



TENSOATIVOS

Química, propriedades e aplicações

DECIO DALTIM

Blucher



TENSOATIVOS

química, propriedades e aplicações

Blucher

DECIO DALVIN

TENSOATIVOS

química, propriedades e aplicações

Tensoativos: química, propriedades e aplicações

© 2011 Decio Daltin

1ª reimpressão – 2012

Editora Edgard Blücher Ltda.

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-012 – São Paulo – SP – Brasil

Tel 55 11 3078-5366

editora@blucher.com.br

www.blucher.com.br

Segundo Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed.
do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*,
Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer
meios, sem autorização escrita da Editora.

Todos os direitos reservados pela Editora
Edgard Blücher Ltda.

FICHA CATALOGRÁFICA

Daltin, Decio

Tensoativos: química, propriedades e
aplicações / Decio Daltin. – São Paulo:
Blucher, 2011.

Bibliografia.

ISBN 978-85-212-0585-2

1. Química 2. Tensoativos I. Título.

11-02685

CDD-541.34514

Índices para catálogo sistemático:
1. Tensoativos: Química 541.34514

Dedico este livro aos meus pais,
Alchimedes e Maria,
eles me mostraram o caminho
que passa por aqui.

Dedico também àqueles que foram importantes
na minha formação pessoal e profissional
Neyde, Oswaldo, Atílio, Ricardo e Mirna.
Foram e são exemplos para mim.

Sobre o autor

DECIO DALTIM é químico e mestre em físico-química pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo e tem especialização em tensoativos pelo Institute for Applied Surfactant Research – Oklahoma University – EUA. Atuou por dezenove anos em pesquisa e desenvolvimento de tensoativos para aplicações em agroquímicos, cosméticos, detergentes, couros, têxtil e fluidos hidráulicos na Oxiteno S.A. Desde 1999 atua na docência de nível superior, sendo atualmente professor dos cursos de química e engenharia química da Faculdade de São Bernardo do Campo e da Universidade do Grande ABC.

Apresentação

Os tensoativos são moléculas bastante especiais no mundo da Química. Apresentam afinidade por óleos, gorduras e superfícies das soluções com sólidos, líquidos ou gases, mas também pela água, podendo pertencer aos dois meios. Essas características permitem que os tensoativos sejam utilizados como conciliadores dessas fases imiscíveis, formando emulsões, espumas, suspensões, microemulsões ou propiciando a umectação, formação de filmes líquidos e detergência de superfícies. Essas propriedades fazem com que os tensoativos sejam utilizados em aplicações tão diversas como detergentes, agroquímicos, cosméticos, tintas, cerâmica, alimentos, tratamento de couros e têxteis, formulações farmacêuticas, óleos lubrificantes.

Este livro se originou da constatação de que os profissionais da Química envolvidos na aplicação de tensoativos normalmente usam da experiência prática ou de testes de diversos produtos na solução de problemas ou na preparação de formulações, o que demanda um longo trabalho, que nem sempre leva ao melhor resultado possível. O conhecimento das características físico-químicas dos tensoativos e de seu comportamento em solução direciona a escolha do tipo e quantidade de tensoativos, ou de suas misturas, para alcançar a melhor performance em cada uma dessas diversas aplicações. Este livro foi escrito com o objetivo permitir um melhor entendimento dessas características e, assim, os profissionais da Química possam desenvolver formulações ou resolver problemas de aplicação a partir do conhecimento de como os tensoativos se relacionam entre si, com os outros componentes da formulação e com os substratos envolvidos na aplicação.

A organização deste texto buscou facilitar o estudo geral dos tensoativos, tanto de seus diversos tipos, matérias-primas, formas de produção e das suas principais aplicações como na busca específica do entendimento de uma propriedade ou aplicação. Para isso, o capítulo inicial apresenta uma visão geral do que são os tensoativos, de seu comportamento em solução e de suas aplicações e propriedades mais comuns. Esse capítulo é introdutório a todos os capítulos subsequentes, explorando o conhecimento básico referente aos tensoativos e dos termos utilizados que facilitam

tam o entendimento dos capítulos referentes às diferentes propriedades dos tensoativos. O segundo capítulo mostra um breve histórico do desenvolvimento dos tensoativos e apresenta as suas características químicas mais comuns, suas classificações, matérias-primas, rotas de produção e comportamento no meio-ambiente. Os capítulos subsequentes tratam mais profundamente de cada uma das características dos tensoativos apresentadas no primeiro capítulo, aprofundando os conceitos teóricos envolvidos e os correlacionando com a performance na aplicação. Esse entendimento mais específico de cada característica dos tensoativos, associado ao conhecimento das diversas opções de uso e de seu comportamento no meio-ambiente, permite prever como um tensoativo se comportará em um determinado sistema, facilitando o planejamento do desenvolvimento de produtos formulados e a resolução de problemas de aplicação, objetivo principal deste livro.

