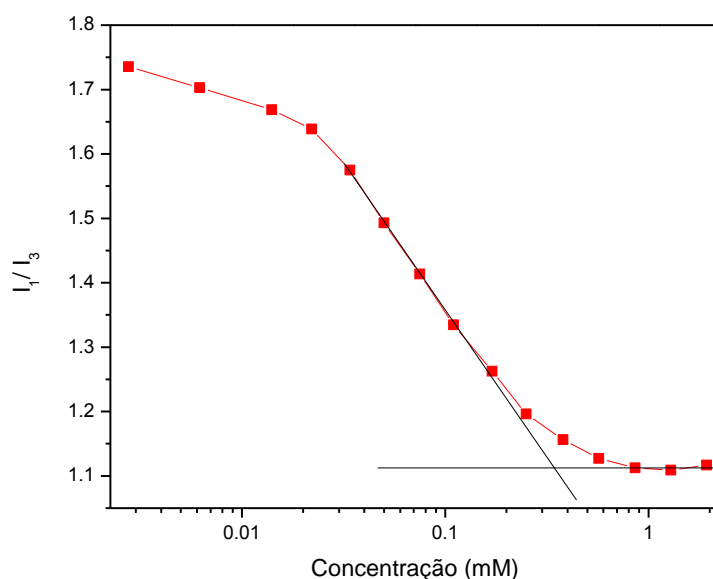


Figura 38. Gráfico da razão  $I_1/I_3$  em função da concentração dos monoésteres de glicerol a 25°C para a determinação da CAC.

Foi adotado o termo CAC (concentração de agregação crítica) baseado no fato da alta formação de agregados na solução dos surfactantes, mas ao utilizar o termo CAC não são feitas premissas sobre a natureza, o tamanho ou a forma dos agregados; os agregados podem ser de tamanho finito (sistema micelar) ou tamanho infinito (separação de fases) (KEMPEN et al., 2014). Para os surfactantes que contêm grupos com cadeia hidrocarbônica longa, o valor de CAC é, geralmente, entre  $10^{-6}$  e  $10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup> (MANDAVI, 2012) o que concorda com os resultados mostrados na tabela 5 para os monoésteres de glicerol. Os resultados obtidos por fluorescência com o pireno (tabela 5) mostram que o valor da CAC diminui com o aumento da cadeia do surfactante, o que significa que um maior número de unidades metilênicas na cadeia hidrocarbônica implica uma menor solubilidade em solventes de caráter polar (MANDAVI, 2012) (FUKUOKA et al., 2012). Isto faz com que exista uma formação de microagregados em uma menor concentração. No entanto, autores mostram uma faixa de valores da CAC

para monoésteres de glicerol de cadeia de 8 a 14 carbonos entre  $10^{-2}$  e  $10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> (PIAO; KISHI; ADACHI, 2006). Comparando os resultados obtidos pela literatura com os mostrados na tabela 5, pode-se dizer que embora a faixa de valores de CAC relatadas pelos autores concorda com os resultados obtidos para os monoésteres de glicerol, existem flutuações entre os resultados, que podem ser atribuídas as diferenças nas metodologias das análises e a realização em temperaturas diferentes. Então, pode-se dizer que os monoésteres de glicerol tem uma atividade superficial alta.

Tabela 5. Valores de CAC e HLB para os monoésteres de glicerol estudados a 0.1% para o composto C-8, 0.5% para o C-10 e 0.0012% para o C-18 em peso.

Surfactante	CAC (mol L <sup>-1</sup> )	HLB
C-8	$9,12 \times 10^{-3}$	10,9
C-10	$2,29 \times 10^{-3}$	9,7
C-18	$1,32 \times 10^{-6}$	4,2

O valor de HLB foi calculado mediante a formula proposta por Griffin (equação 1) para todos os monoésteres de glicerol estudados. Os baixos valores de CAC e HLB apresentados na tabela 5 para o C-18 podem ser interpretados com relação à estrutura. Sendo um derivado de ácido graxo com o número elevado de carbonos, no total de 18, a parte hidrofóbica torna-se muito relevante, fazendo que tenha uma maior afinidade ao óleo do que pela água. Neste contexto, as atrações lipofílicas são predominantes na molécula anfifílica, facilitando a atração apolar-apolar. Consequentemente, a concentração necessária para que ocorra o fenômeno da agregação é muito pequena.

