



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DE ESPUMAS LÍQUIDO-GÁS A PARTIR DE
SOLUÇÕES AQUOSAS DE SURFACTANTES DERIVADOS DE CARDANOL

CAROLINA RAVAZZANO AZEVEDO LOPES

Salvador

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DE ESPUMAS LÍQUIDO-GÁS A PARTIR DE
SOLUÇÕES AQUOSAS DE SURFACTANTES DERIVADOS DE CARDANOL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Química (Físico-Química)

Orientanda: Carolina Ravazzano Azevedo Lopes

Orientador: Guilherme Augusto Ferreira

Salvador

2023



TERMO DE APROVAÇÃO

CAROLINA RAVAZZANO AZEVEDO LOPES

"FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DE ESPUMAS LÍQUIDO-GÁS A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE SURFACTANTES DERIVADOS DE CARDANOL"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira *Guilherme A. Ferreira*
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Mateus Fernandes Venâncio *Mateus Fernandes Venâncio*
Doutorado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Aurora Pérez Gramatges *Aurora Pérez Gramatges*
Doutorado em Ciências Químicas, Dalhousie University (Canadá)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Salvador, 10 de agosto de 2023.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

L864 Lopes, Carolina Ravazzano Azevedo

Formação e estabilidade de espumas líquido-gás a partir de
soluções aquosas de surfactantes derivados de cardanol/
Carolina Ravazzano Azevedo Lopes. – Salvador, 2023.

182 f.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2023.

1. Físico - Química. 2. Termodinâmica. I. Ferreira,
Guilherme Augusto. II. Universidade Federal da Bahia. III.
Título.

CDU 544

Contemplo a Divina Presença
Por grande sigilo edifica
Do vapor que em folhas condensa
Aos muitos mistérios da Química

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus e à espiritualidade, por terem me permitido permanecer neste mundo e vivenciar todas as oportunidades que me trouxeram até aqui.

Aos meus pais, Lia Maria Ravazzano Azevedo Lopes e Paulo Roberto Rêgo Lopes, por terem me dado a chance de viver e me apoiado diante de todos os desafios. Em particular, agradeço ao meu pai por ter sido um grande apoiador deste trabalho, sempre se dispondo a revisar o texto à exaustão e a acompanhar cada treino das apresentações. Sem sua intervenção, nada disto teria sido possível. Aos meus irmãos, Fernanda, Leonardo e Verena, por cuidarem de mim e me incentivarem a me tornar uma pessoa melhor, e aos meus “segundos-pais”, Driane Melo e Jadson dos Santos, por me encherem de carinho e suporte mesmo quando pensei que já não os merecia.

À minha avó, Carmen Ravazzano, por me acolher quando mais precisei e por ser uma grande inspiração de força e empenho, e ao meu sobrinho, Paulo Vinicius Dias Ravazzano Lopes, por me incentivar a vencer meus limites, por sempre acreditar e confiar em mim e por tocar o coração de todos com seu talento para as ciências e as artes.

A Rosimeire de Jesus Santos, por ser um dos pilares emocionais da minha família. Muito obrigada por ajudar na minha criação e por me apoiar e inspirar até hoje.

Aos meus primos, Amon, Lucas e Pedro Ravazzano, por serem pessoas incríveis e determinadas.

Ao meu orientador, Guilherme Augusto Ferreira, por acreditar em mim e me oferecer a oportunidade de cursar o mestrado sob sua orientação, por ter ofertado todo o apoio material e psicológico para que este trabalho fosse desenvolvido a contento, pelas correções precisas e gentis e por sua dedicação incomparável a todos os seus alunos. Sou muito grata também por toda a sua paciência e por ter sempre agido com compreensão diante das minhas dificuldades, preparando, inclusive, adaptações e instruções rigorosas para cada procedimento.

Aos professores Leonardo Teixeira, Tiago Alves e Valéria Fernandes, por permitirem que eu assistisse às suas aulas enquanto me preparava para participar do processo seletivo. Ao Prof. Caio Silva, por me apoiar desde a graduação e por ter me auxiliado a reunir materiais de estudo. Ao Prof. Hélio Messeder, por ter sido a grande inspiração para que eu decidisse cursar o mestrado.

A Daija Macedo, por ser uma grande amiga, por me incentivar a fazer a prova para o ingresso no Programa de Pós-Graduação em Química e por me auxiliar nos estudos preparatórios para a seleção.

A Hannah Vieira, que, com doçura e paciência sem iguais, me acalmou em incontáveis episódios de ansiedade, e aos demais amigos que conheci graças a este programa de pós-graduação: Alan Patrick, Bruno Sampaio, Cecília Lima, Daniel Oliveira, Giulia Afonso, Joel Leitão, José Rogério, Lucas Peixoto, Suélem Santos, Suelen Aquino e Yasmin Coutinho.

A Alessandra Cardoso, uma cientista maravilhosa cuja amizade foi um grande presente que recebi em Águas de Lindóia, o qual guardarei por toda a vida, e a Fábio Caixeta, Francesca Fornasier, Leonardo Albino e Renato Lins, outros pesquisadores incríveis que pude conhecer por lá.

Aos meus amigos-irmãos, que deixam minha vida muito mais alegre e que torcem por mim mesmo de longe: Aline Lima, Augusto Fagundes, Camila Duran, Clara Nunes, Daniel Casqueiro, Danilo Ferreira, Eduardo Silva, Felipe Duran, Fernanda Pelosi, Fernando Barreto, Gabriel Nunes, Gabriel Souza, Gabriela Pugliesi, Giancarlo Salvagni, Gustavo Coqueiro, Iago Gomes, Igor Tironi, Jéssica Kulhavy, José Samuel, Larissa Almeida, Luiza Chemmés, Matheus Oliveira, Matheus Teixeira, Nicole Pereira, Otto Falcão, Paul Rennie, Pedro Aragão, Priscila Duran, Roberth Leite, Rodrigo Lisbôa, Sued Silva, Sueli Silva, Vinicius Brito e Yago Lima. Vocês são tesouros que guardo em meu coração.

A André Luís de Albuquerque, que me agracia com sua amizade há mais de 20 anos: um apoiador sincero em todas as horas e que não perde a oportunidade de estar presente.

A Juliana Marques, por ser uma amiga transcendental, sempre disposta a ouvir e ajudar a todos, e um exemplo de coragem, força, inteligência e produtividade.

A Leonardo Vieira, por cuidar de todos os seus amigos com amor e paciência infinitos, embora às vezes se esforce para não deixar que isso transpareça. Você é o nosso tsundere preferido.

A Júlia Vasconcelos, por ir contra o que todos diziam e me oferecer sua amizade (que é uma riqueza sem igual) mesmo assim. Você é a irmãzinha que Deus colocou em outra família.

A Manoel Duran, meu melhor amigo de infância, que sempre torceu pelo meu melhor e acreditou em mim. Muito obrigada por manter nossa amizade ao longo dessas mais de duas décadas e por continuar me inspirando a fazer o meu melhor.

A Arisa Hamada, por sempre torcer por mim, por trazer muita felicidade para todos os que a cercam e por nunca deixar de ter paciência para me ouvir.

A Gabriel Neves e Ângela, por saberem me encher de esperança e alegria, pelo companheirismo sem igual e por aguentarem minhas maluquices.

A Luciano Santos, por sua amizade sincera e incondicional, por sempre reforçar minha autoconfiança e por me apoiar em muitos dos meus piores momentos.

A André Ricardo, Marcel e sua esposa, Maria, por sempre se esforçarem para me acalmar e por me lembrarem de que cuidar da saúde mental é importante.

A Paulo César Reis, que sempre me apoiou e lutou para que eu mantivesse a cabeça erguida e não perdesse a autoestima. Seus conselhos e sua amizade verdadeira são e sempre serão um norte para mim.

A Risoleide de Jesus, por me ensinar a lidar melhor com a ansiedade e o TOC.

A Emília Suto, por acreditar na minha voz – e fazer milagres com ela – e por ser também uma grande amiga e terapeuta, (tendo aguentado muitas das minhas crises de ansiedade ao longo da escrita deste texto) além de uma referência de pessoa determinada, compreensiva e bondosa.

A Wilson Sales, por sempre ter uma palavra de incentivo, por saber fazer críticas objetivas e construtivas e por sua personalidade caridosa e atenciosa.

A Isabele de Castro, por ser um exemplo de sucesso, esforço, superação e autoconfiança.

Aos amigos para a vida toda que fiz enquanto trabalhava na Carvvo, por despertarem em mim a vontade de sorrir sinceramente. Em particular, sou eternamente grata a Akira Takeda, Fernanda Leal, Gabriel Guerra, Luiza Heine e Sissy Cerqueira, por me ensinarem a viver. Seus conselhos e ensinamentos foram fundamentais para que eu saísse da prisão de trevas que minha própria mente havia criado.

A todos os membros e alunos da Escola de Língua Japonesa de Salvador por sempre me receberem com carinho e por nunca desistirem de mim nem desacreditarem da minha vontade de aprender.

A todos os meus companheiros da Equipe Red Garden, por quem tenho imensos carinho e gratidão. Muito obrigada por me inspirarem a dar o meu melhor e me desenvolver em todas as áreas da vida.

A Felipe Oliveira, cujos senso de humor incomparável e amizade sincera sempre iluminam meus dias.

A Hander Lucas, por tratar seus amigos com o máximo de cuidado, carinho e atenção, procurando sempre enxergar o que eles têm de melhor.

A Mateus Costa, que parece sempre saber o que dizer para chamar as pessoas de volta ao estado de centramento. Agradeço por ter me ajudado a construir uma forma de pensar mais flexível e a aprender com meus próprios erros, vendo-os como uma oportunidade de melhoria ao invés de como uma sentença de falha. Graças ao seu apoio estou, hoje, realizando dois grandes sonhos: a conclusão do mestrado e o aprendizado de japonês. Se hoje eu finalmente estou conseguindo falar, é porque você não me deixou desistir.

A Diogo Santiago, por também me incentivar a persistir nos estudos de japonês e por me manter motivada.

A Tategawa Teppei, por seus podcasts sempre inspiradores e por ter o dom de ensinar através da conversa.

A Karel Andrš, que, como a luz de Eärendil, sempre brilhou quando todo o resto pareceu se apagar. Que sua criatividade e sua inteligência continuem guiando-o para além do que imagina ser capaz.

A Adrian Marcu, por ter me ajudado a manter a autoestima em um momento particularmente difícil, e por ter me incentivado a nunca desistir.

A Manuel Baqueiro Abad, por ter sido o ser humano mais amoroso e bondoso que conheci, por ter tornado muitos dos meus piores anos infinitamente mais suportáveis e por me inspirar a me tornar uma pessoa melhor a cada dia.

A Silvana Nascimento, por cuidar da minha saúde e por curar um problema contra o qual eu lutava há anos. Também agradeço por ser uma grande amiga e uma referência de ser humano.

Aos meus gatos, Berkana, Jasmim, Rosa, Sherlock e Yuuna, e aos gatos de Fernanda e Otto – Brisa, Escanor, Pardo e Sparta –, por encherem meus dias de alegria e amor.

À Prof^ª. Rosângela Vidal, por ceder espaço em seu laboratório para que eu pudesse realizar os experimentos, e por ser uma pessoa maravilhosa e que leva alegria por onde passa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, por fornecer a infraestrutura necessária para a realização dos experimentos e por possibilitar que eu cursasse o mestrado.

À agência de fomento CNPq, por me conceder a bolsa que me permitiu dedicar-me ao curso.

A Jussara Alves Penido, ao Prof. Watson Loh e ao IQ/UNICAMP, pelas medidas de tensão superficial estática.

Ao Dr. Carlos Eduardo Perles e ao CEPETRO/UNICAMP, pelas medidas de tensão superficial dinâmica e reologia superficial.

Ao Prof. Bernard Binks e à University of Hull (Reino Unido), por prover acesso à infraestrutura necessária para aquisição de parte dos dados experimentais.

Aos membros da banca, os Professores Aurora Pérez, Henrique Marcelino, Mateus Venâncio e Tiago Alves, por disponibilizarem seu tempo e sua atenção para avaliar tanto este texto quanto a apresentação com base nele criada.

A Weslei Marques, por trazer beleza a este texto com seus incríveis designs.

E a Ricardo Manuel Godinho Moreira, por me ensinar a amar novamente, por me ajudar a deixar as mágoas do passado para trás e viver com mais alegria e otimismo, por ter paciência com meus traumas e por nunca duvidar da minha sinceridade. Também por confiar em mim até mais do que eu mesma e por me amar sem condições ou barreiras. Você é um milagre na minha vida. E à sua família incrível, que me acolheu de braços abertos e que me faz me sentir extremamente amada.

Resumo

Espumas aquosas são dispersões líquido-gás de escala coloidal que contam com múltiplas aplicações industriais e, também, em produtos de uso doméstico. No entanto, por se tratarem de dispersões, esses sistemas encontram-se fora do equilíbrio termodinâmico, o que torna necessário o uso de agentes que promovam sua formação e assegurem sua estabilidade cinética. A classe mais comum de agentes utilizados para este fim são os surfactantes, substâncias que apresentam afinidade por ambas as fases (líquida e gás) e contribuem para diminuir o investimento energético necessário para que se dê a mistura entre estas. Em sua maioria, os surfactantes convencionais são sintetizados a partir de derivados do petróleo e possuem outras características indesejáveis do ponto de vista ambiental, podendo, por exemplo, ser tóxicos para organismos marinhos, o que tem motivado o estudo e o desenvolvimento de alternativas mais ambientalmente compatíveis. Neste sentido, o presente trabalho investigou a formação e a estabilidade de espumas preparadas a partir de soluções aquosas de três surfactantes não-iônicos derivados do cardanol, um composto extraído do líquido da castanha de caju que tem se destacado como precursor sustentável para moléculas de interesse nos mais variados ramos da indústria. Os surfactantes, que foram estudados individualmente e em misturas com dodecil sulfato de sódio (SDS), diferem entre si apenas no número de grupos etóxi (EO) que compõem as porções hidrofílicas de suas moléculas (nEO , $n = 7, 9$ ou 12). Os testes de espumabilidade foram conduzidos através do preparo de espumas por agitação mecânica empregando-se um mesmo volume de solução. A capacidade dos sistemas de formar espumas estáveis, por sua vez, foi comparativamente avaliada para dispersões produzidas através do método de Tessari. Os resultados obtidos foram corroborados por estudos acerca do comportamento termorresponsivo dos surfactantes derivados de cardanol, por medidas de tensiometria estática e dinâmica e por análises de espalhamento dinâmico de luz, turbidez e reologia de fase contínua. Não foi observado um efeito sinérgico significativo nas misturas nEO -SDS para todas as concentrações testadas; em particular, a estabilidade das

espumas formadas a partir dos sistemas mistos mostrou-se idêntica à de espumas feitas apenas com SDS na mesma concentração. Para os sistemas individuais, as soluções do surfactante derivado de cardanol de grau de etoxilação 9 (9EO) a 1,0% v/v e 2,0% v/v produziram as espumas de maior estabilidade cinética. A maior ação estabilizante desses sistemas foi atribuída à morfologia dos agregados formados pelo 9EO em solução à temperatura de trabalho: suas micelas alongadas, de estrutura similar à de fios, enredam-se e aumentam a viscosidade da fase contínua, freando a drenagem de líquido. Os resultados reunidos provam-se relevantes tanto por (1) demonstrarem o potencial de novos componentes sustentáveis para a produção de formulações espumantes de qualidade quanto por (2) evidenciarem a existência de um delicado – e, em grande parte dos trabalhos da área, negligenciado – balanço entre as propriedades superficiais de um sistema e as características de suas fases contínuas.

Palavras-Chave:

Espumas; Surfactantes Não-Iônicos; Cardanol.

Abstract

Aqueous foams are liquid-gas dispersions that fall within the colloidal scale and sport multiple applications both in the field of industry and in household products. However, being dispersions, these constitute non-equilibrium systems, making the use of agents capable of promoting their formation and ensuring their kinetic stability a necessity. Surfactants constitute the most common class of such agents. These substances display affinity for both phases (liquid and gas) and contribute to reduce the energy investment needed as of their mixing. Most conventional surfactants are synthesized from petroleum derivatives and count with other undesirable properties from an environmental perspective – such as a toxic effect on marine organisms – and these have prompted the study and development of environmentally friendlier alternatives. In this sense, the present work investigated the formation and stability of foams prepared from aqueous solutions of three non-ionic surfactants derived from cardanol, a compound extracted from the liquid of cashew nutshells that has garnered attention as a sustainable precursor for molecules of interest in a wide variety of industrial fields. The surfactants, which were studied individually and as part of binary mixtures prepared with sodium dodecyl sulfate (SDS), differ between one another only in the number of ethoxy groups (EO) that make up the hydrophilic moieties of their molecules ($n\text{EO}$, $n = 7, 9$ or 12). Foamability tests were conducted with foams prepared by mechanical agitation of a fixed volume of solution. Foam stability, in its turn, was comparatively assessed for dispersions produced using the Tessari technique. The obtained results were corroborated by studies on the thermoresponsive behavior of the cardanol-derived surfactants, by static and dynamic tensiometry measurements and by dynamic light scattering, turbidity and bulk rheology analyses. No significant synergistic effect was observed for the $n\text{EO}$ -SDS mixtures at all tested concentrations; in particular, the stability of foams prepared from these binary solutions proved equal to that attained with SDS solutions of same concentration. For the individual systems, the solutions prepared with the cardanol-derived surfactant with 9 ethoxy units in its hydrophilic moiety (9EO) at 1.0% and 2.0% v/v

produced the most kinetically stable foams. The greater stabilization capability of these systems was attributed to the morphology adopted by 9EO aggregates at the temperature at which the experiments were conducted: the aforementioned aggregates constituted elongated, rod-like micelles that entangle with each other, increasing bulk phase viscosity and hindering liquid drainage. The gathered results prove themselves relevant due to the fact that they (1) demonstrate the potential of new, sustainable compounds as ingredients for high-quality foaming formulations as well as (2) evidence the existence of a delicate – and, more often than not, neglected in the specialized literature – balance between the surface properties of a system and the characteristics of its continuous phases.

Keywords:

Foams; Non-ionic surfactants; Cardanol.

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema, adaptado da página da empresa (disponível em <https://www.cardolite.com/products/surfactants/>), indicando a obtenção de surfactantes não-iônicos (os compostos etoxilados indicados na imagem) a partir da reação entre o cardanol e o óxido de etileno. O tamanho da região hidrofílica da molécula é controlável durante a reação. Para as moléculas empregadas neste trabalho, $R = H$ e $m = 6, 8$ ou 11 . O grau de etoxilação total dos produtos majoritários, simbolizado por “n” ao longo deste texto, inclui a unidade etóxi que não se encontra indicada entre parênteses na imagem. 29

Figura 2. Representação esquemática de um sistema composto por fases termodinamicamente incompatíveis (água, indicada em azul, e ar, em amarelo). A região tracejada corresponde à interface que se forma na zona de encontro entre as fases. 33

Figura 3. Representação esquemática da estrutura de uma molécula de surfactante. 35

Figura 4. Aspecto de uma coluna de espuma em condições de metaestabilidade pós-drenagem (retirada de SAINT-JALMES, 2006). 39

Figura 5. Esquema representativo de um encontro de três bolhas (adaptado de BERGERON; WALSTRA, 2005). As setas mais escuras indicam a tendência do líquido a acumular-se na zona inferior da espuma sob a ação da gravidade, ao passo que as em cinza claro sinalizam a propensão do líquido a migrar rumo aos canais de Plateau devido ao fato de estes se constituírem como regiões de menor pressão. 40

Figura 6. Representação do balanço de tensões envolvido no fenômeno de molhamento: γ_α é a tensão superficial da fase α , γ_β , a da fase β , e $\gamma_{\alpha\beta}$, a tensão interfacial α - β . 46

- Figura 7.** Diferentes mecanismos através dos quais uma partícula pode interagir com um filme líquido e promover seu colapso (adaptado de Bergeron; Walstra, 2005). 47
- Figura 8.** Exemplos de orientações de unímeros em uma micela quando estas se encontram presentes em uma fase polar (A) ou em uma apolar (B). 49
- Figura 9.** Perfil genérico de uma curva de tensão superficial de equilíbrio em função do logaritmo natural da concentração de surfactante presente no *bulk*. 50
- Figura 10.** Representação das características geométricas de um unímero. 53
- Figura 11.** Evolução da forma e do tamanho de micelas à medida que o parâmetro de empacotamento crítico (CPP) é modificado (adaptado de Hemsley e Gabarayeva, 2007). 54
- Figura 12.** Curvas de CMC *versus* temperatura para um surfactante iônico SDS ($C_{12}SO_4^- Na^+$) um não-iônico etoxilado ($C_{10}E_5$). Adaptado de Kronberg et al., 2014. 55
- Figura 13.** Exemplos de conformações adotáveis por cadeias etoxiladas. Em I, o alinhamento dos átomos, predominante a baixas temperaturas, confere à estrutura uma polaridade maior. Adaptado de Lindman et al., 2016. 58
- Figura 14.** Comparativo entre o tempo de relaxação relativo à saída de um unímero do agregado micelar (τ_1), fenômeno característico do equilíbrio dinâmico estabelecido por unidades de surfactante em solução (*bulk* -> superfície -> micelas), e o tempo de relaxação τ_2 , correspondente à quebra da micela como um todo (motivada, por exemplo, por uma redução brusca na concentração de surfactante). 64
- Figura 15.** Esquema representativo do ciclo de obtenção dos surfactantes biobaseados em estudo neste trabalho. 69
- Figura 16.** Esquema representativo do efeito Gibbs-Marangoni. 71

Figura 17. Perfil de uma gota axissimétrica sujeita aos efeitos gravitacionais. Diferentes parâmetros podem ser empregados em algoritmos para o cálculo, com base na geometria da gota, da tensão superficial do filme (adaptado de SAAD e NEUMANN, 2016; para mais informações, vide ZHOLOB, 2007). 75

Figura 18. Exemplo de varredura de oscilação executada a frequência e amplitude constantes. As curvas de tensão e deformação da área do filme são indicadas, respectivamente, em azul e verde. Resultado obtido para uma solução a 2,0% v/v do surfactante derivado de cardanol 9EO a 25 °C. 76

Figura 19. Esquema ilustrando os diferentes processos de migração de surfactantes do interior da solução para a superfície. Na ausência de impedimentos estéricos ou de uma eventual pressão e/ou concentração superficial elevadas, moléculas adsorvem-se prontamente à superfície após alcançarem a subsuperfície (mecanismo 1). Do contrário, há a possibilidade de estes difundirem-se de volta rumo ao bulk. Neste caso, apenas moléculas que possuem uma energia suficiente são capazes de assumir uma conformação que as permita se inserir com sucesso na superfície (mecanismo 2). Adaptado de Eastoe e Dalton, 2000. 80

Figura 20. Comparativo entre a estrutura do surfactante aniônico (I, adaptado de Summerton et al., 2018) utilizado como padrão (SDS) e a estrutura geral correspondente aos surfactantes derivados de cardanol testados neste trabalho (II). 84

Figura 21. Aparato experimental empregado para os ensaios de estabilidade de espumas (adaptado de <https://thoracickey.com/chemical-ablation/>). 89

Figura 22. Formatos-padrão das curvas de porcentagem de líquido drenado em função do tempo obtidas e das regressões lineares correspondentes às etapas de drenagem (I) e (II). 90

Figura 23. Fotografias das soluções ou dispersões aquosas dos surfactantes derivados de cardanol (7EO, 9EO e 12EO) a 2,0% v/v sujeitas a variados graus de aquecimento. 94

Figura 24. Pontos de névoa de surfactantes etoxilados de mesma cadeia hidrofóbica saturada a 1,0% m/m ($C_{12}E_m$, sendo “m” o grau de etoxilação da molécula; adaptado de Kronberg et al., 2014). 96

Figura 25. Variação da transmitância, em 500 nm, em função da temperatura para soluções aquosas dos surfactantes 9EO e 12EO a 2,0% v/v. Por conta da elevada turbidez das soluções de 7EO em toda a faixa de temperatura investigada, as medidas não puderam ser realizadas para esse surfactante. 97

Figura 26. Fotografias das soluções binárias SDS-7EO preparadas em concentrações, da esquerda para a direita, iguais a: I) 0,048% v/v em nEO e 0,45% m/v em SDS; II) 0,091% v/v em nEO e 0,42% m/v em SDS; III) 0,17% v/v em nEO e 0,38% m/v em SDS; IV) 0,23% v/v em nEO e 0,35% m/v em SDS; V) 0,33% v/v em nEO e 0,31% m/v em SDS; VI) 0,41% v/v em nEO e 0,27% m/v em SDS. 100

Figura 27. Medidas de tensão superficial de equilíbrio em função do logaritmo natural da concentração molar de surfactante em solução para as espécies 9EO e 12EO a 25 °C. 101

Figura 28. Fatores de expansão dos sistemas nEO-água às concentrações estudadas - 0,1% (A), 1,0% (B) e 2,0% v/v (C) – e das respectivas soluções de referência preparadas com SDS à mesma concentração a 25 °C. Os resultados são apresentados como uma média de duas medições independentes e as barras de erro equivalem ao desvio-padrão calculado a partir das duplicatas. 108

Figura 29. Medidas, a 25 °C, de tensão superficial dinâmica obtidas por tensiometria de gota para soluções aquosas a 2,0% v/v dos três surfactantes derivados de cardanol ao longo de 100 segundos. 115

Figura 30. Curvas de tensão superficial dinâmica para as soluções dos três surfactantes de cardanol *versus* a raiz quadrada do tempo para os primeiros 3 segundos de medida. 116

Figura 31. Coeficientes de difusão ($K_{diff|t \rightarrow 0}$) calculados para as soluções aquosas dos surfactantes derivados de cardanol a 2,0% v/v utilizando-se a Equação (21). 117

Figura 32. Evolução da tensão superficial com o inverso da raiz quadrada do tempo para as soluções dos três surfactantes derivados de cardanol a 2,0% v/v em água. 119

Figura 33. Ajustes lineares para as curvas de $\gamma(1/\sqrt{t})$ que resultaram nos maiores coeficientes de correlação. 120

Figura 34. Coeficientes de difusão para intervalos longos ($K_{diff|t \rightarrow \infty}$) calculados para as soluções de surfactantes derivados de cardanol a 2,0% v/v utilizando-se a Equação (22). 121

Figura 35. Medidas de viscosidade, sob taxa de cisalhamento de $0,001 \text{ s}^{-1}$, em função da temperatura para soluções de 9EO e 12EO à concentração de 2,0% (v/v). 122

Figura 36. Evolução sob aquecimento dos diâmetros hidrodinâmicos (D_H) de agregados em soluções aquosas de 9EO e 12EO. 124

Figura 37. Transição da morfologia das micelas de surfactantes não-iônicos etoxilados sob efeito de um aumento na temperatura. 125

Figura 38. Comparativo dos fatores de expansão (FEs) médios registrados para as soluções binárias nEO-SDS a diferentes concentrações relativas (A: 0,35 % v/v em SDS + 0,23% v/v em nEO; B: 0,27% v/v em SDS + 0,41% v/v em nEO). 127

Figura 39. Comparativo esquemático entre os filmes formados por moléculas de dodecil sulfato de sódio (SDS) e os constituídos por estas em conjunto com unidades de surfactante derivado de cardanol (nEO). Destacam-se não só a diferença entre os tamanhos das cadeias carbônicas como, também, a presença de um grupo arila e de insaturações na estrutura do cardanol. 131

Figura 40. Perfis de drenagem, a 25 °C, exibidos por espumas produzidas a partir de soluções aquosas, de concentrações variadas (A: 0,1% v/v; B: 1,0% v/v; C: 2,0% v/v) dos surfactantes estudados. Os registros de altura de líquido drenado foram conduzidos em intervalos de dois minutos ($\Delta t_{\text{medida}} = 2 \text{ min}$). 135

Figura 41. Padrões de drenagem desenvolvidos pelas espumas produzidas a partir de soluções ou dispersões aquosas de surfactantes a 2,0 % v/v, acompanhados das respectivas regressões lineares relativas às duas primeiras etapas de drenagem (I: $h^{\ell}(t) \approx 0,7 h^{\ell}$ e II: $h^{\ell}(t)$ aproximadamente entre $0,7 h^{\ell}$ e $0,8 h^{\ell}$). 138

Figura 42. Curvas de variação de tensão superficial e de distensão da superfície obtidas para os filmes das soluções a 2,0% v/v dos três surfactantes derivados de cardanol sob estudo. Os experimentos foram conduzidos em duplicata. 141

Figura 43. Micrografias ópticas, obtidas em diferentes intervalos (da esquerda para a direita: imediatamente após a espumação, 25 minutos após a espumação e 50 minutos após a espumação) de espumas produzidas com soluções a 2,0% v/v dos surfactantes derivados de cardanol 9EO (A) e 12EO (B). A barra de escala corresponde a um comprimento de 100 μm . 144

Figura 44. Perfis de drenagem exibidos por espumas produzidas a partir de soluções binárias SDS-nEO em diferentes concentrações relativas. 145

Lista de Tabelas

Tabela 1. Aplicações de espumas em diferentes setores industriais e de uso pessoal.	25
Tabela 2. Classificação e aplicabilidade de surfactantes conforme as características de suas regiões hidrofílicas.	36
Tabela 3. Propriedades de soluções aquosas de surfactantes derivados de cardanol.	102
Tabela 4. Concentrações micelares críticas de alguns surfactantes etoxilados.	104
Tabela 5. Taxas de drenagem inicial (α^I) e intermediária (α^{II}) apresentadas pelas espumas ($C_{surf} = 2,0\% \text{ v/v}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	139
Tabela 6. Parâmetros viscoelásticos médios obtidos para soluções a 2,0% v/v dos surfactantes derivados de cardanol a 25 °C.	140

Sumário

Resumo	11
Abstract	13
Lista de Figuras	15
Lista de Tabelas	21
Introdução	25
Fundamentação Teórica	32
2.1. Definição de Espumas	32
2.1.1. Aspectos energéticos pertinentes à formação de espumas.....	32
2.1.2. Microestrutura de espumas	38
2.1.3. Mecanismos de degradação de espumas	42
2.1.4. Métodos de produção de espumas.....	44
2.1.5. Espumabilidade de soluções e estabilidade de espumas.....	44
2.1.6. Ângulo de contato e substâncias que destroem espumas.....	45
2.2. Propriedades de Surfactantes em Solução	48
2.2.1. Efeito da temperatura sobre a solubilidade de surfactantes não-iônicos etoxilados e sobre a morfologia dos agregados por eles produzidos	57
2.2.2. Considerações sobre misturas de surfactantes e sobre a aplicabilidade destas em formulações industriais e comerciais.....	60
2.2.3. Eficiência e efetividade de surfactantes.....	56
2.3. Surfactantes Verdes.....	65
2.3.1. Motivação ambiental.....	65
2.3.2. Biosurfactantes	66
2.3.3. Surfactantes biobaseados	67
2.3.4. Surfactantes derivados de cardanol.....	69
2.4. Propriedades dos Filmes Líquidos	70
2.4.1. Efeito Gibbs-Marangoni	70
2.4.2. Módulo viscoelástico.....	72
2.4.3. Ensaio reológicos.....	73
2.4.4. Coeficiente de difusão	77

Objetivos	83
3.1. Objetivo Geral	83
3.1.1. <i>Objetivos Específicos</i>	83
Procedimento Experimental	84
4.1. Reagentes utilizados.....	84
4.2. Procedimentos	85
4.2.1. <i>Preparo de soluções espumantes</i>	85
4.2.2. <i>Determinação dos pontos de turvação de soluções dos surfactantes derivados de cardanol</i>	85
4.2.3 <i>Determinação das propriedades superficiais das soluções ou dispersões dos surfactantes derivados de cardanol</i>	86
4.2.4. <i>Soluções e dispersões utilizadas nos testes de estabilização de espumas</i>	87
4.2.5. <i>Experimentos para a avaliação da estabilidade de espumas</i>	88
4.2.6. <i>Experimentos de espumabilidade</i>	90
4.2.7. <i>Ensaio de reologia superficial</i>	91
4.2.8. <i>Ensaio de reologia da fase contínua</i>	92
4.2.9. <i>Ensaio de espalhamento dinâmico de luz</i>	92
4.2.10. <i>Microscopia óptica</i>	93
4.2.11. <i>Softwares utilizados para o tratamento dos dados</i>	93
Resultados e Discussão	94
5.1. Propriedades de Soluções Aquosas dos Surfactantes Investigados	94
5.1.1. <i>Responsividade térmica das soluções dos surfactantes derivados de cardanol</i>	94
5.1.2. <i>Considerações sobre o ponto de névoa de misturas SDS-7EO</i>	99
5.1.3. <i>Curvas de tensão superficial e comparações de CMC com outras espécies etoxiladas</i>	100
5.2. Experimentos de Espumabilidade	106
5.2.1. <i>Espumabilidade de Soluções ou Dispersões Formadas por um Único Surfactante</i>	106
5.2.1.1. <i>Medidas de tensão superficial dinâmica</i>	106
5.2.1.2. <i>Investigações sobre a viscosidade das fases contínuas</i>	122

5.2.2. <i>Espumabilidade de Sistemas Mistos</i>	126
5.3. Experimentos de Estabilidade de Espumas	133
5.3.1. <i>Estabilidade de Espumas Produzidas a Partir de Sistemas Contendo um Único Surfactante</i>	133
5.3.2. <i>Estabilidade de Espumas Produzidas a Partir de Sistemas Mistos</i>	144
Conclusões	147
Referências	149
Anexos	169
8.1. Algoritmo para a determinação das propriedades (em água) de equilíbrio e do pC20 correspondentes aos surfactantes 9EO e 12EO “como recebidos” ...	169
8.2. Algoritmo para os cálculos dos coeficientes de difusão ($K_{diff t \rightarrow 0}$ e $K_{diff t \rightarrow \infty}$) dos sistemas nEO-água a 2,0% v/v	171
8.3. Algoritmo para as análises dos padrões de drenagem dos sistemas surfactante-água a 2,0% v/v	176

Introdução

Espumas são dispersões coloidais em que a fase dispersa é um gás e a contínua, um sólido ou líquido (RIO et al., 2014). Espumas líquidas, especialmente as aquosas, possuem diversas aplicações industriais e desempenham um importante papel em formulações de uso cotidiano, como detergentes, shampoos e produtos alimentícios (ARZHAVITINA e STECKEL, 2010, HILL e EASTOE, 2017). A Tabela 1 elenca algumas aplicações de espumas em diferentes segmentos comerciais e industriais.

Tabela 1. Aplicações de espumas em diferentes setores industriais e de uso pessoal.

Segmento	Produto(s)	Referência
Higiene Pessoal	Sabões, shampoos, loções de limpeza para a pele	ARZHAVITINA e STECKEL, 2010
Limpeza	Detergentes	YU et al., 2008
Indústria Farmacêutica	Veículos de medicamentos	ARZHAVITINA e STECKEL, 2010
Indústria Alimentícia	Colarinho de cerveja, espuma de cappuccino, sorvetes, bolos	ISHWARYA e NISHA, 2020
Indústria de Petróleo	Formulações para recuperação avançada de petróleo	AGNETA et al., 2019 AZIZ et al., 2019
Combate a Incêndio	Espumas para extinção de incêndio	HILL e EASTOE, 2017

Apesar de sua grande importância nos mais diversos setores do comércio e da indústria, espumas são sistemas instáveis e, com o passar do tempo, separam-se em suas fases constituintes – no exemplo mais comum, água e ar (WILSON, 1989; LANGEVIN, 2020). Por conta disso, faz-se necessário recorrer a métodos capazes de estabilizar cineticamente essas dispersões (ROSEN e KUNJAPPU, 2012; RIO et al., 2014).

O principal – e mais antigo – desses métodos é o uso de surfactantes. Surfactantes são espécies químicas ditas “anfífilas”, possuindo uma região termodinamicamente compatível com meios polares e outra, com meios apolares. Em razão disso, moléculas de surfactante em solução migram espontaneamente para a zona de contato entre o líquido e o gás, conhecida como “interface líquido-gás” ou “superfície” (ROSEN e KUNJAPPU, 2012), modificando as propriedades desta (KRONBERG et al., 2014). A característica que distingue tais substâncias de outras espécies anfífilas é a sua capacidade de, em solução, auto-agregar-se espontaneamente em estruturas conhecidas como “micelas”. Quando tomadas como unidades constituintes de uma micela, as moléculas de um surfactante são por vezes referenciadas como “unímeros” (KRONBERG et al., 2014).

A formação de espumas é consequência direta de um aumento na área da superfície do líquido que está sendo espumado: quando uma bolha é produzida, um número maior de moléculas de líquido passa a ter contato com o gás, fazendo que a superfície (interface) seja expandida.

Contudo, a expansão da superfície é um fenômeno termodinamicamente desfavorável, pois envolve uma mudança no perfil das interações intermoleculares de parte das moléculas do líquido, que passam de um estado de menor energia – quando se encontram estabilizadas no interior do líquido – a um de maior energia ao manter contato com moléculas de ar.

A adição de surfactantes faz que a diferença de energia entre as moléculas da superfície e as do interior do líquido seja menor, facilitando a produção da

espuma (“espumação”) e aumentando seu tempo de vida útil (SCHRAMM; WASSMUTH, 1994).

Nesse sentido, os trabalhos de pesquisa no ramo de desenvolvimento de surfactantes inicialmente foram dedicados à obtenção de substâncias que:

1. Diminuísem consideravelmente a diferença de energia entre a superfície e o interior do líquido, reduzindo o investimento energético (trabalho) necessário à espumação;
2. Prolongassem o tempo de vida útil da espuma formada a depender da sua aplicação pretendida.

Entretanto, a maioria dos surfactantes de uso comercial é obtida através de rotas petroquímicas, utilizando fontes não-renováveis como matéria-prima (BLESIC et al., 2018). Além disso, grande parte dessas espécies apresenta características indesejadas, como certo grau de toxicidade para seres humanos – podendo, por exemplo, causar irritações na pele e nas vias respiratórias – e, de maneira mais grave, para outros tipos de organismos, como peixes, crustáceos e pequenos mamíferos, quando lançadas ao meio ambiente (BADMUS et al., 2021).

Há um conjunto de referências na literatura que trata dos efeitos ecotóxicos de surfactantes e de seus subprodutos. Em particular, os surfactantes classificados como “catiônicos” destacam-se por trazer consequências mais severas à saúde animal e, também, à humana (JOHNSON et al., 2021). A exposição a esses surfactantes, especialmente aos da classe dos “compostos quaternários de amônio”, pode provocar disfunções de fertilidade em animais e alterações em seu sistema imunológico (MOHAPTRA et al., 2023; ARNOLD et al., 2023).

Surfactantes aniônicos, por sua vez, são conhecidos por seu potencial irritante para a pele e os olhos (CSERHÁTI et al., 2002). A estrutura química dessas espécies permite que elas interajam com macromoléculas essenciais, como proteínas, desnaturando-as (SEWERYN, 2018).

Todavia, apesar dessas características, os surfactantes aniônicos são os mais produzidos e utilizados em escala industrial. Isto se deve ao fato de que

essas espécies possuem ótimas propriedades espumantes e uma fabricação comparativamente simples e de baixo custo.

Diante dos recentes avanços em estudos sobre impactos ambientais e do avanço da química verde, o desafio de produzir e estabilizar espumas por um período adequado à sua aplicação tem ganhado novos contornos. Esforços de pesquisa têm sido direcionados à obtenção de moléculas que:

1. Demonstrem um desempenho espumante comparável ao de surfactantes tradicionais;
2. Sejam seguras para consumo humano e para o posterior descarte no meio ambiente.

Dentre as alternativas propostas para a substituição de agentes espumantes derivados de petróleo e/ou que apresentem riscos ambientais e à saúde humana, destacam-se os surfactantes derivados de fontes renováveis e os produzidos diretamente por organismos vivos, como bactérias e fungos (FARIAS et al., 2021). Os primeiros são por vezes mencionados na literatura como “surfactantes biobaseados” (KANDASAMY et al., 2019; AGGER e ZEUNER, 2022), ao passo em que os últimos recebem o nome de “biossurfactantes”. Há autores, porém, que utilizam o termo “biossurfactante” (HENKEL; HAUSMANN, 2019) ou outras expressões, como “surfactantes verdes” (ZHAO et al., 2017; RAD et al., 2023), “surfactantes renováveis” (JESUS et al., 2021) ou “surfactantes sustentáveis” (NAGTODE et al., 2023), em referência a ambas as categorias. Neste trabalho, a expressão “surfactante verde” e suas correlatas serão aplicadas à maneira proposta por Kandasamy et al. (2019), englobando moléculas sintetizadas por organismos (“biossurfactantes”) ou derivadas total ou parcialmente de fontes naturais (“surfactantes biobaseados”).

Surfactantes biobaseados são produzidos a partir de moléculas orgânicas e biodegradáveis, como álcoois, ácidos graxos e açúcares. Além disso, sua fabricação com frequência se mostra mais prática e barata do que a obtenção de surfactantes de origem microbiana (FARIAS et al., 2021; NAGTODE et al., 2023).

Neste trabalho, três amostras de surfactantes biobaseados não-iônicos foram estudadas a fim de se determinar a qualidade de suas propriedades

espumantes – quais sejam, a espumabilidade de soluções contendo essas espécies e a estabilidade cinética das espumas por elas formadas – e os mecanismos físico-químicos que justifiquem essas propriedades.

Os referidos surfactantes foram gentilmente cedidos pela empresa Cardolite®, especializada na síntese de substâncias derivadas do cardanol. O cardanol é um composto fenólico extraído do líquido presente em castanhas de caju que tem despertado o interesse científico por conta da versatilidade de suas aplicações e pela segurança ambiental de seus derivados.

A Figura 1 ilustra a reação química que resulta nos surfactantes derivados de cardanol utilizados nesta pesquisa, conhecidos pelos nomes comerciais “NX7507”, “NX7509” e “NX7512”:

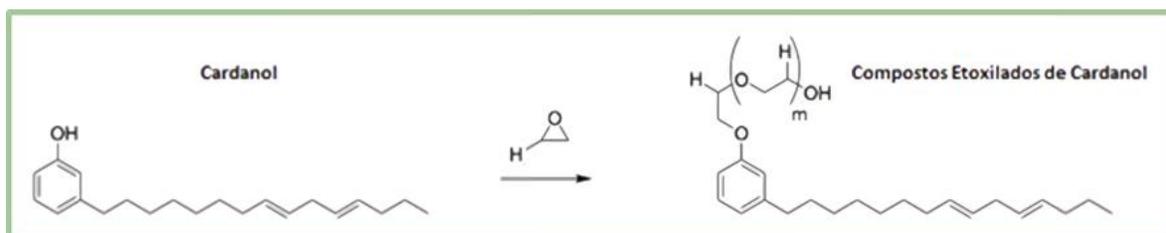


Figura 1. Esquema, adaptado da página da empresa (disponível em <https://www.cardolite.com/products/surfactants/>), indicando a obtenção de surfactantes não-iônicos (os compostos etoxilados indicados na imagem) a partir da reação entre o cardanol e o óxido de etileno. O tamanho da região hidrofílica da molécula é controlável durante a reação. Para as moléculas empregadas neste trabalho, $m = 6, 8$ ou 11 . O grau de etoxilação total dos produtos majoritários, simbolizado por “ n ” ao longo deste texto, inclui a unidade etóxi que não se encontra indicada entre parênteses na imagem.

Os referidos surfactantes derivados de cardanol foram produzidos com diferentes valores de “ n ” ($n = m+1$, vide legenda da Figura 1), que representam o número de unidades etóxi ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) – abreviadas como “EO” – presente na região hidrofílica da molécula. Mais especificamente, utilizaram-se compostos com 7, 9 e 12 unidades EO, que serão referenciados ao longo deste texto com base em seus valores de n (“7EO”, “9EO” e “12EO”).

O desempenho espumante desses surfactantes foi avaliado em duas condições:

1. Realizaram-se experimentos com soluções dos surfactantes individuais em concentrações variadas em volume (0,1%, 1,0% e 2,0% v/v);
2. Conduziram-se também experimentos com misturas entre os surfactantes derivados de cardanol e o surfactante aniônico de uso comercial dodecil sulfato de sódio (SDS).

A decisão de analisar as propriedades de sistemas mistos é justificada por algumas observações encontradas na literatura. Há evidências de que, embora soluções de surfactantes não-iônicos produzam volumes de espuma em geral inferiores aos de sistemas constituídos por espécies aniônicas (PETKOVA et al., 2020), misturas entre essas duas classes de compostos apresentem sinergia (SCAMEHORN, 1986; ZHAO et al., 2017; AZIZ et al., 2019; WANG et al., 2019; ZAWALA et al., 2020^{a,b}; SHAH et al., 2022), o que poderia acarretar uma diminuição das quantidades de surfactantes iônicos geralmente utilizadas na fabricação de formulações (SEWERYN, 2018), sem, contudo, comprometer a performance desses no que se refere à formação e à estabilização de espumas.