Conteúdo

1 INTRODUÇÃO E PRIMEIROS CONCEITOS

1.1	Polaridade	1
1.2	Tensão superficial	7
1.2.1	Molhabilidade e umectação.....	9
1.3	Tensoativos	11
1.3.1	Características gerais dos tensoativos de acordo com sua polaridade	18
1.4	Comportamento dos tensoativos em solução	19
1.5	Principais aplicações dos tensoativos	28
1.5.1	Emulsões.....	28
1.5.2	Detergência.....	33
1.5.3	Espuma	35
	Referências	43

2 TIPOS DE TENSOATIVOS

2.1	Breve histórico do mercado de tensoativos	45
2.2	Classificação de acordo com o grupo polar (hidrofílico)	46
2.2.1	Tensoativos aniônicos.....	47
2.2.1.1	Sabões	48
2.2.1.2	Tensoativos sulfonados	52
2.2.1.3	Tensoativos sulfatados	57
2.2.1.4	Tensoativos carboximetilados.....	59
2.2.1.5	Tensoativos fosfatados	60
2.2.2	Tensoativos catiônicos.....	60
2.2.2.1	Tensoativos quaternários de amônio.....	62

2.2.2.2	Óxidos de amina	65
2.2.2.3	Etoxiaminas.....	66
2.2.2.4	Aminas graxas etoxiladas	66
2.2.2.5	Tensoativos catiônicos não nitrogenados	67
2.2.3	Tensoativos não iônicos	67
2.2.3.1	Etoxilação.....	68
2.2.3.2	Álcoois e alquifenóis etoxilados	75
2.2.3.3	Ésteres de ácidos graxos	75
2.2.3.4	Alquilpoliglicosídeos.....	76
2.2.3.5	Ésteres de anidrohexitoses cíclicas	77
2.2.3.6	Alcanolamidas	78
2.2.4	Tensoativos zwitteriônicos e anfóteros.....	79
2.2.5	Outros tipos de tensoativos.....	81
2.2.5.1	Tensoativos organo-siliconados	81
2.2.5.2	Tensoativos poliméricos	82
2.2.5.3	Tensoativos de origem natural (<i>green surfactants</i>) ..	84
2.3	Classificação de acordo com o grupo apolar (hidrofóbico)	86
2.3.1	Ácidos graxos naturais	86
2.3.2	Parafinas	87
2.3.3	Olefinas	87
2.3.4	Alquilbenzenos.....	87
2.3.5	Álcoois	87
2.3.6	Alquifenóis	88
2.3.7	Polipropilenoglicóis.....	89
2.3.8	Outros grupos hidrofóbicos	89
2.4	Alguns aspectos toxicológicos e ecológicos dos tensoativos	89
2.4.1	Aspectos dermatológicos dos tensoativos	90
2.4.2	Aspectos ambientais dos tensoativos.....	92
2.4.2.1	Toxicidade aquática.....	92
2.4.2.2	Biodegradabilidade.....	93
2.4.2.3	Bioacumulação.....	95
2.4.2.4	Fatores relevantes aos tensoativos no meio ambiente	96
2.4.2.5	Dependência do aspecto ambiental em relação à estrutura do tensoativo	98
	Referências	100