## 5.6

### Elasticidade superficial dilatacional

O método da gota pendente foi utilizado para fazer a análise da elasticidade superficial em regime dinâmico dos monoésteres de glicerol adsorvidos na interface ar/água. A figura 39 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 % de C-8 na temperatura ambiente. Após 20 minutos da gota ser criada, a frequência de oscilação foi de 0,1 Hz com uma amplitude de  $1 \text{ mm}^3$ . Esta amplitude é o suficientemente pequena para impedir o destacamento da gota da ponta da seringa durante o processo de compressão/expansão e também não confere efeitos problemáticos de difusão/convecção. O composto C-10 foi estudado em uma solução aquosa 0,5 % e o C-18 a 0.0012%.

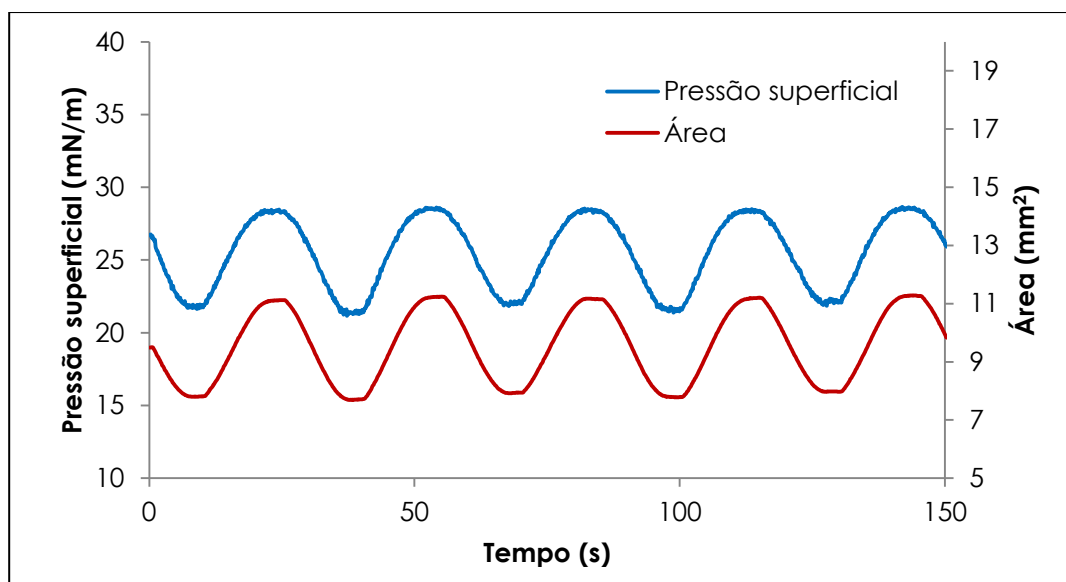


Figura 39. Reposta oscilatória da pressão de superfície do filme adsorvido do composto C-8 na interface ar-água causada por cinco ciclos periódicos da área da gota com uma amplitude de  $1 \text{ mm}^3$  e uma frequência de 0,1 Hz.

A tabela 6 resume os resultados de elasticidade superficial dinâmica, os quais indicam que os monoésteres de glicerol apresentam o mesmo comportamento viscoelástico, com predominância do aspecto elástico ( $\delta \leq 45^\circ$ ) (CASELI et al., 2005). No entanto, o composto C-18 apresentou o módulo de perda (componente viscosa) maior do que os outros surfactantes, o que concorda com os dados obtidos de elasticidade em regime estático  $C_s^{-1}$ . O comportamento viscoelástico normalmente está relacionado a processos de difusão em monocamadas (IVANOV et al., 2005). Os resultados demonstram que para interfaces estabilizadas por surfactantes e que são fluidas, respondem prontamente as diferenças de gradiente criadas por perturbações na interface (MORAIS, 2008).

Tabela 6. Elasticidade superficial dilatacional para os filmes adsorvidos dos monoésteres de glicerol pelo método da gota pendente.