Os testes de estabilidade foram conduzidos através do “método das duas seringas”, também conhecido como “método de Tessari” (TESSARI et al., 2001; GAILLARD et al., 2017). A espumabilidade das soluções foi determinada comparativamente por meio de um método de agitação mecânica.

Ademais, misturas aquosas dos surfactantes derivados de cardanol tiveram suas propriedades superficiais dinâmicas analisadas por meio da técnica de tensiometria pelo método da gota pendente; as informações obtidas em laboratório serviram de base para ensaios de reologia superficial que visaram a esclarecer os mecanismos envolvidos na ruptura dos filmes de espuma. Também foram realizados testes de reologia das soluções e de espalhamento dinâmico de luz no intuito de averiguar o impacto das propriedades da fase contínua na espumabilidade das soluções e na estabilidade cinética das espumas produzidas.

Por fim, é relevante destacar que não há, ainda, outros trabalhos na literatura que tratem dos três surfactantes derivados de cardanol que são o objeto

deste estudo. Além do ineditismo desta linha de pesquisa, as moléculas avaliadas configuram-se como potenciais substitutas para os surfactantes etoxilados comercializados em ampla escala, tanto do ponto de vista ambiental quanto sob o viés econômico.

Fundamentação Teórica

2.1. Definição de Espumas

Espumas são formadas a partir da mistura de uma fase gasosa – em geral, o ar atmosférico – com uma líquida (comumente, água). Sua estrutura é composta por bolhas com diâmetro entre 100 e 3000 μm (WILSON, 1989), que podem apresentar morfologias variadas a depender do método escolhido para a fabricação da espuma e das condições em que esta se encontra (PUGH, 2016). Esses sistemas são classificados como coloidais¹ por conta da dimensão dos filmes líquidos presentes entre as bolhas. Estes filmes, que costumam possuir entre 10 nm e 1 μm de espessura (KONTOGEOGRIS e KIIL, 2016), são continuamente drenados devido a efeitos gravitacionais e de capilaridade.

Além disso, espumas são definidas como “dispersões” em virtude de sua natureza termodinamicamente instável (SCHRAMM; WASSMUTH, 1994). Com efeito, um dos maiores impedimentos à formação de espumas – e um dos principais fatores que levam à sua ruptura – é a barreira energética que surge em consequência da diferença entre as interações intermoleculares estabelecidas por suas fases constituintes, como será explicado em maior detalhe no tópico a seguir.

2.1.1. Aspectos energéticos pertinentes à formação de espumas

As interações intermoleculares desenvolvidas entre moléculas pertencentes a uma fase líquida, especialmente caso esta seja polar, são mais intensas do que as observadas entre moléculas de gás. Deste modo, misturas entre essas fases geram um aumento na energia total do sistema, pois provocam a quebra de parte das interações intermoleculares líquido-líquido e a formação de interações líquido-gás de menor intensidade.

¹ Uma estrutura é classificada como um coloide caso ao menos uma de suas dimensões apresente ordem de grandeza nanométrica (isto é, de entre 1 e 1000 nm; KONTOGEOGRIS E KIIL, 2016).

Neste t3pico, ser3 tomada como modelo desse fen3meno uma espuma produzida a partir da mistura entre uma solu33o aquosa e o ar atmosf3rico, como 3 o caso das espumas fabricadas neste trabalho.

Portanto, para um sistema composto por duas fases (Figura 2) – uma aquosa e a outra, gasosa (ar), registra-se a exist3ncia de tr3s tipos majorit3rios de intera33o (SHAW, 1992):

1. Liga333es de hidrog3nio entre mol3culas de 3gua;
2. Intera333es do tipo dipolo-dipolo induzido entre mol3culas de 3gua e mol3culas de g3s na superf3cie;
3. For3as de dispers3o, que atuam entre todas as mol3culas, mas s3o as 3nicas envolvidas nas intera333es entres duas ou mais mol3culas de g3s.

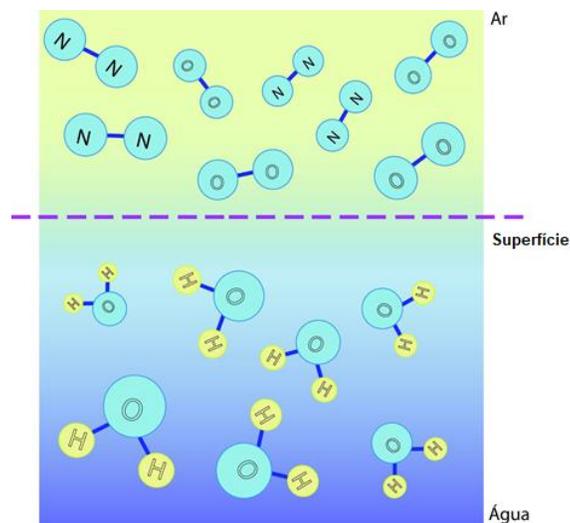


Figura 2. Representa33o esquem3tica de um sistema composto por fases termodinamicamente incompat3veis (3gua, indicada em azul, e ar, em amarelo). A regi3o tracejada corresponde 3 interface que se forma na zona de encontro entre as fases.

Devido ao fato de todos os sistemas evolu3rem espontaneamente para estados de menor energia, a tend3ncia espont3nea de um sistema composto por uma fase aquosa e uma fase gasosa 3 minimizar os pontos de contato entre

moléculas de água e de gás, fazendo que a superfície ocupe a menor área possível.

A grandeza que representa a resistência de uma superfície a expandir sua área é definida como “tensão superficial”. Esta propriedade traduz o investimento energético necessário para romper as interações intermoleculares líquido-líquido e levar uma molécula do interior da fase líquida para a superfície, aumentando, assim, a área desta.

Com base em argumentos e deduções termodinâmicos (ADAMSON e GAST, 1997), pode-se definir matematicamente a tensão superficial como o incremento na energia livre de Gibbs da superfície que é provocado por uma expansão na área desta:

$$\gamma = \left(\frac{dG_s}{dA} \right)_{T,P,n} \quad (1)$$

em que “ γ ” representa a tensão superficial, em unidades de N m^{-1} , “ A ”, a área da superfície, em m^2 , e “ G_s ”, a energia livre de Gibbs da superfície, em J. Líquidos polares, como a água, possuem valores de γ relativamente elevados, o que indica que sua mistura com um gás é bastante desfavorecida do ponto de vista termodinâmico. A fabricação de espumas é um processo que se opõe às considerações energéticas expostas neste tópico: o desenvolvimento das bolhas exige a criação de novas superfícies, ampliando as regiões de contato entre moléculas de líquido e de gás. Desta maneira, para que uma espuma seja produzida, é necessário que o sistema receba um investimento energético diretamente proporcional à magnitude de área a ser formada. A constante de proporcionalidade relativa a este procedimento é, como demonstrado na equação (1), a tensão superficial.

Todavia, a tensão superficial não afeta somente a etapa de formação de espumas. A vida útil desses sistemas também se encontra relacionada aos fatores termodinâmicos descritos neste tópico: no decorrer do tempo, múltiplos mecanismos de degradação atuam para que as bolhas sejam rompidas e as fases líquida e gasosa se separem novamente, minimizando a área da superfície (WILSON, 1989).

No caso de espumas produzidas a partir de líquidos que não contenham aditivos, os efeitos de tensão superficial são tão significativos que a separação das fases ocorre quase que imediatamente após a formação das bolhas (LANGEVIN, 2020). Esta observação experimental justifica a afirmativa de que “líquidos puros não espumam” (ARZHAVITINA e STECKEL, 2010; ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Como o exposto na Introdução, diversas estratégias de modificação das propriedades de soluções aquosas – ou das características das interfaces formadas quando da mistura entre fases – foram desenvolvidas visando a contornar os impedimentos termodinâmicos implicados na produção e na aplicação de espumas (ZHOU et al., 2020), destacando-se, dentre elas, o uso de surfactantes (do inglês *surface active agents*) ou “tensoativos”. Uma representação esquemática da estrutura de um surfactante, que se divide em uma região compatível com meios polares (comumente denominada “região hidrofílica”, assumindo-se que o solvente seja a água) e outra, com meios apolares (costumeiramente referenciada como “região hidrofóbica”), encontra-se ilustrada na Figura 3.

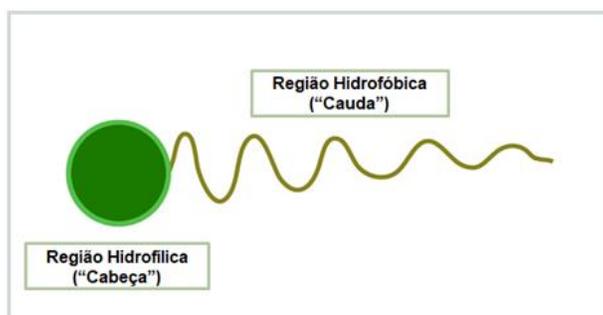
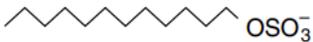
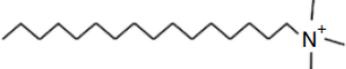
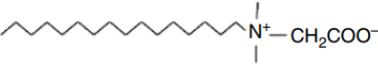
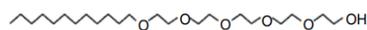


Figura 3. Representação esquemática da estrutura de uma molécula de surfactante.

Surfactantes podem possuir carga(s) em sua região hidrofílica. Por conta disso, essas substâncias são geralmente classificadas conforme as eventuais presença e natureza dessa(s) carga(s) (ROSEN e KUNJAPPU, 2012; KRONBERG et al., 2014). Tais características repercutem diretamente nas propriedades do surfactante e em sua aplicabilidade (vide Tabela 2).

Tabela 2. Classificação e aplicabilidade de surfactantes conforme as características de suas regiões hidrofílicas. Nas representações moleculares, os contra-íons das espécies iônicas foram omitidos.

Classificação [†]	Característica da Região Hidrofílica	Algumas Aplicações
 <p data-bbox="337 732 493 764">Aniônicos</p>	Possui carga negativa	<p data-bbox="1040 470 1344 501">Agentes espumantes (KRONBERG et al., 2014);</p> <p data-bbox="976 575 1409 722">Produtos de limpeza e higiene pessoal (BRATOVIC et al., 2018);</p> <p data-bbox="964 743 1425 890">Formulações para recuperação avançada de petróleo (NEGIN et al., 2017).</p>
 <p data-bbox="334 1152 496 1184">Catiônicos</p>	Possui carga positiva	<p data-bbox="964 963 1425 1215">Amaciantes de roupa (BADMUS et al., 2021); condicionadores de cabelo (BADMUS et al., 2021), formulações antibacterianas (BRATOVIC et al., 2018)</p>
 <p data-bbox="305 1478 526 1509">Zwitteriônicos</p>	<p data-bbox="704 1289 854 1331">Apresenta simultaneamente</p> <p data-bbox="659 1404 899 1541">cargas positiva e negativa, a depender do pH</p>	<p data-bbox="964 1352 1425 1541">Shampoos; produtos de limpeza e higiene pessoal; formulações para skin-care (BRATOVIC et al., 2018)</p>



Não-lônicos

Não possui cargas, mas é uma zona de concentração de densidade eletrônica

Agentes emulsificantes (BRATOVČIĆ et al., 2018); agentes para extração de moléculas biológicas (MAHBUB, 2020). São também usados como aditivos em formulações que contenham surfactantes catiônicos ou aniônicos por conta de propriedades sinérgicas (SCAMEHORN, 1986)

†Exemplos retirados de Kronberg et al., 2014.

Graças ao seu caráter anfifílico, surfactantes são, a princípio, melhor estabilizados na fronteira entre uma fase polar e uma fase apolar (como uma solução aquosa em contato com o ar atmosférico), substituindo unidades de solvente originalmente posicionadas na superfície. Moléculas superficialmente ativas orientam-se na zona de encontro de fases de modo a manter sua região hidrofílica voltada ao meio polar e a hidrofóbica, em contato com o meio apolar (KRONBERG et al., 2014).

As moléculas de solvente que deixam a superfície e retornam ao interior do líquido voltam a estabelecer uma maior quantidade de interações intermoleculares favoráveis, diminuindo a energia livre do sistema. Simultaneamente, a presença de moléculas de surfactante, em substituição às de solvente, faz que a superfície se torne mais facilmente expansível, uma vez que a migração rumo a ela de moléculas anfifílicas é um processo termodinamicamente favorecido.

Ao facilitarem a expansão da superfície e contribuírem indiretamente para a melhor estabilização de moléculas do meio líquido, surfactantes promovem uma diminuição da tensão superficial deste. Este efeito de abaixamento da tensão superficial, por sua vez, é responsável por reduzir tanto o investimento energético necessário para a mistura entre as fases (líquida e gasosa) quanto a força motriz

que levaria a uma rápida separação entre elas. Em resumo, o uso de surfactantes contribui para a geração e a estabilização de espumas ao torná-las mais facilmente fabricáveis e menos propensas a quebrar-se rapidamente. O próximo tópico tratará com brevidade da microestrutura de espumas e dos principais fatores envolvidos na quebra desses sistemas.

2.1.2. Microestrutura de espumas

Podem-se categorizar as espumas de acordo com a fração de seu volume que é constituída por moléculas de líquido ($\phi_{\text{líquido}}$; vide LANGEVIN, 2020). De um modo geral, $\phi_{\text{líquido}}$ varia entre 0,03 e 0,5 (WILSON, 1989) e, quando este valor se mostra igual ou inferior a 0,2, o sistema pode ser considerado uma “espuma seca” (BERGERON; WALSTRA, 2005). “Espumas molhadas”, por outro lado, são aquelas que possuem uma fração volumétrica de líquido acima de 0,2.

Ao longo de uma coluna de espuma, formada através da incorporação de gás num líquido, diferentes tamanhos e formatos de bolha podem ser observados. Para $\phi_{\text{líquido}} \leq 0,05$, predominam geometrias poliédricas. Em contraste, para $\phi_{\text{líquido}} \geq 0,36$, desvios da morfologia esférica já não são verificados, pois o empacotamento das bolhas é reduzido o suficiente para prevenir deformações (SAINT-JALMES, 2006). Devido à ação da gravidade e à diferença de densidade entre as fases misturadas, o volume de líquido tende a deixar o espaço entre as bolhas, acumulando-se na região inferior da coluna de espuma (Figura 4).

Consequentemente, pontos selecionados a alturas distintas da coluna podem apresentar valores diferentes de $\phi_{\text{líquido}}$, impactando o formato das bolhas. Para regiões de espuma mais molhada (maior $\phi_{\text{líquido}}$), as bolhas tendem a assumir uma geometria aproximadamente esférica. Entretanto, à medida que o filme líquido se torna menos espesso, a proximidade entre as superfícies das bolhas promove uma deformação destas, tornando-as mais similares às estruturas poliédricas citadas (GARRETT, 2014).

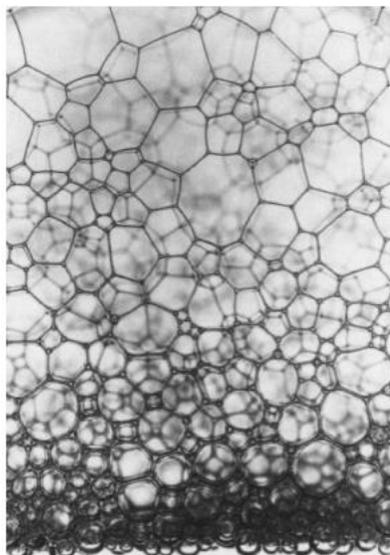


Figura 4. Aspecto de uma coluna de espuma em condições de metaestabilidade pós-drenagem (retirada de SAINT-JALMES, 2006).

Considerando-se um esquema simplificado representando um encontro de apenas três bolhas, podem-se definir importantes parâmetros relativos à microestrutura de espumas: os filmes líquidos que ocupam o espaço entre duas bolhas e os canais que constituem a região de encontro de três bolhas, que recebem o nome de “bordas” ou “canais de Plateau”, como ilustrado na Figura 5 (WILSON, 1989; SCHRAMM; WASSMUTH, 1994; ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

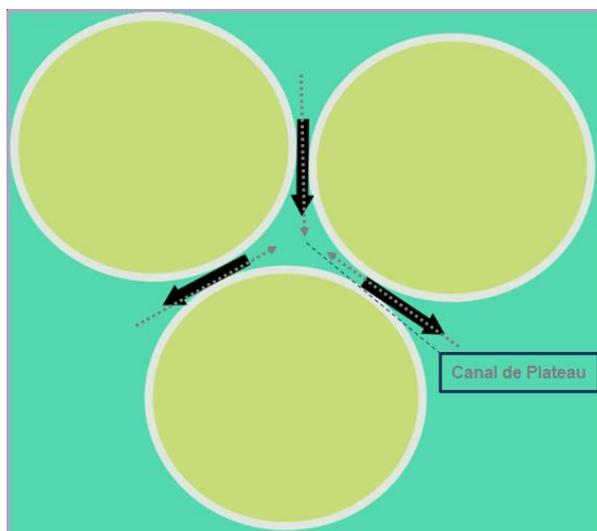


Figura 5. Esquema representativo de um encontro de três bolhas (adaptado de BERGERON; WALSTRA, 2005). As setas mais escuras indicam a tendência do líquido a acumular-se na zona inferior da espuma sob a ação da gravidade, ao passo que as em cinza claro sinalizam a propensão do líquido a migrar rumo aos canais de Plateau devido ao fato de estes se constituírem como regiões de menor pressão.

Diversos autores (WILSON, 1989; SCHRAMM; WASSMUTH, 1994; ARZHAVITINA e STECKEL, 2010; ZHOU et al., 2020, entre outros) utilizam o termo “lamela” em alusão ao conjunto representado pelas superfícies de duas bolhas que estejam próximas entre si, pelo filme líquido que as mantém separadas e por parte da junção desse filme com outras regiões de encontro de bolhas. O referido filme torna-se menos espesso à medida que o líquido escoar para as zonas inferiores da coluna de espuma e, eventualmente, deixa por completo a estrutura desta.

A partir de determinado valor de espessura do filme, conhecido como “espessura crítica”, este pode romper-se espontaneamente (ROSEN e KUNJAPPU, 2012). A velocidade com que o líquido deixa as lamelas é, portanto, um parâmetro crítico para o tempo de vida útil da espuma.

Além da ação da gravidade e dos argumentos energéticos expostos no tópico sobre tensão superficial, a drenagem (escoamento do líquido) também se

desenvolve com base em diferenças de pressão desenvolvidas nas regiões de encontro de mais do que duas bolhas - os já citados canais de Plateau (ARZHAVITINA e STECKEL, 2010).

Em função de suas características geométricas ($\theta \neq 0^\circ$), os canais de Plateau encontram-se a uma pressão inferior à presente no interior das bolhas e ao longo das lamelas, conforme o comprovado independentemente por Young e Laplace em seus estudos acerca da diferença de pressão desenvolvida entre os lados de superfícies curvas (SIQVELAND e SKJÆVELAND, 2021).

Assumindo que um canal de Plateau seja formado entre três bolhas idênticas e aproximadamente esféricas, a diferença de pressão entre o interior de cada bolha e o canal poderá ser estimada através da Equação 2 (ADAMSON e GAST, 1997)²:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (2)$$

sendo ΔP a diferença de pressão e R , o raio de curvatura das bolhas.

O tratamento matemático referente à Equação 2 indica que a pressão no lado côncavo de uma bolha é superior à de seu lado convexo (SHAW, 1992). A diferença entre as pressões é diretamente proporcional à tensão superficial do líquido que originou a espuma e ao inverso do raio da bolha. Em outras palavras, bolhas menores e/ou fabricadas a partir de líquidos de maior tensão superficial estão sujeitas a efeitos de pressão mais expressivos. Ademais, por se localizarem do lado convexo das bolhas, os canais de Plateau configuram-se como regiões de menor pressão (SHAW, 1992).

Deve-se acrescentar, ainda, que as lamelas, por possuírem uma geometria aproximadamente plana, encontram-se à mesma pressão que a região interna das bolhas. Esta afirmação pode ser confirmada substituindo-se em (2) o valor do raio de curvatura (R) para superfícies planas ($R \rightarrow \infty$). Tais considerações matemáticas justificam a existência de uma força motriz adicional, motivada por diferenças de pressão, para a drenagem do filme e a conseqüente separação de

² A equação original relaciona a diferença de pressão entre os lados de uma superfície curva, relacionando-a aos raios de curvatura (R_1 e R_2) que caracterizam a referida superfície. Para superfícies esféricas, os raios de curvatura possuem a mesma magnitude ($R_1 = R_2 = R$).

fases: a tendência do líquido a escoar rumo aos canais de Plateau (ROSEN e KUNJAPPU, 2012) por sucção capilar (GARRETT, 2014).

2.1.3. Mecanismos de degradação de espumas

A degradação de espumas é majoritariamente governada por três mecanismos, quais sejam (WILSON, 1989; DENKOV, 2020; ZHOU et al., 2020):

2.1.3.1. Drenagem do filme líquido

Por efeitos gravitacionais, de diferença de densidade e capilaridade, o líquido retido no filme entre as bolhas tende escoar para as regiões inferiores da espuma e, no decorrer do tempo, deixar a estrutura desta por completo (SAINT-JALMES, 2006). Para superfícies aquosas não-modificadas por surfactantes, não há forças capazes de se opor à drenagem, fazendo que a espuma colapse rapidamente. Filmes contendo moléculas superficialmente ativas, por outro lado, possuem uma maior viscosidade superficial (SHAW, 1992; KONTOGEOORGIS e KIIL, 2014), uma vez que a porção hidrofílica de uma molécula de surfactante é capaz de interagir com moléculas de água, freando sua migração.

2.1.3.2. *Coarsening*³

Diferenças de pressão entre bolhas de diâmetros distintos (vide Equação 2) também se mostram uma força-motriz para mecanismos que levem à separação de fases em espumas. Quanto menor é o diâmetro de uma bolha, maior é a pressão no interior desta. Tal pressão favorece a saída de moléculas de gás, que se difundem através da fase contínua e se incorporam a bolhas de maior diâmetro (SAINT-JALMES, 2006).

Este fenômeno mostra-se menos evidente quanto mais monodispersas são as bolhas que compõem a espuma. Caso o método de dispersão adotado gere bolhas com uma distribuição de tamanhos mais homogênea, a formação

³ O termo em inglês *coarsening* ainda não possui uma tradução oficial na literatura especializada. Em seu sentido literal, a palavra significa algo como “engrossamento” e é utilizada em alusão ao fato de que bolhas maiores tendem a “engrossar” com o tempo, incorporando moléculas de gás advindas de bolhas de menor diâmetro.

de um gradiente de pressões significativo será evitada, diminuindo, assim, a propensão do gás a difundir-se (ANDRIEUX, 2019). O grau de empacotamento das caudas das moléculas de surfactante na superfície é mais um fator capaz de interferir no processo de *coarsening*: cadeias carbônicas melhor empacotadas constituem uma barreira física à passagem de moléculas de gás (RIO et al., 2014; PENG et al., 2017; ZHOU et al., 2020).

2.1.3.3. Coalescência de bolhas

Uma “fusão” ou coalescência dá-se por meio da ruptura do filme líquido quando este atinge sua espessura crítica e as bolhas estão suficientemente próximas. No entanto, para alguns filmes, uma situação de meta-estabilidade é alcançada para valores de espessura inferiores ao crítico (PUGH, 1996). Nestes casos, uma configuração cineticamente estável é possível para um maior grau de afinamento, fazendo que a espessura crítica se comporte como um marco de transição da espuma para uma nova condição de pseudo-equilíbrio (RAO, 1982).

O balanço de forças que determina o ponto para o qual os efeitos atrativos e repulsivos se igualam costuma ser representado pela “pressão de disjunção” desenvolvida no filme. A pressão de disjunção (P_d) é o somatório dos efeitos de pressão produzidos por interações estéricas repulsivas (P_{est}) entre as moléculas das superfícies e por interações atrativas (P_{vdw} . O índice refere-se às interações de van der Waals). Um terceiro termo, relativo à presença de repulsões eletrostáticas (P_{ele}), é incluído para filmes revestidos com surfactantes iônicos (STUBENRAUCH e VON KLITZING, 2003):

$$P_d = P_{ele} + P_{est} - P_{vdw} \quad (3)$$

As interações estéricas são mais pronunciadas quando os grupos hidrofílicos das moléculas de surfactante apresentam maior volume (ZHOU e ROSEN, 2003).

O valor crítico de espessura depende, dentre outros fatores, do nível de coesão da camada de surfactantes disposta na superfície, de propriedades da fase contínua e da eventual existência de efeitos eletrostáticos que possam contribuir para afastar ou aproximar as bolhas, como os observados em filmes

compostos por surfactantes iônicos, além de efeitos estéricos, que podem ocorrer quando grupos volumosos ocupam o filme superficial (RAO, 1982).

2.1.4. Métodos de produção de espumas

Espumas podem ser fabricadas através da supersaturação de uma fase líquida com gás, como ocorre quando se abre uma lata de cerveja, reduzindo a pressão aplicada sobre o líquido e permitindo o escape de bolhas (KONTOGEOORGIS e KILL, 2016), ou por métodos mecânicos, tais como: (1) injeção de gás em um recipiente contendo uma solução espumante; (2) agitação – com o uso de um *mixer*, por exemplo – de um líquido espumante (WILSON, 1989).

Técnicas específicas são aplicáveis a depender da destinação que vá ser dada à espuma. Dentre elas, destaca-se o “método de Tessari” ou “método das duas seringas” (TESSARI, 2001; GAILLARD, 2017), que foi o adotado neste trabalho para a avaliação da estabilidade das espumas produzidas a partir das soluções em estudo.

A referida técnica promove a espumação por meio de injeções alternadas de seringas contendo, inicialmente, um volume pré-definido de gás e outro, de líquido. O método reúne importantes aspectos estratégicos para a prática laboratorial, aliando uma aplicação bastante simples – e de baixo investimento energético – a uma elevada reprodutibilidade de resultados.

2.1.5. Espumabilidade de soluções e estabilidade de espumas

Pode-se definir a espumabilidade de um líquido a partir de seu “fator de expansão (FE)”, que caracteriza, em termos quantitativos, a espuma a partir dele produzida. O cálculo do fator de expansão relaciona o volume de espuma formado logo após o fim do processo de espumação (V_0^E) ao volume de líquido (V^L) utilizado (ARZHAVITINA e STECKEL, 2010):

$$FE = \left(\frac{V_0^E - V^L}{V^L} \right) * 100 \quad (4)$$

Por sua vez, uma das maneiras mais simples para se julgar a estabilidade de espumas consiste na comparação entre o volume de líquido drenado num instante “t” e o volume total de líquido espumado (ARZHAVITINA e STECKEL, 2010):

$$FD = \frac{V_D^L(t)}{V^L} * 100 \quad (5)$$

sendo FD o “fator de drenagem” da espuma e $V_D^L(t)$, o volume de líquido drenado até o instante t. Quanto menor for o valor de FD ao longo de dado intervalo, mais metaestável será a espuma dentro das condições avaliadas.

Devido ao fato de que os béqueres e seringas utilizados neste trabalho para, respectivamente, os testes de espumabilidade e estabilidade cinética compartilhavam seções transversais invariáveis ao longo de toda a sua extensão, decidiu-se simplificar as Equações (4) e (5) e avaliar tanto os volumes iniciais de espuma formados quanto os padrões de drenagem das dispersões produzidas em termos apenas das alturas iniciais de espuma (h_0^E) e, no caso dos experimentos de drenagem, de líquido acumulado ($h^l(t)$) registradas periodicamente (vide seção de Procedimentos Experimentais). É preciso reforçar que análises de espumabilidade devem ser conduzidas através de métodos de espumação apropriados: técnicas como a de Tessari, que implicam limitações físicas à expansão da espuma, uma vez que esta não pode ocupar um volume maior do que o da própria seringa, não devem ser empregadas neste tipo de estudo.

2.1.6. Ângulo de contato e substâncias que destroem espumas

O raciocínio adotado para o entendimento da tensão superficial, exposto em 2.1.1, pode ser estendido para sistemas que envolvam outros conjuntos de fases termodinamicamente pouco compatíveis que estejam em contato entre si. Considerando-se uma mistura de um líquido polar com um apolar, uma tensão nas regiões em que moléculas de ambas as fases se encontram também será estabelecida e receberá o nome de “tensão interfacial”. Do mesmo modo, levam-se em conta tensões entre fases sólidas e líquidas ou gasosas. A compreensão

destes fenômenos permite prever se e como um líquido poderá se espalhar sobre um sólido ou outro líquido, molhando-o (KONTOGEOORGIS e KIIL, 2016). O princípio do molhamento relaciona-se com alguns mecanismos pelos quais formulações destruidoras de espumas atuam (GARRETT, 2014).

O esquema abaixo (Figura 6) representa o balanço de tensões ao qual um ponto localizado numa zona de encontro de três fases – por exemplo, um líquido “ α ” molhando um sólido “ β ” enquanto ambos mantêm contato com uma fase gasosa – se encontra submetido (KONTOGEOORGIS e KIIL, 2016; LANGEVIN, 2020):

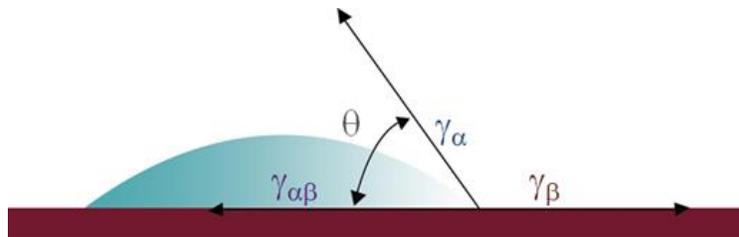


Figura 6. Representação do balanço de tensões envolvido no fenômeno de molhamento: γ_α é a tensão superficial da fase α , γ_β , a da fase β , e $\gamma_{\alpha\beta}$, a tensão interfacial α - β (adaptado de Langevin, 2020).

O “ângulo de contato” (θ) é uma medida do quão favorável é para o sistema maximizar as interações interfaciais α - β em comparação com as interações α -gás e β -gás. Num limite em que a molhabilidade fosse total, o valor de θ seria igual a 0 e ocorreria um pleno espalhamento do volume de α sobre o de β . O ângulo de contato pode ser determinado decompondo-se as componentes das tensões indicadas na Figura 6, de forma que:

$$\gamma_\alpha \cos(\theta) + \gamma_{\alpha\beta} - \gamma_\beta = 0 \quad (6)$$

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta}}{\gamma_\alpha} \quad (7)$$

Agentes antiespumantes, assim como os desespumantes, são úteis para o controle de processos nos quais a formação ou a permanência dessas dispersões gerariam inconvenientes. Por exemplo, é indesejável que haja uma produção de bolhas durante o uso de tintas ou revestimentos (BERGERON; WALSTRA, 2005),

pois a presença dessas estruturas introduziria defeitos na cobertura das superfícies tratadas. A operação de formulações destinadas a conter ou eliminar espumas baseia-se na forma como essas modificam o balanço de tensões no filme: a inserção de uma partícula (sólida ou líquida) no líquido entre bolhas provoca variadas respostas nas superfícies destas, como ilustrado na Figura 7:

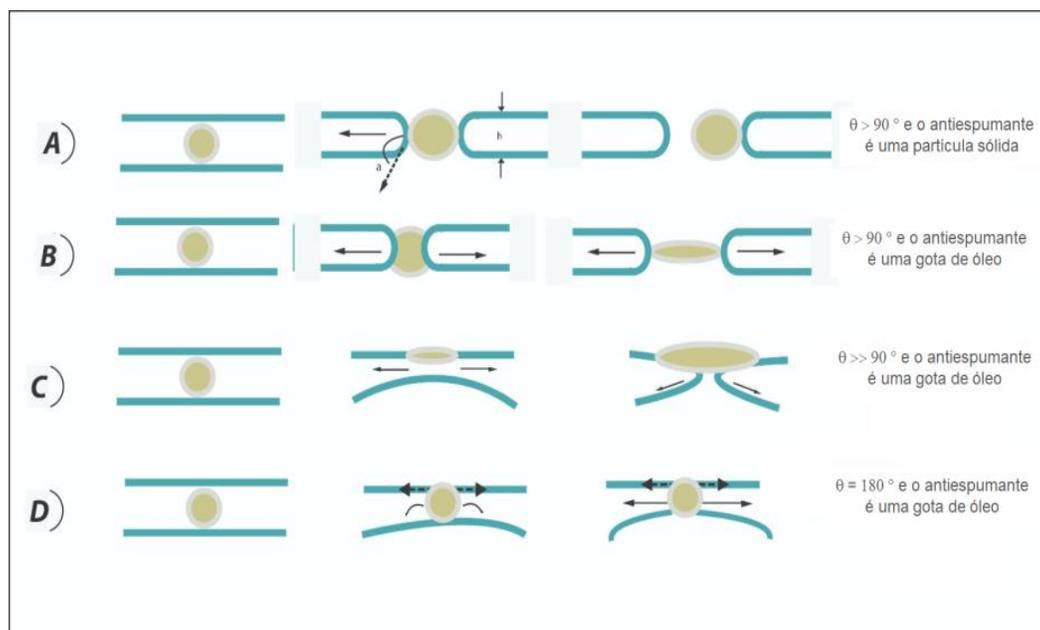


Figura 7. Diferentes mecanismos através dos quais uma partícula pode interagir com um filme líquido e promover seu colapso (adaptado de Bergeron; Walstra, 2005).

Para formulações líquidas acrescentadas a espumas aquosas, um possível mecanismo antiespumante é o representado na Figura 7 B): o ângulo de contato entre a gotícula antiespumante e o filme é superior a 90° , fazendo que a curvatura adotada pelo filme na região do encontro de fases aumente e, por consequência, o trecho seja submetido a uma maior pressão de Laplace. Tal incremento de pressão promove uma saída de moléculas de água da zona no entorno da gotícula, culminando na ruptura do filme. Em certas circunstâncias, surfactantes termorresponsivos (vide seções 2.2.1., 5.1.2. e 5.2.2.) – como os etoxilados – podem apresentar comportamento antiespumante tal como o descrito neste tópico (BONFILLON-COLIN e LANGEVIN, 1997).

A seção 2.2. tratará brevemente das propriedades de surfactantes em solução e de como estas correlacionam-se às características de filmes líquidos em espumas.

2.2. Propriedades de Surfactantes em Solução

Conforme o anteriormente descrito, surfactantes em solução migram para a superfície, maximizando o número de interações intermoleculares favoráveis e reduzindo a energia livre do sistema.

Entretanto, esse fenômeno jamais se processa até que se dê uma saturação completa da superfície por moléculas ou íons de surfactante. A partir de determinada concentração de tensoativo no interior da solução, uma segunda rota para a minimização da energia livre do sistema passa a ser favorecida, levando a uma interrupção do acúmulo líquido de moléculas anfifílicas na superfície (KRONBERG et al., 2014): acima da referida concentração-limite, o excedente de unidades de surfactante reúne-se espontaneamente em micelas.

Moléculas de surfactante em forma micelizada também se orientam de modo a maximizar as interações favoráveis no interior da fase líquida. Por exemplo, em solução aquosa, os unímeros em uma micela mantêm suas regiões hidrofílicas voltadas ao meio, ao passo em que as caudas carbônicas tendem a permanecer restritas ao interior do agregado. Desta maneira, as regiões hidrofóbicas dos unímeros estabelecem contato majoritariamente entre si, diminuindo a quantidade de interações água-cauda carbônica, e a micela comporta-se como uma unidade estável e estritamente solúvel (KRONBERG et al., 2014). De modo análogo, em um meio apolar, o cenário oposto é observado: as moléculas de surfactante voltam suas regiões hidrofóbicas à solução e o núcleo das micelas é formado pelas porções hidrofílicas de suas estruturas, como mostra a Figura 8.

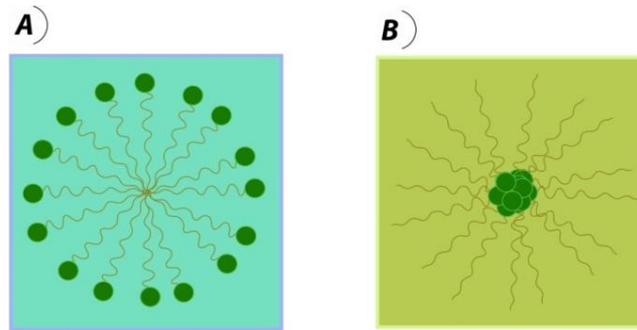


Figura 8. Exemplos de orientações de unímeros em uma micela quando estas se encontram presentes em uma fase polar (A) ou em uma apolar (B).

A faixa de concentração para a qual o fenômeno de micelização tem início é denominada “concentração micelar crítica”⁴ (CMC). Por volta das condições em que essa concentração é atingida, o acúmulo de moléculas tensoativas na superfície é cessado: na média, não ocorre a migração de novas unidades de surfactante, fazendo que a tensão superficial alcance um valor de equilíbrio (γ_{eq}).

O acréscimo subsequente de surfactante à solução leva ao aumento do número de micelas e, eventualmente, a um crescimento e a modificações no formato destas, que seguem adaptando-se no sentido de preservar o sistema em um mínimo energético. Portanto, análises matemáticas relativas ao desempenho superficial de surfactante costumam ser conduzidas para concentrações de surfactante no *bulk* inferiores à CMC.

Seguindo o formalismo desenvolvido por Gibbs (LANGEVIN, 2020), pode-se estimar a concentração de unímeros na superfície – ou “concentração de excesso”, denotada pela letra grega “ Γ ” e expressa em unidades de quantidade de matéria por extensão de área – com base na forma como a tensão superficial varia com a concentração de surfactante na solução (Equação 8):

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C_{surf}} \right)_{T,P} \quad (8)$$

⁴ Apesar de sua nomenclatura, alguns autores defendem que a CMC não corresponde, de fato, a um “valor crítico”: a depender da espécie de surfactante, a faixa de concentrações para a qual agregados estáveis podem começar a formar-se é mais ou menos ampla (DE LISI e MILIOTO, 1994; KRONBERG et al., 2014).

para a qual “R” corresponde à constante universal dos gases, “T”, à temperatura a que se encontra o sistema e C_{surf} , à concentração molar de surfactante no *bulk*. De posse dos valores de Γ , pode-se estimar, através da Equação 9, a área média ocupada por cada molécula (A_{mol}):

$$A_{mol} = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (9)$$

sendo N_A o número de Avogadro.

Quanto menor é o espaço que uma molécula de surfactante ocupa na superfície, maior tende a ser o empacotamento de suas cadeias carbônicas, indicando que o filme produzido exibe maior coesão (KRONBERG et al., 2014). Deve-se ressaltar que as considerações que embasam a Equação 8 aplicam-se com mais rigor a soluções de surfactantes não-iônicos. Fatores de correção podem ser acrescentados para estender seu escopo ao estudo de surfactantes iônicos (LANGEVIN, 2020).

Visto que a concentração líquida de moléculas tensoativas na superfície, Γ , deixa de variar apreciavelmente após a concentração de surfactante no *bulk* atingir a CMC, pode-se utilizar a curva de tensão superficial *versus* o logaritmo da quantidade de surfactante adicionado à solução ($\gamma(\ln(C_{surf}))$) como base para uma estimativa dessa propriedade (Figura 9):

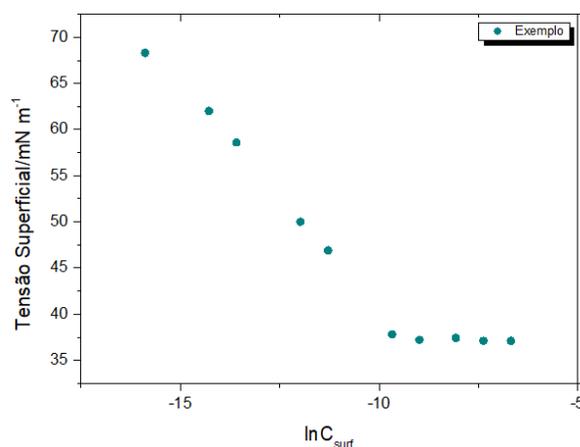


Figura 9. Perfil genérico de uma curva de tensão superficial de equilíbrio em função do logaritmo natural da concentração de surfactante presente no *bulk*.

De início, à medida que a concentração de surfactante dissolvido (C_{Surf}) aumenta, mais moléculas deste acumulam-se na superfície. No entanto, para valores de C_{Surf} próximos ao limite da CMC, a quantidade de surfactante adsorvido converge a uma medida aproximadamente constante e o gráfico exibe uma brusca descontinuidade no perfil de $\gamma(\ln(C_{\text{Surf}}))$ (KRONBERG et al., 2014).

Faz-se preciso reforçar que a micelização é um processo espontâneo e estreitamente relacionado às características de um surfactante e à sua atividade superficial. Para concentrações abaixo da CMC, surfactantes alternam entre três possíveis “estados”, podendo encontrar-se molecularmente dissolvidos, inseridos na superfície (adsorvidos) ou participando de pequenos agregados. A todo instante, moléculas tensoativas localizadas na superfície podem retornar à condição de dissolução unitária ou, por meio de interações com outros unímeros, constituir dímeros, trímeros ou outras estruturas. À medida que a solução se torna mais concentrada, a probabilidade de se formarem estruturas contendo uma maior quantidade de unímeros – isto é, de maior “número de agregação” (N) – também aumenta.

No limite em que o número de agregação coincide com a quantidade de moléculas necessária para o surgimento de micelas, pode-se interpretar o surgimento desses agregados como um fenômeno de pseudo-separação de fases (KRONBERG et al., 2014). Efetivamente, um modelo amplamente utilizado para o tratamento de sistemas micelares pauta-se na consideração de que micelas sejam análogas a gotículas de óleo circundadas por estruturas polares. Deste modo, as caudas carbônicas são tomadas como uma fase apolar à parte.

A variação de energia livre-padrão envolvida no processo de micelização ($\Delta_{\text{mic}}G^\circ$) é um parâmetro-chave para a análise da atividade superficial de um surfactante. Em termos gerais, quanto menor é o valor de $\Delta_{\text{mic}}G^\circ$, maior é a propensão das moléculas de um surfactante a assumir estados em que as interações entre as cadeias carbônicas e a água sejam mínimas. Assim, tanto a migração para a superfície quanto a formação de agregados são termodinamicamente incentivadas. Portanto, o $\Delta_{\text{mic}}G^\circ$ configura-se como uma primeira ferramenta prática para a comparação dos desempenhos superficiais de

surfactantes distintos. O cálculo dessa grandeza pode ser efetuado através da Equação 10 (ROSEN e KUNJAPPU, 2012), em que x_{CMC} é a fração molar de surfactante no sistema quando a concentração micelar crítica é atingida:

$$\Delta_{mic}G^{\circ} = RT\ln(x_{CMC}) \quad (10)$$

Faz-se importante acrescentar que a micelização é acompanhada de um aumento na entropia total do sistema: a retirada, do *bulk*, de unidades de soluto molecularmente dissolvidas, seja por meio da adsorção à superfície ou da formação de agregados, promove a quebra da organização de moléculas de água em torno das regiões hidrofóbicas do surfactante (ROSEN e KUNJAPPU, 2012), aumentando a quantidade de microestados acessíveis às unidades do solvente. Além disso, uma vez que a diferença de entalpia resultante da transferência de um hidrocarboneto para um meio aquoso é negligenciável, tem-se que o fator entrópico é, efetivamente, o responsável por tornar termodinamicamente favoráveis ambos os processos (adsorção e formação de micelas) (KRONBERG et al., 2014) e justificar a afirmativa de que a micelização é um fenômeno entropicamente controlado.

O crescimento de micelas é ditado pelo modo como o empacotamento de unímeros evolui para concentrações acima da CMC, mas inferiores ao limite de solubilidade do surfactante. Acréscimos subsequentes de unímeros podem provocar uma aproximação de suas regiões hidrofílicas, modificando a área média que será ocupada por estas no estado micelizado, a (vide Figura 10). Para surfactantes iônicos, a adição de sais ao sistema também interfere na área média ocupada por região hidrofílica: íons de carga oposta à do surfactante proveem uma blindagem eletrostática, permitindo uma maior aproximação entre as moléculas e alterando o valor de a (ROSEN e KUNJAPPU, 2012; KRONBERG et al., 2014).