3 TENSÃO SUPERFICIAL – A SUPERFÍCIE LÍQUIDO–GÁS

3.1	Interface.....	101
-----	----------------	-----

3.2	Tensão superficial e interfacial.....	101
3.3	Tensão superficial dinâmica	106
3.4	Excesso superficial	107
3.5	Medidas de tensão superficial.....	112
3.5.1	Método de placa de Wilhelmy	112
3.5.2	Método do anel de Du Nouy	112
3.5.3	Método da gota pendente	113
3.5.4	Método da gota giratória.....	113
3.5.5	Método da pressão máxima de bolha.....	114
3.5.6	Método de coluna capilar	114
3.5.7	Método do peso da gota	116
	Referências	117
4	ADSORÇÃO – A SUPERFÍCIE LÍQUIDO–SÓLIDO	
4.1	Mecanismos de adsorção.....	119
4.2	Determinação da adsorção em sistemas dispersos	125
4.3	Adsorção de tensoativos em superfícies hidrofóbicas	127
4.4	Adsorção de tensoativos em superfícies hidrofílicas.....	131
4.5	Competição na adsorção	133
4.6	Aplicações da adsorção	134
	Referências	136
5	CAPILARIDADE E UMECTAÇÃO	
5.1	Ângulo de contato	137
5.2	Diferenças de pressão entre fases.....	139
5.3	Situações fora do equilíbrio	143
5.3.1	Umectação de superfícies sólidas limpas	143
5.3.2	Umectação de superfícies sólidas com sujidades	148
5.4	Umectação de materiais têxteis	149
5.5	Tensão superficial crítica para umectação.....	152
5.6	Agentes umectantes	153
5.7	Agentes hidrofobizantes.....	155
	Referências	155
6	MICELAS E OUTROS AGREGADOS	
6.1	Concentração micelar crítica (CMC)	158
6.1.1	Varição da CMC com a estrutura química do tensoativo.....	160
6.1.2	Varição da CMC com a temperatura	162

6.1.3	Variação da CMC com a adição de outros componentes à solução.....	163
6.2	Variação da solubilidade dos tensoativos com a temperatura	164
6.3	Variação do tamanho e da estrutura das micelas.....	167
6.4	Tensoativos organizados como cristais líquidos.....	169
6.5	Geometria molecular como parâmetro para formação de agregados	171
6.6	Diagramas de fases para soluções de tensoativos.....	177
6.7	Micelas mistas	181
	Referências	187

7 SOLUBILIZAÇÃO MICELAR E MICROEMULSÕES

7.1	Solubilização micelar.....	189
7.2	Microemulsões.....	194
7.3	A escolha do sistema tensoativo.....	212
7.4	O futuro das microemulsões e solubilização micelar.....	215
	Referências	217

8 EMULSÕES

8.1	Instabilidade das emulsões	219
8.2	Emulsionamento	221
8.3	Fatores mecânicos e de fluxo	222
8.4	Processos de emulsionamento.....	225
8.4.1	Agitação intermitente	226
8.4.2	Misturadores de hélice e turbina.....	226
8.4.3	Homogeneizadores por orifício.....	226
8.4.4	Moinho coloidal.....	226
8.4.5	Dispensor ultrassônico.....	227
8.5	Fatores de estabilização das emulsões	228
8.5.1	Mecanismos de quebra de emulsões.....	228
8.5.1.1	Velocidade de ascensão ou sedimentação.....	231
8.5.1.2	Drenagem da película delgada	231
8.5.1.3	Amadurecimento de Ostwald (Ostwald <i>ripening</i>)	233
8.5.2	Forças de estabilização de emulsões.....	234
8.5.2.1	Estabilização eletrostática	234
8.5.2.2	Estabilização estérica ou polimérica	236
8.5.2.3	Estabilização por partículas sólidas.....	236

8.5.2.4	Estabilização por sistemas lamelares	236
8.5.2.5	Estabilização por diferença de pressão osmótica.....	238
8.5.2.6	Combinação de mecanismos de estabilização	238
8.5.3	Teoria DLVO de estabilidade de emulsões	240
8.5.4	Tensoativos auxiliares na preparação de emulsões.....	241
8.6	Selecionando os tensoativos.....	242
8.6.1	Balço hidrofílico lipofílico.....	242
8.6.2	Temperatura de inversão de fase (PIT).....	248
8.6.3	Energia coesiva e parâmetros de solubilidade de Hildebrand ..	249
8.6.4	Relações entre HLB e parâmetros de solubilidade totais dos tensoativos.....	255
8.6.5	Aplicações dos conceitos de HLB, PIT, parâmetros de solubilidade e geometria das moléculas no emulsãoamento..	255
8.7	Substituição de tensoativos não iônicos em emulsões.....	256
8.8	Adsorção dinâmica dos tensoativos como direcionador para formação de um tipo de emulsão	257
8.9	Emulsões múltiplas	259
8.10	Reologia de emulsões.....	260
8.10.1	Curvas de fluxo e viscosidade	261
8.10.2	Comportamento Newtoniano	262
8.10.3	Comportamentos reológicos não Newtonianos	262
8.10.3.1	Comportamento pseudoplástico.....	263
8.10.3.2	Comportamento dilatante.....	264
8.10.3.3	Comportamento plástico	265
8.10.3.4	Comportamento plástico de Bingham	265
8.10.3.5	Comportamento tixotrópico	265
8.10.4	Viscosidade das emulsões	265
8.10.4.1	Efeitos eletroviscosos.....	266
8.11	Desemulsificação.....	269
	Referências	270
9	ESPUMAS	
9.1	Formação de espumas.....	274
9.2	Estabilidade das espumas.....	275
9.3	Controle do poder espumante e da persistência da espuma....	280
9.4	Correlação de formação de espuma com a estrutura do tensoativo	282
9.5	Efeito de aditivos nas propriedades da espuma.....	286
	Referências	288