Surfactante	$E$ (mN m <sup>-1</sup> )	$E'$ (mN m <sup>-1</sup> )	$E''$ (mN m <sup>-1</sup> )	$\delta(^\circ)$
C-8	19,87	18,64	9,54	8,80
C-10	22,57	19,79	9,34	16,85
C-18	26,44	25,46	10,18	37,10

Por outro lado, (DUERR-AUSTER; GUNDE; WINDHAB, 2008) estudaram o comportamento viscoelástico de ésteres de poliglicerol controlados por difusão das moléculas de surfactante, os quais apresentaram predominância do aspecto elástico na mesma frequência utilizada para os monoésteres de glicerol usados neste trabalho. Segundo relatado na literatura, o comportamento elástico e viscoso na interface ar-água são parâmetros importantes na determinação da estabilidade da espuma, tem

sido estudado para surfactantes não iônicos a correlação entre a estabilidade película líquida fina e a elasticidade superficial dilatacional (TRUJILLO-CAYADO; RAMÍREZ, 2014), o qual é muito importante em agentes anti-espumas como são os monoésteres de glicerol.

## 6 Conclusões

Os monoésteres de glicerol foram obtidos com sucesso mediante duas etapas; a primeira foi a obtenção de ésteres metílicos derivados de ácido graxo com um rendimento superior a 90% em todos os casos e a segunda etapa foi a reação de transesterificação com solketal, originando como intermediário monoésteres de solketal, os quais posteriormente foram hidrolisados para obter os monoésteres estudados neste trabalho, que foram caracterizados por técnicas como ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$ RMN,  $^{13}\text{C}$ RMN) e espectroscopia de infravermelho.

Os surfactantes foram modificados hidrofobicamente para criar filmes de Langmuir de monocamadas insolúveis na interface ar-água. Isto possibilitou avaliar as isotermas de Langmuir  $\pi$ -A destes ésteres. O filme do monoestearato de glicerol (C-18) foi o único estável. Os estudos da análise das isotermas de Langmuir  $\pi$ -A revelaram que os filmes para o monooctanoato (C-8) e monodecanoato de glicerol (C-10) encontram-se principalmente no estado de líquido expandido e para o monooctadecanoato de glicerol (C-18) encontra-se no estado de líquido condensado. O colapso ocorre em uma pressão de superfície próximas de  $30 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$  para o composto C-8 e C-10, e de  $55 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$  para o C-18. A área média ocupada por uma molécula foi de aproximadamente  $20 \text{ \AA}^2$  para o C-18, 25 e  $20 \text{ \AA}^2$  para o C-8 e C-10, respectivamente. Os estudos do módulo de compressão  $C_s^{-1}$  dos filmes do C-8 e C-10 revelaram que estes possuem características de fluido com grandes compressibilidades, ao mesmo tempo que apresentam elasticidade interfacial alta e baixos valores de  $C_s^{-1}$ . O C-18 possui características de ser menos fluido do que os outros surfactantes, porém tem uma elasticidade interfacial baixa e altos valores de  $C_s^{-1}$ .

Por outro lado, os espectros PM-IRRAS na região das vibrações das ligações C-H ( $2800$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) dos monoésteres de glicerol demonstraram que o C-8 e C-10 possuem filmes com moléculas muito desorganizadas e o C-18 possui uma estrutura mais organizada em comparação aos outros surfactantes. Isto é devido ao fato de que as vibrações simétricas e assimétricas das cadeias metilênicas são muito sensíveis a ordem conformacional de cadeias hidrocarbônicas. Na região de  $1500$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda da carbonila, a qual é sensível às ligações de hidrogênio. Os compostos C-8 e C-10 apresentaram a banda do grupo carbonila sem ligação de hidrogênio ( $1744\text{ cm}^{-1}$ ). No entanto, o C-18 apresentou a banda em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , além da banda do grupo carbonila com ligação de hidrogênio. A banda em  $1548\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo carboxilato, a qual se torna mais forte para o C-10 e C-18 em comparação ao C-8. Nos espectros nota-se que as intensidades aumentam com a pressão de superfície devido ao aumento da densidade do filme

A microscopia no ângulo de Brewster foi usada para avaliar a morfologia dos surfactantes, as imagens para o C-8 e C-10 ficaram escuras e com pequenas ilhas em todas as pressões de superfície ( $0$ - $30\text{ mNm}^{-1}$ ), o que indica que os filmes são desorganizados, no entanto, o C-18 apresentou domínios que foram crescendo à medida que a pressão de superfície ( $0$ - $40\text{ mNm}^{-1}$ ) foi aumentada até chegar em estruturas condensadas e compactas, indicando que o filme do C-18 é organizado e estável. O BAM identificou os domínios moleculares e as alterações na morfologia do filme em diferentes pressões de superfície.