A magnitude da área tomada pela região hidrofílica de uma unidade de surfactante (a), o comprimento “ l ” de uma cauda de surfactante perfeitamente estirada e o volume ocupado por esta, “ v ”, são as variáveis comumente consideradas para a predição da morfologia de micelas sob determinadas condições.

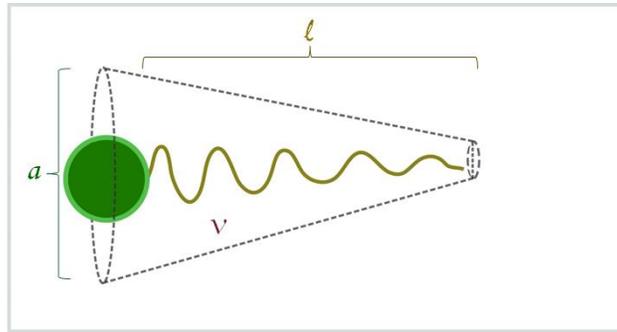


Figura 10. Representação das características geométricas de um unímero.

Por razões explanadas por especialistas no estudo das propriedades de surfactantes em solução (ROSEN e KUNJAPPU, 2012; KRONBERG et al., 2014), as referidas variáveis organizam-se na expressão do “parâmetro de empacotamento crítico” (CPP, do inglês *Critical Packing Parameter*), cujo valor reflete a curvatura adotada pelo agregado micelar:

$$CPP = \frac{v}{\ell a} \quad (11)$$

Quanto menor se torna a área ocupada pela região hidrofílica, maior passa a ser o parâmetro de empacotamento crítico, levando à formação de agregados com curvatura menor. Por exemplo, quando o valor de CPP se torna igual a 1, os unímeros rearranjam-se em estruturas lamelares (Figura 11).

Faz-se relevante acrescentar que as propriedades da fase contínua podem ser afetadas a depender da morfologia, do tamanho e das interações estabelecidas entre os agregados de surfactante. Por exemplo, micelas de formato cilíndrico ($1/3 < CPP < 1/2$) tendem a interagir entre si, formando pontos de entrelaçamento, de maneira a aumentar a viscosidade da solução (vide Figura 11).

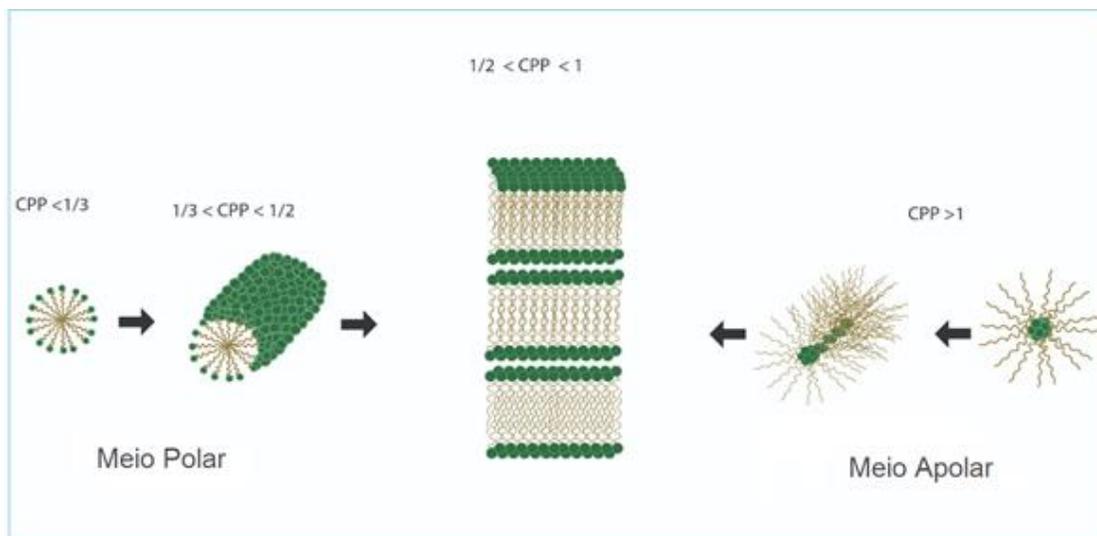


Figura 11. Evolução da forma e do tamanho de micelas à medida que o parâmetro de empacotamento crítico (CPP) é modificado (adaptado de Hemsley e Gabarayeva, 2007).

A influência das estruturas de auto-associação dos surfactantes sobre as propriedades da fase contínua implica que espumas produzidas com soluções de um mesmo surfactante em diferentes concentrações podem apresentar diferentes graus de estabilidade. Neste contexto, a variação entre os padrões de drenagem é consequência, ao menos em parte, das características dos agregados presentes na fase líquida precursora (XUE et al., 2016; TANG et al., 2018).

Há múltiplos fatores capazes de alterar as propriedades superficiais e as características de micelas constituídas em uma solução de surfactante. Por exemplo, as concentrações micelares críticas de surfactantes não-iônicos etoxilados tendem a decrescer com um aumento na temperatura do sistema devido à quebra de interações intermoleculares favoráveis estabelecidas com moléculas de água. Por outro lado, a concentração à qual espécies iônicas formam agregados estáveis costuma variar de maneira não-monotônica com a temperatura (KRONBERG et al., 2014, vide Figura 12):

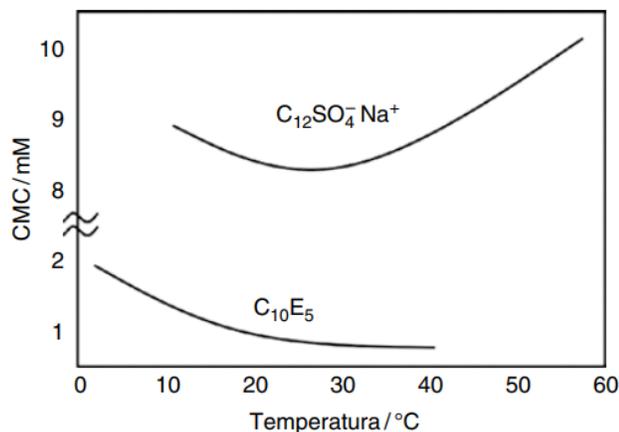


Figura 12. Curvas de CMC *versus* temperatura para um surfactante iônico SDS ($C_{12}SO_4^- Na^+$) um não-iônico etoxilado ($C_{10}E_5$). Adaptado de Kronberg et al., 2014.

Em particular, os efeitos da temperatura sobre o comportamento de soluções de surfactantes etoxilados exercem uma grande influência sobre as características dos agregados constituídos nesses sistemas, como será explicado em maior detalhe no tópico 2.2.2.. A adição de espécies anfífilas, como álcoois de cadeia longa ou, até mesmo, outros surfactantes, também interfere em grande medida no processo de micelização e, por vezes, sobre a própria morfologia das micelas formadas (KRONBERG et al., 2014; GONÇALVES et al., 2023). De um modo geral, o acréscimo de espécies não-iônicas a soluções de surfactantes iônicos promove uma redução na concentração micelar crítica do sistema (ROSEN e KUNJAPPU, 2012; AGNETA et al., 2019); a micelização passa a ser ainda mais espontânea, como evidenciado por uma diminuição no valor de $\Delta_{mic}G^\circ$, e o filme torna-se melhor empacotado e mais resistente (PUGH, 1996).

Este fenômeno pode ser explicado com base em argumentos eletrostáticos: a repulsão existente entre as regiões hidrofílicas de moléculas de surfactantes iônicos faz que estes tendam a ocupar uma área efetiva (A_{mol} , no filme, ou a , em um agregado) maior do que a que seria ocupada por um unímero que não fosse eletricamente carregado. Isto implica que filmes revestidos puramente por surfactantes iônicos tendem a ser menos coesos por conta da maior distância mantida entre suas moléculas. A adição de espécies não-iônicas, portanto,

possibilita certa “diluição” das cargas distribuídas ao longo da superfície (KRONBERG et al., 2014), permitindo uma aproximação maior entre as moléculas de surfactante.

O mesmo efeito é verificado na superfície de micelas: moléculas não-carregadas posicionam-se entre os unímeros iônicos de modo a atenuar forças repulsivas (ROSEN e KUNJAPPU, 2012). Em certos casos, a sinergia entre diferentes tipos de surfactantes pode resultar em agregados com forma e curvatura diferentes daqueles formados pelos surfactantes separadamente (SHAH et al., 2022). Deve-se levar em conta, porém, que as características estruturais do aditivo não-iônico podem reduzir sua capacidade de promover um maior empacotamento molecular. Por exemplo, unímeros que contenham anéis aromáticos tenderão a ocupar uma maior área efetiva, reduzindo, em comparação com os resultados que seriam obtidos com o uso de um cossurfactante de cadeia desprovida de um grupo arila, o grau de aproximação entre as moléculas da espécie iônica. Mais informações sobre os fatores que atuam sobre a micelização de surfactantes podem ser consultadas nos trabalhos de Rosen e Kunjappu (2012) e Kronberg et al. (2014).

2.2.1. Eficiência e efetividade de surfactantes

Uma ferramenta prática para a avaliação do desempenho de surfactantes são os cálculos de “eficiência” e “efetividade”. A eficiência é definida com base na concentração de espécie tensoativa necessária para reduzir a tensão superficial do solvente em 20 mN m^{-1} (C_{20}) – isto, é, para que a pressão superficial do sistema seja de 20 mN m^{-1} . Quantitativamente, utiliza-se o negativo do logaritmo decimal dessa concentração como parâmetro para que se comparem as eficiências de surfactantes diferentes (ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

$$pC_{20} = -\log(C_{20}) \quad (12)$$

Em termos matemáticos, tem-se que, quanto maior é a magnitude de pC_{20} , mais *eficiente* é o surfactante, pois sua presença acarretará um abaixamento significativo de tensão superficial a uma menor concentração.

A efetividade, por sua vez, corresponde à pressão superficial atingida quando o sistema encontra-se à CMC (π_{CMC}), representando o abaixamento máximo de tensão superficial promovido pela espécie tensoativa:

$$\pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{eq}^{CMC} \quad (13)$$

em que γ_0 é a tensão superficial do solvente puro e γ_{eq}^{CMC} , a tensão superficial de equilíbrio da solução quando $C_{surf} \geq CMC$.

2.2.2. Efeito da temperatura sobre a solubilidade de surfactantes não-iônicos etoxilados e sobre a morfologia dos agregados por eles produzidos

Diferentemente do verificado para espécies anfífilas iônicas (KRONBERG et al., 2014), a solubilidade em solventes polares e a concentração micelar crítica de surfactantes não-iônicos etoxilados decrescem sob aquecimento (LINDMAN e KARLSTRÖM, 2009; KRONBERG et al., 2014; LINDMAN et al., 2016).

Uma explicação proposta para este comportamento aparentemente anômalo baseia-se nas interações intermoleculares estabelecidas entre os grupos etóxi (EO) do tensoativo e as unidades químicas que constituem o solvente. Tomando como exemplo uma solução aquosa, tem-se que a região hidrofílica das moléculas de surfactante interage favoravelmente com as moléculas de água por meio da formação de ligações de hidrogênio. No entanto, assim como outras estruturas poliatômicas, cadeias etoxiladas podem adotar variadas conformações e algumas destas apresentam menores momentos dipolares, interagindo mais fracamente com a água. Como o relatado por Kronberg et al. (2014) e Lindman et al. (2016), à medida que uma solução de surfactante etoxilado é aquecida, a probabilidade de as regiões hidrofílicas de suas moléculas assumirem conformações favoráveis (de maior momento dipolar) diminui significativamente e conformações de menor polaridade passam a predominar (vide Figura 13).

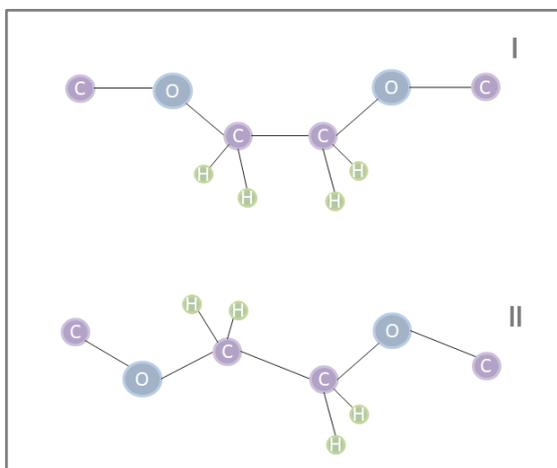


Figura 13. Exemplos de conformações adotáveis por cadeias etoxiladas. Em I, o alinhamento dos átomos na conformação anti-gauche-anti, predominante a baixas temperaturas, confere à estrutura uma polaridade maior. Adaptado de Lindman et al., 2016.

Considerando a molécula da Figura 13, observa-se que, quando esta se encontra na conformação representada em (I), o momento dipolar da estrutura torna-se maior e sua energia total, menor. Em contraste, a conformação (II), prevalente a altas temperaturas, é, além de mais energética, apolar (KRONBERG et al., 2014; LINDMAN et al., 2016). Por conseguinte, misturas aquosas de surfactantes etoxilados exibem uma “temperatura crítica inferior de solução”,⁵ visto que as interações favoráveis com moléculas de solvente tendem a ter seu impacto reduzido sob aquecimento (DONG e HAO, 2010).

A temperatura crítica inferior é um dos principais parâmetros para a análise das propriedades de surfactantes etoxilados (FINEMAN et al., 1952). Comumente citada como “ponto de névoa”, sua determinação pode ser feita por métodos visuais (BATIGÖÇ e AKBAŞ, 2011): o aquecimento progressivo de uma solução de concentração conhecida eventualmente promove uma turvação – ou um “enevoamento” – do sistema, revelando a quebra de sua homogeneidade. Como

⁵ Temperatura mínima a partir da qual sistemas homogêneos dividem-se em duas ou mais fases. A temperatura crítica inferior promove a separação de fases a uma concentração específica de soluto (KRONBERG et al., 2014). Para além dela, a faixa de concentrações para a qual o sistema se mantém heterogêneo é ampliada.

não costuma haver uma diferença expressiva entre as densidades do solvente e do surfactante, em geral não ocorre uma sedimentação visível de uma das fases formadas. Contudo, para sistemas muito concentrados, tal sedimentação é percebida com o passar do tempo.

Os efeitos térmicos sobre o comportamento de surfactantes etoxilados repercutem, ainda, nas propriedades superficiais e, como o anteriormente citado, de agregação destes. Ao passo em que o sistema se aproxima da temperatura crítica, a diminuição na afinidade dos grupos etóxi com a água reduz o grau de hidratação das regiões hidrofílicas dos unímeros e a concentração micelar crítica da espécie em solução. Em contrapartida, o empacotamento superficial das cadeias torna-se mais denso. Estes fenômenos devem-se ao fato de que a presença de uma quantidade menor de moléculas de água ao redor da região hidrofílica diminui a área ocupada por esta tanto em um agregado (a) quanto em um filme superficial (A_{mol} ; vide LINDMAN et al., 2009; LINDMAN et al., 2016; MCCAULEY et al., 2021). Como consequência, o parâmetro de empacotamento crítico é modificado em prol da formação de agregados de menor curvatura, como micelas alongadas (MCCAULEY et al., 2021), e as moléculas de surfactante apresentam maior proximidade na superfície, originando um filme mais coeso.

A morfologia de micelas de surfactantes etoxilados também se relaciona com a proporção relativa entre a quantidade de grupos “EO” presente nos unímeros e o tamanho de suas caudas carbônicas: para dado comprimento de cadeia, quanto menor for o grau de etoxilação médio das moléculas, maior será sua propensão a constituir agregados de menor curvatura (GLATTER et al., 2000; KRONBERG et al., 2014). Técnicas ópticas, como as medidas de “espalhamento dinâmico de luz” (do inglês *dynamic light scattering*, DLS), que serão introduzidas em maior detalhe na seção de “Procedimentos Experimentais”, permitem a verificação da temperatura em que agregados de menor curvatura se formam e o registro preciso do ponto de névoa, como o exemplificado pelo trabalho de Niebuur et al. (2022).

Por fim, deve-se acrescentar que a adição de cossolutos pode interferir no ponto de névoa de surfactantes etoxilados (KRONBERG et al., 2014): o acréscimo

de uma espécie capaz de interagir favoravelmente tanto com moléculas de água quanto com as moléculas do surfactante faz que o sistema se mantenha monofásico a temperaturas mais elevadas, incorrendo em um aumento no ponto de névoa. Particularmente, quando o cosoluto é um surfactante iônico, tem-se a formação de micelas mistas carregadas (SADAGHIANIA e KHAN, 1991) que, por repelirem-se mutuamente, não se aproximam com a mesma facilidade de micelas compostas apenas por moléculas não-iônicas. Este fato, aliado à capacidade desses agregados de firmar interações mais intensas com o solvente, contribui entalpicamente para a ampliação da faixa de temperatura para a qual se tem uma solução verdadeira. Ressalta-se, ainda, que a introdução de uma espécie iônica superficialmente ativa também confere um ganho de entropia ao sistema (LINDMAN et al., 2016), visto que este passa a contar com a presença de solutos adicionais: o próprio surfactante iônico e seus contra-íons.

2.2.3. Considerações sobre misturas de surfactantes e sobre a aplicabilidade destas em formulações industriais e comerciais

Há registros na literatura acerca dos méritos práticos do uso de misturas de surfactantes – ou de surfactantes e outras moléculas anfífilas – no que diz respeito ao desempenho espumante e emulsificante dos sistemas obtidos, a exemplo dos estudos de Bera et al. (2013), Agneta et al. (2019), Aziz et al. (2019), Zawala et al. (2020^{a,b}) e Shah et al. (2022), dentre outros. Com efeito, frequentemente misturas de surfactantes iônicos com não-iônicos aliam propriedades interessantes – como uma capacidade de produzir maiores volumes de espuma – a benefícios econômicos e ambientais (SHAH et al., 2022) ou para a saúde humana (SEWERYN, 2018). É possível, por exemplo, que uma mesma quantidade de espuma seja obtida a partir de um menor volume de líquido espumante caso este contenha uma proporção ótima entre surfactantes iônicos e não-iônicos, como o afirmado em Agneta et al. (2019).

De fato, grande parte das formulações contendo surfactantes é comercializada na forma de misturas (SCAMEHORN, 1986). Múltiplos fatores

justificam esta decisão: com frequência, o desempenho individual do surfactante majoritário é apenas levemente superior ao da formulação mista, fazendo que os eventuais custos envolvidos em operações para a separação dos compostos não sejam compensados (SCAMEHORN, 1986). A inclusão de aditivos também pode modificar de maneira vantajosa a solubilidade do componente majoritário, ampliando a faixa de temperatura ao longo da qual este pode ser empregado.

Por exemplo, é sabido que soluções de surfactantes iônicos, na ausência de cossolutos, solidificam-se sob resfriamento a uma temperatura, conhecida como “temperatura Krafft”, à qual a solubilidade da espécie coincide com a sua concentração micelar crítica (KRONBERG et al., 2014; HEAKAL e ELKHOLY, 2017). O acréscimo de cossurfactantes, como compostos não-iônicos, é capaz de tornar a espécie iônica mais solúvel através da formação de micelas mistas que persistam dissolvidas a temperaturas menores (DANOV et al., 2021).

O princípio análogo embasa a inserção de surfactantes carregados em soluções ou misturas aquosas de surfactantes não-iônicos visando a aumentar o ponto de névoa destas e estender sua aplicabilidade sob aquecimento (SADAGHIANIA e KHAN, 1991; SAWICKI, 2005; LI et al., 2009; KRONBERG et al., 2014; SHAH et al., 2022). Misturas entre surfactantes aniônicos e iônicos encontram utilidade no campo da recuperação avançada de petróleo precisamente por aliarem um maior ponto de névoa, em relação ao da espécie não-iônica de partida, a uma menor temperatura Krafft (SADAGHIANIA e KHAN, 1991). Deve-se acrescentar que as propriedades de surfactantes iônicos são particularmente suscetíveis a mudanças na salinidade da solução: o acréscimo de contra-íons pode diluir significativamente as cargas das regiões hidrofílicas dos unímeros, modificando seu empacotamento tanto no filme quanto em micelas (KRONBERG et al., 2014; LANGEVIN, 2020; JIANG et al., 2020; TIWARI et al., 2022).

Reforça-se, ainda, que, por vezes, a espumabilidade e a estabilidade das espumas produzidas a partir de sistemas binários, para a aplicação pretendida, mostram-se efetivamente superiores às que seriam obtidas por soluções de mesma concentração do surfactante iônico na ausência de impurezas e aditivos (BERA et al., 2013; SHAH et al., 2022), como o experimentalmente averiguado por

Aziz et al. (2019) para misturas entre íons de sulfonato de alfa-olefina (AOS) e o surfactante não-iônico de uso comercial “TX-100”. A concentração relativa entre os surfactantes é um parâmetro-chave para a determinação do potencial espumante de formulações: no referido estudo, os autores concluíram que uma proporção de 1:4 ($C_{TX-100}:C_{AOS}$, % m/m) seria a ideal em termos da maximização da altura inicial da espuma e de seu tempo de vida útil. Conclusões similares foram publicadas por AttarHamed e Zoveidavianpoor (2014).

Carey e Stubenrauch (2010), por sua vez, determinaram que misturas binárias de brometo de dodeciltrimetilamônio ($C_{12}TAB$) e óxido de dodecildimetilfosfina ($C_{12}DMPO$) resultavam em espumas mais estáveis do que as produzidas por soluções do surfactante catiônico ($C_{12}TAB$) em separado. No entanto, a espumabilidade dos sistemas binários provou-se inferior ou – no máximo – igual à da solução de $C_{12}TAB$. Segundo os autores, o surfactante eletricamente carregado difunde-se muito mais rapidamente, alcançando e adsorvendo-se à superfície das bolhas antes das moléculas de $C_{12}DMPO$, o que explicaria a maior dependência da espumabilidade das misturas em relação à quantidade de surfactante catiônico utilizada.

A preferência pelo uso de misturas de surfactantes iônicos e não-iônicos pode ser também motivada por fatores não diretamente relacionados a questões econômicas ou de desempenho de formulações. Uma revisão da literatura acerca do potencial dermicamente irritante de produtos de higiene e limpeza doméstica elucida os mecanismos por meio dos quais surfactantes penetram a barreira epidérmica e interagem com células da pele, podendo causar danos irreversíveis a estas (SEWERYN, 2018). Os efeitos de alteração da estrutura celular costumam, porém, ser atribuídos à atividade de moléculas de surfactante livres; a princípio, por conta de seu tamanho, micelas – em sua maioria – não seriam capazes de atravessar o estrato córneo.

Entretanto, referências (SEWERYN, 2018) apontam que micelas de menor diâmetro tanto podem difundir-se através da pele como comprometer a integridade de células e tecidos. O tempo de relaxação dos agregados (τ_2 , vide Figura 14) também interfere em suas propriedades irritantes: micelas que demoram mais

para desfazer-se por completo tendem a liberar menos moléculas tensoativas no meio, atenuando a citotoxicidade da solução. Por conta disso, estratégias que minimizem a quantidade de surfactante não-micelizado e promovam o crescimento e de micelas e o prolongamento de seu tempo de relaxação (τ_2), como a adição de cossurfactantes não-iônicos, são requeridas para que produtos de uso cotidiano alcancem um nível apropriado de segurança operacional.

Dado que, para micelas compostas apenas por surfactantes não-iônicos, não há efeitos de repulsão que comprometam a proximidade das regiões hidrofílicas, estes agregados frequentemente apresentam maiores valores de τ_2 do que os formados por surfactantes iônicos na ausência de aditivos que promovam uma blindagem de cargas (como álcoois de cadeia longa ou outros surfactantes). A adição de uma espécie não-iônica a uma solução de surfactante iônico, portanto, pode reduzir o potencial irritante desta ao possibilitar a formação de micelas mistas de maior raio de curvatura e, também, maior τ_2 . Mais informações acerca dos tempos de relaxação envolvidos no equilíbrio dinâmico estabelecido em soluções de surfactantes podem ser consultadas em Patist et al. (1998), Patist et al., (1999) e Patist et al. (2001).

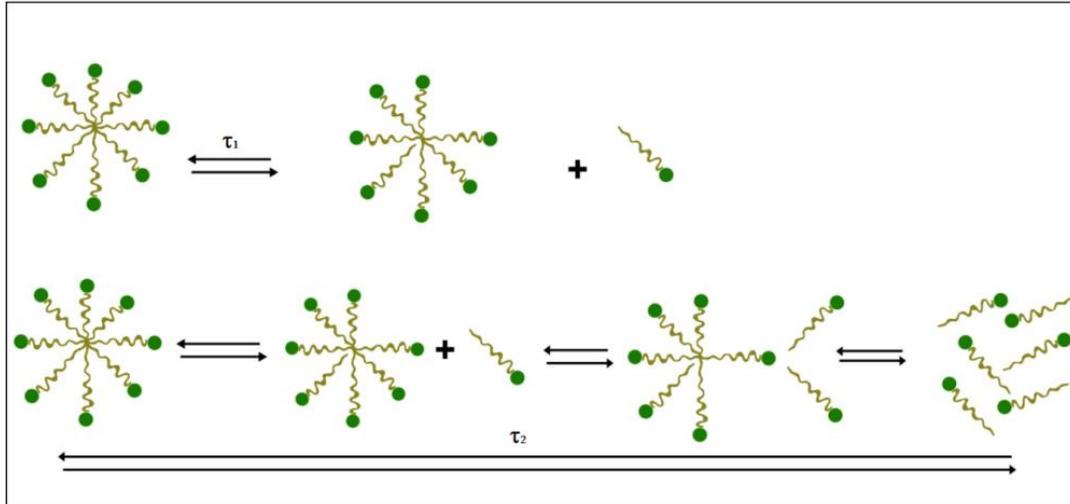


Figura 14. Comparativo entre o tempo de relaxação relativo à saída de um unímero do agregado micelar (τ_1), fenômeno característico do equilíbrio dinâmico estabelecido por unidades de surfactante em solução (*bulk* \leftrightarrow superfície \leftrightarrow micelas \leftrightarrow *bulk*), e o tempo de relaxação τ_2 , correspondente à quebra da micela como um todo (motivada, por exemplo, por uma redução brusca na concentração de surfactante).

Contudo, deve-se atentar para o fato de que nem toda mistura de surfactantes exibe propriedades sinérgicas. Caso uma espécie anfifílica de carga oposta seja adicionada em proporções equimolares à solução de um surfactante iônico, a quantidade de forças atrativas intensas estabelecidas entre as regiões hidrofílicas das moléculas será suficiente para induzir uma precipitação destes (KRONBERG et al., 2014). Todavia, há menções na literatura especializada de sistemas “cataniônicos” cujo comportamento diverge do anteriormente descrito para quaisquer faixas de concentração (SCHULZ et al., 2016). É importante acrescentar que, excetuando a situação de equimolaridade, misturas cataniônicas podem produzir espumas de elevadíssima estabilidade cinética (RIO et al., 2014). Por fim, a crescente preocupação a respeito do modo como agentes químicos interagem com o meio ambiente e com organismos vivos (ZIMMERMAN et al., 2020), em paralelo aos testes de novas substâncias superficialmente ativas sintetizadas a partir de fontes sustentáveis (MORÁN et al., 2004; XUE et al., 2017),

tem estimulado a investigação de sistemas mistos contendo substâncias originadas de produtos naturais, como o cardanol hidrogenado (FONTANA et al., 2015), surfactantes não-iônicos derivados de açúcar (ZHAO et al., 2017) e as moléculas derivadas de cardanol investigadas neste trabalho.

2.3. Surfactantes Verdes

2.3.1. Motivação ambiental

De acordo com uma revisão de literatura publicada em 2021, grande parte dos surfactantes produzidos é lançada ao ambiente aquático (JOHNSON et al., 2021). A presença desses compostos impõe dificuldades ao tratamento de águas residuais, tanto por conta da sua normalmente elevada solubilidade aquosa quanto por sua atividade citotóxica sobre os micro-organismos utilizados para a biodegradação de poluentes.

Os efeitos tóxicos atribuídos ao contato com surfactantes decorrem da sua própria natureza química. Por exemplo, surfactantes são capazes de adsorver-se à membrana plasmática de células, modificando a estrutura da bicamada lipídica e reduzindo a tensão superficial desta (PARSI, 2014). Em concentrações suficientemente elevadas de agente anfifílico, este fenômeno pode provocar a solubilização da membrana e, por consequência, a destruição da célula. Em sua maioria, surfactantes que apresentam cargas reais – à exceção dos zwitteriônicos (SARKAR et al., 2021) – acarretam prejuízos mais severos à saúde humana e animal (CSERHÁTI et al., 2002).

Devido ao fato de a produção e o uso de surfactantes terem demonstrado um intenso crescimento ao longo dos últimos anos (SAR et al., 2019), os níveis de exposição aguda e crônica a essas espécies atingiram patamares críticos, motivando os esforços de pesquisadores e formuladores rumo à descoberta ou à síntese de espécies anfifílicas alternativas.

É desejável que essas espécies possuam elevadas biodegradabilidade e biocompatibilidade, bem como custos de produção preferencialmente próximos aos dos surfactantes convencionais. Ademais, as propriedades das referidas

substâncias também devem ser comparáveis às dos produtos disponíveis no mercado, assegurando seu custo-benefício (NAGTODE et al., 2023).

As categorias de surfactantes sustentáveis alternativos aos tradicionais, citadas na Introdução, serão detalhadas a seguir.

2.3.2. Biossurfactantes

Biossurfactantes são espécies anfífilas sintetizadas por plantas, animais e micro-organismos (JAHAN et al., 2020). Estes últimos são considerados a fonte mais promissora, tanto do ponto de vista comercial quanto sob o viés da sustentabilidade, de surfactantes completamente naturais (NIKOLOVA e GUTIERREZ, 2021).

Os biossurfactantes de origem microbiana são metabólitos secundários⁶ que permanecem aderidos à superfície da célula do micro-organismo ou são secretados para o meio externo. Sua produção também pode ser efetuada através de processos enzimáticos (JAHAN et al., 2020). Estas substâncias destacam-se em relação aos surfactantes convencionais por apresentarem toxicidade muito inferior – ou, mesmo, nula (FARIAS et al., 2021) –, elevada biodegradabilidade e, frequentemente, propriedades superiores, como uma maior capacidade de remoção de manchas (JIMOH e LIN., 2019).

Contudo, apesar de sua compatibilidade ambiental e de seu desempenho como aditivos em formulações industriais e comerciais, biossurfactantes ainda não são aplicados na mesma escala que suas contrapartes derivadas de petróleo ou, até mesmo, de outras matérias-primas. Isto se deve aos custos proibitivos envolvidos na obtenção dessas espécies: para uma mesma quantidade de produto-final, a aquisição de biossurfactantes é de 10 a 12 vezes mais cara do que a de um surfactante sintético (SARUBBO et al., 2022).

⁶ Metabólitos secundários são substâncias produzidas por organismos que, embora não se envolvam diretamente em seu crescimento, modificam as interações desses com o seu ambiente. Por exemplo, há metabólitos secundários que atuam como mecanismos de defesa contra agentes patogênicos (KROYMANN, 2011).

Tais desafios econômicos impulsionam a busca por alternativas “intermediárias”, que equilibrem características ambientalmente favoráveis a custos de produção mais próximos aos de surfactantes convencionais. Neste sentido, os “surfactantes biobaseados” mostram-se uma promissora classe de agentes espumantes e emulsificantes mais alinhados com os princípios da sustentabilidade (LE GUENIC et al. 2018).

2.3.3. Surfactantes biobaseados

Os surfactantes ditos “biobaseados” são aqueles cuja estrutura deriva, ao menos parcialmente, de fontes renováveis (HAYES; SMITH, 2019; BHADANI et al., 2020). Esta categoria de surfactantes verdes abrange tanto espécies com porções hidrofílicas ou hidrofóbicas distintas das encontradas em surfactantes convencionais quanto moléculas idênticas às tradicionalmente disponíveis no mercado. Quando os surfactantes biobaseados e os fabricados por rotas convencionais compartilham a mesma estrutura, a diferença entre estes reside na matéria-prima empregada no processo de síntese e, por extensão, na quantidade de gás carbônico emitida à atmosfera ao longo do ciclo de vida do produto (SAOUTER et al., 2006) .

Os avanços no campo da Química Verde direcionam a produção de surfactantes biobaseados de maneira a privilegiar a construção de moléculas derivadas exclusivamente de matérias-primas renováveis. Além disso, a busca por métodos de síntese mais econômicos e ambientalmente seguros também tem sido incentivada, visando a assegurar a completa sustentabilidade do ciclo produtivo (HAYES; SMITH, 2019).

Diversos trabalhos tratam da síntese desses compostos a partir da união química entre “blocos construtores” hidrofílicos e hidrofóbicos (SVENSSON, 2010; BHADANI et al., 2020). Essencialmente, a literatura especializada elenca diversas fontes renováveis de porções hidrofóbicas – como caudas carbônicas de ácidos graxos –, e hidrofílicas, a exemplo de carboidratos (SVENSSON, 2010).

Alguns desafios relativos à produção e à comercialização em larga escala de surfactantes biobaseados têm sido contornados nas últimas décadas. Por mais de um século (ESTRINE et al., 2019), a síntese de alquil poliglicosídeos (APGs) – surfactantes derivados de açúcares e álcoois graxos – caracterizou-se por resultar em uma mistura bastante heterogênea de produtos e possuir um rendimento aquém do necessário para um processo de escala industrial.

Estratégias de síntese mais modernas (HAESE et al.2022), que envolvem a emulsificação ou microemulsificação de uma das espécies de partida, auxiliam o processo reacional e promovem uma maior conversão dos reagentes. A seleção de matérias-primas de menor custo também é um passo necessário para que a produção de surfactantes biobaseados se torne mais economicamente competitiva (KANDASAMY et al., 2019).

Uma das matérias-primas de baixo custo mais utilizadas para essa finalidade são os óleos vegetais (FARIAS et al., 2021), como o de coco ou o de mamona (SMITH, 2019). Porém, do ponto de vista da sustentabilidade, esta escolha não é tida como a mais apropriada. Isso se deve ao fato de que as plantas que fabricam os referidos óleos são cultivadas em áreas em que houve o desmatamento da vegetação nativa. Desta forma, apesar de serem fontes renováveis para os “blocos construtores” de surfactantes, estas matérias-primas comprometem os biomas tropicais e reduzem em grande medida a sustentabilidade do processo de síntese (BHADANI et al., 2020).

Por conta disso, o uso de óleos residuais ou de óleos não-comestíveis que façam parte do resíduo de outro processo industrial (KANDASAMY et al., 2019; BHADANI et al., 2020), como o líquido da castanha de caju (CNSL, do inglês *cashew nutshell liquid*), tem se provado uma alternativa eficaz e ambientalmente mais segura.

Em particular, o líquido da castanha de caju tem sido estudado como fonte de recursos renováveis para a produção de surfactantes, carvão ativado e agroquímicos, dentre outros (NYRIENDA et al., 2021). Extraído de resíduos da indústria de castanhas, este líquido contém três espécies capazes de prover

blocos construtores sustentáveis: o ácido anacárdico, o cardol e o cardanol, sendo este último o mais empregado na síntese de surfactantes (ROY et al., 2022).

2.3.4. Surfactantes derivados de cardanol

A rigor, o termo “cardanol” refere-se a um conjunto de compostos fenólicos cujas cadeias carbônicas possuem variados graus de insaturação (CAILLLOL, 2018).

Neste trabalho, conforme o descrito na seção “Introdução”, três surfactantes produzidos com base no cardanol majoritariamente di-insaturado foram testados quanto às suas propriedades espumantes. A Figura 15 fornece uma ilustração esquemática da produção de surfactantes etoxilados a partir da extração do líquido da castanha de caju e do isolamento do composto fenólico de interesse:

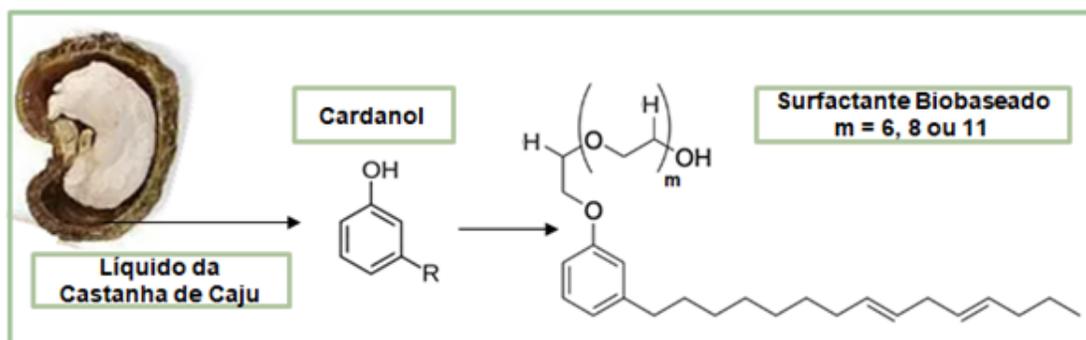


Figura 15. Esquema representativo do ciclo de obtenção dos surfactantes biobaseados em estudo neste trabalho.

O cardanol é convertido em surfactante não-iônico por meio de reações de etoxilação. Conforme o exposto na página oficial da Cardolite®, empresa que cedeu as três amostras de surfactante utilizadas neste estudo – de graus de etoxilação ($n = m + 1$) iguais a 7, 9 e 12 –, a rota sintética desenvolvida para a etoxilação do cardanol fornece produtos com elevado controle da quantidade de grupos etóxi instalados na região hidrofílica da molécula. Deve-se ressaltar que a molécula de cardanol de partida fabricada e utilizada pela Cardolite, de nome

comercial NX-2026, recebeu o selo de certificação para produtos biobaseados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (*United States Department of Agriculture*, USDA). Além disso, foi experimentalmente comprovado por estudos solicitados pela empresa que a substituição de nonilfenol, matéria-prima derivada de petróleo, por NX-2026 incorre em uma redução significativa na quantidade líquida de CO₂ emitida à atmosfera.

Nos próximos tópicos, serão abordadas algumas propriedades dos filmes de soluções de surfactantes em geral e o modo como estas impactam o volume inicial de espuma formado e a metaestabilidade de dispersões líquido-gás.

2.4. Propriedades dos Filmes Líquidos

2.4.1. Efeito Gibbs-Marangoni

A formação de bolhas durante a espumação decorre do aumento da área superficial da solução na qual o gás é disperso. O diâmetro médio das bolhas obtidas é um reflexo da eficiência com que a superfície se distendeu: diâmetros de bolha menores implicam uma maior expansão da superfície líquida (SCHAD et al., 2021), ou seja, uma maior quantidade de sítios em que as fases líquida e gasosa estabelecem contato.

Devido ao fato de tal expansão ser, conforme o anteriormente discutido, um processo desfavorável do ponto de vista termodinâmico, a tendência em sistemas sob espumação é o surgimento de forças que atuem no sentido de minimizar a criação de novas superfícies ou levá-las à ruptura. Por conta disso, a migração de moléculas de surfactante rumo a zonas de contato líquido-gás recém-criadas é um fator de elevada importância tanto para a produção de espumas (PUGH, 2016) quanto para a sua estabilização cinética por períodos apreciáveis.

Quando uma superfície contendo surfactantes se distende, a concentração local de moléculas de soluto tensoativo (Γ_{local}) é reduzida, originando uma região do filme líquido cuja tensão superficial é superior à observada em outros trechos deste (AFIFI et al., 2021). Essa região configura-se como um foco de fragilidade

para o filme, cuja integridade será preservada apenas caso as moléculas de surfactante localizadas em porções adjacentes à mais tensionada difundam-se com rapidez o bastante para minimizar o gradiente de tensão superficial produzido em decorrência da distensão (Figura 16):

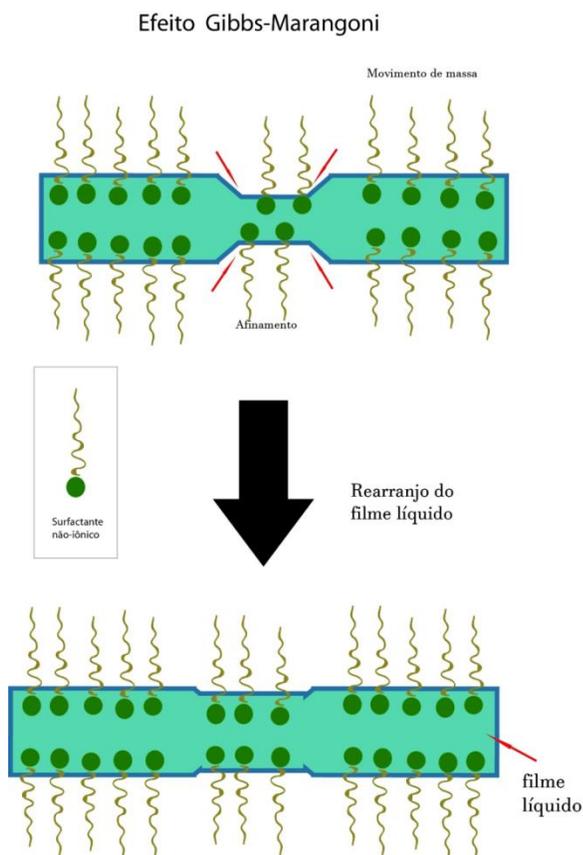


Figura 16. Esquema representativo do efeito Gibbs-Marangoni.

Ao se deslocarem rumo às zonas de maior tensão superficial, as moléculas de surfactante carregam consigo moléculas de solvente, possibilitando simultaneamente a reparação do filme e a uniformização da concentração superficial de surfactante. Este fenômeno de auto-restauração da superfície por meio da difusão de moléculas anfífilas recebe o nome de “efeito Gibbs-Marangoni” e é tido como um importante mecanismo associado à elasticidade de filmes em espumas (SHAW, 1992; KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

Estudos acerca da estabilidade cinética de espumas com frequência abrangem análises de elasticidade superficial (MARTINEZ et al., 2009;

KANOKKARN et al., 2017; PENG et al., 2017; ZHAN et al., 2020; PENG et al., 2020). Estas traduzem o comportamento das superfícies líquido-gás quando submetidas a deformações, buscando associar a resistência dos filmes individuais ao tempo de vida útil da espuma como um todo (LIGGIERI e MILLER, 2010).

Ensaio de reologia superficial permitem uma avaliação da elasticidade de superfícies, correlacionando as deformações sofridas por filmes aos gradientes de tensão delas resultantes.

2.4.2. Módulo viscoelástico

O módulo “viscoelástico” ou “dilatacional” (E) é a grandeza que quantifica a resposta de superfícies a esforços de dilatação ou compressão. Sua magnitude é expressa pela razão entre o gradiente de tensões estabelecido em um filme ($d\gamma$) e a variação de área superficial por ele sofrida ($dA/A = d(\ln A)$, vide LUCASSEN e VAN DEN TEMPEL, 1972; RAVERA et al., 2005; MILLER e LIGGIERI, 2009):

$$E = \frac{d\gamma}{d\ln A} = A_0 \frac{d\gamma}{dA} \quad (14)$$

sendo A_0 a área da superfície não-deformada.

Para fins de praticidade, há autores (MARTÍNEZ et al., 2009; PENG et al., 2020; ZHAN et al., 2020) que calculam o valor de E em termos de uma segunda grandeza – a “pressão superficial” (π) –, que corresponde à diferença entre a tensão superficial original do solvente (γ_0) e a tensão superficial dinâmica da solução ($\gamma(t)$; $\gamma(t) < \gamma_0$):

$$E = A_0 \frac{d\gamma}{dA} = A_0 \frac{\gamma(t) - \gamma_0}{A(t) - A_0} = -A_0 \frac{d\pi}{dA} \quad (15)$$

Pode-se interpretar a pressão superficial como uma medida do quão empacotado é o filme de surfactante: maiores valores de π denotam uma maior coesão das moléculas e um filme mais resistente (PENG et al., 2017).

Visando a conduzir uma análise mais aprofundada das respostas reológicas de filmes contendo surfactantes, pode-se subdividir o módulo viscoelástico em

suas componentes elástica (E_d) e viscosa (E_v)⁷ de acordo com (MILLER e LIGGIERI, 2009):

$$E = E_d + iE_v \quad (16)$$

em que a constante “i” corresponde ao número complexo $\sqrt{-1}$. Aplicando a relação de Euler, tem-se:

$$E_d = E \cos(\varphi) \quad (17)$$

$$E_v = E \sin(\varphi) \quad (18)$$

sendo “ φ ” o ângulo de fase (LUCASSEN e VAN DEN TEMPEL, 1972; MILLER e LIGGIERI, 2009; WANG et al., 2016; SUJA et al., 2020) entre as curvas de tensão e deformação obtidas por meio de ensaios reológicos (FRUHNER et al., 2000; WANG et al., 2019). A determinação do ângulo de fase permite concluir qual é a natureza predominante da resposta do filme a deformações. Um filme cujo comportamento é essencialmente elástico se caracteriza por apresentar curvas de tensão superficial e deformação quase sobrepostas ($\varphi \rightarrow 0^\circ$). Analogamente, uma superfície que se aproxima de um material perfeitamente viscoso possui valores de φ próximos a 90° .