Os monoésteres de glicerol foram estudados em solução aquosa e assim foi possível determinar a CAC. A intensidade da fluorescência do pireno, que foi usado como sonda, foi afetada pela formação dos agregados hidrofóbicos. Esses resultados indicaram também que o valor da CAC



diminui quando a cadeia hidrocarbônica do surfactante aumenta, o que está de acordo com o relatado na literatura e pelo qual se pode dizer que tem uma atividade superficial alta. Também foram demonstradas as propriedades viscoelásticas dos filmes adsorvidos na interface ar-água de uma gota pendente destes monoésteres de glicerol na interface ar-água, através de experimentos de elasticidade superficial dilatacional, com notável predominância da componente elástica para o C-8 e C-10 e um ligeiro aumento da componente viscosa para o C-18. Isto concorda com os valores obtidos de  $C_s^{-1}$ .

Finalmente, este trabalho tem contribuições relevantes como a medida do módulo de compressão que foi inédita para todos os monoésteres estudados. Além disso, permitiu avaliar a relação da estabilidade do filme com o tamanho da cadeia hidrocarbônica, que é um parâmetro importante para entender a aplicabilidade na indústria. Outra contribuição importante foi a detecção pela primeira vez das bandas em 1548 e 1744  $\text{cm}^{-1}$  do filme de Langmuir de C-18 mediante a espectroscopia PM-IRRAS.

## 7 Perspectivas

Para trabalhos futuros, apresentam-se as seguintes sugestões:

- Avaliar as isotermas de Langmuir  $\pi$ -A em função da temperatura para observar o comportamento dos monoésteres de glicerol.
- Realizar estudos com ésteres de glicerol, que possuem hidrofiliidade mais alta, sendo fácil estudá-los em solução aquosa.

## 8

**Referências bibliográficas**

ADAMSON, A.; GAST, A. **Physical Chemistry Of Surfaces 6Ed.** New York: Jonh Wiley & Sons , 1997.

ALMEIDA, H. **Estudos de adsorção de fosfatidilcolinas em interfaces ar-água e líquido-líquido polarizadas.** 2003. 134 p. Tese de Licenciatura em Química apresentada à Universidade do Porto, 2003.

BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira Chamada Pública BNDES/FEP.** 2014.

BANAT, I. M.; FRANZETTI, A.; FRANZETTI, A.; BESTETTI, G. Microbial biosurfactants production, applications and future potential. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 87, n. 2, p. 427–444, 2010.

BARBOSA, N. **Físico-química interfacial de filmes mistos de fosfolípeos e ácido úsnico.** 2004. 60 p. Dissertação de mestrado, Centro de ciências biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

BARROS, F. F. C.; DE QUADROS, C.; MARÓSTICA, M.; PASTORE, G. Surfactina: Propriedades químicas, tecnológicas e funcionais para aplicações em alimentos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 409–414, 2007.

BASSAN, I. A. L.; NASCIMENTO, D.; SAN GIL, R.; DA SILVA, M.; MOREIRA, C.; GONZALEZ, W.; FARO, A.; ONFROY, T.; LACHTER, E. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619–624, 2013.

BATOVSKA, D.; KISHIMOTO, T.; BANKOVA, V.; KAMENARSKA, Z.; UBUKATA, M. Synthesis of Some Phenylpropanoid Monoglycerides via the Mitsunobu Protocol. **Molecules**, v. 10, p. 552–558, 2005.

BIOLIN SCIENTIFIC. 2014. **Imaging the Structure of Thin Films: Brewster Angle Microscopy**, disponível em: <http://www.biolinscientific.com>.

BIRDI, K. . **Surface and colloid chemistry**. Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Taylor & Francis Group, LLC, 2010.

BODDENBERG, B.; ELTZNER, K. **Adsorption and the Gibbs surface excess**. New York and London: Plenum press, 1991.

BORJA, M.; DUTTA, P. K. Fatty Acids in Layered Metal Hydroxides: Membrane-like Structure and Dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, p. 5434–5444, 1992.

BOZZO, A. **Influência do Grau de Etoxilação no Comportamento de Álcoois Secundários Etoxilados**. 2009. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Físico-Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2009.

CALLEJAS, J. F. **Producción de un Éster Graso de Azúcar para su Utilización como Surfactante**. 2013. 115 p. Trabajo final de grado, Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química, Bogotá, 2013.

CALVO, C.; MANZANERA, M.; SILVA-CASTRO, G. A.; UAD, I.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Application of bioemulsifiers in soil oil bioremediation processes. Future prospects. **The Science of the total environment**, v. 407, n. 12, p. 3634–40, 2009.

CASELI, L.; MASUI, D.; FURRIEL, R.; LEONE, F.; ZANIQUELLI, M. Adsorption Kinetics and Dilatational Rheological Studies for the Soluble and Anchored Forms of Alkaline Phosphatase at the Air/Water Interface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 969–977, 2005.

CHAKRABORTY, T.; CHAKRABORTY, I. The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 265–270, 2011.

CHENGWEI, B.; SHULIN, A.; WENLI, W.; FEI, W.; SHUANGCHUN, Y.; YI, P. Research progress in glycerin fatty acid ester emulsifier. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 4, n. 5, p. 924–925, 2013.

CIPRIANO RANGEL, R. **Efeito da implantação iônica por imersão em plasmas sobre a bioatividade de titânio**. 2012. 101 p. Tese de doutorado-Ciência e tecnologia de materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, 2012.

CORMA, A.; HAMID, S.; IBORRA, S.; VELTY, A. Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 234, n. 2, p. 340–347, 2005.

DA SILVA ROBAZZI, W. **Determinação de Equação de Estado para Monocamadas De Langmuir**. 2002. 137 p. Tese de Mestrado apresentada à Universidade de São Paulo, 2002.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher. 2011.

DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. **Interfacial phenomena**. Academic Press, 1963.

DÍAZ, M. E.; JOHNSON, B.; CHITTUR, K.; CERRO, R.L. Infrared Reflection Absorption Spectroscopy of Monolayers at the Air – Water Interface. **Langmuir**, v. 21, p. 610–616, 2005.

DICKO, A.; BOURQUE, H.; PÉZOLET, M. Study by infrared spectroscopy of the conformation of dipalmitoylphosphatidylglycerol monolayers at the air – water interface and transferred on solid substrates. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 96, p. 125–139, 1998.

DLUHY, R. A.; CORNELL, D. G. In situ measurement of the infrared spectra of insoluble monolayers at the air-water interface. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 15, p. 3195–3197, 1985.

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

FARN, R. J. **Chemistry and Technology of Surfactants**. Blackwell Publishing Ltd, 2007. 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.

FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA, O. 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.

FOLEY, P.; KERMANSHAHI, A.; BEACH, E.; ZIMMERMAN, J. Derivation and synthesis of renewable surfactants. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1405–1608, 2012.

FRANGE, R. C.; GARCIA, M. T. . Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 30, n. 3, p. 263–271, 2009.

FREITAS, L.; BUENO, T.; HABER PEREZ, V.; DE CASTRO, H. Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1514–1521, 2008.

FUKUOKA, T.; IKEDA, S.; HABE, H.; SATO, S.; SAKAI, H.; ABE, M.; KITAMOTO, D.; SAKAKI, K. Synthesis and Interfacial Properties of Monoacyl Glyceric Acids as a New Class of Green Surfactants. **Journal of oleo science**, v. 61, n. 6, p. 343–348, 2012.

GAO, W. Y.; YU, Z. W. New features on the phase transitions of behenic acid monolayers as unveiled by 2D-compressibility coefficient. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 26, n. 9, p. 1596–1600, 2008.

GHANDI, M.; MOSTASHARI, A.; KAREGAR, M.; BARZEGAR, M. Efficient Synthesis of  $\alpha$ -Monoglycerides via Solventless Condensation of Fatty Acids with Glycerol Carbonate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 681–685, 2007.