Em contextos experimentais, é dito que a resposta de uma superfície é predominantemente elástica quando $\varphi < 45^\circ$. Por extensão, o comportamento de um filme é considerado predominantemente viscoso para $\varphi > 45^\circ$ (WANG et al., 2019).

2.4.3. Ensaios reológicos

Devido ao fato de espumas serem sistemas complexos e afetados por múltiplas variáveis, costuma-se utilizar o comportamento reológico de bolhas isoladas como um modelo para prever a resposta das dispersões a esforços de

⁷ Para uma superfície hipotética de comportamento puramente elástico, o gradiente de tensões é diretamente proporcional à deformação sofrida pela superfície. Quando efeitos de relaxação atuam, como o relacionado ao tempo para a migração de moléculas de surfactante do interior de micelas até a interface, o gradiente torna-se proporcional também à taxa com que a deformação se processa (RAVERA et al., 2005): a velocidade relativa entre os fenômenos de dilatação ou compressão da superfície e a correspondente resposta do sistema no sentido de minimizar as repercussões destes impacta o módulo de $\Delta\gamma$.

compressão ou dilatação (SUJA et al., 2020). Efetivamente, muitas das técnicas de análise reológica superficial de dispersões baseiam-se nas metodologias de “gota/bolha oscilante” (*oscillating drop/bubble methodologies*; LIGGIERI e MILLER, 2010; SUJA et al., 2020).

Estas consistem em ensaios de dilatação da superfície de uma gota ou bolha formada na extremidade de um capilar (WANG et al., 2016), nos quais se monitora a variação na pressão ou tensão superficial dinâmica com o aumento ou a diminuição da área da porção analisada. Uma análise mais direcionada às implicações da maneira como as deformações na superfície são conduzidas (por exemplo, como o filme se comporta caso sua área seja submetida a distensões progressivamente maiores) também pode ser efetuada variando-se a frequência e a amplitude das oscilações. Em múltiplos trabalhos (PENG et al., 2017; PENG et al., 2020; YANG et al., 2021), coletivamente, os experimentos descritos neste parágrafo são referenciados como “varreduras (*sweeps*)”.

Faz-se preciso, entretanto, aguardar até que a tensão superficial da gota ou bolha atinja um valor aproximadamente invariável com o tempo, a fim de permitir que as concentrações de surfactante no *bulk* e na superfície se equilibrem e que a área em condições de não-compressão ou deformação seja identificada. Estabelecido tal equilíbrio, o acompanhamento das variações dinâmicas na magnitude da tensão superficial provocadas por deformações na superfície— e, por conseguinte, na concentração de excesso de moléculas tensoativas – refletem-se nas medidas de γ . O padrão de resposta exibido pela superfície traduz-se em suas propriedades viscoelásticas.

A condição de equilíbrio é identificada a partir do acompanhamento da tensão superficial dinâmica: no período em que os valores de γ passam a apresentar pouca ou nenhuma variação, considera-se que o sistema está apto para os experimentos de oscilação periódica.

Para que sejam feitas as medidas de tensão superficial dinâmica, a técnica em questão relaciona o perfil geométrico de uma gota formada na extremidade de um capilar à diferença de pressão existente entre o interior e o exterior da gota. Tal relação é estabelecida por meio da Equação 2 em sua forma original:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2)$$

Esta expressão é aplicável a superfícies que apresentam simetria em relação a ao menos um eixo. Gotas suspensas em capilares tendem a deformar-se sob a ação da gravidade, desviando-se do formato esférico, mas preservar uma condição de axissimetria (Figura 17):

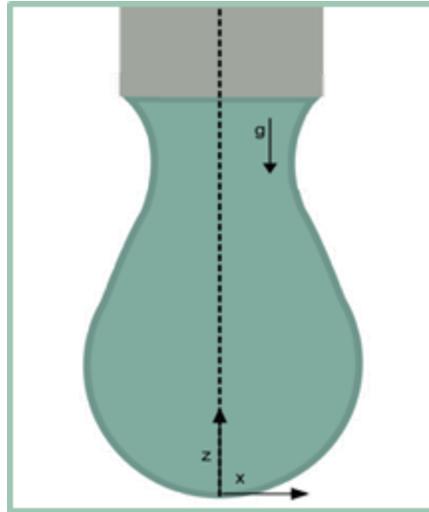


Figura 17. Perfil de uma gota axissimétrica sujeita aos efeitos gravitacionais. Diferentes parâmetros podem ser empregados em algoritmos para o cálculo, com base na geometria da gota, da tensão superficial do filme (adaptado de SAAD e NEUMANN, 2016; para mais informações, vide ZHOLOB, 2007).

O equilíbrio entre as forças gravitacional e de superfície é o ponto de partida para a determinação dos valores dinâmicos de γ , como proposto por Bashforth e Adams (1883) e desenvolvido por outros autores, como Andreas (1938). Os passos gerais para a aplicação da técnica de análise por tensiometria de perfil podem ser encontrados em Zholob (2007). De maneira resumida, uma câmera de alta resolução registra fotografias da gota a intervalos de tempo determinados. O perfil geométrico da gota é, então, extraído por meio de um algoritmo para a detecção das bordas da superfície.

Por fim, as coordenadas relativas às bordas ou certos parâmetros do perfil identificados pelo equipamento são inseridos em um segundo algoritmo, referente

ao método de resolução numérica de equações diferenciais escolhido, para que sejam efetuados os cálculos de tensão superficial.

O grau de sobreposição dos padrões gerados para ambas as variáveis ($\gamma(t)$ e $A(t)$, vide Figura 18) indica o quão elástica ou viscosa é a resposta da superfície sob as condições experimentais adotadas (WANG et al., 2019):

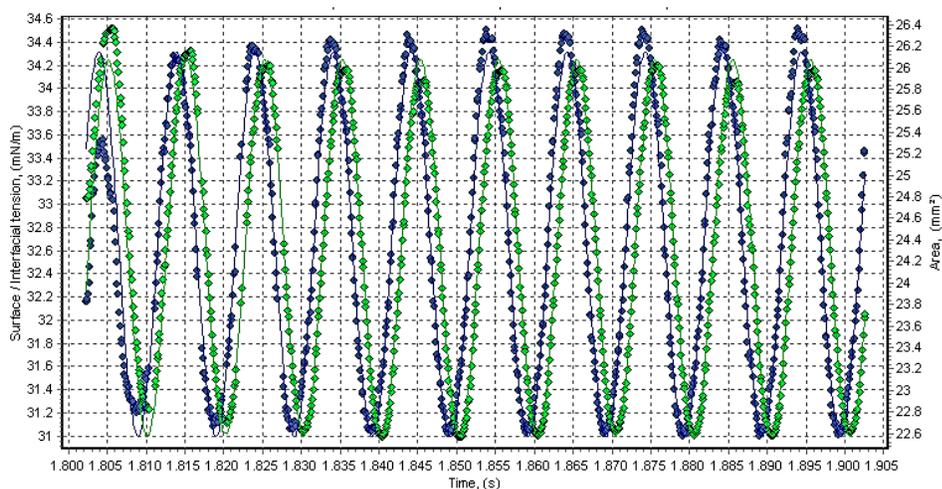


Figura 18. Exemplo de varredura de oscilação executada a frequência e amplitude constantes. As curvas de tensão e deformação da área do filme são indicadas, respectivamente, em azul e verde. Resultado obtido para uma solução a 2,0% v/v do surfactante derivado de cardanol 9EO a 25 °C.

O ângulo de fase (φ) pode ser obtido com base na defasagem entre os instantes correspondentes ao mínimo de tensão ou pressão superficial e de máxima compressão da área (LUCASSEN e VAN DEN TEMPEL, 1972). Há registros de cálculos do ângulo de fase efetuados a partir da relação entre a tensão superficial dinâmica e a amplitude de oscilação desta (RAVERA et al., 2005; MARTINEZ et al., 2009):

$$\gamma = \gamma_a \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (19)$$

sendo γ_a a amplitude de oscilação da tensão superficial e ω , a frequência oscilatória.

Um parâmetro útil para a caracterização do comportamento reológico de filmes é a tangente do ângulo de fase, dada por (MARTINEZ et al., 2009; MILLER e LIGGIERI, 2009):

$$tg(\varphi) = \frac{E_v}{E_d} \quad (20)$$

Múltiplos fatores influenciam a resposta viscoelástica de uma superfície modificada pela adição de surfactantes. O acréscimo de outras espécies anfifílicas pode ocasionar alterações no empacotamento de cadeias carbônicas, conferindo maior resistência ao filme.

Além disso, deformações de amplitude ou frequência relativamente elevadas podem interferir na maneira como as moléculas de surfactante se afastam e reorganizam ao longo das dilatações e compressões repetidas (MILLER e LIGGIERI, 2009; PENG et al., 2020; DE GROOT et al., 2023), fazendo que a resposta da superfície não possa mais ser descrita pelo modelo senoidal exposto na Figura 18. Por conta disso, estudos mais abrangentes de reologia superficial contam com os três tipos de varredura:

1. Varreduras temporais: ensaios conduzidos a amplitude e frequência de oscilação fixas visando a caracterizar a resposta reológica do filme em condições específicas;
2. Varreduras de frequência: experimentos realizados a variadas frequências de oscilação mantendo-se a amplitude constante. Permitem avaliar eventuais mudanças na microestrutura do filme que decorram de alterações na frequência;
3. Varreduras de amplitude: de maneira análoga, são ensaios efetuados a amplitudes de oscilação variadas, mas a uma frequência fixa.

2.4.4. Coeficiente de difusão

A viscoelasticidade de um filme contendo surfactantes e/ou outras espécies anfifílicas depende das propriedades de difusão e conformação molecular destes na superfície (MILLER e LIGGIERI, 2009). Esta afirmativa pode ser estendida às

alterações na resposta reológica provocadas por deformações a variadas amplitudes ou frequências. Logo, o coeficiente de difusão (D) mostra-se um dos parâmetros de interesse para o estudo das características de espécies anfífilas em solução e de como estas características refletem-se na estabilidade de dispersões.

O processo de migração de moléculas até a superfície, à qual estas se adsorvem ao substituir moléculas menos estabilizadas do ponto de vista termodinâmico, é dividido em duas etapas principais, quais sejam (MACRITCHIE, 1990):

1. Difusão: difusão da espécie anfífila do *bulk* rumo à superfície;
2. Entrada: adsorção de moléculas ou íons à superfície – isto é, a substituição de moléculas de solvente presentes na região de contato entre as fases.

Em certas circunstâncias, como no processo de adsorção de proteínas ou polímeros, uma terceira etapa é incluída. Esta, comumente referenciada como “rearranjo”, consiste em alterações na conformação das moléculas anfífilas de maneira a permitir a inserção destas no filme. A maioria dos processos de adsorção envolvendo surfactantes não inclui esta etapa, pois estes possuem, em geral, estruturas relativamente pequenas e que se empacotam com facilidade, exceto em situações em que a concentração de excesso e/ou a pressão superficial sejam muito elevadas ou que haja algum tipo de impedimento estérico à aproximação de novas moléculas tensoativas (EASTOE e DALTON, 2000).

O problema da determinação do coeficiente de difusão de moléculas rumo a superfícies foi extensivamente estudado por Ward e Tordai (1946). Combinando o tratamento matemático proposto por Gibbs para o cálculo da concentração de excesso (Γ) com equações desenvolvidas para o transporte de massa, como a Segunda Lei de Fick (Equação 21), os autores idealizaram e testaram uma modelagem própria para o balanço material de espécies adsorvidas à superfície, conhecida como “Equação de Ward e Tordai” (Equação 22):

$$\frac{dC_{\text{sub}}}{dt} = K_{\text{diff}} \frac{d^2C_{\text{sub}}}{dz^2} \quad (21)$$

$$\Gamma(t) = 2 \sqrt{\frac{K_{\text{diff}}}{\pi}} \left(C_{\text{surf}} \sqrt{t} - \int_0^{\sqrt{t}} C_{\text{sub}}(0, t - \tau) d\sqrt{\tau} \right) \quad (22)$$

em que C_{sub} é a concentração de espécies na região do *bulk* delimitada como uma “subsuperfície”, τ , uma variável de integração, π , a constante de Arquimedes (3,141592...), e “z”, a coordenada referente ao percurso da difusão (EASTOE e DALTON, 2000). A fim de diferenciar os coeficientes de difusão determinados pelo modelo de Ward e Tordai dos obtidos com a Lei de Stokes-Einstein, apresentada no tópico 4.2.8, utilizou-se, neste texto, o termo K_{diff} (em substituição a “D”) na Equação 22 e em contextos correlatos. A subsuperfície é definida como uma porção do *bulk* de profundidade equivalente a alguns diâmetros moleculares que se localiza imediatamente abaixo da superfície propriamente dita (WARD e TORDAI, 1946; LUCASSEN e VAN DEN TEMPEL, 1972; MACRITCHIE, 1990; EASTOE e DALTON, 2000). Conforme o modelo, moléculas de surfactante se difundiriam primeiramente do *bulk* à subsuperfície, ocorrendo a migração final à superfície em si numa etapa posterior.

De início, quando a superfície ainda se encontra livre ou com uma concentração muito pequena de espécies anfifílicas, a difusão a partir da subsuperfície dá-se de maneira instantânea, fazendo que C_{sub} tenda a zero ($C_{\text{sub}} \rightarrow 0$ para $t \rightarrow 0$).

Alternativamente, à medida que a migração de moléculas se processa, a probabilidade de algumas destas difundirem-se rumo a sítios da superfície previamente ocupados torna-se mais alta. Em outras palavras, algumas moléculas não conseguem se inserir na superfície de imediato, permanecendo na região da subsuperfície e aumentando o valor de C_{sub} .

No limite de tempo em que a tensão superficial de equilíbrio está para ser atingida, já se pode admitir que a concentração na subsuperfície aproxima-se da concentração no *bulk* ($C_{\text{sub}} \rightarrow C_{\text{surf}}$). A possibilidade de contradifusão no sentido da subsuperfície para o *bulk* também passa a ser considerada (vide Figura 19). Portanto, os termos da Equação 22 referem-se à difusão direta de moléculas do

bulk à subsuperfície ($2\sqrt{\frac{K_{diff}}{\pi}} C_{surf}\sqrt{t}$) e à difusão reversa (contradifusão) da subsuperfície de volta ao *bulk* ($2\sqrt{\frac{K_{diff}}{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} C_{sub}(0, t - \tau) d\sqrt{\tau}$).

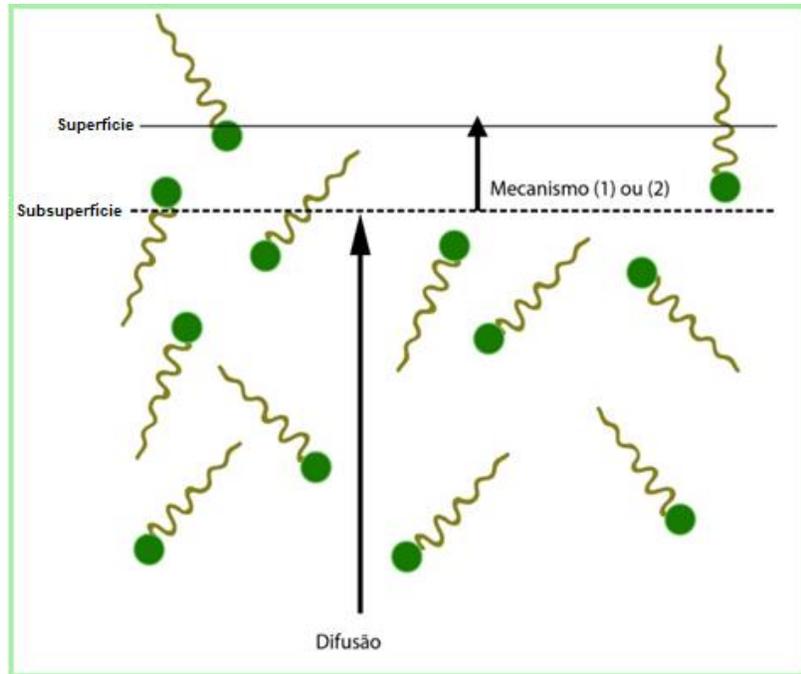


Figura 19. Esquema ilustrando os diferentes processos de migração de surfactantes do interior da solução para a superfície. Na ausência de impedimentos estéricos ou de uma eventual pressão e/ou concentração superficial elevadas, moléculas adsorvem-se prontamente à superfície após alcançarem a subsuperfície (mecanismo 1). Do contrário, há a possibilidade de estas difundirem-se de volta rumo ao bulk. Neste caso, apenas moléculas que possuem uma energia suficiente são capazes de assumir uma conformação que as permita se inserir com sucesso na superfície (mecanismo 2). Adaptado de Eastoe e Dalton, 2000.

Diante das dificuldades envolvidas na estimativa dos valores de C_{sub} para uma solução analítica da Equação 22, o procedimento-padrão adotado para estudos de difusão de surfactantes e macromoléculas anfífilas envolve

simplificações da expressão original adotando-se condições de contorno adequadas, conforme o exposto por Eastoe e Dalton (2000).

Substituindo (8) em (22) e aplicando a condição para intervalos curtos ($t \rightarrow 0$), obtém-se:

$$\gamma(t)_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2nRTC_{\text{surf}} \sqrt{\frac{K_{\text{diff}}t}{\pi}} \quad (23)$$

para surfactantes não-iônicos, $n = 1$, pois não há contra-íons que possam se acumular na superfície junto às suas moléculas.

Analogamente, aplicando a condição para intervalos longos:

$$\gamma(t)_{t \rightarrow \infty} = \gamma_{\text{eq}} + \frac{nRT\Gamma_{\text{eq}}^2}{C_{\text{surf}}} \sqrt{\frac{\pi}{4K_{\text{diff}}t}} \quad (24)$$

Caso o coeficiente de difusão estimado se mostre inferior ao obtido por outras técnicas (D), como a Lei de Stokes-Einstein (vide tópico 4.2.9.), considera-se a existência de uma barreira energética responsável por dificultar a adsorção continuada de moléculas de soluto. Conforme Ward e Tordai, diferenças entre K_{diff} e D restritas à mesma ordem de grandeza permitem inferir que a difusão seja, de fato, a etapa determinante do processo. Alternativamente, para $K_{\text{diff}} \ll D$, assume-se que a barreira energética imposta à difusão da subsuperfície à superfície, atribuída em maior detalhe por outras fontes aos fatores elencados no início deste tópico, seja significativa o bastante para fazer que o processo seja definido pela etapa da adsorção propriamente dita.

Em situações intermediárias, pode-se considerar que o fenômeno da adsorção segue um mecanismo de “cinética mista”. Frente aos desafios relacionados à determinação quantitativa do impacto da barreira energética no fenômeno da difusão de surfactantes, pode-se recorrer ao modelo proposto por Liggieri e Ravera, que introduz um coeficiente de difusão renormalizado e capaz de abarcar tanto a difusão até a subsuperfície quanto a ultrapassagem da barreira (LIGGIERI et al., 1996; EASTOE e DALTON, 2000). Neste modelo, os efeitos que atuam de maneira a dificultar a inserção propriamente dita das moléculas de surfactante na superfície são coletivamente representados como uma “energia de

ativação” (E_a) e implicam o “mecanismo 2” de difusão tratado na legenda da Figura 19.

Em termos práticos, aplicando-se a consideração de Liggieri e Ravera, o coeficiente de difusão calculado por meio de (23) ou (24) corresponde a um “coeficiente de difusão efetivo” (K_{diff}^{eff}) e a energia de ativação compõe um fator a ser abatido do valor de “D” e que associa este e K_{diff}^{eff} por meio de uma equação de Arrhenius (EASTOE e DALTON, 2000):

$$K_{diff}^{eff} = D e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (25)$$

Com base em (25), para valores coincidentes de K_{diff}^{eff} e D ($E_a = 0$), pode-se considerar que a difusão até a subsuperfície seja de fato a etapa limitante à adsorção. Para K_{diff}^{eff} menor do que D, mas não por uma margem larga, admite-se o anteriormente citado modelo de cinética mista. Por fim, caso K_{diff}^{eff} tenha magnitude substancialmente inferior à de D, assume-se que o cruzamento da barreira energética corresponda ao estágio limitante do processo de adsorção (LIGGIERI et al., 1996; EASTOE e DALTON, 2000).

3

Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo o estudo das propriedades de soluções aquosas de surfactantes derivados de cardanol – assim como de suas misturas com o surfactante tradicional de referência (SDS) – no que diz respeito à formação e à estabilização de espumas.

3.1.1. Objetivos Específicos

- Determinar as propriedades superficiais de soluções dos surfactantes derivados de cardanol, tais como a tensão superficial de equilíbrio (γ_{eq}), a concentração micelar crítica (CMC), a concentração de excesso máxima ($\Gamma_{máx}$) e o módulo viscoelástico (E);
- Analisar a estabilidade de espumas produzidas a partir de soluções dos surfactantes derivados de cardanol (nEO) preparadas individualmente e de soluções mistas (nEO + SDS);
- Analisar a espumabilidade das soluções descritas no item anterior;
- Averiguar se as soluções mistas apresentam quaisquer efeitos sinérgicos ou antagônicos que possam incentivar ou desencorajar futuros testes em formulações de uso comercial;
- Correlacionar as propriedades espumantes dos sistemas às concentrações de surfactante empregadas – ou concentrações relativas, no caso dos sistemas mistos – e às propriedades superficiais e de auto-associação das espécies envolvidas.

Procedimento Experimental

4.1. Reagentes utilizados

Para a execução dos procedimentos experimentais, prepararam-se misturas aquosas a partir de três surfactantes não-iônicos derivados de cardanol e de um surfactante aniônico tradicional (SDS).

As espécies derivadas de cardanol foram gentilmente fornecidas pela empresa Cardolite®. Os três surfactantes (7EO, 9EO e 12EO) – comercializados sob os nomes “NX7507” (MM = 608,85 g mol⁻¹), “NX7509” (MM = 696,95 g mol⁻¹) e “NX7512” (MM = 829,11 g mol⁻¹) – foram utilizados como recebidos. SDS (grau de pureza = 90%) foi adquirido sob encomenda feita à Dinâmica e também usado sem etapas de purificação. Água duplamente destilada foi utilizada em todos os experimentos. As estruturas químicas dos surfactantes empregados neste trabalho estão representadas na Figura 20.

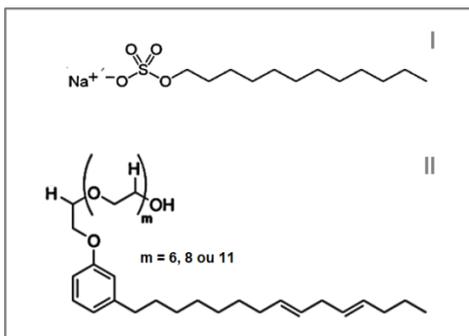


Figura 20. Comparativo entre a estrutura do surfactante aniônico (I, adaptado de Summerton et al., 2018) utilizado como padrão (SDS) e a estrutura geral correspondente aos surfactantes derivados de cardanol testados neste trabalho (II).

Faz-se necessário acrescentar que surfactantes etoxilados, como os derivados de cardanol sob estudo, são distribuídos comercialmente na forma de

misturas e que estas são rotuladas com base no produto majoritário presente. Contudo, devido à ausência de informações relativas à distribuição de graus de etoxilação das moléculas contidas em cada um dos recipientes recebidos, utilizou-se a massa molar da substância presente em maior quantidade como referência para os cálculos desenvolvidos neste trabalho. Ademais, reforça-se que, em virtude do descrito, as conclusões traçadas ao longo do texto não podem ser estendidas ou generalizadas para outras amostras dos mesmos surfactantes.

4.2. Procedimentos

4.2.1. Preparo de soluções espumantes

Soluções ou dispersões de surfactantes individuais (7EO, 9EO, 12EO e SDS) e sistemas binários (nEO + SDS, sendo $n = m + 1 = 7, 9$ ou 12) a diferentes concentrações foram preparados pela dissolução das quantidades apropriadas de cada componente em água por meio de agitação magnética ao longo de 10 minutos ou até que um aspecto homogêneo fosse alcançado, à exceção das misturas aquosas envolvendo apenas o surfactante de menor número de grupos etóxi (7EO). Estas não se homogeneizaram por completo, assumindo um aspecto turvo característico de dispersões.

A turbidez das amostras de 7EO em água motivou a execução de estudos de turbidimetria para que fossem determinados os pontos de névoa de soluções ou dispersões de cada surfactante a dada concentração. Uma descrição mais completa do comportamento dessas espécies em meio aquoso, porém, demandaria a determinação dos diagramas de fase desses sistemas.

4.2.2. Determinação dos pontos de névoa de soluções dos surfactantes derivados de cardanol

Soluções ou dispersões aquosas dos três surfactantes etoxilados, à concentração de 2,0% (v/v), foram submetidas a um aumento controlado de

temperatura através de um banho termostático com circulação externa de água (modelo VersaCool, da Thermo Scientific). A temperatura foi variada entre 10°C e 70°C, em intervalos de 10°C. Após atingido o grau de aquecimento desejado, cada sistema foi mantido a essa temperatura por, ao menos, 15 minutos. Em seguida, o aspecto visual de cada uma das amostras foi registrado por fotografias. Os pontos de névoa foram determinados como sendo as temperaturas às quais as soluções apresentavam os primeiros indícios de turbidez.

Os pontos de turvação também foram averiguados a partir de medidas de turbidez das soluções dos surfactantes em um espectrômetro UV-Vis (UV-1700, Shimadzu), com controle de temperatura feito por um sistema Peltier (Shimadzu CPS 240). A temperatura foi variada entre 10 e 70 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, enquanto a transmitância de cada amostra acondicionada em cubetas de poli(estireno) era monitorada no comprimento de onda de 500 nm. Cada ponto de névoa foi determinado como sendo a temperatura à qual se verificava uma queda abrupta na transmitância do sistema.

4.2.3 Determinação das propriedades superficiais das soluções ou dispersões dos surfactantes derivados de cardanol

Para os surfactantes que formam soluções verdadeiras em água à temperatura ambiente (9EO e 12EO), conduziram-se medidas de tensão superficial em função da concentração no *bulk*. Deste modo, fez-se possível estimar tanto as concentrações micelares críticas de ambas as espécies em meio aquoso quanto seus valores de pC_{20} .

O método de tensiometria adotado nesta etapa foi o do “anel de Du Noüy”. Nesta técnica, um anel de platina suspenso por um cabo é inserido em uma solução de concentração conhecida e progressivamente removido de seu interior através do abaixamento do recipiente que contém a solução. A força máxima de equilíbrio necessária para romper as interações atrativas desenvolvidas entre o anel e as moléculas do líquido é associada à tensão superficial deste último (HUH e MASON, 1975).

As análises de tensão superficial de equilíbrio das soluções de cada um dos surfactantes foram realizadas em um tensiômetro automatizado Sigma 701, da KSV, a 25 °C, com controle de temperatura mantido através de um banho termostático. Os experimentos foram feitos em triplicata, com medições independentes, empregando-se dez concentrações de surfactante distintas.

4.2.4. Soluções e dispersões utilizadas nos testes de estabilização de espumas

Os experimentos para a determinação do desempenho espumante das soluções e dispersões dos derivados de cardanol foram efetuados com sistemas nEO-água a 0,1% v/v, 1,0% v/v e 2,0% v/v. As concentrações foram medidas em porcentagem volumétrica devido ao fato de os surfactantes se encontrarem no estado líquido à temperatura ambiente. Visando a verificar se haveria interações sinérgicas ou anti-sinérgicas entre um ou mais desses e o dodecil sulfato de sódio no que diz respeito à formação de espumas mais estáveis, também se conduziram testes utilizando-se soluções nEO-SDS.

Foram preparados sistemas mistos binários a partir de uma solução-estoque de SDS a uma concentração de 16 mM (equivalente a cerca do dobro de sua CMC) e de soluções – ou, para os sistemas contendo 7EO, dispersões – a 1,0% v/v de surfactantes derivados de cardanol.

Avaliaram-se, ao todo, sete sistemas mistos produzidos com cada surfactante derivado de cardanol, totalizando 21 soluções nEO-SDS. Optou-se por acrescentar volumes das soluções ou dispersões aquosas de surfactante não-iônico (1,0% v/v) iguais a 5%, 10%, 20%, 30%, 50% ou 70% do volume de SDS utilizado em cada análise. Por exemplo, para um sistema contendo 9 mL de solução de SDS de concentração igual a 16 mM, seriam adicionados 0,45 mL (5%), 0,9 mL (10%), 1,8 mL (20%), 2,7 mL (30%), 4,5 mL (50%) ou 6,3 mL (70%) de solução de nEO a 1,0% (v/v). Para o SDS, estudaram-se também as propriedades estabilizantes da solução a 16 mM, de modo a possibilitar uma comparação direta com os resultados obtidos com os sistemas mistos (nEO-SDS).

4.2.5. Experimentos para a avaliação da estabilidade de espumas

Visando a assegurar a reprodutibilidade e a comparabilidade dos resultados de estabilização de espumas, adotou-se nesta etapa experimental o “método das duas seringas”.

Todas as espumas foram preparadas através da mistura de 2 mL de solução e 3 mL de ar. De início, cada fase foi armazenada em uma seringa em separado. O procedimento consistiu na injeção manual alternada de líquido e gás entre as seringas – que permaneceram conectadas por uma válvula de três vias (vide Figura 21) –, fazendo que uma quantidade inicial fixa de espuma (5 mL) fosse formada.

De modo a padronizar a energia investida para promover a espumação, realizou-se um total de 40 injeções em todos os experimentos. Ademais, todas as seringas foram lavadas com água destilada em cinco ciclos de 40 injeções antes de serem utilizadas pela primeira vez. Lavagens subsequentes foram conduzidas realizando-se um ciclo de 40 injeções de etanol seguido de cinco ciclos de 40 injeções de água destilada, repetindo-se o procedimento como um todo ao final do quinto ciclo de injeções de água.

A variável selecionada para o estudo da estabilidade cinética das espumas foi a evolução da altura de líquido drenado ao longo do tempo ($h^l(t)$). Como critério de comparação, considerou-se que, quanto menor fosse a altura de líquido verificada ao fim do período de análise, mais metaestável seria a espuma dentro do intervalo especificado.

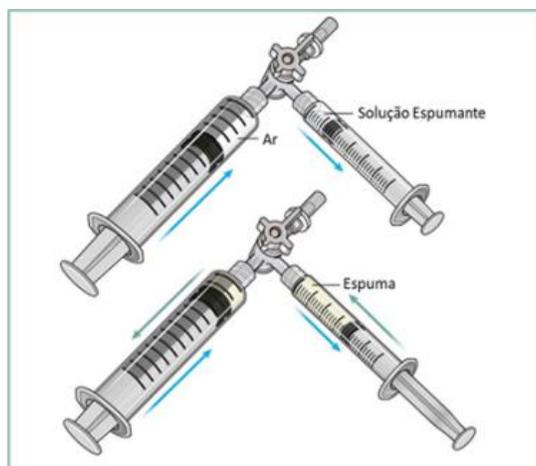


Figura 21. Aparato experimental empregado para os ensaios de estabilidade de espumas (adaptado de <https://thoracickey.com/chemical-ablation/>).

Imediatamente após a mistura das fases, as seringas contendo as espumas foram colocadas na posição vertical para que as variações de altura de líquido drenado fossem registradas em função do tempo. As dispersões líquido-gás foram observadas por um total de 50 minutos, contados a partir da 40ª injeção. Os padrões de drenagem obtidos exibiram o formato geral exposto na Figura 22. Os registros de altura de líquido drenado foram conduzidos a cada dois minutos e os experimentos foram feitos em triplicata de medições independentes. Os resultados foram apresentados como média e o desvio-padrão foi utilizado como erro relativo para cada medida.

No intuito de minimizar erros decorrentes de imprecisões na tomada dos volumes de cada fase – ou de perdas de material ocorridas no instante em que a seringa contendo a espuma era desacoplada da torneira –, os valores de altura de líquido foram normalizados com base na altura de líquido final registrada ($h^{\ell}|_{t=50 \text{ min}}$).

Por fim, visando a permitir uma comparação mais quantitativa entre os padrões de drenagem desenvolvidos pelas espumas, dividiu-se, nos experimentos envolvendo os sistemas a 2,0% v/v, para os quais as diferenças entre as taxas de perda de líquido foram mais evidentes, o intervalo de análise em três segmentos: (I) primeira região linear, que se estende até $h^{\ell}(t) \approx 0,7 h^{\ell}$; (II) segunda região

linear, que abarca o intervalo aproximado entre 0,7 h^l e 0,8 h^l; e (III) fim do período de observação da espuma, que não foi estudado quantitativamente por apresentar uma inclinação praticamente nula para todos os sistemas estudados dentro do período experimental (t_{total} = 50 min). As inclinações (Figura 22) das retas correspondentes às etapas (I) e (II) possibilitam avaliar quão mais rápida ou lentamente cada espuma tem seu líquido drenado em comparação com as demais dispersões preparadas às mesmas condições (volume de líquido espumante, volume de gás, concentração de espécies tensoativas).

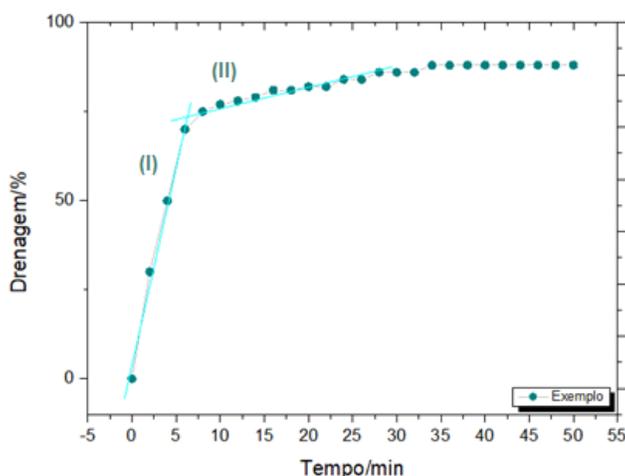


Figura 22. Formatos-padrão das curvas de porcentagem de líquido drenado em função do tempo obtidas e das regressões lineares correspondentes às etapas de drenagem (I) e (II).

4.2.6. Experimentos de espumabilidade

Os resultados reunidos nos experimentos da seção 4.2.5. serviram de referência para a escolha dos sistemas que teriam suas espumabilidades investigadas. Foram avaliadas soluções ou dispersões a 0,1% v/v, 1,0% v/v e 2,0% v/v de todos os surfactantes em separado e sistemas mistos (nEO-SDS) produzidos em duas concentrações relativas fixas ((1) $V_{nEO}^{1,0\% v/v} = 30\% V_{SDS}^{16 mM}$ e (2) $V_{nEO}^{1,0\% v/v} = 70\% V_{SDS}^{16 mM}$), totalizando 36 medidas.

Para a condução do experimento, prepararam-se 50 mL de cada solução ou dispersão em um béquer de 200 mL de volume total. Este possuía sua

superfície externa revestida com um adesivo de régua graduada, possibilitando uma comparação entre as alturas máximas de espuma obtidas.

Os testes de espumação foram efetuados com o auxílio de um *mixer* (XDX Mini *Mixer*, velocidade de rotação: 10000 RPM) por um período de 30 segundos, após os quais se registrava uma fotografia do recipiente. Os comparativos entre as alturas de espuma fabricadas após 30 segundos e a altura original da fase líquida (1,7 cm contado a partir do fundo do béquer) forneceram os fatores de expansão (FE) das soluções. Os resultados foram apresentados como média e desvio-padrão de duplicatas de medições independentes.

4.2.7. Ensaios de reologia superficial

Com o objetivo de desenvolver hipóteses que elucidassem as observações experimentais, soluções dos surfactantes derivados de cardanol foram submetidas a análises de reologia superficial, efetuadas por meio da técnica da tensiometria de perfil de gota. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. A confiabilidade das medidas por tensiometria de perfil é influenciada pelas condições ambientais a que a gota está sujeita. O aparato experimental utilizado, pertencente à linha PAT-1M (SINTERFACE), é equipado com uma célula para controle de temperatura e um dosador automático de alta precisão, prevenindo transferências de calor ou variações não-planejadas no volume da gota.

Neste trabalho, as tensões superficiais dinâmicas das soluções foram monitoradas ao longo de 1800 s (30 minutos), período após o qual se considerou que o valor de equilíbrio entre as concentrações de surfactante no bulk e na superfície havia sido atingido. Transcorridos os 1800 s para o estabelecimento da tensão superficial de equilíbrio, as gotas foram submetidas a ensaios oscilatórios a frequência e amplitude de deformação constantes e iguais a, respectivamente, 0,1 Hz e 10%, por um período de 100 segundos. As medidas foram registradas em intervalos de um segundo e à temperatura de 25 °C, controlada por banho termostatizado. Deve-se ressaltar que, por se tratarem de métodos distintos e sujeitos a diferentes erros experimentais, os valores de tensão superficial dinâmica

medidos em intervalos longos ($t \rightarrow \infty$) obtidos por meio da tensiometria de perfil de gota pendente não necessariamente coincidem com a magnitude de tensão superficial de equilíbrio medida através de outras técnicas, como a do anel de Du Noüy. Para os cálculos de difusividade, utilizaram-se apenas valores registrados com o uso do tensiômetro PAT-1M.

4.2.8. Ensaios de reologia da fase contínua

Como será apresentado adiante, os ensaios de reologia superficial não se mostraram suficientes para uma descrição adequada das diferenças entre os desempenhos espumantes dos sistemas avaliados (vide seção 5). Frente a esses resultados, o foco do trabalho foi redirecionado ao estudo das propriedades das fases contínuas de soluções ou dispersões de surfactantes derivados de cardanol.

Medidas da viscosidade das soluções aquosas dos surfactantes 9EO e 12EO a 2,0% (v/v), sob taxa de cisalhamento de $0,001 \text{ s}^{-1}$, foram realizadas ao longo da faixa de temperatura de 4 °C a 75 °C com o auxílio de um reômetro HAAKE MARS III (Thermo Scientific), de geometria placa-placa, conectado a um banho termostático com circulação externa de água (Thermo Scientific A25).

4.2.9. Ensaios de espalhamento dinâmico de luz

Medidas do coeficiente de difusão dos agregados formados nas soluções aquosas dos surfactantes 9EO e 12EO a 2,0% v/v, em função da temperatura, foram realizadas através da técnica de espalhamento de dinâmico de luz utilizando-se um equipamento Zetasizer (modelo Nano ZS), fabricado pela Malvern. As análises foram conduzidas com amostras inseridas em cubetas de poli(estireno), diluídas até a transparência completa, a um ângulo de espalhamento de 173° e empregando-se um laser de 632,8 nm. As medidas foram realizadas entre 20 °C e 45 °C, com intervalos de 2-3 °C e tempo de equilíbrio de 15 minutos para cada temperatura. Os coeficientes de difusão medidos foram

convertidos em valores de diâmetro hidrodinâmico (D_H) através da equação de Stokes-Einstein (KRONBERG et al., 2014):

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_H} \quad (26)$$

em que k_B corresponde à constante de Boltzmann, η , à viscosidade do solvente e D_H , ao diâmetro hidrodinâmico do íon ou molécula que está se difundindo.

4.2.10. Microscopia óptica

Imagens das espumas preparadas a partir das soluções aquosas dos surfactantes 9EO e 12EO a 2,0% (v/v) foram obtidas, a 25 °C, após diferentes intervalos de tempo medidos desde a fabricação dessas dispersões. Para isso, pequenas alíquotas das espumas, assim que preparadas, foram transferidas diretamente do topo das seringas para uma lâmina de vidro escavada e cobertas com lamínula de vidro. As imagens foram registradas num microscópio óptico Olympus BX51, com o auxílio de uma câmera GXCAM U3-18.

4.2.11. Softwares utilizados para o tratamento dos dados

O tratamento de dados foi conduzido com o auxílio do *software* gratuito Scilab®. Para a produção dos gráficos, utilizaram-se os *softwares* licenciados Microsoft Excel® e Origin®. Os algoritmos escritos para os cálculos de CMC, taxas de drenagem e coeficiente de difusão podem ser consultados na seção 8 (Anexos).

Resultados e Discussão

5.1. Propriedades de Soluções Aquosas dos Surfactantes Investigados

5.1.1. Responsividade térmica das soluções dos surfactantes derivados de cardanol

Uma vez que as propriedades superficiais de soluções de surfactantes não-iônicos dependem fortemente da temperatura a partir da qual ocorre uma separação de fases (ponto de névoa), optou-se por investigar primeiramente a responsividade térmica dos sistemas nEO-água a 2,0% em volume de nEO (Figura 23):



Figura 23. Fotografias das soluções ou dispersões aquosas dos surfactantes derivados de cardanol (7EO, 9EO e 12EO) a 2,0% v/v sujeitas a variados graus de aquecimento.

Como se pode perceber a partir dos registros fotográficos, o sistema 7EO-água, à concentração experimental, não se apresentou como uma solução verdadeira para nenhuma das temperaturas testadas. Portanto, é seguro afirmar que seu ponto de névoa é, ao menos, inferior a 10 °C. De maneira oposta, a solução da espécie com 12 grupos etóxi em sua região hidrofílica (12EO) precisou ser submetida a temperaturas superiores a 50 °C para que adotasse um aspecto turvo. É interessante destacar que a solução de 9EO iniciou o processo de turvação por volta dos 30 °C, sugerindo que, próximo à temperatura de trabalho (25 °C), o sistema já se encontrava na iminência da separação de fases. É possível, ainda, verificar uma tendência de aumento no valor do ponto de névoa ($T_{\text{névoa}}$) com a quantidade de grupos etóxi presentes nas regiões hidrofílicas das moléculas: quanto maior é o valor de n ($n = 7, 9$ ou 12), maior é a temperatura-limite para que a solução se torne uma mistura não-homogênea. Resultados semelhantes foram relatados por Schott (1969), Huibers et al. (1997) e Kronberg et al. (2014).

Deve-se acrescentar que, para os surfactantes estudados neste trabalho, a distância entre uma temperatura de transição e outra foi mais ampla entre as espécies de menor região hidrofílica ($T_{\text{névoa}}^{7\text{EO}}$ é mais de 40 °C inferior a $T_{\text{névoa}}^{9\text{EO}}$, ao passo que $T_{\text{névoa}}^{9\text{EO}}$ encontra-se apenas cerca de 30 °C abaixo de $T_{\text{névoa}}^{12\text{EO}}$). Kronberg e colaboradores (2014) relataram o mesmo padrão para os pontos de névoa de outra classe de surfactantes não-iônicos etoxilados. No referido estudo, avaliaram-se espécies com a mesma quantidade de átomos de carbono em sua região hidrofóbica (12), mas diferentes graus de etoxilação (m); os pontos de névoa medidos decresceram mediante o aumento no valor de m e as diferenças relativas entre essas temperaturas apresentaram maior magnitude entre os surfactantes com menor número de grupos etóxi em sua região hidrofílica ($\Delta T_{\text{névoa}}|_{m=6,8} < \Delta T_{\text{névoa}}|_{m=4,6}$, vide Figura 24).

Todavia, para outras séries de surfactantes, as diferenças entre os pontos de névoa são mais pronunciadas entre substâncias de maior grau de etoxilação (HUIBERS et al., 1997). O aumento do ponto de névoa com a quantidade de grupos etóxi pode ser compreendido com base no modo como estes modificam as

interações intermoleculares surfactante-solvente: cada unidade EO adicionada implica um maior número de sítios capazes de interagir favoravelmente com fases polares, promovendo a solubilidade de moléculas superficialmente ativas nestes meios e fazendo que a quebra da homogeneidade do sistema se dê a temperaturas mais elevadas (FINEMAN et al., 1952; SCHOTT, 1969; LINDMAN et al., 2016). Deve-se reforçar que, para regiões hidrofílicas muito pequenas, o surfactante mostra-se insolúvel mesmo à temperatura de congelamento da água (0 °C). A Figura 24 exhibe alguns dos pontos de névoa registrados pelos autores para soluções de $C_{12}E_m$ a 1,0% m/m:

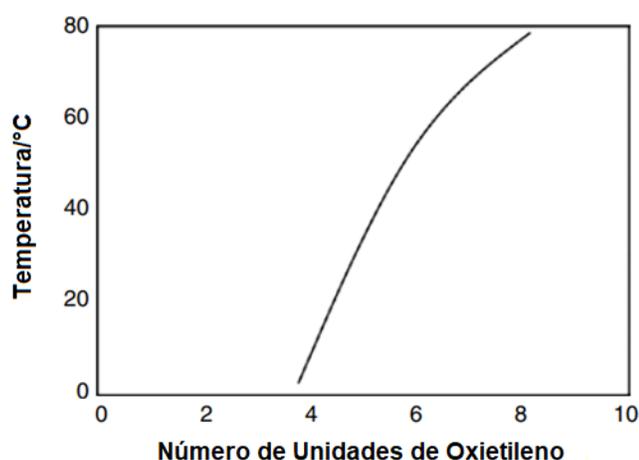


Figura 24. Pontos de névoa de surfactantes etoxilados de mesma cadeia hidrofóbica saturada a 1,0% m/m ($C_{12}E_m$, sendo “m” o grau de etoxilação da molécula; adaptado de Kronberg et al., 2014).