GINER-CASARES, J.; BREZESINSKI, G. Brewster Angle Microscopy (BAM) for in situ characterization of ultrathin films at air/liquid interfaces. **Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology**, v. 42, p. 1007–1012, 2012

GONG, K.; FENG, S.; GO, M.; SOEW, P. 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, 2002.

GRAVIER, J.; KORCHOWIEC, B.; SCHNEIDER, R.; ROGALSKA, E. Interaction of amphiphilic chlorin-based photosensitizers with. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 158, p. 102–109, 2009.

GREENLER, R. G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. **The Journal of Chemical Physics**, v. 44, n. 1, p. 310, 1966.

GUIMARÃES, J. **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.

HARKINS, W. D.; YOUNG, T. F.; BOYD, E. The Thermodynamics of Films: Energy and Entropy of Extension and Spreading of Mobile Monolayers. **Nature**, v. 146, n. 3699, p. 406–406, 1940.

HARTLEY, G. S. Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts. **Chemical Reviews**, v. 69, n. 1, p. 67–69, 1936.

HIEMENZ, P.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. Florida: Marcel Dekker, 1997.

HOLMBERG, K.; JONSSON, BO.; KRONBERG, BENGT.; LINDMAN, BJORN. **Surfactants And Polymers In Aqueous Solutions**. John Wiley & Sons, 2003.

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.

IVANOV, I. B.; DANOV, K.; ANANTHAPADMANABHAN, K.; LIPS, A. Interfacial rheology of adsorbed layers with surface reaction : On the origin of the dilatational surface viscosity. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 115, p. 61–92, 2005.

KEMPEN, S. E. H. J; SCHOLS, H.A; LINDER, E.V; SAGIS,L.M.C. Food Hydrocolloids Effect of variations in the fatty acid chain on functional properties of oligofructose fatty acid esters. **Food hydrocolloids**, v. 40, p. 22–29, 2014.

KHATTARI, Z.; LANGER, U.; ALIASKARISOHI, S.; RAY, A.; FISCHER, TH M. 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, 2011.

KSV INSTRUMENTS LTD. **Langmuir and Langmuir-Blodgett Films**, 2013.

LAVKUSH, M.; PANDEY, S.; KHAN, M.; TALIB, A.; WU, H. Fluorophotometric determination of critical micelle concentration ( CMC ) of ionic and non-ionic surfactants with carbon dots via Stokes shift. **Talanta**, v. 132, p. 572–578, 2015.

LEONEZ DA SILVA, P. K. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. 104 p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.



LOPES, C. R.; MONTES D'OCA, C.; DUARTE, R.; KURZ, M.; PRIMEL, E.; CLEMENTIN, R.; VILLARREYES, J.; MONTES D'OCA, M. Síntese de novas Amidas graxas a partir da aminólise de ésteres metílicos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1335–1341, 2010.

LUTZ JEROMIN, H.; GUENTER, W.; PU, L. **Process for the production of monoglyceride based on the glycerolysis of methyl ester**, US PATENT 6127561, 2000.

MANDAVI, R. Chapter - 2 **Critical Micelle Concentration of Surfactant , Mixed Surfactant and Polymer By Different Methods at Room Temperature And Its Importance**. Kinetic studies of some esters and amides in presence of micelles. p. 55–105. 2012.

MANEERAT, S. Production of biosurfactants using substrates from renewable-resources. **Songklanakarin J. Sci. Technol.**, v. 27, p. 675–683, 2005.

MARTIN SOLANS, S. **Estudio de moléculas con potenciales aplicaciones en la obtención de electrodos modificados y óptica no lineal utilizando la técnica LB**. 2005. 305 p. Tesis de doctorado- Departamento de Química Orgánica-Química Física, Universidad de Zaragoza, 2005.

MENDELSON, R.; MAO, G.; FLACH, C. R. Infrared reflection–absorption spectroscopy: Principles and applications to lipid–protein interaction in Langmuir films. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes**, v. 1798, n. 4, p. 788–800, 2010.

MISTRY, B. . **A handbook Spectroscopic Data Chemistry**. Oxford book company, 2009.