O ponto de névoa do sistema a 2,0% v/v formado pelo surfactante com a menor quantidade de unidades EO (7EO) não pôde ser estimado com mais precisão por conta de limitações experimentais, pois suas misturas aquosas mantiveram-se heterogêneas mesmo a temperaturas inferiores a 10 °C. Entretanto, ainda se pode afirmar que este surfactante – na ausência de cossurfactantes e às concentrações testadas neste trabalho (0,1% v/v, 1,0% v/v e 2,0% v/v) – não constitui soluções em água dentro de uma faixa de temperaturas adequada a aplicações práticas, a exemplo da fabricação de produtos de higiene e limpeza. As

implicações dessas características serão discutidas em maior detalhe nos tópicos subsequentes.

As observações reunidas nos testes de aquecimento, relativas aos surfactantes com $n = 9$ e 12 , foram reiteradas através de medidas da transmitância das soluções, em função da temperatura, para o comprimento de onda de 500 nm , como mostra a Figura 25. Por conta da elevada turbidez das misturas aquosas de 7EO em toda a faixa de temperatura investigada, os ensaios de espectrometria não puderam ser realizados para esse surfactante.

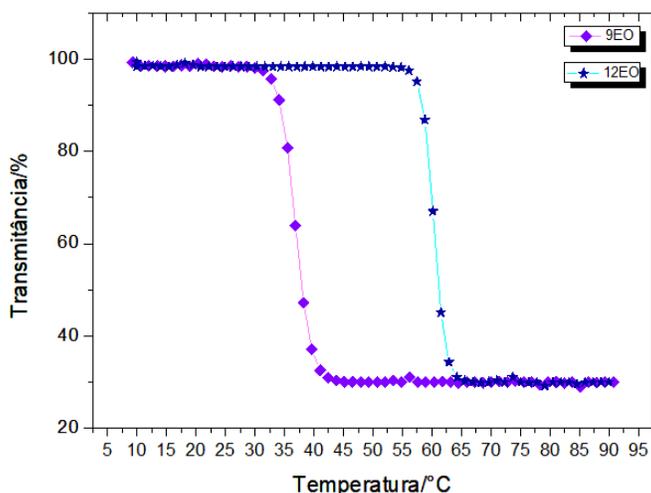


Figura 25. Variação da transmitância, em 500 nm , em função da temperatura para soluções aquosas dos surfactantes 9EO e 12EO a $2,0\%$ v/v.

Para temperaturas inferiores ao ponto de névoa, as soluções apresentam uma transmitância de 100% , isto é, não se formam agregados de dimensão suficiente para que se dê um espalhamento da luz incidida. À medida que os sistemas são aquecidos, porém, os índices de transmissão de luz variam de acordo com um perfil sigmoidal até alcançarem um valor mínimo, demonstrando que o líquido assumiu uma aparência turva, indicativa da formação de um sistema heterogêneo.

Conforme o ilustrado graficamente, em paralelo aos registros fotográficos (Figura 23), as soluções de 12EO permanecem homogêneas até temperaturas próximas aos 60 °C , atingindo o ponto de névoa por volta dos 63 °C . Em

contrapartida, o ponto de névoa da espécie 9EO aproxima-se bastante das temperaturas comumente registradas na cidade de Salvador, onde os testes de espumabilidade e estabilidade de espumas foram conduzidos. Logo, conclui-se que, dentre os três surfactantes estudados, o 9EO foi o único analisado em condições próximas à de separação de fases – mas com o sistema ainda homogêneo – para a maioria das concentrações testadas. Resultados de espumabilidade e estabilidade de espumas obtidos com a mistura a 0,1% v/v apontam para uma provável diminuição do ponto de névoa ($T_{\text{névoa}}^{9\text{EO}, 0,1\% \text{ v/v}} \leq T_{\text{trabalho}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) a essa concentração.

De acordo com Li et al. (2009), os perfis das curvas de ponto de névoa em função da concentração de surfactante etoxilado costumam possuir um ponto de mínimo: em sistemas menos concentrados, um acréscimo inicial de moléculas provoca uma diminuição do ponto de névoa à medida que o número de micelas aumenta. A formação gradual de novas micelas permite o estabelecimento de mais interações intermicelares, favorecendo os fenômenos atrativos que culminam numa separação de fases. O aumento do ponto de névoa para soluções mais concentradas na espécie superficialmente ativa, por sua vez, deve-se a uma quebra, sob aquecimento, da estruturação de interações água-surfactante constituídas na presença de mais moléculas superficialmente ativas.

Em temperaturas mais elevadas, as moléculas de solvente deixam de estar associadas a agregados específicos e passam a interagir com o conjunto de micelas como um todo, assegurando certa distância entre estas e dificultando a formação de estruturas maiores (KOSHY et al., 1996). Por fim, incrementos posteriores na temperatura resultam numa diminuição mais significativa das interações água-surfactante, fazendo que moléculas de solvente interpostas entre micelas sejam removidas e que uma maior aproximação entre estas seja facilitada. A desidratação tanto das moléculas de surfactante solubilizadas no meio quanto das associadas em micelas promove o crescimento de agregados, o estabelecimento de interações intermicelares mais intensas e uma eventual separação de fases.

5.1.2. Considerações sobre o ponto de névoa de misturas SDS-7EO

Em conformidade com o descrito na literatura especializada (SADAGHIANIA e KHAN, 1991; SAWICKI, 2005; LI et al., 2009; KRONBERG et al., 2014), o ponto de névoa de soluções de surfactantes não-iônicos pode ser modificado – com frequência de forma bastante expressiva – através da adição de cossolutos. Particularmente, o acréscimo de surfactantes iônicos – como o SDS – tende a estender significativamente a faixa de temperatura para a qual o sistema se mantém homogêneo, aumentando seu ponto de névoa. Experimentos conduzidos por Sawicki (2005) demonstraram que o ponto de névoa de uma solução a $0,6 \text{ g L}^{-1}$ de um surfactante contendo nove grupos etóxi em sua região hidrofílica (C_{13}EO_9), originalmente igual a $61 \text{ }^\circ\text{C}$, era aumentado para além de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de linear alquilbenzeno sulfonato a $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Li e colaboradores (2009), em seu turno, demonstraram que o ponto de névoa de soluções a $1,0\%$ m/m do surfactante não-iônico Tergitol 15-S-7 ($T_{\text{névoa}}^{1\% \text{ m/m}} = 38 \text{ }^\circ\text{C}$) poderia alcançar os $100 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de SDS em concentrações próximas de sua CMC. Este fenômeno foi atribuído à formação de micelas mistas (vide tópico 2.2.2.). Em termos práticos, a introdução de unidades de surfactante iônico nos agregados dificulta o empacotamento micelar e faz que a separação de fases se dê apenas a temperaturas muito maiores.

Quanto aos surfactantes avaliados neste trabalho, verificou-se que todas as misturas produzidas entre estes e o SDS provaram-se soluções à temperatura ambiente, incluindo as compostas pela espécie com sete grupos etoxilados em sua região hidrofílica (7EO). Os sistemas assumiram uma aparência límpida, sem que houvesse sinais perceptíveis de turvação, como mostra a Figura 26, e exibiram propriedades espumantes condizentes com as de soluções verdadeiras. Pode-se concluir, portanto, que a adição do surfactante iônico atuou no sentido de aumentar o ponto de névoa das misturas em água dos derivados de cardanol, fazendo que todos os sistemas binários (SDS-nEO) se encontrassem homogêneos às condições de operação.



Figura 26. Fotografias das soluções binárias SDS-7EO preparadas em concentrações, da esquerda para a direita, iguais a: I) 0,048% v/v em nEO e 0,45% m/v em SDS; II) 0,091% v/v em nEO e 0,42% m/v em SDS; III) 0,17% v/v em nEO e 0,38% m/v em SDS; IV) 0,23% v/v em nEO e 0,35% m/v em SDS; V) 0,33% v/v em nEO e 0,31% m/v em SDS; VI) 0,41% v/v em nEO e 0,27% m/v em SDS.

5.1.3. Curvas de tensão superficial e comparações de CMC com outras espécies etoxiladas

Devido ao seu baixo ponto de névoa (igual ou inferior a 10 °C, como exibido na Figura 23), a espécie 7EO não formou soluções em água. Por conseguinte, não foi possível determinar suas propriedades superficiais ($\Gamma_{\text{máx}}$, A_{mol}) nem estimar sua concentração micelar crítica (CMC) ou a tensão superficial de equilíbrio de sistemas de concentração igual ou superior a esta ($\gamma_{\text{eq}}^{\text{CMC}}$). As curvas de tensão superficial versus o logaritmo natural da concentração molar de surfactante no *bulk* referentes às demais espécies etoxiladas sob análise (9EO e 12EO) encontram-se dispostas na Figura 27.

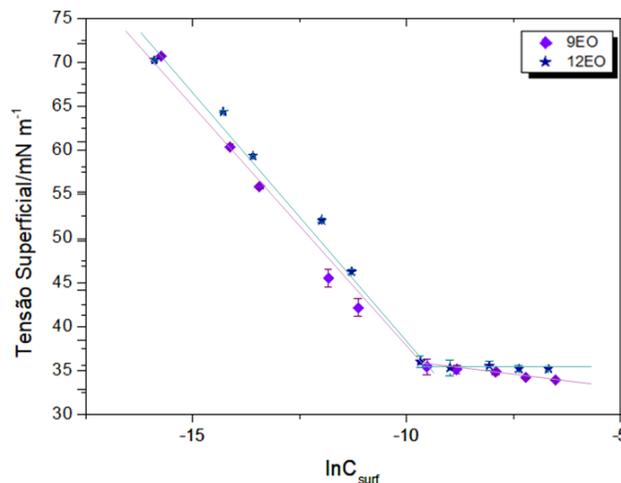


Figura 27. Medidas de tensão superficial de equilíbrio em função do logaritmo natural da concentração molar de surfactante em solução para as espécies 9EO e 12EO a 25 °C.

Pode-se notar que a queda inicial nos valores de tensão é mais pronunciada para a solução de 9EO, demonstrando que esta possui uma maior atividade superficial em relação ao 12EO mesmo a baixas concentrações. As soluções foram preparadas em porcentagem massa-massa (% m/m) e, após determinadas as magnitudes de suas concentrações micelares críticas, estas foram devidamente convertidas em molaridades.

É preciso reforçar que, assim como o ponto de névoa, a atividade superficial e a concentração micelar crítica de surfactantes etoxilados também dependem fortemente de seu grau de etoxilação. Mais especificamente, a propensão de unidades dessas espécies a substituir moléculas de solvente no filme é inversamente proporcional a esse parâmetro (KRONBERG et al., 2014; LIN et al., 2015), ao passo que a CMC torna-se progressivamente maior à medida que se aumenta o valor de “n”. Outra vez, isto se deve ao fato de que o aumento na quantidade de grupos etóxi confere uma maior solubilidade ao surfactante, fazendo que a força-motriz para a migração de moléculas rumo à superfície ou para a formação de agregados seja reduzida. Em suma, comparando-se estruturas de cadeias carbônicas idênticas, a atividade superficial de não-iônicos etoxilados será maior quanto menor for a sua região hidrofílica.

Todavia, deve-se atentar para os limites operacionais impostos por essa relação: surfactantes não-iônicos com poucas unidades EO podem, como o já discutido, apresentar um ponto de névoa baixo ao ponto de se encontrar fora das condições práticas de uso, a exemplo do 7EO. Por conta disso, é ideal que se selecionem surfactantes com grau de etoxilação apropriado para a aplicação de interesse, conciliando as propriedades superficiais de suas moléculas com a solubilidade necessária à fabricação de formulações.

As propriedades de soluções de 9EO e 12EO pertinentes ao estudo de seu desempenho superficial, junto aos valores correspondentes para soluções do surfactante de referência (SDS), encontram-se elencadas na Tabela 3. O ponto de névoa tabelado refere-se a uma concentração de surfactante de 2,0% v/v. Os dados relativos ao sistema de referência foram extraídos da literatura ou calculados a partir de informações registradas por outros autores.

Tabela 3. Propriedades de soluções aquosas de surfactantes derivados de cardanol.

Propriedade	Unidade	9EO	12EO	SDS [1]
γ_{eq}^{CMC}	$mN m^{-1}$	35,92	38,92	39,5 [†]
CMC	$mol L^{-1}$	$4,344 \cdot 10^{-5}$	$6,654 \cdot 10^{-5}$	$7,94 \cdot 10^{-3}$
CMC _{vol}	% v/v	$3,028 \cdot 10^{-3}$	$5,517 \cdot 10^{-3}$	0,23 [†]
pC ₂₀	-	2,41	1,98	2,51
$\Delta_{mic}G^{\circ}$	$kJ mol^{-1}$	-34,853	-33,796	-21,97
$\Gamma_{m\acute{a}x}$	$mol m^{-2}$	$2,465 \cdot 10^{-6}$	$1,889 \cdot 10^{-6}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$
A _{mol}	$m^2 mol\acute{e}cula^{-1}$	$6,737 \cdot 10^{-19}$	$8,789 \cdot 10^{-19}$	$5,25 \cdot 10^{-19}$
T _{névoa} ^{2,0% v/v}	°C	~33	~63	-††

[†]Valor calculado com base em outros parâmetros fornecidos pelos autores. No caso da CMC volumétrica (CMC_{|vol}), a porcentagem é dada em m/v

†† Por tratar-se de um surfactante iônico, o SDS não apresenta um ponto de névoa.

[1] DAHANAYAKE et al., 1986

Pode-se concluir, por meio da análise dos resultados expostos, que o surfactante com nove grupos etóxi em sua região hidrofílica (9EO) produz, para

concentrações no *bulk* acima da CMC, filmes de menor tensão ($\gamma_{\text{eq}}^{\text{CMC}} = 35,92 \text{ mN m}^{-1}$) e maior cobertura ($\Gamma_{\text{máx}} = 2,465 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$) superficiais do que os obtidos com o surfactante de 12 grupos etóxi (12EO). Além disso, tanto as energias livres de micelização quanto os valores de tensão superficial de equilíbrio registrados para soluções dos surfactantes derivados de cardanol acima da CMC foram de menor magnitude em relação aos parâmetros encontrados para o SDS ($\Delta_{\text{mic}}G^{\circ}|_{9\text{EO},12\text{EO}} < \Delta_{\text{mic}}G^{\circ}|_{\text{SDS}}$ e $\gamma_{\text{eq}}^{\text{CMC}}|_{9\text{EO},12\text{EO}} < \gamma_{\text{eq}}^{\text{CMC}}|_{\text{SDS}}$), em concordância com o esperado para sistemas compostos apenas por espécies não-iônicas. No entanto, as propriedades relativas à adsorção de SDS à superfície reportadas na literatura (DAHANAYAKE et al., 1986) destacam-se em relação às das espécies testadas: a concentração de excesso máxima de SDS é maior do que a dos surfactantes derivados de cardanol e, por conseguinte, a área ocupada por molécula desta espécie é menor ($A_{\text{mol}}|_{\text{SDS}} < A_{\text{mol}}|_{\text{12EO}}$). Além disso, a eficiência do SDS, medida por meio da grandeza pC_{20} (vide tópico 2.2.1.) mostrou-se superior à do 12EO: para um abaixamento em 20 mN m^{-1} de tensão superficial, é necessária uma concentração de 12EO mais de três vezes maior do que a do referido surfactante iônico ($C_{20}|_{12\text{EO}} = 3,42 C_{20}|_{\text{SDS}}$). Estas observações vão de encontro ao teoricamente esperado, pois surfactantes não-iônicos tendem a constituir filmes de maiores cobertura e coesão superficiais.

Segundo Rosen e Kunjappu (2012), a presença de um grupo arila na cadeia hidrofóbica de um surfactante exerce o mesmo efeito de 3,5 grupos $-\text{CH}_2-$, contribuindo para aumentar a atividade superficial da molécula. Todavia, tal consideração não é um consenso na literatura, uma vez que anéis aromáticos são estruturas polarizáveis (RAHMAN e EASTOE, 2022). Neste trabalho, a primeira hipótese será a utilizada para a discussão dos resultados, junto à afirmativa, exposta na referida referência, de que surfactantes contendo um núcleo aromático em sua porção hidrofóbica exibem um empacotamento menos coeso na superfície. Ainda conforme Rosen e Kunjappu (2012), cadeias com uma quantidade muito elevada de átomos de carbonos ($C_n \geq 16$), apresentam um decréscimo em sua efetividade, atribuído a um fenômeno de *coiling* e a uma consequente perturbação no empacotamento do filme. Nesse sentido, teorizou-se que a área ocupada por

molécula de nEO seria maior do que o pressuposto por conta tanto da existência do grupo arila quanto do tamanho efetivo de suas cadeias, que se comportariam de modo análogo ao de estruturas com entre 18 e 19 átomos de carbono em sua região hidrofóbica. Contudo, deve-se atentar para o fato de que, de acordo com os autores, a eficiência de surfactantes segue uma tendência contrária, exibindo um aumento nos valores de pC_{20} até o limite em que o número de átomos de carbono em uma cadeia hidrofóbica não-ramificada seja ao menos igual a 20.

Faz-se interessante ressaltar que a magnitude de pC_{20} obtida para a espécie 9EO aproxima-se consideravelmente da encontrada por Dahanayake et al. (1986) para o SDS ($C_{20|12EO} = 1,27C_{20|SDS}$). Pode-se supor que, para fins práticos de abaixamento de tensão superficial, a amostra de 9EO fornecida pela Cardolite® para este trabalho poderia ser utilizada em substituição a surfactantes tradicionais sem uma perda de eficiência. Supôs-se que a distinção entre os valores de pC_{20} encontrados para os derivados de cardanol ($pC_{20|9EO} = 1,22pC_{20|12EO}$, correspondendo a uma concentração quase três vezes menor de surfactante para que uma pressão superficial de 20 mN m^{-1} seja alcançada) fosse devida a diferenças entre suas solubilidades em água, em concordância com o proposto por Rosen e Kunjappu (2012): quanto maior é o caráter hidrofóbico de um surfactante, maior tende a ser a sua eficiência de adsorção. No intuito de estabelecer uma comparação com a atividade superficial de outras espécies etoxiladas – e confirmar a coerência dos resultados obtidos neste trabalho –, reuniram-se dados de concentração micelar crítica relativos a surfactantes etoxilados e portadores de anel aromático previamente estudados na literatura (Tabela 4).

Tabela 4. Concentrações micelares críticas de alguns surfactantes etoxilados.

Surfactante	CMC (mol L^{-1})	Referência
9EO	$4,344 \cdot 10^{-5}$	Este trabalho
12EO	$6,654 \cdot 10^{-5}$	Este trabalho
NPEO ₈	$6,6 \cdot 10^{-5}$	Hu et al. (2020)
NPEO ₁₀	$5,5 \cdot 10^{-5}$	Hu et al. (2020)

TX-100	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Agneta et al. (2019)
CPEC-8^{††}	$6,15 \cdot 10^{-3}$	Li et al. (2019)
CPEC-10	$7,15 \cdot 10^{-3}$	Li et al. (2019)
CPEC-12	$8,06 \cdot 10^{-3}$	Li et al. (2019)

[†]Os surfactantes do tipo NPEO_n descritos na publicação são nonilfenol etoxilados. A letra “n” diz respeito ao grau de etoxilação das moléculas.

^{††}Os surfactantes com a denominação “CPEC” são carboxilatos etoxilados derivados de cardanol sintetizados por Li et al. (2018) a partir de matérias primas também adquiridas da empresa Cardolite®. Suas cadeias carbônicas, assim como as dos surfactantes avaliados neste trabalho, contêm insaturações.

As concentrações micelares críticas obtidas para os surfactantes derivados de cardanol que foram o foco deste estudo, em distinção ao teoricamente esperado, possuem valores similares aos registrados para espécies não-iônicas etoxiladas derivadas do nonilfenol. Diante do fato de que esta molécula (nonilfenol) apresenta uma cadeia mais curta – contando com apenas nove átomos de carbono – e ramificada, supôs-se que as concentrações micelares críticas de surfactantes sintetizados a partir dela seriam maiores do que as dos agentes anfifílicos estudados neste trabalho. Possivelmente, a dupla insaturação do cardanol empregado na síntese dos surfactantes 9EO e 12EO aumentou a solubilidade destes em água, o que justificaria o fato de as magnitudes de CMC por eles apresentados serem da mesma ordem de grandeza das reportadas para as substâncias do tipo NPEO_n (n = 8 ou 10. Vide Tabela 4). Estas suposições encontram respaldo na literatura: conforme Feng e Chu (2016), a inserção de uma ligação dupla torna moléculas de surfactante mais solúveis em meio aquoso e, para espécies de estruturas que difiram entre si apenas pela presença de uma insaturação, são verificadas diferenças entre os valores de suas CMCs de aproximadamente uma ordem de grandeza. Os experimentos de Kamal et al. (2018) reiteram as distinções de solubilidade entre espécies de cadeia insaturada e suas contrapartes: testes envolvendo acilamidopropildimetilamônios em salmoura sintética revelaram que apenas as moléculas do surfactante que continham insaturações mostravam-se solúveis sob as condições de trabalho e adequadas à aplicação pretendida. Por fim, no livro *Surfactants and Interfacial*

Phenomena, Rosen e Kunjappu (2012) elencam os impactos das características das caudas carbônicas de surfactantes sobre as propriedades superficiais destes: ligações duplas favorecem a solubilidade em meios aquosos e, como o já mencionado, a existência de um núcleo aromático diminui o empacotamento das moléculas em filmes. Deve-se levar em conta, porém, que nenhum dos textos referenciados tratou – ao menos de forma explícita – de surfactantes cuja porção hidrofóbica possua mais de uma insaturação, como os utilizados neste estudo. Nesse sentido, uma eventual contribuição promovida por uma segunda ligação dupla precisa ser considerada.

Ademais, interpretou-se que os menores valores de CMC calculados para os surfactantes 9EO e 12EO em relação ao reportado para a espécie TX-100 devam-se a uma menor atividade superficial desta última, consequência de sua cadeia carbônica mais curta (C_4) e duplamente ramificada.

Por fim, em virtude do caráter aniônico dos surfactantes derivados de cardanol produzidos por Li et al. (2018), não se traçaram comparações em maior profundidade com os resultados obtidos por esses autores. Contudo, deve-se acrescentar que as mesmas tendências de atividade superficial em função da quantidade de grupos EO foram relatadas pelos autores: espécies com um maior grau de etoxilação apresentaram maiores valores de CMC e tensão superficial de equilíbrio.

5.2. Experimentos de Espumabilidade

5.2.1. Espumabilidade de Soluções ou Dispersões Formadas por um Único Surfactante

Para surfactantes de mesma classificação quanto à natureza de sua região hidrofílica – como os derivados de cardanol avaliados neste trabalho –, os valores de CMC, $\Gamma_{\text{máx}}$ e A_{mol} são tomados como um indicativo para a comparação de suas propriedades espumantes. Surfactantes menos solúveis em água tendem não só a acumular-se em maior quantidade ($\Gamma_{\text{máx}}$) na superfície como, também, a formar agregados no bulk em concentrações (CMCs) mais baixas. Além disso, valores

elevados de $\Gamma_{\text{máx}}$ traduzem-se em uma maior proximidade entre as moléculas tensoativas e, conseqüentemente, em uma menor área ocupada por molécula (A_{mol}) e em um maior empacotamento do filme superficial. Combinados, estes fatores contribuem para uma criação eficiente de novas superfícies e para potencializar ações reparadoras, como as descritas pelo efeito Gibbs-Marangoni (vide p. 70 da seção “Fundamentação Teórica”), que envolvam a difusão lateral de moléculas para regiões do filme que se encontrem mais tensionadas.

Não obstante, para surfactantes não-iônicos etoxilados, seu desempenho no que diz respeito à formação de espumas varia extensamente com a composição e a temperatura de trabalho: como será exposto ao longo dos próximos tópicos, tanto os volumes iniciais de espuma produzidos quanto a estabilidade cinética dessas dispersões dependem em grande parte do ponto de névoa do líquido utilizado.

Os resultados de espumabilidade de sistemas constituídos por um único surfactante nas três concentrações avaliadas (0,1% v/v, 1,0% v/v e 2,0% v/v) foram reunidos na Figura 28. O fator de expansão (FE) foi calculado com base na altura da espuma formada pela agitação mecânica de 50 mL de solução espumante ($h^{\ell} = 1,7$ cm).

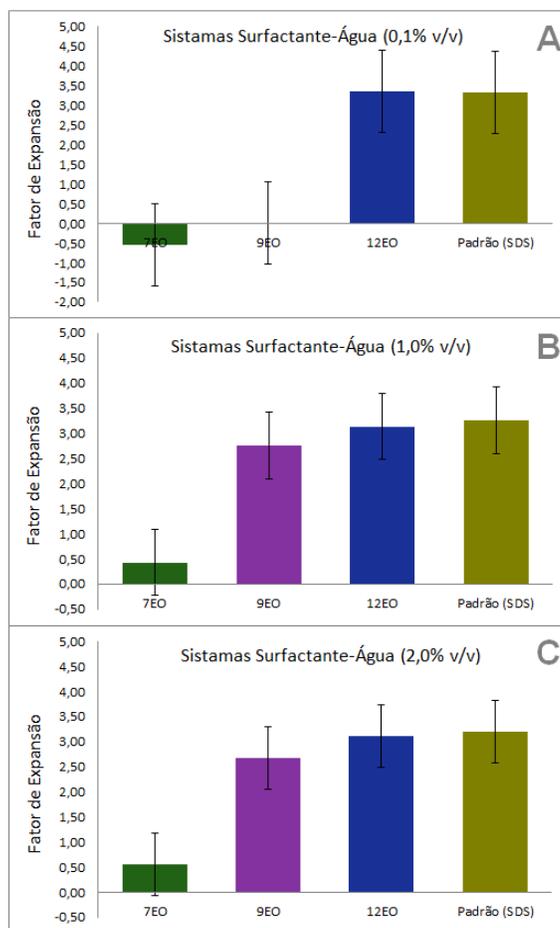


Figura 28. Fatores de expansão dos sistemas nEO-água às concentrações estudadas - 0,1% (A), 1,0% (B) e 2,0% v/v (C) – e das respectivas soluções de referência preparadas com SDS à mesma concentração a 25 °C. Os resultados são apresentados como uma média de duas medições independentes e as barras de erro equivalem ao desvio-padrão calculado a partir das duplicatas.

Os experimentos conduzidos com as dispersões de 7EO a 0,1% v/v resultaram em volumes de espuma muito pequenos e, até mesmo, menores do que o volume inicial de líquido ($FE < 0$). Este fenômeno é indicativo de que, para esse sistema, os mecanismos de degradação (drenagem, difusão de gás e coalescência de bolhas) atuam de forma intensa mesmo ainda durante o período em que as fases estão sendo misturadas, não permitindo a geração de uma quantidade apreciável de espuma.

Para concentrações mais elevadas de 7EO (1,0% e 2,0% v/v), a turbidez da fase líquida dificultou a identificação visual dos limites da espuma. No entanto, levando-se em conta as alturas aparentes alcançadas pelas dispersões líquido-gás – contadas a partir do fundo do béquer –, os fatores de expansão obtidos corresponderiam a somente 0,5 vezes a altura inicial do líquido.

A espumabilidade virtualmente nula dos sistemas contendo 7EO pode ser compreendida através dos argumentos expostos por Bonfillon-Colin e Langevin (1997) e Fineman et al. (1952). Para surfactantes não-iônicos, o ponto de névoa ($T_{névoa}$) funciona como um limiar além do qual a capacidade de formação de espumas é reduzida. A temperaturas acima do ponto de névoa, a solução separa-se em duas fases: uma rica em surfactante – em forma micelizada – e outra, menos concentrada nessa espécie (fase diluída; vide Chaisalee et al., 2003, e Miyake e Yamashita, 2017).

A fase rica em micelas assemelha-se a um coacervado, tal qual um concentrado de gotas de óleo, onde a fase oleosa seria o próprio surfactante desidratado (CHSALEE et al., 2003), e sua proporção de surfactante pode, até mesmo, ultrapassar os 50% em massa. Em termos de suas características físico-químicas, este coacervado dispersa-se na fase rica em solvente, formando uma espécie de emulsão e conferindo ao sistema uma aparência turva ou leitosa. Caso uma mistura surfactante-água acima do ponto de névoa seja espumada, as moléculas da fase diluída em soluto migrarão para a superfície, auxiliando a expansão desta e a formação de bolhas. Simultaneamente, porém, gotículas do coacervado constituído pela fase rica em surfactante exercerão um papel antiespumante similar ao de outros tipos de óleo, como o poli(dimetilsiloxano).

Antiespumantes costumam ser comercializados como emulsões de óleos minerais ou polares – como álcoois graxos – em água (DENKOV, 2004), desempenhando um papel-chave em processos para os quais a formação de grandes volumes de espuma seja um evento indesejado, a exemplo do tingimento de tecidos. Os coacervados obtidos a partir de misturas de surfactantes não-iônicos em água acima do ponto de névoa também podem ser utilizados como base para a produção de formulações para essa finalidade. Németh et al. (1998)

descrevem os chamados “antiespumantes de ponto de névoa”: soluções de moléculas ou macromoléculas não-iônicas que se separam em fases distintas sob aquecimento e, nessas condições, suprimem a espumação do sistema como um todo. Logo, os surfactantes derivados de cardanol investigados neste trabalho poderiam, *a priori*, atuar como antiespumantes termorresponsivos – ou “antiespumantes de ponto de névoa” – sob as circunstâncias apropriadas.

O mecanismo proposto por Bonfillon-Colin e Langevin (1997) para a ação antiespumante dos coacervados de surfactantes não-iônicos pode ser dividido em quatro etapas e assemelha-se ao ilustrado na Figura 7 B:

- I. Uma gota do coacervado se insere no filme entre duas bolhas;
- II. Essa gota atravessa parcialmente uma das superfícies, formando uma lente;
- III. À medida que a drenagem se processa, o filme torna-se menos espesso e a gota oleosa passa a comportar-se como uma “ponte” entre as superfícies (vide tópico 2.1.6);
- IV. O balanço de tensões na lente induz a uma desidratação mais rápida do filme e, por conseguinte, à sua ruptura.

Os efeitos de capilaridade aos quais a gota se encontra sujeita podem ser averiguados com base no “coeficiente de formação de ponte” (B): quando o ângulo de contato (θ) entre a lente e a superfície ultrapassa os 90° - o que equivale a um valor positivo de B –, dá-se a quebra do filme:

$$B = \gamma_0^2 + \gamma_{a0}^2 - \gamma_a^2 \quad (29)$$

sendo γ_0 a tensão superficial do solvente; γ_{a0} , a tensão interfacial entre o antiespumante – no contexto em questão, a fase contendo o coacervado – e o solvente, e γ_a , a tensão superficial do antiespumante.

De acordo com o registrado na literatura (BONFILLON-COLIN e LANGEVIN, 1997; NÉMETH et al., 1998; CHAISALEE et al., 2003), a fase com baixa concentração de surfactante (diluída) possui propriedades espumantes afins às que a solução original apresentava quando a temperatura se encontrava abaixo do ponto de névoa. Esta afirmação condiz com o esperado, pois, como o discutido por Chaisalee et al. (2003), a concentração da fase diluída pode ter magnitude

mais de 10 vezes superior à CMC, um indicativo de que haveria moléculas tensoativas disponíveis em quantidade apropriada para o revestimento de novas superfícies. Fineman et al. (1952) também reforçam que a atividade superficial de surfactantes não-iônicos é preservada acima do ponto de névoa, pois um abaixamento na tensão de filmes segue sendo registrado nessas circunstâncias.

Em suma, utilizar o sistema bifásico para a fabricação de espumas conduz a um cenário em que a fase diluída em surfactante atua no sentido de promover a espumação, ao passo em que a fase rica em micelas se insere em pontos do filme e provoca a sua ruptura precoce. Logo, para que um surfactante não-iônico opere como um agente espumante acima de seu ponto de névoa, sua fase diluída deverá ser isolada e utilizada em separado.

Para os outros dois surfactantes derivados de cardanol, uma espumabilidade consideravelmente maior foi registrada, excetuando-se o sistema preparado com 9EO a 0,1% v/v ($FE = 0$). Tomando como referência o explicado por Miyake e Yamashita (2017), pode-se supor que, a essa concentração, a solução contendo 9EO já teria ultrapassado o ponto de névoa e adentrado a região de duas fases, comportando-se de maneira análoga à descrita para as dispersões de 7EO.

Em concentrações mais elevadas, porém, as soluções de 9EO produziram uma quantidade significativa de espuma ($FE > 2,5$) dentro das condições experimentais propostas. A distância entre os fatores de expansão dos sistemas contendo 9EO a 1,0% e 2,0% v/v e o padrão (soluções de SDS, $X_{SDS} = 0,9$) foi aproximadamente igual a meia unidade (0,5) ou, considerando-se as barras de erros, virtualmente nula. Partindo do princípio de que surfactantes aniônicos costumam ser agentes espumantes mais eficazes do que não-iônicos por conta da repulsão eletrostática desenvolvida entre as superfícies das bolhas (ROSEN e KUNJAPPU. 2012), este resultado mostra-se particularmente promissor, ainda que as propriedades superficiais de soluções de dodecil sulfato de sódio variem de modo substancial na presença de impurezas (LIN et al., 1999; CORREIA et al., 2022). Este raciocínio é justificado pelo fato de que formulações espumantes são aplicadas, com frequência, na forma de misturas (SCAMEHORN, 1986), sem que

etapas de purificação para o isolamento de determinada espécie superficialmente ativa sejam conduzidas. Neste sentido, o desempenho obtido com os sistemas nEO-água pôde ser comparado com o de uma referência mais similar aos produtos disponíveis no mercado e na indústria.

Para a menor concentração de surfactante testada ($C_{\text{surf}} = 0,1\% \text{ v/v}$), apenas a solução 12EO-água exibiu um fator de expansão considerável ($FE = 3,5$) e equivalente ao da solução de referência ($C_{\text{SDS}} = 0,1\% \text{ v/v}$), observação condizente com o esperado para um líquido espumante distante de seu ponto de névoa. Ademais, apesar de a altura delimitada pelas barras de erro tornar essencialmente idênticos os fatores de expansão de suas soluções a 1,0% e 2,0% v/v aos obtidos com os sistemas constituídos por 9EO e SDS às mesmas concentrações ($FE_{9EO|1,0\% \text{ e } 2,0\% \text{ v/v}} \approx FE_{12EO|1,0\% \text{ e } 2,0\% \text{ v/v}} \approx FE_{\text{SDS}|1,0\% \text{ e } 2,0\% \text{ v/v}}$), notou-se uma tendência dos primeiros a serem levemente superiores aos desenvolvidos pelas soluções de 9EO ($FE_{12EO} > FE_{9EO}$).

Visando a concluir se haveria uma motivação cinética que pudesse justificar uma eventual diferença nas espumabilidades das soluções de 9EO e 12EO à temperatura de trabalho ($T_{\text{trabalho}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) ou se estas seriam de fato equivalentes considerando-se os eventuais erros que poderiam ter impactado as medidas, investigaram-se os parâmetros reológicos tanto das fases contínuas desses sistemas quanto dos filmes constituídos por suas moléculas. Cálculos de coeficiente de difusão também foram efetuados, por meio da coleta de dados de tensão superficial dinâmica, no intuito de averiguar o papel da migração de moléculas a partir do *bulk* na estabilização inicial de superfícies formadas no decorrer da espumação.

De um modo geral, quanto maior for a viscosidade de uma solução espumante, mais estável será a espuma formada a partir dela, pois a drenagem da fase líquida se dará de maneira mais lenta (BERGERON; WALSTRA, 2005; ARZHAVITINA e STECKEL, 2010; PUGH, 2016). No entanto, o volume inicial de espuma formado tenderá a ser menor para uma mesma quantidade de energia fornecida (POLITOVA et al., 2018), uma vez que a incorporação de moléculas de

gás – por agitação – a líquidos mais viscosos é relativamente mais difícil (BIKERMAN, 1973).

Quanto à influência de parâmetros superficiais sobre a espumabilidade de soluções, a literatura indica as seguintes tendências: por um lado, uma elevada viscoelasticidade superficial, desenvolvida por meio dos fluxos de Marangoni, contribui para prevenir a ruptura precoce de bolhas recém-formadas. Em contraste, uma difusão lateral de surfactante excessivamente rápida pode eliminar os gradientes de tensão antes que estes motivem a migração de mais moléculas tensoativas, que carreariam consigo, caso se houvessem difundido, as moléculas de solvente necessárias para a restauração do filme (KAWALE, 2012). Segundo Petkova et al. (2020), a elasticidade dinâmica de filmes de surfactantes não-iônicos precisa alcançar um valor mínimo para que as soluções produzam um volume apreciável de espuma. Todavia, dada a complexidade dos mecanismos que governam a formação e a destruição de espumas, correlações aplicáveis a certos sistemas podem se mostrar inadequadas à descrição de outro: a depender do método de mistura adotado, a etapa cineticamente determinante para a criação do volume inicial de espuma pode variar (KAWALE, 2012).

Por exemplo, Politova e colaboradores (2018), em um estudo no qual a espumação das soluções deu-se por leve agitação mecânica (9,55 a 28,66 RPM) utilizando-se uma haste de bate-deira, concluíram que a quantidade máxima de ar incorporada a uma espuma fabricada a sob cisalhamento seja uma função da viscosidade da fase contínua e da viscoelasticidade do filme: quanto mais viscoso for um líquido espumante, menor será o volume de espuma por ele gerado para dada taxa de cisalhamento. Similarmente, para filmes de elevada viscoelasticidade, a quebra de bolhas maiores tenderá a dar-se de maneira mais eficaz, resultando em um volume inicial de espuma menor.

Outras referências (WANG et al., 2009; PETKOVA et al., 2021) mencionam que, para técnicas de mais alta energia (como métodos de agitação vigorosa), novas superfícies são formadas com muita rapidez, fazendo que as circunstâncias dos filmes produzidos não se aproximem o bastante das condições de equilíbrio: torna-se necessário, então, que um fluxo apropriado de moléculas seja mantido

para que as novas superfícies produzidas sejam devidamente recobertas por surfactante. Neste aspecto, uma maior difusão de moléculas tensoativas partindo do *bulk* se mostra necessária para que se possam obter bolhas de menor diâmetro e maior estabilidade cinética (PATIST et al., 2001). De posse dessas informações, espera-se que propriedades dinâmicas, influenciadas pela adsorção inicial de moléculas de surfactante e pela difusividade destas, interfiram com mais ênfase nos volumes iniciais das espumas fabricadas neste estudo do que as propriedades superficiais de equilíbrio.

Uma vez que a taxa de cisalhamento experimentalmente empregada foi a mesma para todos os sistemas, pôde-se admitir que as diferenças entre os volumes iniciais de espuma registrados para soluções de cada surfactante às diferentes concentrações avaliadas (0,1% v/v, 1,0% v/v e 2,0% v/v) seriam exclusivamente devidas às propriedades de suas fases contínuas e de seus filmes líquidos, quais sejam, a viscosidade do *bulk*, a difusividade das moléculas tensoativas e a tensão superficial dinâmica. Nos tópicos subsequentes, serão apresentados as medidas de tensão superficial dinâmica e os valores calculados, a partir destas, dos coeficientes de difusão para os sistemas a 2,0% v/v, bem como as viscosidades das fases contínuas das soluções de 9EO e 12EO à mesma concentração citada.

5.2.1.1. Medidas de tensão superficial dinâmica

A tensão superficial dinâmica ao longo de período de equilíbrio que precede os ensaios de oscilação (vide seção 2.4 da Fundamentação Teórica) foi acompanhada para soluções ou dispersões aquosas, a 2,0% v/v, dos três surfactantes derivados de cardanol sob estudo (7EO, 9EO e 12EO). A extensão da análise às propriedades de interesse pertinentes à mistura contendo 7EO foi motivada pelo fato de que, como o anteriormente descrito (FINEMAN et al., 1952; BONFILLON-COLIN e LANGEVIN, 1997; NÉMETH et al., 1998; CHAISALEE et al., 2003), a fase diluída formada acima do ponto de névoa é uma solução verdadeira e retém as características superficiais de equilíbrio que o sistema exibiria caso não sofresse uma separação de fases à temperatura de trabalho. Mais uma vez,

reitera-se que o desempenho espumante de soluções de surfactantes etoxilados é prejudicado, sob aquecimento, não por questões relacionadas a alterações em sua atividade superficial, mas, sim, pelo caráter antiespumante da fase rica em micelas que se forma à temperatura de transição (ponto de névoa).

Embora o filme constituído por 7EO tenha alcançado o menor valor de tensão superficial dinâmica ao final do período de equilíbrio avaliado (para $t = 1800$ s, $\gamma^{7EO}|_{1800\text{ s}} = 31,32 \text{ mN m}^{-1}$, $\gamma^{9EO}|_{1800\text{ s}} = 32,18 \text{ mN m}^{-1}$ e $\gamma^{12EO}|_{1800\text{ s}} = 32,76 \text{ mN m}^{-1}$), seu abaixamento de tensão foi o que se deu a uma taxa mais lenta. A Figura 29 expõe os resultados de tensão superficial dinâmica obtidos durante os primeiros 100 segundos do experimento.

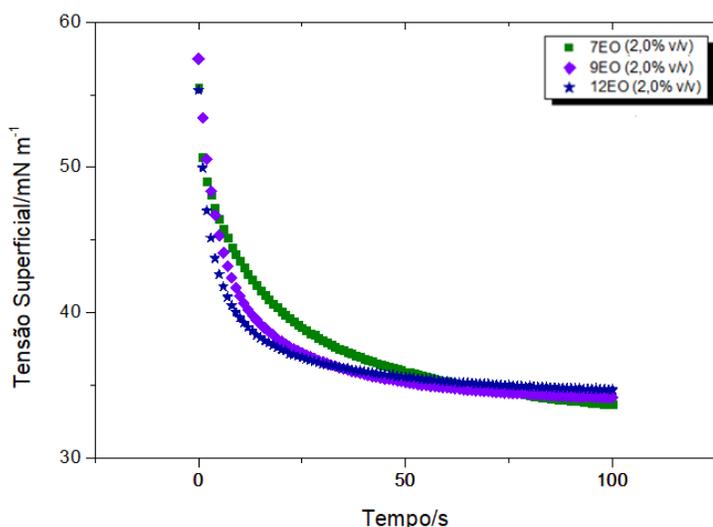


Figura 29. Medidas, a 25 °C, de tensão superficial dinâmica obtidas por tensiometria de gota para soluções aquosas a 2,0% v/v dos três surfactantes derivados de cardanol ao longo de 100 segundos.

Pode-se notar que, apesar de as três curvas convergirem para uma magnitude de tensão semelhante, a referente à solução de 12EO (sinalizada por estrelas azuis) demonstra uma inclinação inicial mais acentuada: ao longo dos primeiros 25 segundos, as moléculas desse surfactante são as que parecem se difundir através do meio e se incorporar à superfície em maior velocidade. O tempo total de mistura entre as fases definido para os testes de espumabilidade deste trabalho foi muito próximo ao intervalo para o qual as

unidades de 12EO difundem-se mais rapidamente. Ademais, o método de espumação selecionado envolve um alto investimento de energia, fazendo que a taxa de migração de moléculas a partir do *bulk* desempenhe um papel de particular destaque para a cobertura de novas superfícies, que se formam com grande rapidez. Simultaneamente, esses fatores proveem uma primeira justificativa experimental para que se conclua que, de fato, a solução de 12EO a 2,0% v/v possuiria maior espumabilidade do que as dos demais surfactantes derivados de cardanol.

A fim de possibilitar uma análise propriamente quantitativa do impacto da tensão superficial dinâmica no fator de expansão dos sistemas testados, os coeficientes de difusão partindo do bulk a intervalos curtos ($K_{diff}|_{t \rightarrow 0}$) para os três surfactantes foram calculados aplicando-se a aproximação apropriada (Equação 23) da equação de Ward e Tordai (Equação 22, vide tópico 2.4.4.). A quantidade de pontos utilizada foi escolhida com base em referências da literatura (KANOKKARN et al., 2017) e nos coeficientes de correlação das retas (Figura 30).

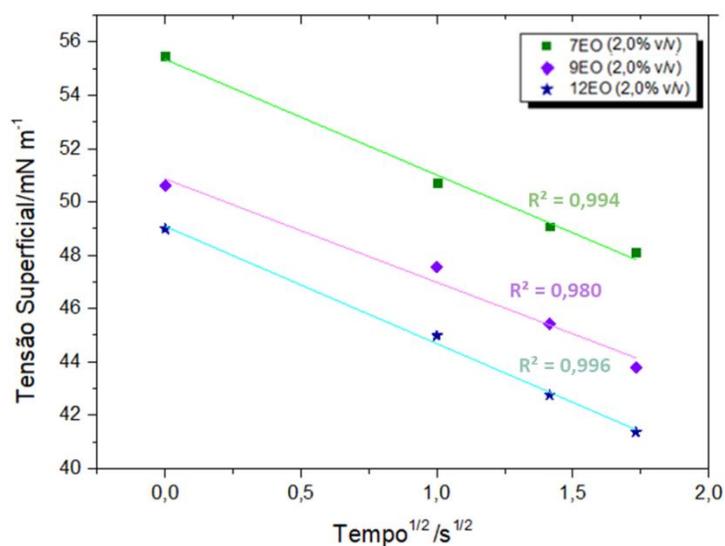


Figura 30. Curvas de tensão superficial dinâmica para as soluções dos três surfactantes de cardanol *versus* a raiz quadrada do tempo para os primeiros 3 segundos de medida.

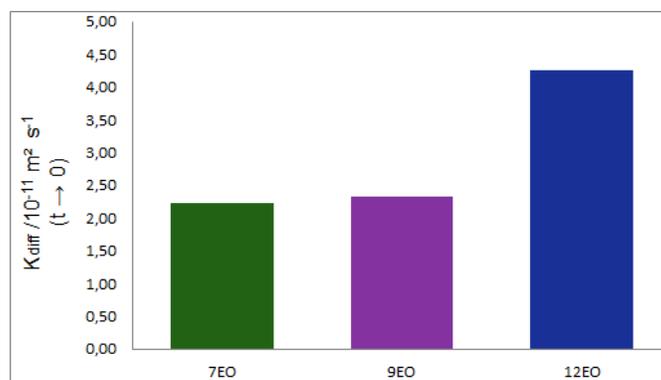


Figura 31. Coeficientes de difusão ($K_{diff}|_{t \rightarrow 0}$) calculados para as soluções aquosas dos surfactantes derivados de cardanol a 2,0% v/v utilizando-se a Equação (23).

As magnitudes dos coeficientes de difusão calculados (Figura 31) reafirmam a tese de que as moléculas do 12EO são as que alcançam a superfície com maior velocidade: $K_{diff}^{12EO}|_{t \rightarrow 0}$ é quase duas vezes maior do que $K_{diff}^{7EO}|_{t \rightarrow 0}$ e $K_{diff}^{9EO}|_{t \rightarrow 0}$. Os coeficientes determinados para os outros dois sistemas também se mostraram quase idênticos. Possivelmente, a proximidade da solução de 9EO do seu ponto de névoa interferiu na difusividade de seus unímeros: como o evidenciado pela Lei de Stokes-Einstein (Equação 26, vide tópico 4.2.9.), o coeficiente de difusão de uma espécie é inversamente proporcional à viscosidade do meio. A hipótese de que a viscosidade da solução de 9EO seria substancialmente superior à do 12EO, em concordância com o que seria previsto diante das temperaturas de transição de ambas as espécies para a concentração utilizada (2,0% v/v), foi posteriormente comprovada por experimentos de reologia da fase contínua (vide tópico 5.2.1.2.).

Comparando-se os coeficientes de difusão dos surfactantes derivados de cardanol aos reportados em outras fontes (EASTOE et al., 1997; KANOKKARN et al., 2017; RUSANOV et al., 2017), percebe-se que a magnitude dos resultados obtidos neste trabalho (10^{-11}) é uma ordem de grandeza inferior ao observado para espécies não-iônicas (10^{-10}) de cadeia mais curta (C_{10} ou C_{12} , por exemplo). Kato (1996), por sua vez, reportou coeficientes de difusão de magnitude entre 10^{-12} e 10^{-11} para espécies com 16 átomos de carbono em sua região hidrofóbica. Deve-se atentar, porém, para o fato de que as soluções de nEO avaliadas encontravam-

se já acima da CMC ($C_{nEO} \approx 2,0\% \text{ v/v} = 6,6 \text{ CMC}|_{\text{vol},9EO} = 3,62 \text{ CMC}|_{\text{vol},12EO}$), fazendo que as circunstâncias experimentais não correspondessem a um cenário em que houvesse apenas moléculas de surfactante livres em solução: a presença de micelas, em especial micelas alongadas e com a capacidade de modificar a viscosidade da fase contínua, é um fator que pode interferir na rapidez com que as moléculas de soluto se difundem (ESTOE et al., 1997). É também possível que a presença de um grupo arila tenha contribuído para tornar a taxa à qual moléculas de nEO migram à superfície menor em comparação à desenvolvida por espécies de cadeias saturadas e desprovidas de anel aromático (O'BRIEN e PARANJAPE, 2021).

Ademais, quando a concentração de surfactante no *bulk* ultrapassa a CMC, a quantidade de soluto disponível para a adsorção à superfície torna-se potencialmente menor (EASTOE e DALTON, 2000), uma vez que a incorporação de unímeros a micelas pré-existentes e/ou a formação de novas micelas passam a ser alternativas termodinamicamente favorecidas. Desta maneira, algumas moléculas poderiam levar um tempo maior para difundir-se, precisando, primeiramente, deixar o agregado em que se encontravam inseridas. Por fim, conforme Kanokkarn et al. (2017), o coeficiente de difusão de surfactantes etoxilados é diretamente proporcional ao tamanho da região hidrofílica dos unímeros, o que justifica a maior difusividade das moléculas de 12EO frente às dos demais derivados de cardanol estudados.

Um estudo das propriedades difusivas a intervalos longos ($t \rightarrow \infty$) também foi realizado no intuito de averiguar se a difusão partindo do *bulk* seguiria sendo o fator determinante para as espumabilidades das soluções de 9EO e 12EO. Uma vez que não parece haver consenso na literatura sobre o tempo exato a partir do qual se pode utilizar a Equação 24, selecionou-se o par de instantes inicial e final de análise ($t_{\text{inicial}} = 16 \text{ s}$ e $t_{\text{final}} = 46 \text{ s}$) que forneceu retas de maior coeficiente de correlação. A Figura 32 dispõe as curvas originais de $\gamma(1/\sqrt{t})$ para os três sistemas, produzidas para $3 \text{ s} \leq t \leq 200 \text{ s}$. Optou-se por exibir uma quantidade maior de pontos para melhor ilustrar a faixa de tempo para a qual a tensão superficial dinâmica varia linearmente com o inverso da raiz quadrada do tempo. A Figura 33

contém os ajustes lineares que mais se adequaram aos dados ($\gamma(1/\sqrt{t})$, $16 \text{ s} \leq t \leq 46 \text{ s}$).

Embora não seja possível calcular os coeficientes de difusão para intervalos longos relativos ao 7EO por conta da indeterminação de sua concentração micelar crítica – e, por conseguinte, de sua concentração de excesso –, suas medidas foram preservadas no intuito de fornecer mais informações acerca do impacto das características estruturais dos surfactantes derivados de cardanol sobre suas propriedades superficiais. Como o evidenciado na Figura 32, a tensão superficial dinâmica do sistema composto por 7EO a 2,0% v/v varia mais lentamente com $1/\sqrt{t}$ apenas até perto dos instantes finais do intervalo de análise ($t \rightarrow 200 \text{ s}$, equivalente a $1/\sqrt{t} = 0,07 \text{ s}^{-1/2}$).

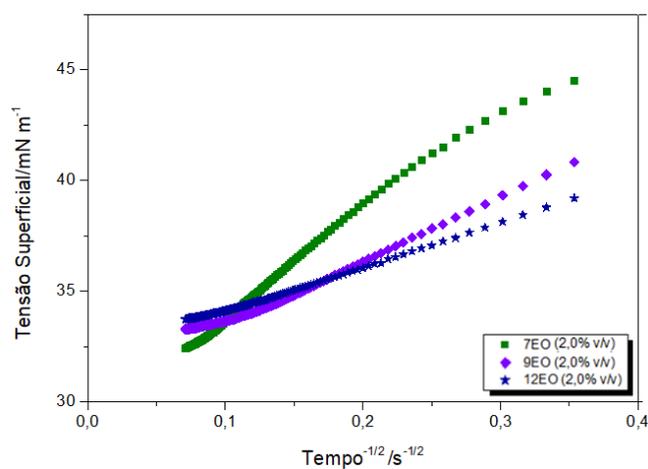


Figura 32. Evolução da tensão superficial com o inverso da raiz quadrada do tempo para as soluções dos três surfactantes derivados de cardanol a 2,0% v/v em água.

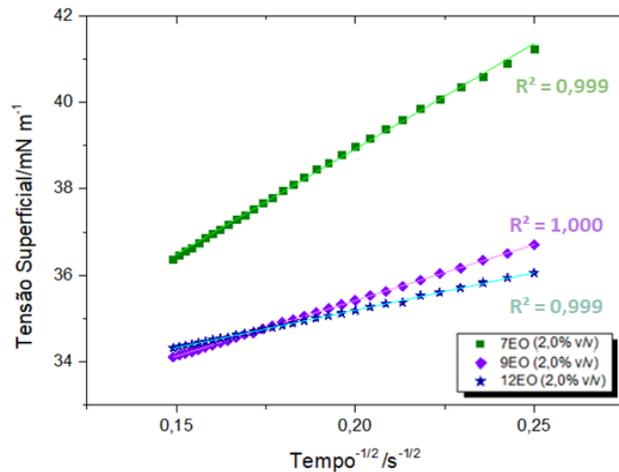


Figura 33. Ajustes lineares para as curvas de $\gamma(1/\sqrt{t})$ que resultaram nos maiores coeficientes de correlação.

Além disso, a tensão superficial dinâmica da solução de 9EO torna-se menor do que a do sistema contendo 12EO ainda por volta dos primeiros 30 segundos ($0,18 \text{ s}^{-1/2}$, vide Figura 33). Em conjunto, os dados sugerem que, como o descrito por MacRitchie (1990), Liggieri et al. (1996) e Eastoe e Dalton (2000), uma barreira energética à inserção de novas moléculas superficialmente ativas no filme é desenvolvida com o transcorrer do tempo de adsorção e que tal barreira tem uma ação mais proeminente sobre o filme constituído por unidades de 12EO. Esta linha de raciocínio é reforçada ao se compararem os coeficientes de difusão para intervalos longos calculados para os sistemas contendo 9EO e 12EO a 2,0% v/v (Figura 34).

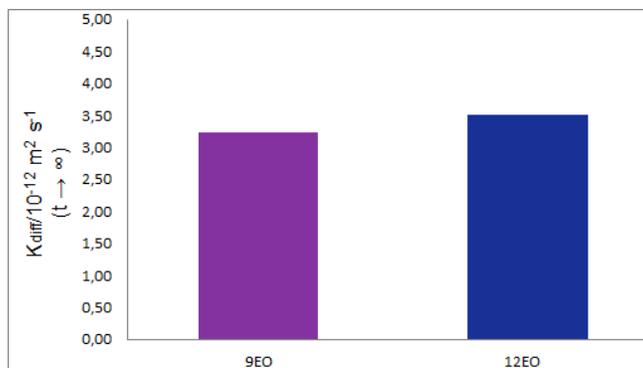


Figura 34. Coeficientes de difusão para intervalos longos ($K_{diff}|_{t \rightarrow \infty}$) calculados para as soluções de surfactantes derivados de cardanol a 2,0% v/v utilizando-se a Equação (24).

Pode-se notar que as magnitudes dos coeficientes de difusão para intervalos longos dos surfactantes 9EO e 12EO em água a 2,0% v/v são essencialmente idênticas ($K_{diff}|_{t \rightarrow \infty}^{9EO} = 0,92 K_{diff}|_{t \rightarrow \infty}^{12EO}$) e uma ordem de grandeza menores do que as obtidas com a equação para intervalos curtos ($K_{diff}|_{t \rightarrow 0}$, Figura 31). Este efeito é particularmente significativo para a solução de 12EO, que exhibe a maior variação de valores de K_{diff} ($K_{diff}|_{t \rightarrow 0}^{12EO} = 12,15 K_{diff}|_{t \rightarrow \infty}^{12EO}$, enquanto $K_{diff}|_{t \rightarrow 0}^{9EO} = 7,20 K_{diff}|_{t \rightarrow \infty}^{9EO}$). Os resultados de difusividade reiteram a suposição de que uma barreira energética é imposta à inserção de novas moléculas no filme para $t \rightarrow \infty$ e que a influência desta é mais expressiva para o 12EO.

Uma vez que a região hidrofílica do surfactante 12EO possui mais unidades etóxi do que as do 9EO e do 7EO, encontrando-se também mais hidratada devido ao ponto de névoa mais elevado dessa espécie ($T_{névoa}^{12EO} > T_{névoa}^{9EO} > T_{névoa}^{7EO}$), conclui-se que a adsorção de unidades de 12EO seja mais estericamente impedida do que as dos demais: moléculas que alcançam a subsuperfície precisam adotar uma orientação mais específica para adentrar com sucesso a superfície quando esta já se encontra revestida por certa quantidade de surfactante. Em outras palavras, à medida que moléculas tensoativas seguem difundindo-se do *bulk* à subsuperfície, a partir de certo momento, a migração subsequente de moléculas da subsuperfície rumo à superfície passa a ser

dificultada e este fenômeno é mais perceptível para surfactantes de maior grau de etoxilação.

Os ensaios de tensão superficial dinâmica, aliados às medidas de coeficiente de difusão para intervalos curtos, forneceram um primeiro indício acerca do motivo pelo qual as soluções do surfactante 12EO produzem volumes maiores de espuma do que soluções de 9EO às mesmas concentrações. O posterior estudo pertinente às propriedades das fases contínuas desses sistemas permitiu que se compreendesse em maior extensão a relação entre as características de misturas nEO-água e as espumas fabricadas a partir destas.

5.2.1.2. Investigações sobre a viscosidade das fases contínuas

Experimentos de reologia de fase contínua – executados para soluções de 9EO e 12EO a 2,0% v/v a diferentes temperaturas e a uma taxa de cisalhamento constante e igual a $0,001 \text{ s}^{-1}$ – revelam que a viscosidade do sistema contendo 9EO apresenta um crescimento acentuado por volta dos $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Em contraste, a viscosidade da solução de 12EO mantém-se aproximadamente constante ao longo de boa parte da faixa de aquecimento testada, demonstrando variar de modo mais perceptível apenas após os $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (vide Figura 35).

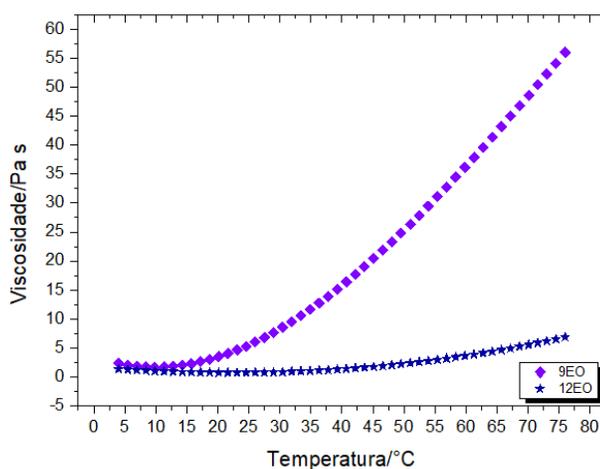


Figura 35. Medidas de viscosidade, sob taxa de cisalhamento de $0,001 \text{ s}^{-1}$, em função da temperatura para soluções de 9EO e 12EO à concentração de 2,0% v/v.

Em particular, à temperatura de trabalho ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), a viscosidade da solução de 9EO a 2,0% v/v é 7,6 vezes maior do que a da solução correspondente de 12EO. Este fenômeno é explicado, na literatura, como uma ocorrência comum para soluções de surfactantes não-iônicos próximas ao seu ponto de névoa (MITCHELL et al., 1983; LINDMAN et al., 2016). Tal aumento é geralmente associado ao crescimento das micelas, inicialmente esféricas, até o ponto de formação de micelas mais alongada, cilíndricas.

Esse é um indicativo de que, para temperaturas maiores, a área ocupada por região hidrofílica de um unímero (a) reduz-se, devido à desidratação dos grupos polares, o que resulta numa mudança no parâmetro de empacotamento crítico do surfactante, favorecendo a formação de agregados de menor curvatura (BERNHEIM-GROSSWASSER et al., 2000; KRONBERG et al., 2014; LINDMAN et al., 2016, HU et al., 2019). Como a fase rica em surfactante formada próximo ao ponto de névoa assemelha-se a um coacervado e este tipo de sistema possui elevada viscosidade (CHAISALEE et al., 2003), implicada pela presença de um maior número de micelas e pela mudança na forma destas, medidas de viscosimetria podem ser usadas como um indício de que, à temperatura de análise, o processo de crescimento das micelas já se encontra ou não em curso. De fato, é relatado que, para soluções de polímeros não-iônicos etoxilados nas imediações do ponto de névoa, a viscosidade da fase contínua pode sofrer um aumento de até seis ordens de grandeza em decorrência do crescimento micelar (MCCAULEY et al., 2021).

Partindo, então, da hipótese de que as soluções de 9EO a 1,0% e 2,0% v/v estariam próximas ao seu ponto de névoa (o que foi experimentalmente comprovado para o sistema a 2,0% v/v; $T_{\text{névoa}}^{9\text{EO},2,0\% \text{ v/v}} \approx 33 \text{ }^\circ\text{C}$), como sugerido pelas medidas de viscosidade da fase contínua, conduziram-se ensaios de espalhamento dinâmico de luz (vide Figura 36) visando a comprovar o crescimento das micelas em função da temperatura com base em variações no diâmetro hidrodinâmico dos agregados em solução. Em concordância com relatos prévios da literatura, um aumento expressivo do diâmetro hidrodinâmico dos

agregados de 9EO a temperaturas próximas à faixa de trabalho ($25\text{ °C} \leq T \leq 30\text{ °C}$) pode ser verificado.

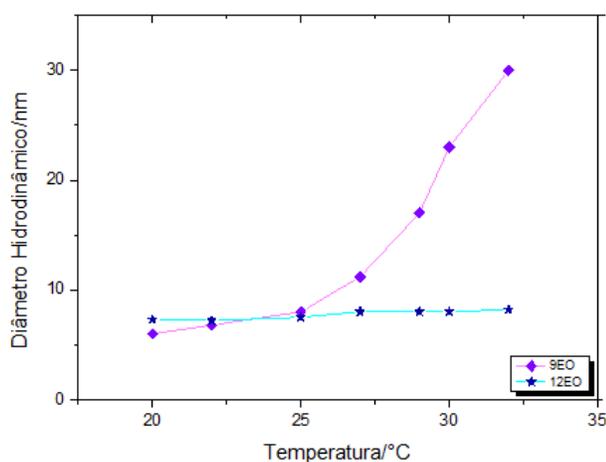


Figura 36. Evolução sob aquecimento dos diâmetros hidrodinâmicos (D_H) de agregados em soluções aquosas de 9EO e 12EO.

Tal aumento na viscosidade das soluções de 9EO pode ser relacionado diretamente à formação de micelas alongadas, uma vez que, a altas concentrações, como no caso da fase coacervada, esses agregados podem entrelaçar-se em redes que contribuem para tornar o meio progressiva e expressivamente mais viscoso, de forma semelhante ao que ocorre em soluções contendo as chamadas “micelas gigantes” (*thread-like* ou *worm-like micelles*, vide Figura 37) (MITCHELL et al., 1983; LINDMANN e WENNERSTRÖM, 1991; GLATTER et al., 2000; BERNHEIM-GROSSWASSER et al., 2000; LÖF et al., 2007; LINDMANN et al., 2016; MCCAULEY et al., 2021).

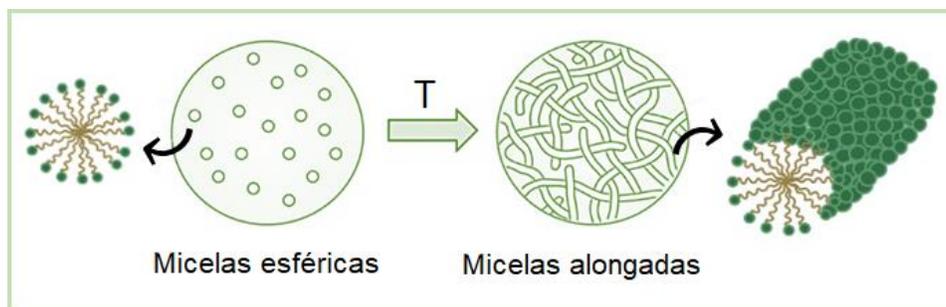


Figura 37. Transição da morfologia das micelas de surfactantes não-iônicos etoxilados sob efeito de um aumento na temperatura.

A hipótese do crescimento acompanhado de uma transição geométrica para micelas de surfactantes não-iônicos etoxilados em função da temperatura é corroborada por experimentos de espalhamento de luz e de nêutrons a baixos ângulos (*small-angle neutron scattering*, SANS) e de microscopia eletrônica de transmissão no modo criogênico (*cryogenic transmission electron microscopy*, cryo-TEM) (GLATTER et al., 2000; BERNHEIM-GROSSWASSER et al., 2000; LÖF et al., 2007; LINDMANN et al., 2016; HU et al., 2019; MCCAULEY et al., 2021). Diante das informações reunidas por meio dos estudos de reologia superficial e de fase contínua, conclui-se que, ao menos isoladamente, a adição do surfactante 12EO resultaria em soluções de maior fator de expansão do que as produzidas a partir do 9EO. Considerando o fato de que a pureza dos surfactantes empregados neste trabalho é desconhecida, supõe-se que as proporções entre os tamanhos de cadeias etoxilados em cada produto tenha interferido na diferença observada entre as espumabilidades dos sistemas preparados: possivelmente, caso houvésemos trabalhado com as espécies em um maior grau de pureza, a distância entre FE_{9EO} e FE_{12EO} para as soluções a 1,0% v/v e 2,0% v/v teria apresentado maior magnitude.

Faz-se preciso ressaltar que não foi possível correlacionar diretamente o fator de expansão das misturas de 7EO em água com suas propriedades superficiais por conta do ponto de névoa excessivamente baixo destas: como os sistemas foram testados sem que fosse feita uma extração da fase diluída, o coacervado micelar exerceu um efeito antiespumante, não permitindo que a

espumabilidade da solução original fosse estimada. No entanto, tendo em vista as tendências discutidas para surfactantes etoxilados, pode-se assumir que o fator de expansão de fases diluídas em 7EO – espécie menos solúvel em água e de menor difusividade – seja menor do que os de soluções de mesma concentração de 9EO e 12EO.

5.2.2. Espumabilidade de Sistemas Mistos

Tendo em vista as possíveis vantagens implicadas pela mistura de surfactantes iônicos e não-iônicos obtidas a partir de fontes renováveis no tangente à otimização das propriedades superficiais e operacionais do sistema (vide tópico 2.2.3.), justificam-se os experimentos visando a averiguar a existência de uma eventual sinergia entre o dodecil sulfato de sódio – surfactante comercial amplamente utilizado – e os compostos em estudo (nEO). Todavia, algumas características estruturais destas substâncias poderiam dificultar uma interação sinérgica: as cadeias da molécula de cardanol majoritariamente utilizada como matéria-prima possuem, além de um anel aromático, duas insaturações, uma localizada entre os carbonos C₈ e C₉ e a outra, entre os átomos C₁₁ e C₁₂ (vide Figura 20). Poucos registros pertinentes à sinergia entre surfactantes de cadeias que diferiam quanto à presença de insaturações foram encontrados na literatura.

Ademais, não pareceu haver um consenso acerca de como as propriedades – como a tensão superficial de equilíbrio e a concentração micelar crítica – de sistemas binários constituídos por uma espécie de cadeia insaturada e outra, de cadeia saturada, refletiam-se nas propriedades das espumas por eles formadas. Não obstante, a maioria dos autores reportou uma otimização da espumabilidade e/ou da estabilidade de dispersões líquido-gás produzidas por essas soluções para concentrações relativas específicas de seus componentes (ATTARHAMED e ZOVEIDAVIANPOOR, 2014; AZIZ et al.; 2019; AGNETA et al.; 2019).

Theander e Pugh (2003), em testes conduzidos com misturas binárias entre um surfactante iônico de cadeia insaturada e duas espécies não-iônicas etoxiladas

de cadeia saturada, relataram que todos os líquidos espumantes alcançaram fatores de expansão idênticos. Contudo, a partir de determinada fração molar de composto não-iônico ($x_{\text{não-iônico}} > 0,3$) adicionada à mistura, o volume de solução que permanecia incorporado à espuma tornava-se maior. O fenômeno oposto foi observado para $x_{\text{não-iônico}} < 0,3$, condições às quais o sistema binário demonstrava propriedades antagônicas.

Faz-se imprescindível acrescentar que nenhum dos trabalhos elencados abordou explicitamente o efeito de múltiplas insaturações sobre as propriedades superficiais das misturas: todas as cadeias insaturadas sob análise possuíam apenas uma ligação π . Portanto, os experimentos conduzidos neste trabalho distinguem-se dos demais por se tratarem de uma investigação inédita acerca de uma eventual sinergia entre surfactantes verdes de cadeia duplamente insaturada (nEOs) e um surfactante tradicional (SDS). Os fatores de expansão (FEs) das seis misturas nEO-SDS avaliadas encontram-se expostos na Figura 38.

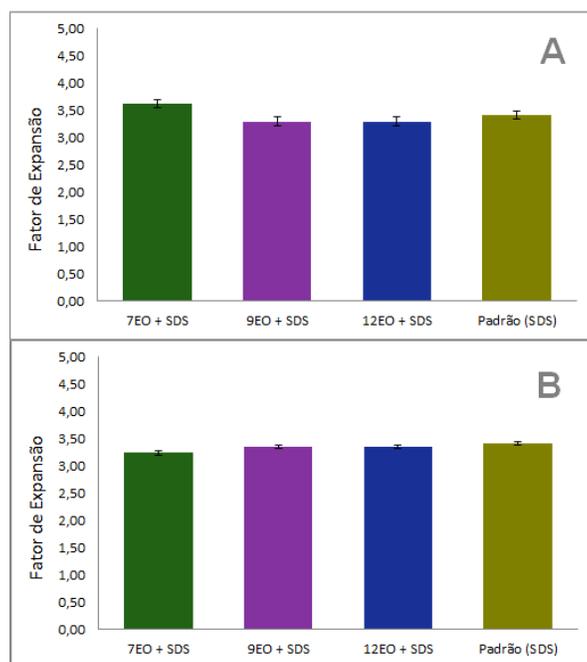


Figura 38. Comparativo dos fatores de expansão (FEs) médios registrados para as soluções binárias nEO-SDS a diferentes concentrações relativas (A: 0,35 % v/v em SDS + 0,23% v/v em nEO; B: 0,27% v/v em SDS + 0,41% v/v em nEO).

Como se pode verificar, a adição das espécies não-iônicas não resultou em uma modificação substancial na espumabilidade das soluções de SDS: na média, todas as alturas de espuma obtidas mantiveram-se idênticas dentro do erro experimental. Uma primeira justificativa para este fenômeno seria a de que, às concentrações relativas testadas, eventuais interações sinérgicas entre as espécies já não seriam mais significativas ou, até mesmo, não existiriam.

Estudos dedicados a determinar as composições em que uma mistura binária entre um surfactante iônico e um cossurfactante não-iônico deixa de exibir sinergia foram efetuados por Zawala et al. (2020^a). De acordo com o raciocínio desenvolvido no texto, é preciso que tanto uma concentração mínima de cossurfactante – determinada por meio de experimentos – esteja presente no sistema quanto que a concentração da espécie iônica não exceda certa magnitude, denominada “concentração de sinergia crítica” (CSC), além da qual a diferença entre as espumabilidades das soluções “puras” e mistas passa a ser negligenciável. Incrementos subsequentes de concentração de surfactante iônico levam, por fim, ao cenário em que a solução mista possui uma menor espumabilidade, demonstrando características antagônicas.

O critério desenvolvido pelos autores (ZAWALA et al., 2020^b) baseou-se em medidas de viscoelasticidade superficial: conforme o modelo, o módulo viscoelástico de misturas de surfactantes possui um caráter aditivo, correspondendo à soma das contribuições individuais de cada espécie. O efeito sinérgico é percebido apenas dentro de uma faixa de concentração para a qual a superfície se mantenha revestida por moléculas de ambos os surfactantes e, conseqüentemente, a magnitude do módulo viscoelástico seja igual à soma dos módulos individuais atingidos por soluções dos surfactantes em separado às mesmas concentrações da mistura binária.

Quando a concentração de surfactante iônico excede a CSC, porém, o filme passa a ser constituído essencialmente por unidades deste, possuindo uma menor quantidade de moléculas do cossurfactante. Isto faz que o valor do módulo viscoelástico se aproxime do desenvolvido para uma solução do surfactante iônico de mesma concentração preparada na ausência do componente não-iônico.

Molecularmente, em baixas concentrações, desenvolve-se uma adsorção simultânea e competitiva das moléculas de ambas as espécies. No entanto, acima da concentração de sinergia crítica, a maior disponibilidade de moléculas do surfactante iônico faz que a magnitude de E passe a depender de maneira quase que exclusiva da contribuição individual destas. A análise de Zawala et al. (2020^{a,b}) pode ser complementada pelo fato de que surfactantes iônicos têm maior afinidade por moléculas de água do que não-iônicos (BEHERA et al., 2020) e podem difundir-se muito mais rapidamente do que estes, como o exemplificado por Kannokkarn et al. (2017) e Carey e Stubenrauch (2010). Tomando como parâmetro os surfactantes estudados neste trabalho, seus coeficientes de difusão são uma ordem de grandeza menores do que o reportado para o SDS ($K_{diff}^{nEO} \sim 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $K_{diff}^{SDS} \sim 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) à temperatura ambiente (ARKHIPOV et al., 2021).

Nesse sentido, pode-se supor que moléculas de SDS migram à superfície em maior velocidade do que moléculas de surfactantes não-iônicos. Para concentrações menores, a relativamente baixa disponibilidade de unidades da espécie iônica poderia compensar a diferença de velocidades. No entanto, no momento em que se torna possível obter uma cobertura do filme prioritariamente formada por moléculas de SDS, este panorama torna-se o mais provável.

Frente a essas informações, seria possível admitir que o dodecil sulfato de sódio se encontrava acima ou suficientemente próximo à concentração crítica de sinergia em todas as soluções binárias preparadas, atenuando ou eliminando qualquer interferência significativa por parte das moléculas de nEO. Ainda que as concentrações mínimas para que as espécies não-iônicas começassem a contribuir para a formação e a estabilização de filmes não tenham sido formalmente estimadas nem tampouco as concentrações críticas de sinergia do SDS para cada mistura binária, ainda se pode realizar uma análise semi-quantitativa no intuito de justificar essa hipótese: os valores de CSC mencionados nos textos de referência tanto para surfactantes catiônicos (brometos de alquiltrimetilamônio, C_n TAB) quanto para o aniônico (SDS) encontram-se abaixo

das concentrações micelares críticas dos referidos surfactantes (ZAWALA et al., 2020^a).

Neste trabalho, a concentração mínima de surfactante iônico testada foi de 0,41% v/v, equivalente a 1,18 CMC_{SDS}, um indicativo de que, provavelmente, o limiar para que as misturas binárias pudessem exibir melhores propriedades espumantes já havia sido ultrapassado. O método de espumação adotado neste estudo também pode ter contribuído para que as superfícies das bolhas fossem majoritariamente recobertas por moléculas de SDS: a mistura rápida e vigorosa entre as fases possivelmente não permitiu que o sistema se comportasse em condições mais próximas às de equilíbrio, fazendo que fatores dinâmicos, como o coeficiente de difusão em intervalos curtos, se sobrepusessem e que as características individuais do dodecil sulfato de sódio terminassem por interferir em maior escala nas propriedades das espumas fabricadas (vide tópico 5.2.1.).

De acordo com Patist e colaboradores (1998), diferenças nos comprimentos das cadeias carbônicas das moléculas tensoativas também podem comprometer o grau de empacotamento destas em filmes e micelas e impactar negativamente as propriedades espumantes da solução. Segundo os autores, surfactantes e/ou outros aditivos, como álcoois graxos, cujas cadeias carbônicas apresentem comprimentos distintos tendem a produzir misturas sinérgicas apenas dentro de certa faixa de concentração relativa, em consonância com o descrito em outros trabalhos a respeito de interações entre surfactantes.

Após esse limite, a influência de efeitos sinérgicos – a exemplo de uma diluição de cargas no caso de misturas entre espécies iônicas e não-iônicas – passa a ser menos expressiva, cedendo espaço ao fenômeno oposto: a área ocupada por molécula tanto na superfície (A_{mol}) quanto em agregados (a) torna-se maior, denotando um empacotamento molecular menos coeso. A interação superficial entre duas espécies anfifílicas é maximizada quando suas cadeias possuem o mesmo número de átomos de carbono, o que permite maiores alinhamento e empacotamento. Quando há uma disparidade nos comprimentos, a cauda hidrofóbica com maior quantidade de átomos de carbono na cadeia

principal tem maior liberdade de movimentação, o que pode levar a perturbações no emparelhamento das moléculas (Figura 39).

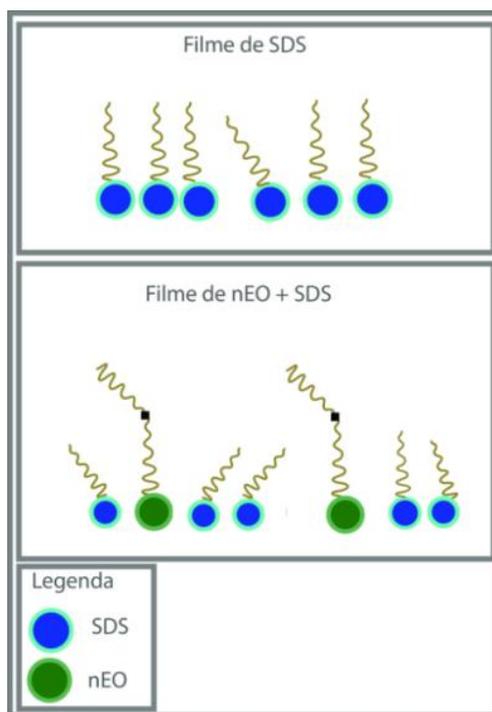


Figura 39. Comparativo esquemático entre os filmes formados por moléculas de dodecil sulfato de sódio (SDS) e os constituídos por estas em conjunto com unidades de surfactante derivado de cardanol (nEO). Destacam-se não só a diferença entre os tamanhos das cadeias carbônicas como, também, a presença de um grupo arila e de insaturações na estrutura do cardanol.

Por fim, outras características estruturais dos surfactantes derivados de cardanol podem explicar a aparente ausência de uma interação sinérgica entre essas espécies e o dodecil sulfato de sódio. Como o citado no início deste tópico, a presença de insaturações na cadeia hidrofóbica das moléculas de nEO prejudica seu empacotamento com moléculas de cadeia saturada. Isto se deve ao fato de que eixos de ligações duplas não possuem liberdade rotacional, o que impõe uma limitação às conformações relativas que podem ser assumidas por unidades de nEO (SHAH et al., 2022).

O estudo de Círin et al. (2012) a respeito das micelas formadas por cinco misturas binárias de dodecil sulfato de sódio com surfactantes não-iônicos de

tamanhos de cauda hidrofóbica e graus de etoxilação variados exemplifica o quanto a presença de uma ligação dupla na cauda de um dos surfactantes pode interferir nas interações firmadas em micelas e superfícies: dentre todos os sistemas investigados, apenas a mistura de SDS com um surfactante de cadeia insaturada (Tween 85) exibiu propriedades antagônicas. Os parâmetros de variação de energia livre de micelização obtidos divergiram do esperado e revelaram que as interações SDS-Tween 85 não eram tão favoráveis. Este fenômeno foi associado à maior rigidez das cadeias insaturadas, que teria impedido o pleno estabelecimento de interações hidrofóbicas no interior de micelas.

Não se pode negligenciar, ainda, a influência do anel aromático nas interações estabelecidas entre os surfactantes derivados de cardanol e o SDS: como o citado no tópico 5.1.3., a presença de um grupo arila faz que o comprimento efetivo das cadeias de nEO torne-se maior, potencializando os efeitos de movimentação térmica e comprometendo o emparelhamento e o empacotamento destas com as caudas carbônicas de SDS. Assim, pode-se assumir que tanto o anel aromático quanto as duas insaturações presentes nas estruturas dos surfactantes derivados de cardanol são capazes de afetar as conformações moleculares e as forças atrativas desenvolvidas por estes, em solução, com espécies de cadeia saturada, a exemplo do dodecil sulfato de sódio.

Em suma, os benefícios que seriam alcançados pela diminuição das repulsões eletrostáticas entre as regiões hidrofílicas do SDS através de seu intercalamento com moléculas de nEO são provavelmente contrabalanceados por fatores que comprometem o empacotamento entre as cadeias dos surfactantes e contribuem para aumentar a área ocupada por molécula tensoativa (A_{mol}), gerando um efeito sobre a espumabilidade que é quase imperceptível.

Além disso, as concentrações relativas dos sistemas testados provavelmente não se encontravam dentro da faixa para a qual uma interação sinérgica entre as espécies poderia ser observada. Ressalva-se, porém, que os surfactantes derivados de cardanol são moléculas complexas e que não se adequam perfeitamente às condições mais estudadas na literatura (caudas

saturadas ou com apenas uma insaturação, de quantidade par de átomos de carbono e, na maioria dos casos, desprovidas de anel aromático). Por conta disso, os mecanismos responsáveis por provocar sua aparente falta de sinergia com o dodecil sulfato de sódio podem não se restringir aos descritos nesta seção.

Deve-se levar em conta, ainda, que o surfactante iônico empregado neste trabalho já possuía uma quantidade significativa de impurezas (grau de pureza: 90%). Como o estabelecido por estudos prévios, as propriedades superficiais do dodecil sulfato de sódio são extremamente sensíveis a alterações na composição do meio (LIN et al., 1999; CORREIA et al., 2022). Em termos práticos, os filmes e micelas resultantes de misturas com menor teor de aditivos ($X_{\text{impureza}}^{\text{SDS}} < 0,1$) poderão comportar-se de modo distinto e exibir maior ou menor sinergia/antagonismo do que o estabelecido neste conjunto de experimentos.

5.3. Experimentos de Estabilidade de Espumas

5.3.1. Estabilidade de Espumas Produzidas a Partir de Sistemas Contendo um Único Surfactante

A Figura 40 reúne os resultados de estabilidade de espumas relativos às soluções ou dispersões aquosas dos surfactantes derivados de cardanol (7EO, 9EO e 12EO) e ao sistema de referência (SDS) às três concentrações avaliadas (0,1% v/v, 1,0% v/v e 2,0% v/v).

De início, decidiu-se testar a estabilidade de espumas produzidas por soluções a 1,0% v/v (Figura 40 A). Uma tendência à rápida drenagem durante os cinco minutos iniciais foi registrada para todos os sistemas ($V_D^{L,7EO,12EO}|_{t=5} > 70\% V^{L,7EO,12EO}$, para os surfactantes 7EO e 12EO, e, para o SDS, $V_D^{L,SDS}|_{t=5} > 50\% V^{L,SDS}$), à exceção da espuma produzida a partir da solução de 9EO. Esta exibiu uma grande estabilidade cinética ao longo dos seis primeiros minutos, para os quais seu fator de drenagem (FD) foi de apenas 14% ($V_D^{L,9EO}|_{t=6} = 14\% V^{L,9EO}$). A drenagem seguiu ocorrendo de forma significativamente mais lenta do que o verificado para os outros sistemas até o momento em que aproximadamente 75%

do líquido já haviam deixado a espuma (entre 30 e 32 minutos). Durante os últimos 20 minutos, percebe-se que o ritmo de drenagem se intensifica: a altura final de espuma remanescente na seringa é aproximadamente idêntica à obtida para os outros surfactantes em $t = 50$ min. Deve-se ressaltar que a espuma fabricada a partir da solução de SDS apresentou um perfil de drenagem intermediário entre os apresentados por espumas de 7EO e 12EO e o desenvolvido pela espuma de 9EO. Uma vez que o dodecil sulfato de sódio é reconhecido por sua capacidade de produzir espumas volumosas e de grande estabilidade cinética, este resultado contribui para que se possa considerar o 9EO um promissor agente espumante de origem biobaseada.

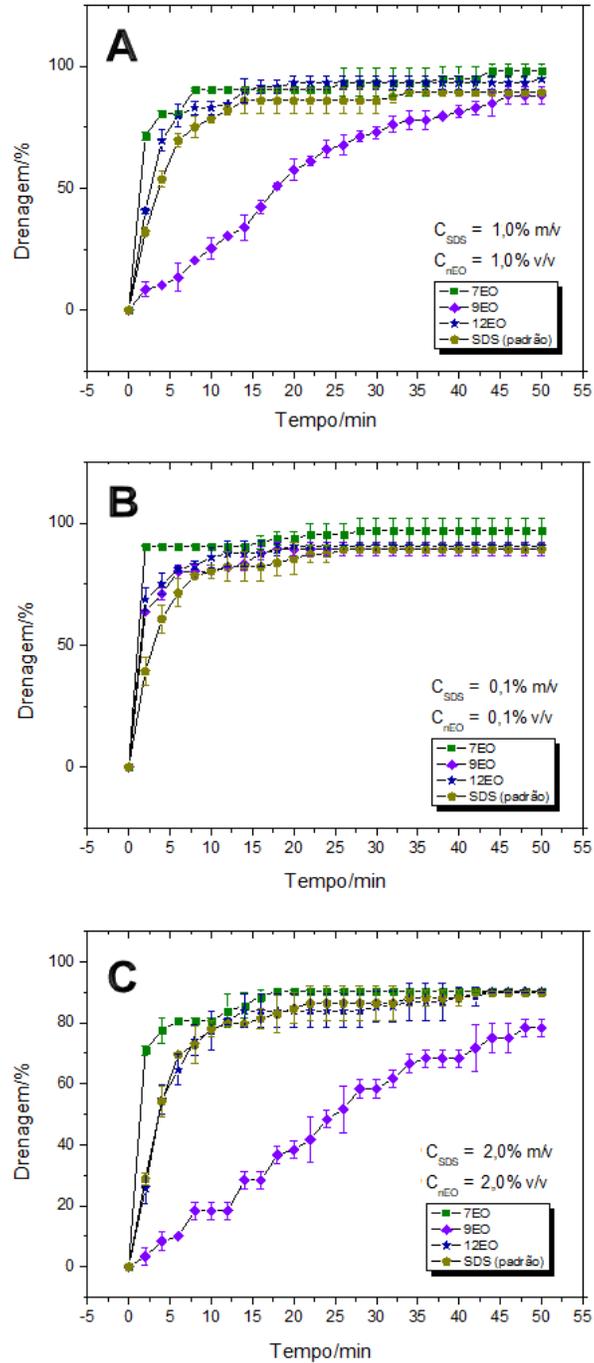


Figura 40. Perfis de drenagem, a 25 °C, exibidos por espumas produzidas a partir de soluções aquosas, de concentrações variadas (A: 1,0% v/v; B: 0,1% v/v; C: 2,0% v/v) dos surfactantes estudados. Os registros de altura de líquido drenado foram conduzidos em intervalos de dois minutos ($\Delta t_{medida} = 2 \text{ min}$).

No intuito de averiguar se a maior estabilidade cinética – dentro de determinados intervalos – demonstrada por espumas produzidas com o 9EO se repetiria em sistemas menos ou mais concentrados, medidas a uma concentração 10 vezes menor (0,1% v/v) e a outra, duas vezes maior (2,0% v/v), foram efetuadas para todos os surfactantes.