MOHAJERI, E.; DEGHAN NOUDEH, G. Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration and Micellization Thermodynamic of Nonionic Surfactants: Polyoxyethylene Sorbitan Fatty Acid Esters. **E-Journal of chemistry**, v. 9, n. 4, p. 2268–2274, 2012.

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**. **Desenvolvimento e avaliação do processo de obtenção de emulsões múltiplas A/O**. 2008. 231 p. Tese de Doutorado- Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

MORIMOTO NOBRE, T. **Estudo da interação entre polissacarídeos sulfatados e substâncias anfifílicas**. 2007. 152 p. Tese de doutorado- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2007.

MURO, M.; ITOH, Y.; HASEGAWA, T. A Conformation and Orientation Model of the Carboxylic Group of Fatty Acids Dependent on Chain Length in a Langmuir Monolayer Film Studied by Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 11496–11501, 2010.

MYERS, D. **Surfactant science and technology**. John Wiley & Sons, INC., 2012.

NARA, S.; DIAVÃO, C. Estudo dos Parâmetros Físicoquímicos na Estabilidade de Emulsões Cosméticas. **Infarma**, v. 21, n. 11/12, p. 15–20, 2009.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772–776, 2002.

ORTEGA, M. **Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no iónicos**. 2009. 112 p. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, 2009.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introduction to Spectroscopy**. Cengage learning ed. Stamford: 2013.

PAVINATTO, F. J. **Interação entre quitosana e modelos de membrana celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett ( LB ).** 2010. 163 p. Tese Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais USP - São Carlos, 20, 2010.

PÉREZ, M. R. **Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas.** 2005. 331 p. Tesis de doctorado, Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, p. 331, 2005.

PIAO, J.; KISHI, S.; ADACHI, S. Surface tensions of aqueous solutions of 1-O -monoacyl sugar alcohols. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 277, p. 15–19, 2006.

PIÑEIRO, L.; NOVO, M.; AL-SOUFI, W. Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 215, p. 1–12, 2014.

PIRES, M. A. **Caracterização das monocamadas mistas (DPPC+BCD) de Langmuir: Efeito da estrutura e concentração do BCD e da força iônica na subfase.** 2008. 74 p. Dissertação de Mestrado- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2008.

POUILLLOUX, Y.; ABRO, S.; VANHOVE, C.; BARRAULT, J. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins Preparation of monoglycerides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 149, p. 243–254, 1999.

PRAZERES, T. J. V.; BEIJA, M.; FERNANDES, F.; MARCELINO, P.; FARINHA, J.; MARTINHO, J. Inorganica Chimica Acta Determination of the critical micelle concentration of surfactants and amphiphilic block copolymers using coumarin 153. **Inorganica Chimica Acta**, v. 381, p. 181–187, 2012.

QIBIN, C.; XIAODONG, L.; SHAOLEI, W.; SHOUHONG, X.; HONGLAI, L.; YING, H. Cationic Gemini surfactant at the air/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 651–658, 2007.

RAMPRASAD, C.; PHILIP, L. Surfactants and personal care products removal in pilot scale horizontal and vertical flow constructed wetlands while treating greywater. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 458–468, 2016.

RAVERA, F.; LOGLIO, G.; KOVALCHUK, V. I. Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 15, n. 4, p. 217–228, 2010.

REIS, M. C.; FREITAS, F.; LACHTER, E.; GIL, R.; NASCIMENTO, R.; POUBEL, R. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogenea e micro-ondas. **Quim. Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015.

RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, L. C. Determinação potenciométrica da concentração micelar critica de surfactantes: uma nova aplicação metodologica no ensino de química. **Quimica Nova**, v. 32, n. 2, p. 518–521, 2009.

RODRIGUES BORGES, M. **Síntese enzimática de ésteres de açúcar: surfactantes e polímeros como novos materiais ambientalmente seguros**. 2007. 207 p. Tese de Doutorado, Departamento Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade federal do rio grande do norte, 2007.

RODRÍGUEZ PATINO, J. M.; RUÍZ DOMÍNGUEZ, M. Study of monostearin films in the presence of electrolytes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 114, p. 287–296, 1996.

ROSEN, M. . **Surfactants and interfacial phenomena**. Jonh Wiley & Sons, Inc., 2012.