Para os experimentos a 0,1% v/v (Figura 41 B), todas as espumas, incluindo a de 9EO, apresentaram um padrão de drenagem similar: pôde-se verificar que, após cinco minutos ($t = 5$ min), 50% ou mais do volume total de líquido já haviam sido drenados ($FD|_{t=5} \geq 50\%$ para todas as espumas). Cabe mencionar algumas peculiaridades de cada sistema: a espuma produzida a partir da dispersão de 7EO teve 90% de seu volume drenado dentro dos dois primeiros minutos de análise.

Ao final do intervalo de observação ($t = 50$ min), as espumas haviam se quebrado por completo. Diante do fato de que todos os líquidos produzidos com o 7EO permaneceram na região de duas fases (acima do ponto de névoa), supôs-se que a ainda menor estabilidade cinética das espumas produzidas a 0,1% v/v fosse devida a uma possível maior aproximação desta mistura aquosa de sua temperatura crítica mínima, evidenciando em maior intensidade os efeitos antiespumantes da fase análoga a um coacervado.

As espumas produzidas com os sistemas contendo 9EO e 12EO a 0,1% v/v comportaram-se de modo mais semelhante entre si. Em virtude de o 9EO haver gerado espumas consideravelmente metaestáveis em outros experimentos, supôs-se, semelhantemente ao teorizado após os testes de espumabilidade, que, de fato, a essa concentração, o ponto de névoa da amostra se encontraria abaixo da temperatura de trabalho ($T_{névoa,9EO}^{0,1\% \text{ v/v}} < 25$ °C). Faz-se interessante salientar que, embora a espumabilidade das soluções de 12EO tenha se destacado nos três experimentos de fator de expansão (Figura 28), sua capacidade de estabilizar espumas não se mostrou particularmente elevada para nenhuma das concentrações sob estudo.

Em contraste, os resultados a 2,0% v/v (Figura 40 C) reproduzem os padrões delineados no experimento realizado com $C_{surf} = 1,0\%$ v/v, com a

diferença de que, a essa concentração, a estabilidade cinética da espuma fabricada com a solução de 9EO torna-se ainda maior: mesmo após o término dos 50 minutos, o fator de drenagem da espuma não havia ultrapassado os 80% ($V_D^{L,9EO}|_{t=50} < 80\% V^{L,9EO}$). Em termos práticos, a metaestabilidade das espumas de 9EO mostrou-se proporcional à concentração de surfactante no *bulk* mesmo para sistemas que já se encontravam acima da CMC ($CMC_{\text{volumétrica}}^{9EO} = 0,03\% \text{ v/v}$).

No intuito de extrair mais informações acerca dos padrões de drenagem desenvolvidos pelas espumas fabricadas a partir das misturas nEO-água de maior concentração (2,0% v/v), segmentou-se o intervalo de análise em três regiões distintas, das quais duas foram caracterizadas matematicamente por meio de regressão linear conforme o mencionado no tópico 4.2.5.. Pode-se observar, na Figura 41, que, para todos os sistemas, à exceção do estabilizado pela solução de 9EO, a primeira etapa de drenagem (I) encerrou-se dentro dos primeiros oito minutos e que, para $t \approx 15 \text{ min}$, as espumas já haviam adentrado a etapa (II). Em concordância com o esperado para uma dispersão líquido-gás produzida com uma fase líquida acima de seu ponto de névoa, a espuma de 7EO exibiu a taxa de drenagem inicial (α^I) mais elevada dentre as quatro ($\alpha_{7EO}^I = 35,454\% \text{ min}^{-1}$, vide Tabela 5). Os comportamentos das espumas de 12EO e SDS mostraram-se coincidentes considerando-se eventuais erros experimentais, apresentando taxas de drenagem inicial (α^I) aproximadamente idênticas ($\alpha_{12EO}^I = 11,136\% \text{ min}^{-1} \approx \alpha_{SDS}^I = 11,693\% \text{ min}^{-1}$). Apenas durante a etapa intermediária (II) a espuma de SDS aparenta drenar-se de modo um tanto mais lento (vide Tabela 5 e Figura 41). No entanto, observando-se as barras de erros, pode-se concluir que, de fato, ambas as dispersões tiveram seus volumes líquidos drenados a uma mesma taxa, na média. Junto aos resultados de espumabilidade previamente discutidos, tais informações indicam que o 12EO, à temperatura ambiente, é capaz de formar, através dos métodos de espumação utilizados, espumas de fator de expansão e metaestabilidade similares às de um surfactante tradicionalmente empregado.

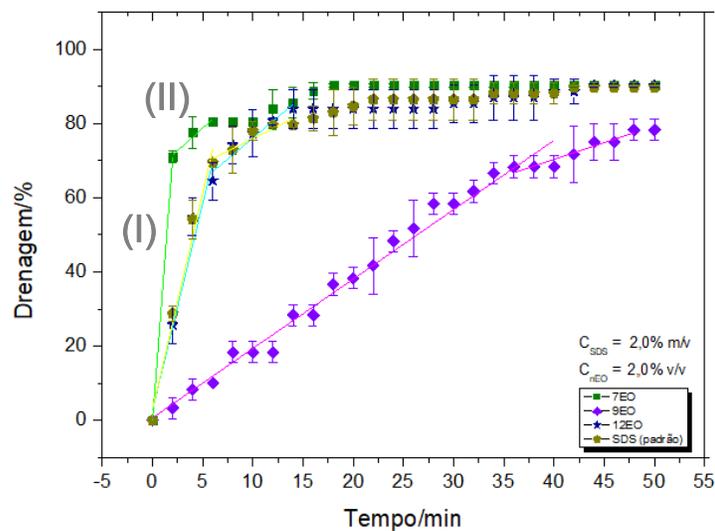


Figura 41. Padrões de drenagem desenvolvidos pelas espumas produzidas a partir de soluções ou dispersões aquosas de surfactantes a 2,0 % v/v, acompanhados das respectivas regressões lineares relativas às duas primeiras etapas de drenagem (I: $h^l(t) \approx 0,7 h^l$ e II: $h^l(t)$ aproximadamente entre $0,7 h^l$ e $0,8 h^l$).

A espuma produzida com a solução de 9EO, por sua vez, teve sua mais elevada metaestabilidade reiterada: a taxa inicial de drenagem de líquido desta dispersão ($\alpha_{9EO}^I = 1,870\% \text{ min}^{-1}$) é cerca de seis vezes menor do que a desenvolvida pela espuma de SDS. Comparando-se as taxas de drenagem intermediárias (Tabela 5), nota-se, ainda, que a velocidade com que a fase líquida deixa a dispersão fabricada com SDS é 1,5 vezes maior. Nesse sentido, pode-se concluir que, dentre os quatro surfactantes testados, o 9EO é o que, sob as circunstâncias experimentais adotadas, comporta-se como o agente espumante mais eficaz para as concentrações de 1,0% v/v e 2,0% v/v: não só o seu fator de expansão é comparável ao obtido com a solução de SDS como, também, as espumas resultantes exibem uma metaestabilidade muito superior, mantendo-se com 30% ou mais de seu volume líquido inicial até por volta dos 44 minutos de análise.

Tabela 5. Taxas de drenagem inicial (α^I) e intermediária (α^{II}) apresentadas pelas espumas ($C_{surf} = 2,0\%$ v/v, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

Surfactante	α^I (% min ⁻¹)	$R^2 _{ajuste\ I}$	α^{II} (% min ⁻¹)	$R^2 _{ajuste\ II}$
7EO	35,454	1,000	2,424	0,990
9EO	1,870	0,986	0,893	0,998
12EO	11,136	0,990	2,258	0,930
SDS	11,693	0,995	1,360	0,914

Com o objetivo de investigar mais detalhadamente o motivo pelo qual as propriedades dos surfactantes derivados de cardanol diferiram tanto quanto à estabilização de espumas, decidiu-se avaliar o módulo viscoelástico dos filmes formados por cada espécie. Diante da possibilidade de se medir a tensão superficial dinâmica de misturas 7EO-água em função do exposto no tópico 5.2.1.1., uma análise da viscoelasticidade de equilíbrio de filmes constituídos por moléculas dessa espécie também foi conduzida. Com base no descrito por Fineman et al. (1952), Bonfillon-Colin e Langevin (1997), Németh et al. (1998) e Chaisalee et al. (2003), esperou-se que superfícies revestidas por moléculas de 7EO exibiriam o maior módulo viscoelástico em virtude do menor grau de hidratação de suas regiões hidrofílicas, que resultaria em áreas ocupadas por molécula (A_{mol}) de menor magnitude e em uma maior densidade de surfactante na superfície.

Por extensão, os filmes produzidos pelas soluções de 12EO investigadas seriam os de menor viscoelasticidade em decorrência do maior grau de etoxilação de suas moléculas e da maior distância dos sistemas em relação ao ponto de névoa. Quanto ao surfactante de 9 grupos etóxi em sua região hidrofílica (9EO), esperou-se que ao menos o filme correspondente à solução a 2,0% v/v exibisse coesão análoga à do filme composto por moléculas de 7EO. Esta hipótese foi considerada devido ao fato de a solução de 9EO a 2,0% v/v se encontrar, às condições em que o experimento foi conduzido, próxima ao seu ponto de névoa e acima da temperatura a partir da qual o crescimento micelar é observado (vide tópico 5.2.1.2.).

Deve-se atentar, ainda, para o fato de que uma eventual maior viscoelasticidade dos filmes de 7EO não se refletiria em uma maior estabilidade das espumas produzidas por suas misturas em água devido à ação antiespumante do coacervado obtido acima do ponto de névoa, que atua no sentido de destruir os filmes por meio de um mecanismo de ponte.

Os ensaios de reologia superficial a frequência e amplitude constantes conduzidos com as soluções dos diferentes surfactantes a 2,0% v/v efetivamente confirmaram as previsões de comportamento propostas. Tanto o módulo elástico (E_d) quanto o viscoso (E_v) desenvolvidos pelos filmes de 12EO possuem magnitudes inferiores às dos respectivos módulos determinados para os filmes de 7EO ($E_d^{12EO} \approx 51\% E_d^{7EO}$; $E_v^{12EO} \approx 62\% E_v^{7EO}$) e 9EO ($E_d^{12EO} \approx 68\% E_d^{9EO}$; $E_v^{12EO} \approx 63\% E_v^{9EO}$). Este resultado condiz com a tendência esperada para surfactantes etoxilados: a atividade superficial decresce com o número de grupos EO presentes na região hidrofílica das moléculas, pois a espécie se torna mais solúvel e tende a permanecer hidratada ao longo de uma faixa de temperatura mais extensa.

A Tabela 6 elenca os parâmetros viscoelásticos médios (ângulo de fase, φ , módulo elástico, E_d , e módulo viscoso, E_v) registrados para cada sistema. A Figura 42 exibe as curvas de tensão superficial e distensão do filme relativas aos experimentos.

Tabela 6. Parâmetros viscoelásticos médios obtidos para soluções a 2,0% v/v dos surfactantes derivados de cardanol a 25 °C.

Surfactante	φ (°)	E_d (mN m ⁻¹)	E_v (s mN m ⁻¹)
7EO	34,842	31,959	27,058
9EO	43,401	24,077	26,474
12EO	40,068	16,300	16,786

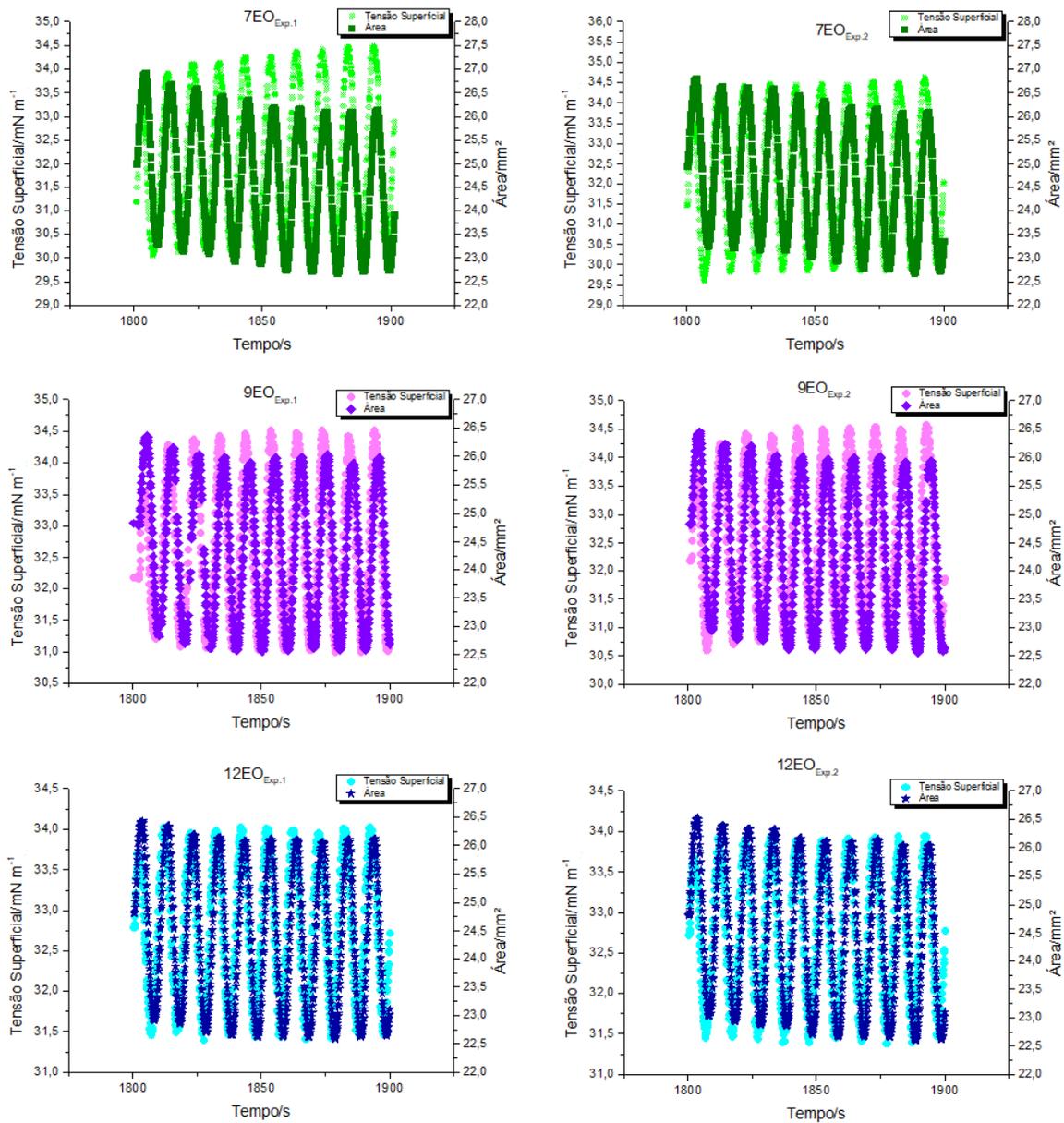


Figura 42. Curvas de variação de tensão superficial e de distensão da superfície obtidas para os filmes das soluções a 2,0% v/v dos três surfactantes derivados de cardanol sob estudo. Os experimentos foram conduzidos em duplicata.

A força-motriz para a minimização de gradientes de tensão superficial por meio da difusão lateral de moléculas de surfactante (efeito Gibbs-Marangoni) exhibe, então, uma tendência crescente seguindo a ordem 12EO < 9EO < 7EO e

reitera o motivo pelo qual as soluções de 12EO demonstram elevada espumabilidade, mas não resultam em espumas particularmente estáveis: a difusão de moléculas do *bulk* rumo à superfície é intensificada por questões cinéticas (maior difusividade molecular), mas os filmes constituídos não são coesos o bastante para impor uma resistência significativa à drenagem quando comparados aos filmes produzidos pelas outras espécies em estudo.

Ademais, a distância da temperatura de trabalho em relação ao ponto de névoa para a solução de 12EO a 2,0% v/v implica uma menor viscosidade da fase contínua (Figura 35): para T suficientemente inferior a $T_{\text{névoa}}$ ($T_{\text{trabalho}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{névoa}}^{12\text{EO}, 2\% \text{ v/v}} \approx 63 \text{ }^{\circ}\text{C}$), não é verificado um crescimento expressivo das micelas (Figura 36), fazendo que o sistema se mostre menos viscoso do que, por exemplo, a solução de 9EO. Esta viscosidade reduzida, por um lado, favorece a difusão mais rápida de moléculas até a superfície, potencializando o abaixamento de tensão superficial em intervalos curtos, e, por outro, configura-se como mais um fator responsável por diminuir a resistência à drenagem de líquido em espumas fabricadas a partir de soluções de 12EO e fazer que estas tendam a quebrar-se mais rapidamente.

As propriedades espumantes das soluções de 9EO, que, às concentrações de 1,0% v/v e 2,0% v/v, mostrou-se o único surfactante derivado de cardanol sob estudo capaz de formar espumas de alta metaestabilidade, podem ser justificadas por meio da seguinte hipótese: as condições de trabalho próximas ao ponto de névoa ($T_{\text{trabalho}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{névoa}}^{9\text{EO}, 2\% \text{ v/v}} \approx 33 \text{ }^{\circ}\text{C}$) possivelmente fizeram que as regiões hidrofílicas das moléculas tensoativas assumissem conformações menos polares (KRONBERG et al., 2014; LINDMAN et al., 2016), interagindo mais fracamente com a água e ocupando menores áreas tanto no filme (A_{mol}) quanto em micelas (a). Ainda com base neste raciocínio, tal processo teria conduzido a um crescimento dos agregados micelares, aumentando a viscosidade da fase contínua, e promovido um maior empacotamento molecular na superfície, incorrendo em um filme mais coeso e resistente a deformações. Para o sistema a 2,0% v/v, as análises de reologia de fase contínua, espalhamento dinâmico de luz e reologia superficial confirmam esta interpretação.

Combinados, esses fatores teriam contribuído para que a drenagem de líquido se processasse mais lentamente em espumas fabricadas a partir de soluções de 9EO a concentrações mais altas, estabilizando-as à custa de um menor volume inicial de dispersão líquido-gás obtido por conta da menor difusividade das moléculas superficialmente ativas. Reforça-se que a transição geométrica de agregados partindo de uma morfologia esférica para uma mais cilíndrica ou *worm-like* é um fenômeno comprovadamente relacionado a um prolongamento do tempo de vida útil de espumas: como explanam TANG et al. (2018), o entrelaçamento de micelas alongadas de fato implica um aumento – cuja magnitude pode abranger múltiplas ordens de grandeza (XUE et al., 2016; MCCAULEY et al., 2021) – na viscosidade da fase contínua (vide tópico 5.2.1.2.) e, conseqüentemente, uma diminuição na taxa com que se processa a drenagem do líquido.

Micrografias ópticas das espumas produzidas a partir de soluções de 9EO e 12EO a 2,0% v/v (Figura 43) substanciam as hipóteses sugeridas neste tópico. No instante imediatamente após o término da espumação ($t = 0$ min), verifica-se que as bolhas revestidas por filmes de 12EO apresentam um menor diâmetro médio, demonstrando que o fornecimento de moléculas para a formação de novas superfícies ocorreu com maior eficiência. Em contrapartida, os registros subsequentes, realizados em um instante intermediário e ao final do período de análise ($t = 25$ min e $t = 50$ min), evidenciam o papel das forças de coesão superficial e de viscosidade da fase contínua na estabilização dos filmes: as bolhas de 9EO preservam um aspecto esférico por mais tempo ($t = 25$ min), adotando uma geometria com maiores deformações apenas próximo ao fim do intervalo de observação ($t = 50$ min). Deve-se salientar que, para $t = 50$ min, a dispersão líquido-gás fabricada com a solução de 12EO exibe um intenso padrão de afinamento de filme, com bolhas poliédricas características de uma espuma que já teve grande parte de seu líquido drenada.

A contribuição do empacotamento dos filmes de surfactante para a integridade das bolhas também pode ser constatada através da Figura 43: as bolhas produzidas a partir da solução de 12EO apresentam, além das já

mencionadas alterações morfológicas, maiores diâmetros médios tanto em $t = 25$ minutos quanto ao fim do período de observação ($t = 50$ minutos), evidenciando que os fenômenos de *coarsening* e coalescência também se processaram no decorrer do referido intervalo. Pode-se supor que a baixa viscoelasticidade dos filmes obtidos em B (sugerida pelos resultados reunidos na Figura 42) esteja relacionada a uma menor coesão destes e, por conseguinte, a uma menor capacidade de suas moléculas constituintes de frear ou retardar a migração de gás e, também, a uma menor resistência a eventuais perturbações mecânicas.

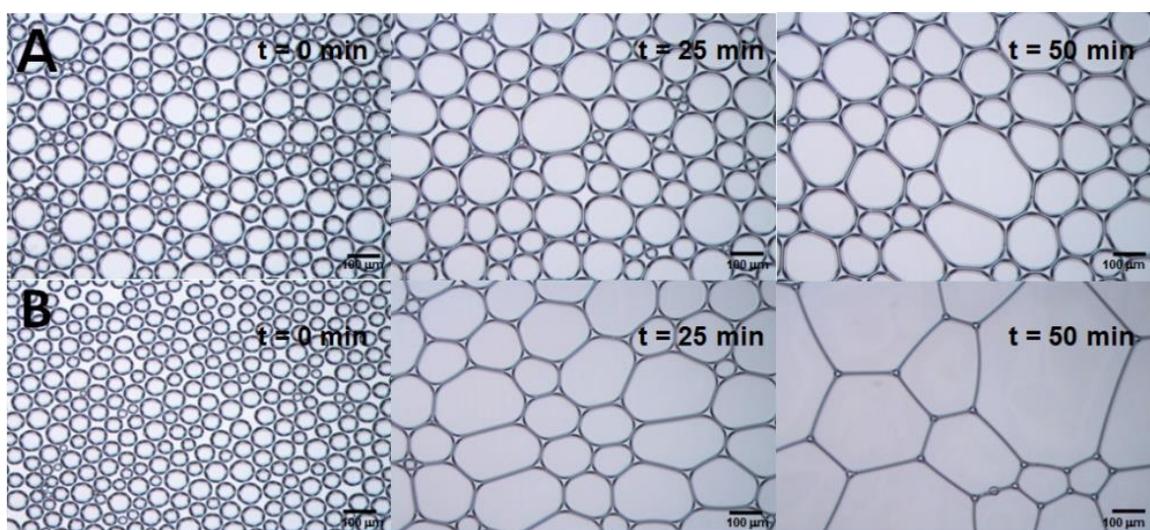


Figura 43. Micrografias ópticas, obtidas em diferentes intervalos (da esquerda para a direita: imediatamente após a espumação, 25 minutos após a espumação e 50 minutos após a espumação) de espumas produzidas com soluções a 2,0% v/v dos surfactantes derivados de cardanol 9EO (A) e 12EO (B). A barra de escala corresponde a um comprimento de 100 µm.

5.3.2. Estabilidade de Espumas Produzidas a Partir de Sistemas Mistos

Similarmente ao observado para os testes de espumabilidade, todos os sistemas mistos preparados mostraram-se límpidos, não havendo sinais aparentes de que uma separação de fases teria ocorrido. Efetivamente, os resultados dos experimentos evidenciaram que as misturas nEO-SDS, para todas as

concentrações avaliadas, constituíram soluções verdadeiras: nenhuma das espumas exibiu o rápido padrão de drenagem esperado para dispersões formadas a partir de líquidos que se encontrem acima de seu ponto de névoa.

Não obstante, a presença dos surfactantes derivados de cardanol não exerceu qualquer influência sobre a estabilidade das referidas espumas: as pequenas variações na altura final de solução drenada mantiveram-se dentro da incerteza das medidas, como o exibido na Figura 44.

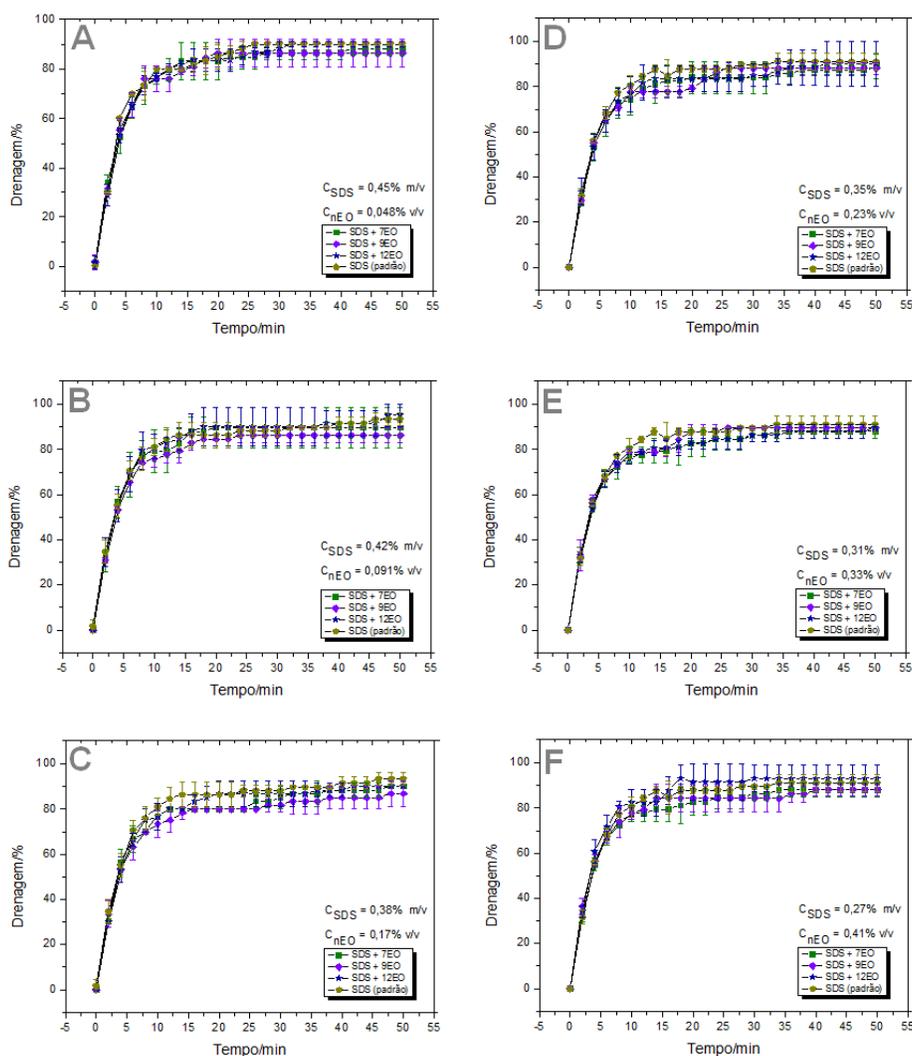


Figura 44. Perfis de drenagem exibidos por espumas produzidas a partir de soluções binárias SDS-nEO em diferentes concentrações relativas.

A ausência de sinergia entre os surfactantes derivados de cardanol e o SDS – no que diz respeito à estabilidade das espumas formadas – pode ser atribuída aos dois fatores expostos no tópico anterior:

- I. Uma eventual dificuldade no empacotamento otimizado das cadeias: por um lado, as repulsões entre as regiões hidrofílicas das moléculas de SDS seriam reduzidas pela inserção de moléculas de surfactante não-iônico; por outro, a dupla insaturação das cadeias hidrofóbicas destas últimas as faria adotar preferencialmente uma estrutura dobrada, atuando de modo a diminuir a coesão do filme. A presença de um grupo arila nas estruturas dos surfactantes derivados de cardanol, junto maior à liberdade de movimentação das extremidades de suas caudas hidrofóbicas, que possuem mais átomos de carbono do que o SDS, também pode ter contribuído para aumentar a área ocupada por molécula tensoativa (A_{mol});
- II. Todas as concentrações de dodecil sulfato de sódio analisadas se encontrariam acima do limite após o qual surfactantes derivados de cardanol deixariam de contribuir para as propriedades espumantes da mistura, mas ainda abaixo de uma concentração a partir da qual a presença desses cossurfactantes passaria a exercer um efeito antagônico pronunciado. Em outras palavras, não haveria uma ação sinérgica líquida entre as espécies nas circunstâncias estudadas.

Deve-se ressaltar o fato de que não se verificou um efeito antagônico para as soluções nEO-SDS testadas: considerando-se os erros das medidas, os padrões de drenagem das espumas de SDS mantiveram-se inalterados na presença dos surfactantes derivados de cardanol. Possivelmente, houve um balanceamento entre a capacidade destes surfactantes de promover uma diluição de cargas no filme – fator que atuaria no sentido de torná-lo mais empacotado – e as dificuldades de empacotamento decorrentes das dissimilaridades estruturais entre as moléculas de SDS e as dos derivados de cardanol – que contribuiriam para diminuir a coesão superficial.

Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluir que, a depender da temperatura de trabalho e do grau de etoxilação do produto majoritário, os surfactantes derivados de cardanol estudados podem produzir soluções espumantes de elevado fator de expansão e espumas de maior metaestabilidade quando comparadas às fabricadas com surfactantes tradicionais. Assim como o verificado para outras espécies não-iônicas etoxiladas, nas imediações do ponto de névoa, o parâmetro de empacotamento crítico dos unímeros é modificado, permitindo que estes constituam micelas maiores e de formato cilíndrico. Tais agregados, de aspecto similar ao de longos fios, aumentam consideravelmente a viscosidade dos meios líquidos em que se encontram. Em razão deste fenômeno, a estabilidade de espumas produzidas com soluções dos surfactantes não-iônicos estudados próximas à condição de temperatura crítica tende a ser substancialmente maior.

Uma eventual proximidade em relação ao ponto de névoa também se reflete em outras propriedades de interesse para a fabricação de espumas: a difusividade das moléculas de surfactante tende a diminuir com o aumento na viscosidade da fase contínua, tornando mais lenta a migração de novas unidades de tensoativo rumo à superfície. Este fator pode impactar o revestimento de novas superfícies e fazer que o volume inicial de espuma produzido decresça. Ademais, quando a temperatura crítica é atingida ou ultrapassada, a fase antiespumante formada termina por comprometer ou eliminar a espumabilidade do sistema e a estabilidade das espumas a partir dele formadas.

Os experimentos conduzidos também reiteraram que, ao contrário do com frequência genericamente indicado na literatura, misturas entre surfactantes não-iônicos e iônicos nem sempre apresentam efeitos sinérgicos: a depender da concentração total das espécies utilizadas e da proporção relativa entre elas, a solução resultante pode não produzir espumas mais estáveis ou volumosas do que as que seriam obtidas por um dos surfactantes individualmente. Diferenças

estruturais entre as moléculas também podem comprometer seu empacotamento em conjunto na superfície e a eficácia da mistura. Deste modo, sugerem-se estudos de sinergia envolvendo moléculas mais complexas – e, preferencialmente, originadas de fontes renováveis –, que possam interagir de maneira mais eficiente com as estruturas dos surfactantes derivados de cardanol e constituir formulações que unam propriedades espumantes de interesse a uma maior segurança ambiental. Ademais, uma vez que também não se observou antagonismo para os sistemas investigados, pode-se propor também a realização de testes de formulações utilizando soluções binárias nEO-SDS objetivando a obtenção de produtos mais ambientalmente seguros e de menor potencial irritante.

Diante das observações experimentais reunidas, pode-se considerar que os surfactantes derivados de cardanol analisados apresentam-se como promissores substitutos de espécies anfifílicas amplamente utilizadas pela indústria e por consumidores finais, aliando propriedades espumantes ajustáveis a múltiplos benefícios relacionados à sustentabilidade. Por exemplo, o uso dessas espécies permitirá o desenvolvimento de produtos com menor teor de substâncias derivadas de petróleo e promoverá o aproveitamento de um resíduo de biomassa nacional – o óleo da castanha de caju –, fomentando uma economia de baixo carbono e reintegrando rejeitos industriais ao ciclo produtivo como novas matérias-primas.

Referências

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. New York: Wiley, 1997.

AFIFI, H. R. et al. A comprehensive review on critical affecting parameters on foam stability and recent advancements for foam-based EOR scenario. **Journal of Molecular Liquids**, p. 116808, jun. 2021.

AGGER, J. W.; ZEUNER, B. Bio-based surfactants: enzymatic functionalization and production from renewable resources. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 78, p. 102842, 1 dez. 2022.

AGNETA, M.; ZHAOMIN, L.; CHAO, Z.; GERALD, G. Investigating synergism and antagonism of binary mixed surfactants for foam efficiency optimization in high salinity. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 175, p. 489–494, 1 abr. 2019.

ANDREAS, J. M.; HAUSER, E. A.; TUCKER, W. B. BOUNDARY TENSION BY PENDANT DROPS¹. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 1001–1019, 1 ago. 1938.

ANDRIEUX, S. **Monodisperse Highly Ordered and Polydisperse Biobased Solid Foams**. [s.l.] Springer, 2019.

ARKHIPOV, V. P.; POTAPOVA, E.; ANTZUTKIN, O. N.; FILIPOV, A. Study of the premicellar state in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate by nuclear magnetic resonance diffusion. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 59, n. 11, p. 1126–1133, 17 abr. 2021.

ARNOLD, W. A. et al. Quaternary Ammonium Compounds: A Chemical Class of Emerging Concern. **Environmental Science & Technology**, v. 57, 8 maio 2023.

ARZHAVITINA, A.; STECKEL, H. Foams for pharmaceutical and cosmetic application. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 394, n. 1-2, p. 1–17, jul. 2010.

ATTARHAMED, F.; ZOVEIDAVIANPOOR, M. The Foaming Behavior and Synergistic Effect in Aqueous CO₂ Foam by In Situ Physisorption of Alpha Olefin Sulfonate and Triton X-100 Surfactants and Their Mixture. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 19, p. 2376–2386, 24 jul. 2014.

AZIZ, U. A. et al. Characterization of Anionic–Nonionic Surfactant Mixtures for Enhanced Oil Recovery. **Journal of Solution Chemistry**, v. 48, p. 1617–1637, 2 ago. 2019.

BADMUS, S. O.; AMUSA, H. K.; OYEHAN, T. A.; SALEH, T. A. Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, 29 set. 2021.

BASHFORTH, F.; ADAMS, J. C. **An Attempt to Test the Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid.** [s.l.] Cambridge University Press Warehouse, 1883.

BATIGÖÇ, Ç.; AKBAŞ, H. Spectrophotometric determination of cloud point of Brij 35 nonionic surfactant. **Fluid Phase Equilibria**, v. 303, n. 1, p. 91–95, 15 abr. 2011.

BEHERA, A.; MITTU, B.; PADHI, S.; PATRA, N.; SINGH, J. **Chapter 25 - Bimetallic nanoparticles: Green synthesis, applications, and future perspectives.** Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978012821354400025X>>.

Acesso em: 22 jul. 2023.

BELHAJ, A. F.; ELRAIES, K. A.; MAHMOOD, S. M.; ZULKIFLI, N. N.; ABKARI, S.; HUSSIEN, O. S. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. **Journal**

of **Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 1, p. 125–137, 16 maio 2019.

BERA, A.; OJHA, K.; MANDAL, A. Synergistic Effect of Mixed Surfactant Systems on Foam Behavior and Surface Tension. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 16, n. 4, p. 621–630, 11 jan. 2013.

BERGERON, V.; WALSTRA, P. Foams. In: LYKLEMA, J. (Ed.). **Fundamentals of Interface and Colloid Science, volume 5**. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 7.1–7.38.

BERNHEIM-GROSWASSER, A.; WACHTEL, A.; TALMON, Y. Micellar Growth, Network Formation, and Criticality in Aqueous Solutions of the Nonionic Surfactant C₁₂E₅. **Langmuir**, v. 16, n. 9, p. 4131–4140, 6 abr. 2000.

BHADANI, A.; KAFLE, A.; OGURA, T.; AKAMATSU, M. Current perspective of sustainable surfactants based on renewable building blocks. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 45, p. 124–135, fev. 2020.

BIKERMAN, J. J. **Foams**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.

BLESIC, M.; DICHIARANTE, V.; MILANI, R.; LINDER, M.; METRANGOLO, P. Evaluating the potential of natural surfactants in the petroleum industry: the case of hydrophobins. **Pure and Applied Chemistry**, v. 90, n. 2, p. 305–314, 23 fev. 2018.

BONFILLON-COLIN, A.; LANGEVIN, D. Why Do Ethoxylated Nonionic Surfactants Not Foam at High Temperature? **Langmuir**, v. 13, n. 4, p. 599–601, 19 fev. 1997.

BRATOVCIC, A.; NAZDRAJIC, S.; ODOBASIC, A.; SESTAN, I. The Influence of Type of Surfactant on Physicochemical Properties of Liquid Soap . **International Journal of Materials and Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 31–37, dez. 2018.

CAILLOL, S. Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 14, p. 26–32, dez. 2018.

CAREY, E.; STUBENRAUCH, C. Foaming properties of mixtures of a non-ionic (C12DMPO) and an ionic surfactant (C12TAB). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, n. 2, p. 414–423, jun. 2010.

CHAISSALEE, R.; SOONTRAVANICH, S.; YANUMET, N.; SCAMEHORN, J. F. Mechanism of antifoam behavior of solutions of nonionic surfactants above the cloud point. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 6, n. 4, p. 345–351, out. 2003.

ĆIRIN, D. M.; POŠA, M. M.; KRSTONOŠIĆ; MILANOVIĆ, M. L. Conductometric study of sodium dodecyl sulfate - nonionic surfactant (Triton X-100, Tween 20, Tween 60, Tween 80 or Tween 85) mixed micelles in aqueous solution. **Chemical Industry**, v. 66, n. 1, p. 21–28, 2012.

CORREIA, E. L.; BROWN, N.; ERVIN, A.; PAPAVALASSILIOU, D. V.; RAZAVI, S. Contamination in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions: Insights from the Measurements of Surface Tension and Surface Rheology. **Langmuir**, v. 38, n. 23, p. 7179–7189, 31 maio 2022.

CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. **Environment International**, v. 28, n. 5, p. 337–348, nov. 2002.

DAHANAYAKE, M.; COHEN, A. W.; ROSEN, M. J. Relationship of structure to properties of surfactants. 13. Surface and thermodynamic properties of some oxyethylenated sulfates and sulfonates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 11, p. 2413–2418, maio 1986.

DANOV, K. D. et al. Solubility of ionic surfactants below their Krafft point in mixed micellar solutions: Phase diagrams for methyl ester sulfonates and nonionic cosurfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 601, p. 474–485, 1 nov. 2021.

DE GROOT, A.; YANG, J. Y.; SAGIS, L. M. C. Surface stress decomposition in

large amplitude oscillatory interfacial dilatation of complex interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 638, p. 569–581, 1 maio 2023.

DE LISI, R.; MILIOTO, S. Thermodynamic properties of additive–surfactant–water ternary systems. **Chem. Soc. Rev.**, v. 23, n. 1, p. 67–73, 1994.

DENKOV, N. D. Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p. 9463–9505, 24 jun. 2004.

DENKOV, N.; TCHOLAKOVA, S.; POLITOVA-BRINKOVA, N. Physicochemical control of foam properties. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 50, p. 101376, dez. 2020.

DONG, R.; HAO, J. Complex Fluids of Poly(oxyethylene) Monoalkyl Ether Nonionic Surfactants. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 9, p. 4978–5022, 18 jun. 2010.

EASTOE, J.; DALTON, J. S.; ROGUEDA, P. G. A.; CROOKS, E. R.; PITT, A. R.; SIMISTER, E. A. Dynamic Surface Tensions of Nonionic Surfactant Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 188, n. 2, p. 423–430, abr. 1997.

EASTOE, J.; DALTON, J. S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 2-3, p. 103–144, mar. 2000.

ESTRINE, B.; MARINKOVIC, S.; JERÓME, F. Synthesis of Alkyl Polyglycosides From Glucose and Xylose for Biobased Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications. In: HAYES, D. G.; SOLAIMAN, D. K. Y.; ASHBY, R. D. (Eds.). **Biobased Surfactants: Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 364–385.

FAINERMAN, V. B.; MAKIEVSKI, A. V.; MILLER, R. The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations

of adsorption kinetic theory. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 87, n. 1, p. 61–75, jul. 1994.

FARIAS, C. B. B. et al. Production of green surfactants: Market prospects. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 51, p. 28–39, 1 maio 2021.

FENG, Y.; CHU, Z. Correlating surface activity with structural and environmental parameters for alkylamidodisulfobetaine surfactants. **Colloid and Polymer Science**, v. 294, n. 6, p. 957–963, 10 mar. 2016.

FINEMAN, M. N.; BROWN, G. G.; MYERS, R. C. Foaming on Non-ionic Surface Active Agents. **Journal of Physical Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 963–966, 1 ago. 1952.

FONTANA, A. et al. Micellization properties of cardanol as a renewable co-surfactant. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 13, n. 35, p. 9214–9222, 1 jan. 2015.

FRUHNER, H.; WANTKE, K.-D.; LUNKENHEIMER, K. Relationship between surface dilational properties and foam stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 162, n. 1-3, p. 193–202, mar. 2000.

GAILLARD, T. et al. Controlled foam generation using cyclic diphasic flows through a constriction. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 96, p. 173–187, 1 nov. 2017.

GARRETT, P. R. **The Science of Defoaming**. [s.l.] CRC Press, 2016.

GLATTER, O. et al. Nonionic Micelles near the Critical Point: Micellar Growth and Attractive Interaction. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 8692–8701, 26 set. 2000.

GONÇALVES, R. A.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. Cationic surfactants: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 375, p. 121335, abr. 2023.

HAESE, M.; WINTERHALTER, K.; JUNG, J.; SCHMIDT, M. S. Like Visiting an Old Friend: Fischer Glycosylation in the Twenty-First Century: Modern Methods and Techniques. **Topics in Current Chemistry**, v. 380, n. 4, 21 maio 2022.

HAYES, D. G.; SMITH, G. A. Biobased Surfactants: Overview and Industrial State of the Art. In: HAYES, D. G.; SOLAIMAN, D. K. Y.; ASHBY, R. D. (Eds.). **Biobased Surfactants: Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 3–38.

HEAKAL, F. E.-T.; ELKHOLY, A. E. Gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 395–407, mar. 2017.

HEMSLEY, A. R.; GABARAYEVA, N. I. Exine development: the importance of looking through a colloid chemistry “window”. **Plant Systematics and Evolution**, v. 263, n. 1-2, p. 25–49, 22 dez. 2006.

HENKEL, M.; HAUSMANN, R. Diversity and Classification of Microbial Surfactants. In: HAYES, D. G.; SOLAIMAN, D. K. Y.; ASHBY, R. D. (Eds.). **Biobased Surfactants: Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 3–38.

HILL, C.; EASTOE, J. Foams: From nature to industry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 247, p. 496–513, 1 set. 2017.

HU, X. et al. What happens when pesticides are solubilized in nonionic surfactant micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 541, p. 175–182, 1 abr. 2019.

HU, X.; SUN, M.; FANG, Y.; FANG, Y. Molecular Design and Structure–Property Investigation of *n*-Dodecylbenzyloxy Ethoxylates. **Langmuir**, v. 36, n. 27, p. 7765–7774, 15 jun. 2020.

HUH, C.; MASON, S. G. A rigorous theory of ring tensiometry. **Colloid and Polymer Science**, v. 253, n. 7, p. 566–580, jul. 1975.

HUIBERS, P. D. T.; SHAH, D. O.; KATRITZKY, A. R. Predicting Surfactant Cloud Point from Molecular Structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 193, n. 1, p. 132–136, 1 set. 1997.

ISHWARYA S., P.; NISHA, P. Unraveling the science of coffee foam – a comprehensive review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 61, n. 10, p. 1704–1724, 15 maio 2020.

JAHAN, R.; BODRATTI, A. M.; TSIANOU, M.; ALEXANDRIDIS, P. Biosurfactants, natural alternatives to synthetic surfactants: Physicochemical properties and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 102061, jan. 2020.

JESUS, C. F.; ALVES, A. A. S.; FIUZA, S. M.; MURTINHO, D.; ANTUNES, F. E. Mini-review: Synthetic methods for the production of cationic sugar-based surfactants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 342, p. 117389, nov. 2021.

JIANG, N.; YU, X.; SHENG, Y.; ZONG, R.; LI, C.; LU, S. Role of salts in performance of foam stabilized with sodium dodecyl sulfate. **Chemical Engineering Science**, v. 216, p. 115474, 28 abr. 2020.

JIMOH, A. A.; LIN, J. Biosurfactant: A new frontier for greener technology and environmental sustainability. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 184, p. 109607, nov. 2019.

JOHNSON, P.; TRYBALA, A.; STAROV, V.; PINFIELD, V. J. Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 102340, fev. 2021.

KAMAL, M. S.; SHAKIL HUSSAIN, S. M.; FOGANG, L. T. A Zwitterionic Surfactant Bearing Unsaturated Tail for Enhanced Oil Recovery in High-Temperature High-Salinity Reservoirs. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 21, n. 1, p. 165–174, jan. 2018.

KANDASAMY, R. et al. New Trends in the Biomanufacturing of Green Surfactants: Biobased Surfactants and Biosurfactants. In: RATHINAM, N. K.; SANI, R. K. (Eds.). **Next Generation Biomanufacturing Technologies**. [s.l.] American Chemical Society, 2019. p. 243–260.

KANOKKARN, P.; SHIINA, T.; SANTIKUNAPORN, M.; CHAVADEJ, S. Equilibrium and dynamic surface tension in relation to diffusivity and foaming properties: Effects of surfactant type and structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 524, p. 135–142, jul. 2017.

KATO, T. Surfactant self-diffusion and networks of wormlike micelles in concentrated solutions of nonionic surfactants. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 100, p. 15–18, 1996.

KAWALE, D. **Influence of dynamic surface tension on foams: Application in gas well deliquification**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Departamento de Física de Multi-escala da Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade de Tecnologia de Delft, Delft, p. 17-19, 2012.

KHAN, A. R.; MARQUES, E. Synergism and polymorphism in mixed surfactant systems. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 4, n. 6, p. 402–410, 1 dez. 1999.

KONTOGEORGIS, G. M.; KIIL. **Introduction to applied colloid and surface chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2016.

KOSHY, L.; SAIYAD, A. H.; RAKSHIT, A. K. The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114. **Colloid & Polymer Science**, v. 274, n. 6, p. 582–587, jun. 1996.

KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; LINDMAN; B. **Surface Chemistry of Surfactants and Polymers**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 2015.

KROYMANN, J. Natural diversity and adaptation in plant secondary metabolism. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 14, n. 3, p. 246–251, jun. 2011.

LANGEVIN, D. **Emulsions, microemulsions and foams**. Cham: Springer, 2020.

LE GUENIC, S.; CHAVERIAT, L.; LEQUART, V.; JOLY, N.; MARTIN, P. Renewable Surfactants for Biochemical Applications and Nanotechnology. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 22, n. 1, p. 5–21, 18 out. 2018.

LI, C.; YU, H.; LI, F.; ZHANG, Z.; HUANG, J.; WANG, J. Physicochemical properties of series of cardanol polyoxyethylene ether carboxylates with different ethoxylation unit at the interface. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 9–16, 2 jan. 2019.

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

LIGGIERI, L.; MILLER, R. Relaxation of surfactants adsorption layers at liquid interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 15, n. 4, p. 256–263, ago. 2010.

LIGGIERI, L.; RAVERA, F.; PASSERONE, A. A diffusion-based approach to mixed adsorption kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect**, v. 114, p. 351–359, 1 ago. 1996.

LIN, L.-H.; LAI, Y.-C.; CHEN, K.-M.; CHANG, H.-M. Oxyethylene chain length affects the physicochemical properties of sugar-based anionic surfactants with phosphates groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 485, p. 118–124, 1 nov. 2015.

LIN, S.-Y.; TSAY, R.-Y.; LIN, L.-W.; CHEN, S.-I. A Study of the Equilibrium Surface Tension and the Critical Micelle Concentration of Mixed Surfactant Solutions. **Langmuir**, v. 15, n. 13, p. 4370–4376, jun. 1999.

LINDMAN, B.; KARLSTRÖM, G. Nonionic polymers and surfactants: Temperature anomalies revisited. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, n. 1-2, p. 121–128, jan.

2009.

LINDMAN, B.; MEDRONHO, B.; KARLSTRÖM, G. Clouding of nonionic surfactants. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 22, p. 23–29, 1 abr. 2016.

LINDMAN, B.; WENNERSTRÖM, H. Nonionic micelles grow with increasing temperature. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 15, p. 6053–6054, 1 jul. 1991.

LÖF, D.; NIEMIEC, A.; SCHILLÉN, K.; LOH, W.; OLOFSSON, G. A Calorimetry and Light Scattering Study of the Formation and Shape Transition of Mixed Micelles of EO₂₀PO₆₈EO₂₀ Triblock Copolymer (P123) and Nonionic Surfactant (C₁₂EO₆). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 21, p. 5911–5920, 1 maio 2007.

LUCASSEN, J.; VAN DEN TEMPEL, M. Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1283–1291, jun. 1972.

MACRITCHIE, F. **Chemistry at Interfaces**. [s.l.] Elsevier, 2012.

MAHBUB, S. The impact of electrolyte and urea on the phase separation of Triton X-100. **Journal of Molecular Liquids**, v. 307, p. 112912, jun. 2020.

MARTINEZ, M. J.; SÁNCHEZ, C. C.; PATINO, J. M. R.; PILOSOFF, A. M. R. Bulk and interfacial behaviour of caseinoglycomacropetide (GMP). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 71, n. 2, p. 230–237, jul. 2009.

MCCAULEY, P. I.; KUMAR, S.; CALABRESE, M. A. Criteria Governing Rod Formation and Growth in Nonionic Polymer Micelles. **Langmuir**, v. 37, n. 40, p. 11676–11687, 3 out. 2021.

MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Interfacial rheology**. Leiden: Brill, 2009.

MITCHELL, D. J. et al. Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. Mesophase structures and partial miscibility (cloud points). **Journal of the Chemical Society**, v. 79, n. 4, p. 975–975, 1 jan. 1983.

MIYAKE, M.; YAMASHITA, Y. Molecular Structure and Phase Behavior of Surfactants. **Cosmetic Science and Technology**, p. 389–414, 2017.

MOHAPATRA, S. et al. Quaternary ammonium compounds of emerging concern: Classification, occurrence, fate, toxicity and antimicrobial resistance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 445, p. 130393, 5 mar. 2023.

MORÁN, M. C. et al. “Green” amino acid-based surfactants. **Green Chem.**, v. 6, n. 5, p. 233–240, 2004.

NAGTODE, V. S. et al. Green Surfactants (Biosurfactants): A Petroleum-Free Substitute for Sustainability—Comparison, Applications, Market, and Future Prospects. **ACS omega**, v. 8, 24 mar. 2023.

NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. **Petroleum**, v. 3, n. 2, p. 197–211, jun. 2017.

NÉMETH, Z.; RÁCZ, G.; KOCZO, K. Foam Control by Silicone Polyethers—Mechanisms of “Cloud Point Antifoaming”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 207, n. 2, p. 386–394, nov. 1998.

NIEBUUR, B.; DEYERLING, A; HÖFER, N.; SCHULTE, A; PAPADAKIS, C. Cononsolvency of the responsive polymer poly(N-isopropylacrylamide) in water/methanol mixtures: a dynamic light scattering study of the effect of pressure on the collective dynamics. **Colloid and Polymer Science**, v. 300, n. 11, p. 1269–1279, 8 jul. 2022.

NIKOLOVA, C.; GUTIERREZ, T. Biosurfactants and Their Applications in the Oil and Gas Industry: Current State of Knowledge and Future Perspectives. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, 15 fev. 2021.

NYIRENDA, J.; ZOMBE, K.; KALABA, G.; SIABBAMBA, C.; MUKELA, I. Exhaustive valorization of cashew nut shell waste as a potential bioresource material. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 7 jun. 2021.

O'BRIEN, D. J.; MAKARAND PARANJAPE. Modeling Dynamic Surface Tension on Surfactant-Enhanced Polydimethylsiloxane. **Langmuir**, v. 37, n. 46, p. 13610–13616, 9 nov. 2021.

PARSI, K. Interaction of detergent sclerosants with cell membranes. **Phlebology: The Journal of Venous Disease**, v. 30, n. 5, p. 306–315, 14 maio 2014.

PATIST, A. et al. Importance of micellar relaxation time on detergent properties. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 2, n. 3, p. 317–324, 1 jul. 1999.

PATIST, A. et al. Kinetics of micellization: its significance to technological processes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 176, n. 1, p. 3–16, 15 jan. 2001.

PATIST, A.; AXELBERD, T.; SHAH, D. O. Effect of Long Chain Alcohols on Micellar Relaxation Time and Foaming Properties of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, n. 1, p. 259–265, dez. 1998.

PENG, D.; YANG, J.; LI, J.; TANG, C.; LI, B. Foams Stabilized by β -Lactoglobulin Amyloid Fibrils: Effect of pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 48, p. 10658–10665, 28 nov. 2017.

PENG, D.; JIN, W.; TANG, C.; LU, Y.; WANG, W.; LI, J. Foaming and surface properties of gliadin nanoparticles: Influence of pH and heating temperature. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 107–116, 1 abr. 2018.

PENG, D.; JIN, W.; ARTS, M.; YANG, J.; LI, B.; SAGIS, L. M. C. Effect of CMC degree of substitution and gliadin/CMC ratio on surface rheology and foaming behavior of gliadin/CMC nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 107, p. 105955, out. 2020.

PETKOVA, B. et al. Foamability of aqueous solutions: Role of surfactant type and concentration. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 102084, fev. 2020.

PETKOVA, B.; TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N. Foamability of surfactant solutions: Interplay between adsorption and hydrodynamic conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 626, p. 127009, out. 2021.

POLITOVA, N. et al. Self-regulation of foam volume and bubble size during foaming via shear mixing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 539, p. 18–28, 20 fev. 2018.

PUGH, R. J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, p. 67–142, fev. 1996.

PUGH, R. J. Generation of bubbles and foams. In: **Bubble and Foam Chemistry**. [s.l.] Cambridge University Press, 2016. p. 155–193.

RAD, M. J.; ALIZADEH, O.; TAKASSI, M. A.; MOKHTARY, M. Green surfactant in oil recovery: Synthesis of a biocompatible surfactant and feasibility study of its application in foam-based enhanced oil recovery. **Fuel**, v. 341, p. 127646–127646, 1 jun. 2023.

RAHMAN, A.; EASTOE, J. The effects of surfactant and oil chemical structures on self-assembly in apolar media. **Soft Matter**, v. 18, n. 48, p. 9133–9152, 1 jan. 2022.

RAO, A. A.; WASAN, D. T.; MANEV, E. D. FOAM STABILITY—EFFECT OF SURFACTANT COMPOSITION ON THE DRAINAGE OF MICROSCOPIC AQUEOUS FILMS. **Chemical Engineering Communications**, v. 15, n. 1-4, p. 63–81, abr. 1982.

RAVERA, F.; FERRARI, M.; SANTINI, E.; LIGGIERI, L. Influence of surface processes on the dilational visco-elasticity of surfactant solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 117, n. 1-3, p. 75–100, 14 dez. 2005.

RIO, E.; DRENCKHAN, W.; SALONEN, A.; LANGEVIN, D. Unusually stable liquid foams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 205, p. 74–86, mar. 2014.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. New York, Ny: John Wiley & Sons, 2012.

ROY, A. et al. CNSL, a Promising Building Blocks for Sustainable Molecular Design of Surfactants: A Critical Review. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1443–1443, 21 fev. 2022.

RUSANOV, A. I.; MOVCHAN, T. G.; PLOTNIKOVA, E. V. On the calculation of diffusion coefficients and aggregation numbers of nonionic surfactants in micellar solutions. **Colloid Journal**, v. 79, n. 5, 1 set. 2017.

SAAD, S. M. I.; NEUMANN, A. W. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA): An Outline. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 62–87, 1 dez. 2016.

SADAGHIANIA, A. S.; KHAN, A. Clouding of a nonionic surfactant: The effect of added surfactants on the cloud point. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 144, n. 1, p. 191–200, jun. 1991.

SAINT-JALMES, A. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. **Soft Matter**, v. 2, n. 10, p. 836, 2006.

SAOUTER, E. et al. Oleochemical and Petrochemical Surfactants: An Overall Assessment. In: DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H. (Eds.). **Renewables-Based Technology: Sustainability Assessment**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2006. p. 265–279.

SAR, P.; GHOSH, A.; SCARSO, A.; SAHA, B. Surfactant for better tomorrow: applied aspect of surfactant aggregates from laboratory to industry. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 12, p. 6021–6041, 16 out. 2019.

SARKAR, R.; PAL, A.; RAKSHIT, A.; SAHA, B. Properties and applications of

amphoteric surfactant: A concise review. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 24, n. 5, p. 709–730, 22 jul. 2021.

SARUBBO, L. A. et al. Biosurfactants: Production, properties, applications, trends, and general perspectives. **Biochemical Engineering Journal**, v. 181, p. 108377, abr. 2022.

SAWICKI, G. C. Impact of surfactant composition and surfactant structure on foam control performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 263, n. 1-3, p. 226–232, 1 ago. 2005.

SCAMEHORN, J. F. An Overview of Phenomena Involving Surfactant Mixtures. **ACS Symposium Series**, v. 311, p. 1–27, 5 jun. 1986.

SCHAD, T. et al. Less is more: Unstable foams clean better than stable foams. v. 590, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 590, p.311-320., 15 maio 2021.

SCHOTT, H. Hydrophile-Lipophile Balance and Cloud Points of Nonionic Surfactants. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, n. 12, p. 1443–1449, dez. 1969.

SCHRAMM, L. L.; WASSMUTH, F. Foams: Basic Principles. In: SCHRAMM, L. L. (Ed.). **Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Washington: American Chemical Society, 1994. p. 3–45.

SCHULZ, E. N. et al. Evaluation of oil-in-water emulsions with cationic–anionic surfactants mixtures for potential use in the oil industry. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 490, p. 145–154, 1 fev. 2016.

SHAH, S.; CHAKRABORTY, G.; BHATTARAI, A.; DE, R. Synergistic and antagonistic effects in micellization of mixed surfactants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 368, p. 120678, dez. 2022.

SHAW, D. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1992.

SIQVELAND, L. M.; SKJAEVELAND, S. M. Derivations of the Young-Laplace equation. **Capillarity**, v. 4, n. 2, p. 23–30, 28 abr. 2021.

SMITH, G. A. Fatty Acid, Methyl Ester, and Vegetable Oil Ethoxylates. In: HAYES, D. G.; SOLAIMAN, D. K. Y.; ASHBY, R. D. (Eds.). **Biobased Surfactants: Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 288–301.

STUBENRAUCH, C.; REGINE VON KLITZING. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films—new concepts and perspectives. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 27, p. R1197–R1232, 27 jun. 2003.

SUJA, V. C.; RODRÍGUEZ-HAKIM, M.; TAJUELO, J.; FULLER, G. G. Single bubble and drop techniques for characterizing foams and emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 102295, dez. 2020.

SUMMERTON, E. et al. The impact of N,N-dimethyldodecylamine N-oxide (DDAO) concentration on the crystallisation of sodium dodecyl sulfate (SDS) systems and the resulting changes to crystal structure, shape and the kinetics of crystal growth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 527, p. 260–266, out. 2018.

SVENSSON, M. Surfactants Based on Natural Fatty Acids. In: KJELLIN, M.; JOHANSSON, I. (Eds.). **Surfactants from Renewable Sources**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 11 jan. 2010. p. 3–19.

TANG, Q. et al. Switchable Surfactant-Based CO₂-in-Water Foam Stabilized by Wormlike Micelle. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 40, p. 13291–13299, 14 set. 2018.

TESSARI, L.; CAVEZZI, A.; FRULLINI, A. Preliminary Experience with a New Sclerosing Foam in the Treatment of Varicose Veins. **Dermatologic Surgery**, v. 27, n. 1, p. 58–60, 1 jan. 2001.

THEANDER, K.; PUGH, R. J. Synergism and foaming properties in mixed nonionic/fatty acid soap surfactant systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 1, p. 9–17, 1 nov. 2003.

TIWARI, S.; NAMSANI, S.; SINGH, J. K. Effect of salt on the adsorption of ionic surfactants at the air-water interface. **Journal of Molecular Liquids**, v. 360, p. 119498, ago. 2022.

WANG, J.; NGUYEN, A. V.; FARROKHPAY, S. Effects of surface rheology and surface potential on foam stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 488, p. 70–81, 1 jan. 2016.

WANG, Q.-G.; WANG, D.; WANG, H.; XU, C. Influence of alkyl polyglucoside and fatty alcohol ether sulfate on the foaming and wetting properties of sodium dodecyl benzene sulfonate for mine dust control. **Powder Technology**, v. 345, p. 91–98, 1 mar. 2019.

WANG, X. et al. Study on Foaming Properties and Dynamic Surface Tension of Sodium Branched-alkyl Benzene Sulfonates. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 137–143, 5 jan. 2009.

WARD, A. F. H.; TORDAI, L. Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions I. The Role of Diffusion in Time-Effects. **Journal of Chemical Physics**, v. 14, n. 7, p. 453–461, 1 jul. 1946.

WILSON, A. **Foams: Physics, Chemistry and Structure**. London: Springer London, 1989.

XUE, C.; ZHAO, H.; WANG, Q.; ZHANG, K.; LI, Y. Interfacial molecular array behaviors of mixed surfactant systems based on sodium laurylglutamate and the effect on the foam properties. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 1427–1434, 18 dez. 2017.

XUE, Z. et al. Ultradry Carbon Dioxide-in-Water Foams with Viscoelastic Aqueous Phases. **Langmuir**, v. 32, n. 1, p. 28–37, 2016.

YANG, J.; FABER, I.; BERTON-CARABIN, C. C.; NIKIFORIDIS, C. V.; VAN DER LINDEN, E.; SAGIS, L. M. C. Foams and air-water interfaces stabilised by mildly

purified rapeseed proteins after defatting. **Food Hydrocolloids**, v. 112, p. 106270, mar. 2021.

YU, Y.; JIN ZHAO; BAYLY, A. E. Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, p. 517–527, 2008.

ZAWALA, J.; WIERTEL-POCHOPIEN, A.; KOWALCZUK, P. B. Critical Synergistic Concentration of Binary Surfactant Mixtures. **Minerals**, v. 10, n. 2, p. 192, 20 fev. 2020^a.

ZAWALA, J.; WIERTEL-POCHOPIEN, A.; LARSEN, E. KOWALCZUK, P. B. Synergism between Cationic Alkyltrimethylammonium Bromides (C_n TAB) and Nonionic *n*-Octanol in the Foamability of Their Mixed Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 3, p. 1159–1167, 2020^b.

ZHAN, F. et al. Complexation between sodium caseinate and gallic acid: Effects on foam properties and interfacial properties of foam. **Food Hydrocolloids**, v. 99, p. 105365, fev. 2020.

ZHAO, H.; BAI, Y.; SUN, H.; LI, Y. Study of the molecular array behaviours and interfacial activities of green surfactant alkyl polyglycoside and the mixed systems with other surfactants on oil–water interface. **Molecular Simulation**, v. 43, n. 13-16, p. 1107–1115, 13 jun. 2017.

ZHOLOB, S. A.; MAKIEVSKI, A. V.; MILLER, R.; FAINERMAN, V. B. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 134-135, p. 322–329, out. 2007.

ZHOU, J.; RANJITH, P. G.; WANNIARACHCHI, W. A. M. Different strategies of foam stabilization in the use of foam as a fracturing fluid. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 102104, fev. 2020.

ZHOU, Q.; ROSEN, M. J. Molecular Interactions of Surfactants in Mixed

Monolayers at the Air/Aqueous Solution Interface and in Mixed Micelles in Aqueous Media: The Regular Solution Approach. **Langmuir**, v. 19, n. 11, p. 4555–4562, 23 abr. 2003.

ZIMMERMAN, J. B.; ANASTAS, P. T.; ERYTHROPEL, H. C.; LEITNER, W. Designing for a green chemistry future. **Science**, v. 367, n. 6476, p. 397–400, 24 jan. 2020.

Anexos

8.1. Algoritmo para a determinação das propriedades (em água) de equilíbrio e do pC20 correspondentes aos surfactantes 9EO e 12EO “como recebidos”

```
//Determinação das Propriedades de Equilíbrio dos Surfactantes Derivados de Cardanol (9EO e 12EO)
clc
clear
close()
close()
close()
close()
close()
close()

//Constantes
R = 8.314 //Constante Universal dos Gases, em J/(mol*K)
T = 298.15 //Temperatura, em K
NA = 6.022*10^23 //Número de Avogadro
V = 100*10^-6 //As medidas foram feitas em %m/m, ou seja, a porcentagem é calculada em cima do mL de solução. Este valor é o do volume em m³
MMw = 18.02 //Massa molar da água, em g/mol
pw = 1000 //Densidade da água a 25 °C, em g/L. Como as densidades dos surfactantes derivados de cardanol informadas em suas fichas técnicas possuíam magnitudes muito próximas a esta, considerou-se pnEO = pw.

//Determinação das Massas Molares dos Surfactantes
mH = 1.00784 //Massa molar de átomos de hidrogênio, em g/mol
mC = 12.011 //Massa molar de átomos de carbono, em g/mol
mO = 15.999 //Massa molar de átomos de oxigênio, em g/mol
mCauda = 21*mC + 31*mH //Massa molar da cauda carbônica, comum a todos os surfactantes, em g/mol
mPonta = mO + mH //Massa molar do grupo hidroxila que termina a cabeça hidrofílica
mEO = 4*mH + 2*mC + mO //Massa molar do grupo etóxi
z = [7 9 12] //Número de unidades etóxi de cada surfactante
MM7EO = mCauda + z(1)*mEO + mPonta //Massa Molar do 7EO, em g/mol
MM9EO = mCauda + z(2)*mEO + mPonta //Massa Molar do 9EO, em g/mol
MM12EO = mCauda + z(3)*mEO + mPonta //Massa Molar do 12EO, em g/mol

//Determinação da CMC do 9EO -> Partindo de uma Análise Visual do Gráfico de Tensão x Logaritmo Natural da Concentração

//Resultados para o 9EO
c9 = [0 1.02*10^-5 5.11*10^-5 1.02*10^-4 5.11*10^-4 0.00102 0.00511 0.01023 0.02557 0.05114 0.10228] //
Concentração de 9EO, em %m/m
y9 = [71.64 70.7 60.3 55.9 45.5 42.1 35.4 35.1 34.8 34.2 33.9] //Tensão Superficial das Soluções de 9EO, em mN/m

n = length(y9)
lnc9 = log(c9(2:n))

show_window(0)
plot(lnc9,y9(2:n),'d','markerEdgeColor','magenta4','linecolor','white') //Gráfico de Tensão Superficial versus
Concentração Mássica para o 9EO
xlabel('Tensão Superficial x Logaritmo Natural da Concentração Mássica','(lnCm)')
ylabel('Tensão Superficial/(mN/m)')
```

```

l = input('Insira o valor, para o 9EO, em que o perfil da curva parece estabilizar-se em torno de um valor de tensão
superficial ') //5.8
CMC9m = exp(l) //Concentração Mássica Crítica do 9EO
disp('A Concentração Mássica Crítica, para o 9EO, é de, em %m/m',CMC9m)

c12 = [0 1.04*10^-5 5.2*10^-5 1.04*10^-4 5.2*10^-4 0.00104 0.0052 0.01041 0.02602 0.05204 0.10409] //
Concentração de 12EO, em %m/m
y12 = [70.98 68.3 63.1 58.6 52.1 46.9 37.8 37.2 37.4 37.1 37.1] // Tensão Superficial das Soluções de 12EO, em mN/m

lnc12 = log(c12(2:n))

show_window(1)
plot(lnc12,y12(2:n),'o','markerEdgeColor','darkgreen','linecolor','white') //Gráfico de Tensão Superficial versus
Concentração Mássica para o 12EO
xlabel('Tensão Superficial x Logaritmo Natural da Concentração Mássica','(lnCm)','Tensão Superficial/(mN/m)')

w = input('Insira o valor, para o 12EO, em que o perfil da curva parece estabilizar-se em torno de um valor de tensão
superficial ') //5.2
CMC12m = exp(w)

disp('A Concentração Mássica Crítica, para o 12EO, é de, em %m/m',CMC12m)

//Determinação das Propriedades Superficiais dos Surfactantes
//Interpolação Linear para a Determinação de c20 -> Concentração capaz de fazer a tensão superficial de equilíbrio da
solução decair 20 mN/m
//9EO
C9 = c9/(MM9EO*V) //Concentrações molares do 9EO, em mol/m³
y920 = y9(1) - 20 //Tensão superficial correspondente a C20 para o 9EO, em mN/m
f = (y9(4) - y9(5))/(C9(4) - C9(5)) //Parâmetro auxiliar
C920 = (C9(4) - (y9(4) - y920)/f)
pC920 = -log10(C920)

//Concentração Micelar Crítica e Demais Propriedades
CMC9 = CMC9m/(MM9EO*V) //Concentração Molar Crítica (CMC) do 9EO, em mol/m³
lnC9 = log(C9)
C9M = C9/1000
lnC9M = log(C9M)
y9eq = mean(y9(6:n))
CMC9molaridade = CMC9*10^-3 //CMC em mol/L
CMC9vol = CMC9*(MM9EO*V) //CMC em % v/v ~ % m/m
G9max = -1/(R*T)*((y9eq-y9(2))*10^-3)/(log(CMC9)-lnC9(2)) //Utilizando C = CMC para calcular a concentração de
excesso máxima, em mol/m²
A9mol = 1/(G9max*NA)

//Cálculo de Energia Livre de Micelização Molar
//Determinação da CMC em termos de Fração Molar
//Em 1 L (1000 g)de solução, há CMC mols de nEO
m9CMC = CMC9molaridade*MM9EO //Massa de 9EO em 1 L de solução
mw9 = pw - m9CMC //Massa de água em 1 L de solução
nw9CMC = mw9/MMw //Número de mols de água em 1 L de solução quando c9EO = CMC
xCMC9 = CMC9molaridade/(CMC9molaridade + nw9CMC)
DmicG9 = R*T*log(xCMC9) //Energia livre de micelização, em J/mol

//12EO
//Interpolação Linear para a Determinação de c20
C12 = c12/(MM12EO*V) //Concentrações molares do 12EO, em mol/m³
y1220 = y12(1) - 20
f = (y12(5) - y12(6))/(C12(5) - C12(6))
C1220 = (C12(4) - (y12(4) - y1220)/f)
pC1220 = -log10(C1220)

//Concentração Micelar Crítica e Demais Propriedades

```


//Anexo 8.2. - Algoritmo para os cálculos dos coeficientes de difusão ($K_{diff}|_{t \rightarrow 0}$ e $K_{diff}|_{t \rightarrow \infty}$) dos sistemas nEO-água a 2,0% v/v

clc

clear

close()

close()

close()

close()

//Constantes

R = 8.314 //Constante Universal dos Gases, em J/(mol*K)

T = 298.15 //Temperatura, em K

NA = 6.022*10²³ //Número de Avogadro

V = 100*10⁻⁶//As medidas foram feitas em %m/m, ou seja, a porcentagem é calculada em cima do mL de solução. Este valor é o do volume em m³

Cg = 0.02 //Concentração no bulk, em % v/v

pi = 3.141592

//Determinação das Massas Molares dos Surfactantes

mH = 1.00784 //Massa molar de átomos de hidrogênio, em g/mol

mC = 12.011 //Massa molar de átomos de carbono, em g/mol

mO = 15.999 //Massa molar de átomos de oxigênio, em g/mol

mCauda = 21*mC + 31*mH //Massa molar da cauda carbônica, comum a todos os surfactantes, em g/mol

mPonta = mO + mH //Massa molar do grupo hidroxila que termina a cabeça hidrofílica

mEO = 4*mH + 2*mC + mO //Massa molar do grupo etóxi

z = [7 9 12] //Número de unidades etóxi de cada surfactante

MM7EO = mCauda + z(1)*mEO + mPonta //Massa Molar do 7EO, em g/mol

MM9EO = mCauda + z(2)*mEO + mPonta //Massa Molar do 9EO, em g/mol

MM12EO = mCauda + z(3)*mEO + mPonta //Massa Molar do 12EO, em g/mol

//Dados de Tensão Superficial Dinâmica para os Sistemas nEO-Água a 2,0% v/v

y7 = fscanfMat('C:\Bloco de Notas\7EO.txt') //Tensão Superficial Dinâmica da Dispersão de 7EO, em mN/m

y9 = fscanfMat('C:\Bloco de Notas\9EO.txt') //Tensão Superficial Dinâmica da Solução de 9EO, em mN/m

y12 = fscanfMat('C:\Bloco de Notas\12EO.txt') //Tensão Superficial Dinâmica da Solução de 12EO, em mN/m

t = [0:1:length(y7)-1]

plot(t,y7,'s','markerEdgeColor','darkgreen','linecolor','white')

plot(t,y9,'d','markerEdgeColor','magenta4','linecolor','white')

plot(t,y12,'*','markerEdgeColor','royalblue','linecolor','white')

legend('7EO','9EO','12EO')

xtitle('Tensão Superficial Dinâmica para os Primeiros 200 s','t/s','Tensão Superficial/(mN/m)')

show_window(1)

//Coeficiente de Difusão para Intervalos Curtos (t->0)

t2 = [0:1:3]

n = length(t2)

for i = 1:n

 teta(i) = sqrt(t2(i))

end

y72 = [55.483 50.7335 49.078 48.0915]*10⁻³

y92 = [50.605 47.554 45.419 43.7785]*10⁻³

y122 = [48.975 44.973 42.755 41.359]*10⁻³

//Regressão Linear - Primeiros 3 Segundos

[a,b] = reglin(teta,y72)

[c,d] = reglin(teta,y92)

[e,f] = reglin(teta,y122)

```

for i = 1:n
    y7c(i) = a*teta(i) + b
    y9c(i) = c*teta(i) + d
    y12c(i) = e*teta(i) + f
end

plot(teta,y72,'s','markerEdgeColor','darkgreen','linecolor','white')
plot(teta,y92,'d','markerEdgeColor','magenta4','linecolor','white')
plot(teta,y122,'*', 'markerEdgeColor','royalblue','linecolor','white')
legend('7EO','9EO','12EO')
plot(teta,y7c,'green') //Gráfico de Tensão Superficial Calculada versus t^1/2 para o 7EO
plot(teta,y9c,'magenta') //Gráfico de Tensão Superficial Calculada versus t^1/2 para o 9EO
plot(teta,y12c,'blue') //Gráfico de Tensão Superficial Calculada versus t^1/2 para o 12EO
xlabel('Tensão Superficial x Raiz Quadrada do Tempo para o Primeiro Intervalo','(\sqrt{Tempo})/\sqrt{s}','Tensão Superficial/N.m^-1')
show_window(2)

//Análise dos Coeficientes de Determinação (R²)

SSR7 = 0
SST7 = 0
SSR9 = 0
SST9 = 0
SSR12 = 0
SST12 = 0

for i = 1:n
    SSR7(i) = SSR7 + (y72(i) - y7c(i))^2
    SSR7 = SSR7(i)
    SST7(i) = SST7 + (y72(i) - mean(y72))^2
    SST7 = SST7(i)

    SSR9(i) = SSR9 + (y92(i) - y9c(i))^2
    SSR9 = SSR9(i)
    SST9(i) = SST9 + (y92(i) - mean(y92))^2
    SST9 = SST9(i)

    SSR12(i) = SSR12 + (y122(i) - y12c(i))^2
    SSR12 = SSR12(i)
    SST12(i) = SST12 + (y122(i) - mean(y122))^2
    SST12 = SST12(i)
end
R27 = 1 - SSR7/SST7 //R² para a curva correspondente ao 7EO
R29 = 1 - SSR9/SST9 //R² para a curva correspondente ao 9EO
R212 = 1 - SSR12/SST12 //R² para a curva correspondente ao 12EO
R2 = [R27 R29 R212] //Vetor com os valores de R² reunidos
m = length(R2)
disp(R2)

//Cálculo dos Coeficientes de Difusão para Intervalos Curtos (Kdiff)
C07 = Cg/(MM7EO*V)
C09 = Cg/(MM9EO*V)
C012 = Cg/(MM12EO*V)

C0 = [C07 C09 C012] //Vetor de Concentrações em mol/m³
alfa = [a c e] //Vetor de Coeficientes Angulares

for j = 1:length(C0)
    Kdiff(j) = ((-alfa(j)*sqrt(pi))/(2*R*T*C0(j)))^2
end

//Coeficiente de Difusão para Intervalos Longos (t->oo)

```

//Aproximação para os primeiros x segundos

```
invtetad = (t(t2(n)+1:length(t))^-0.5)
```

//Regressão Linear - Intervalos Longos

//Raciocínio: selecionei um valor de t para representar $t \rightarrow \infty$ e considerei o final do intervalo linear como aquele para o qual se verificava uma inflexão no gráfico

```
plot(invtetad,y7(t2(n)+1:length(t)), 's', 'markerEdgeColor', 'darkgreen', 'linecolor', 'white')
```

```
plot(invtetad,y9(t2(n)+1:length(t)), 'd', 'markerEdgeColor', 'magenta4', 'linecolor', 'white')
```

```
plot(invtetad,y12(t2(n)+1:length(t)), '*', 'markerEdgeColor', 'royalblue', 'linecolor', 'white')
```

```
legend('7EO', '9EO', '12EO')
```

```
xtitle('Tensão Superficial x Inverso da Raiz Quadrada do Tempo', '1/\sqrt{Tempo}/1/\sqrt{s}', 'Tensão Superficial/N.m^-1')
```

```
show_window(3)
```

```
too = input('Digite o valor de t para o qual a linearidade parece começar ') //t->\infty. 16 s, aparentemente
```

```
w = input('Digite o valor de t para o qual o intervalo de linearidade pareça terminar ') //Tempo final de linearidade. 46 s, aparentemente
```

```
invteta = (t(too+1:length(t))^-0.5)
```

```
y7oo = y7(too+1:w)*10^-3
```

```
[g,h] = reglin(invteta(1:w-too),y7oo)
```

```
y7coo = g*invteta(1:w-too)+h
```

```
y9oo = y9(too+1:w)*10^-3
```

```
[o,p] = reglin(invteta(1:w-too),y9oo)
```

```
y9coo = o*invteta(1:w-too)+p
```

```
y12oo = y12(too+1:w)*10^-3
```

```
[q,r] = reglin(invteta(1:w-too),y12oo)
```

```
y12coo = q*invteta(1:w-too)+r
```

```
plot(invteta(1:w-too),y7oo,'s','markerEdgeColor','darkgreen','linecolor','white')
```

```
plot(invteta(1:w-too),y9oo,'d','markerEdgeColor','magenta4','linecolor','white')
```

```
plot(invteta(1:w-too),y12oo,'*','markerEdgeColor','royalblue','linecolor','white')
```

```
legend('7EO', '9EO', '12EO')
```

```
plot(invteta(1:w-too),y7coo,'green') //Gráfico de Tensão Superficial Calculada versus  $t^{-1/2}$  para o 7EO
```

```
plot(invteta(1:w-too),y9coo,'magenta') //Gráfico de Tensão Superficial Calculada versus  $t^{-1/2}$  para o 9EO
```

```
plot(invteta(1:w-too),y12coo,'blue') //Gráfico de Tensão Superficial Calculada versus  $t^{-1/2}$  para o 12EO
```

```
xtitle('Tensão Superficial x Inverso da Raiz Quadrada do Tempo', '1/\sqrt{Tempo}/1/\sqrt{s}', 'Tensão Superficial/N.m^-1')
```

//Análise dos Coeficientes de Determinação (R^2)

```
SSR7oo = 0
```

```
SST7oo = 0
```

```
SSR9oo = 0
```

```
SST9oo = 0
```

```
SSR12oo = 0
```

```
SST12oo = 0
```

```
for i = 1:length(y7coo)
```

```
SSR7oo(i) = SSR7oo + (y7oo(i) - y7coo(i))^2
```

```
SSR7oo = SSR7oo(i)
```

```
SST7oo(i) = SST7oo + (y7oo(i) - mean(y7oo))^2
```

```
SST7oo = SST7oo(i)
```

```
end
```

```
for i = 1:length(y9coo)
```

```
SSR9oo(i) = SSR9oo + (y9oo(i) - y9coo(i))^2
```

```
SSR9oo = SSR9oo(i)
```

```
SST9oo(i) = SST9oo + (y9oo(i) - mean(y9oo))^2
```

```
SST9oo = SST9oo(i)
```

```

end
for i = 1:length(y12coo)
    SSR12oo(i) = SSR12oo + (y12oo(i) - y12coo(i))^2
    SSR12oo = SSR12oo(i)
    SST12oo(i) = SST12oo + (y12oo(i) - mean(y12oo))^2
    SST12oo = SST12oo(i)
end
R27oo = 1 - SSR7oo/SST7oo //R2 para a curva correspondente ao 7EO
R29oo = 1 - SSR9oo/SST9oo //R2 para a curva correspondente ao 9EO
R212oo = 1 - SSR12oo/SST12oo //R2 para a curva correspondente ao 12EO
R2oo = [R27oo R29oo R212oo] //Vetor com os valores de R2 reunidos
m = length(R2oo)
disp(R2oo)

for i = 1:length(R2oo)
    if R2oo(i) < 0.99
        disp('Reinicie o programa e escolha outro valor de t|t->oo!')
    end
end

//Cálculo dos Coeficientes de Difusão para Intervalos Longos (Kdiffoo) -> 9EO e 12EO
C0oo = [C09 C012]
Gamma = [2.519235 1.952671]*10^-6 //Vetor de Concentrações de Excesso Máximas, em mol/m2, para o 9EO e o 12EO
alfaoo = [o q] //Vetor de Coeficientes Angulares

for j = 1:length(C0oo)
    Kdiffoo(j) = ((sqrt(pi))*(R*T*(Gamma(j)^2))/(2*C0oo(j)*alfaoo(j)))^2
end

//Comparativo dos Coeficientes Angulares e dos Valores de R2 para cada Curva de ynEO x t-1/2
mprintf("\n\n\tTratamento de Dados - Coeficientes de Difusão para Intervalos Curtos\n")
mprintf("\n\n\tCoeficientes Angulares (C.A.) e Valores de R2\n")
mprintf("\n\n\tC.A.|7EO\tC.A.|9EO\tC.A.|12EO\n")
printf("\t[kg/s^(5/2)]\t[kg/s^(5/2)]\t[kg/s^(5/2)]\n")
mprintf("\n\t%.7f \t %.7f \t %.7f\n",a,c,e)
mprintf("\n\n\tR2|7EO\t\t|R2|9EO\t\t|R2|12EO\n")
mprintf("\n\t%.7f \t %.7f \t %.7f\n",R2(1),R2(2),R2(3))

//Comparativo dos Coeficientes de Difusão
mprintf("\n\n\tCoeficientes de Difusão (Kdiff)\n")
mprintf("\n\n\tKdiff|7EO\tKdiff|9EO\tKdiff|12EO\n")
printf("\t[m2/s]\t\t[m2/s]\t\t[m2/s]\n")
mprintf("\n\t%e \t %e \t %e\n",Kdiff(1),Kdiff(2),Kdiff(3))

//Comparativo dos Coeficientes Angulares e dos Valores de R2 para cada Curva de ynEO x t-1/2
mprintf("\n\n\tTratamento de Dados - Coeficientes de Difusão para Intervalos Longos\n")
mprintf("\n\n\tCoeficientes Angulares (C.A.) e Valores de R2\n")
mprintf("\n\n\tC.A.|7EO\tC.A.|9EO\tC.A.|12EO\n")
printf("\t[kg/s^(5/2)]\t[kg/s^(5/2)]\t[kg/s^(5/2)]\n")
mprintf("\n\t%.7f \t %.7f \t %.7f\n",g,o,q)
mprintf("\n\n\tR2|7EO\t\t|R2|9EO\t\t|R2|12EO\n")
mprintf("\n\t%.7f \t %.7f \t %.7f\n",R2oo(1),R2oo(2),R2oo(3))

//Comparativo dos Coeficientes de Difusão para Intervalos Longos
mprintf("\n\n\tCoeficientes de Difusão (Kdiffoo)\n")
mprintf("\n\n\tKdiffoo|7EO\tKdiffoo|9EO\tKdiffoo|12EO\n")
printf("\t[m2/s]\t\t[m2/s]\t\t[m2/s]\n")
mprintf("\n\t\t\t %e \t %e\n",Kdiffoo(1),Kdiffoo(2))
disp('Não foi possível calcular o Coeficiente de Difusão para Intervalos Longos do 7EO por conta da indeterminação de sua Concentração de Excesso')

```

8.3. Algoritmo para as análises dos padrões de drenagem dos sistemas surfactante-água a 2,0% v/v

//Anexo 8.3. - Análises de Padrão de Drenagem para os Sistemas Surfactante-Água a 2,0% v/v

```
clc
clear
close()
close()
close()
close()
close()

t = [0:2:50] //Vetor com os pontos de tempo, em min

//Porcentagens de Líquido Drenadas para Cada Sistema ao Longo do Tempo

D7 = fscanfMat('C:\Bloco de Notas\D7.txt') //Porcentagens drenadas relativas ao 7EO
D9 = fscanfMat('C:\Bloco de Notas\D9.txt') //Porcentagens drenadas relativas ao 9EO
D12 = fscanfMat('C:\Bloco de Notas\D12.txt') //Porcentagens drenadas relativas ao 12EO
Dsds = fscanfMat('C:\Bloco de Notas\Dsds.txt') //Porcentagens drenadas relativas ao SDS

//Taxa de Drenagem até VD ~ = 70%
[a7,b7] = reglin(t(1:2),D7'(1:2))
[a9,b9] = reglin(t(1:21),D9'(1:21)) //O 9EO aparentou, com a exclusão de alguns pontos, manter-se com drenagem
"linear" por bastante tempo (o período linear dele é maior. Fazer a regressão, mas isso bate com os outros (linearidade
até uns 70% a 80% do volume terem sido drenados)
[a12,b12] = reglin(t(1:4),D12'(1:4))
[asds,bsds] = reglin(t(1:4),Dsds'(1:4))

for i = 1:2
    D7calc(i) = a7*t(i) + b7
    for j = 1:21
        D9calc(j) = a9*t(j) + b9
        for k = 1:4
            D12calc(k) = a12*t(k) + b12
            Dsdscalc(k) = asds*t(k) + bsds
        end
    end
end

//Análises dos Coeficientes de Determinação (R²) para a Reta de VDfinal ~ = 70% VL
SSR7 = 0
SST7 = 0
SSR9 = 0
SST9 = 0
SSR12 = 0
SST12 = 0
SSRsds = 0
SSTsds = 0

for i = 1:2
    SSR7(i) = SSR7 + (D7(i) - D7calc(i))^2
    SSR7 = SSR7(i)
    SST7(i) = SST7 + (D7(i) - mean(D7))^2
    SST7 = SST7(i)
end
for i = 1:21
    SSR9(i) = SSR9 + (D9(i) - D9calc(i))^2
    SSR9 = SSR9(i)
    SST9(i) = SST9 + (D9(i) - mean(D9))^2
    SST9 = SST9(i)
end
```

```

for i = 1:4
    SSR12(i) = SSR12 + (D12(i) - D12calc(i))^2
    SSR12 = SSR12(i)
    SST12(i) = SST12 + (D12(i) - mean(D12))^2
    SST12 = SST12(i)
end
for i = 1:4
    SSRsds(i) = SSRsds + (Dsds(i) - Dsdscale(i))^2
    SSRsds = SSRsds(i)
    SSTsds(i) = SSTsds + (Dsds(i) - mean(Dsds))^2
    SSTsds = SSTsds(i)
end

R7 = 1 - SSR7/SST7
R9 = 1 - SSR9/SST9
R12 = 1 - SSR12/SST12
Rsds = 1 - SSRsds/SSTsds

R1 = [R7 R9 R12 Rsds]
disp(R1)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
//Regressões para VD até cerca de 80%

[c7,d7] = reglin(t(2:4),D7'(2:4)) //7EO
[c9,d9] = reglin(t(19:25),D9'(19:25)) //9EO
[c12,d12] = reglin(t(4:8),D12'(4:8)) //12EO
[csds,dsds] = reglin(t(4:8),Dsds'(4:8)) //SDS

for i = 2:4
    D7calc2(i) = c7*t(i) + d7
    for j = 19:25
        D9calc2(j) = c9*t(j) + d9
        for k = 4:8
            D12calc2(k) = c12*t(k) + d12
            Dsdscale2(k) = csds*t(k) + dsds
        end
    end
end

//Análises dos Coeficientes de Determinação (R²) para a Reta de VDfinal ~ = 80% VL
SSR7 = 0
SST7 = 0
SSR9 = 0
SST9 = 0
SSR12 = 0
SST12 = 0
SSRsds = 0
SSTsds = 0

for i = 2:4
    SSR7(i) = SSR7 + (D7(i) - D7calc2(i))^2
    SSR7 = SSR7(i)
    SST7(i) = SST7 + (D7(i) - mean(D7))^2
    SST7 = SST7(i)
end
for i = 19:25
    SSR9(i) = SSR9 + (D9(i) - D9calc2(i))^2
    SSR9 = SSR9(i)
    SST9(i) = SST9 + (D9(i) - mean(D9))^2
    SST9 = SST9(i)
end

```