ROSSET, I. G.; CAVALHEIRO, M.; ASSAF, E.; PORTO, A. Enzymatic Esterification of Oleic Acid with Aliphatic Alcohols for the Biodiesel Production by Candida antarctica Lipase. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 9, p. 863–872, 2013.

ROY, S.; MAITI, K.; MOULIK, S.; GHOSH, R. Synthesis of C14- and C16-carbon chain containing mannitol diester and diether based non-ionic amphiphiles and studies of their Langmuir monolayer films at the air/water interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 377, n. 1-3, p. 349–355, 2011.

SALAGER, J. L.; ANTON, R. **Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial**, Universidad de los Andes, Mérida- Venezuela, 2005.

SALAGER, J.-L. **Surfactantes : tipos y usos Cuaderno FIRP S300-A. Módulo de enseñanza**, Universidad de los Andes, Mérida- Venezuela, 2002.

SALAGER, R. **Tension Interfacial**. Universidad de los Andes, Mérida- Venezuela, 2005.

SCHICK, M. J.; HUBBARD, A. T. **Emulsions and emulsion stability Second Edition**. Taylor & Francis Group, LLC. 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **-Spectrometric Identification of Organic Compounds, Seventh Edition**. Wiley Inte ed. 2005.

SIÑERIZ, F.; HOMMEL, R. .; KLEBER, H.-P. Production of biosurfactants. **Biotechnology -Encyclopedia of Life Support Systems**, v. V, p. 176–202, 2011.

SUÁREZ PALACIOS, O. Y. **Producción y Modelamiento de Gliceril-esteres como plastificantes del PVC**. 2011. 256 p. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Bogotá, 2011.

TADROS, T. **An introduction surfactants**. De Gruyter, 2014.

TRUJILLO-CAYADO, L. A.; RAMÍREZ, P. Surface and foaming properties of polyoxyethylene glycerol ester surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 458, n. 1, p. 195–202, 2014.

ULRICH, W.; VOGEL, H.; FE, P. Polarization-Modulated FTIR Spectroscopy of Lipid/Gramicidin Monolayers at the Air / Water Interface. **Biophysical Journal**, v. 76, n. 3, p. 1639–1647, 1999.

USMANI, G.; GAWALI, I. Synthesis, characterization and performance properties of glycerol based non-ionic gemini surfactant with 1, 6-dibromohexane as spacer. **International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)**, v. 5, n. 8, p. 62–69, 2014.

VALENTIN, R.; ALIGNAN, M.; GIACINTI, G.; RENAUD, F.; RAYMOND, B.; MOULOOUNGUI, Z. Pure short-chain glycerol fatty acid esters and glycerylic cyclocarbonic fatty acid esters as surface active and antimicrobial coagels protecting surfaces by promoting superhydrophilicity. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 365, n. 1, p. 280–288, 2012.

VOLLHARDT, D.; BREZESINSKI, G. Monolayer Characteristics of 1-Monostearoyl- rac -glycerol at the Air –Water Interface. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 119, p. 9934–9946, 2015.

VOLLHARDT, D.; FAINERMAN, V. B. Characterisation of phase transition in adsorbed monolayers at the air/water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 154, n. 1-2, p. 1–19, 2010.

WANG, X.; WANG, X.; JIN, Q.; WANG, T. Improved Synthesis of Monopalmitin on a Large Scale by Two Enzymatic Methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, p. 1455–1463, 2013.

WYDRO, P.; KRAJEWSKA, B.; HAC-WYDRO, K. Chitosan as a lipid binder: A langmuir monolayer study of chitosan-lipid interactions. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2611–2617, 2007.

YAN, M.; LI, B.; ZHAO, X. Determination of critical aggregation concentration and aggregation number of acid-soluble collagen from walleye pollock (Theragra chalcogramma ) skin using the fluorescence probe pyrene. **Food Chemistry**, v. 122, n. 4, p. 1333–1337, 2010a.

YU, C. C.; LEE, Y.; CHEON, B.; LEE, S. Synthesis of Glycerol Monostearate with High Purity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 24, n. 8, p. 1229–1231, 2003.

ZATTA, L.; NEPEL, A.; BARISON, A.; WYPYCH, F. Montmorilonita modificada como catalisador heterôgeneo em reações de esterificação metílica de ácido láurico. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1711–1718, 2012.