10 SUSPENSÕES

10.1 Flocos e aglomerados	290
10.2 Mecanismos de estabilização de suspensões	291
10.2.1 Estabilização eletrostática e a dupla camada elétrica	292
10.2.2 Potencial zeta.....	293
10.2.2.1 Ponto isoelétrico (PIE).....	295
10.2.3 Estabilização estérica.....	296
10.2.4 Estabilização eletroestérica	299
10.3 Aspectos da preparação de suspensões	302
Referências	303

11 APLICAÇÕES DOS TENSOATIVOS

11.1 Processos industriais	305
11.1.1 Tensoativos na indústria têxtil.....	305
11.1.2 Tensoativos na indústria de couros	307
11.1.3 Tensoativos na indústria de petróleo	307
11.1.4 Tensoativos nas formulações agroquímicas	308
11.1.5 Tensoativos na indústria de alimentos	309
11.1.6 Separação de minérios por flotação	310
11.1.7 Quebra de emulsões em processos de separação industriais ..	311
11.1.8 Tensoativos na indústria de celulose.....	312
11.1.9 Tensoativos na polimerização em emulsão	313
11.1.10 Tensoativos na construção civil	313
11.1.11 Tensoativos na extinção de incêndios.....	314
11.1.12 Tensoativos em tintas	315
11.1.13 Tensoativos em <i>metalworking</i>	316
11.1.14 Tensoativos em produtos de limpeza.....	316
11.1.15 Tensoativos em cosméticos.....	317
11.2 Saúde e bioaplicações	317
11.2.1 Surfactante pulmonar	317
11.2.2 Monocamada córnea	318
11.2.3 Emulsão de ativos farmacêuticos.....	318
11.2.4 Tensoativos como bactericidas.....	319
Referências	319

ÍNDICE REMISSIVO	321
-------------------------------	------------

1

Introdução e primeiros conceitos

Esta introdução aos tensoativos aborda os conceitos básicos de forma rápida e simplificada. O objetivo é abranger os principais fenômenos ligados aos tensoativos e permitir ao leitor uma visão geral do que são tensoativos, de como atuam e de suas aplicações. Este capítulo também revisa a química básica envolvida, e apresenta os termos mais utilizados na química de tensoativos, facilitando o entendimento dos capítulos posteriores, nos quais os fenômenos são tratados mais profundamente.

1.1 POLARIDADE

É bastante conhecida uma regra para indicar a solubilidade ou miscibilidade de substâncias. A regra é que substâncias polares dissolvem ou se misturam em substâncias polares, e que substâncias apolares dissolvem ou se misturam somente em substâncias apolares. Apesar de apresentar muitas exceções, esta regra ajuda a entender a interação entre as moléculas de dois compostos (normalmente líquidos) na formação de uma solução ou de uma mistura em fases distintas.

Um exemplo típico de composto polar é a água. Para o composto apolar pode se utilizar um hidrocarboneto, composto essencialmente de carbono e hidrogênio, ou um óleo.

A polaridade de uma molécula é resultado das suas ligações químicas (se estas são polares ou não) e de sua estrutura. As ligações químicas entre dois átomos podem ser polares ou apolares. A polaridade de uma ligação é maior ou menor, dependendo da eletronegatividade dos átomos envolvidos. A eletronegatividade é uma propriedade periódica, como é mostrado na tabela periódica da Figura 1.1, e se caracteriza pela força de atração do núcleo de um átomo aos elétrons vizinhos. Essa

atração, que depende principalmente da massa atômica e do raio dos átomos envolvidos, atua sobre todos os elétrons da vizinhança, inclusive sobre aqueles que não estão envolvidos na própria ligação química daquele átomo.

H 2,1																	He
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 3,0	Kr
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Figura 1.1

A eletronegatividade dos átomos na tabela periódica (em eV), de maneira geral, cresce da esquerda para a direita e de baixo para cima. Os gases nobres normalmente são exceção às propriedades periódicas, fazendo com que o flúor seja o átomo mais eletronegativo.

A eletronegatividade varia em uma escala inicialmente proposta por Linus Pauling (trabalho pelo qual ganhou o Prêmio Nobel de 1954) e calculada por Millikan (por sua vez, Nobel de 1966). A escala de eletronegatividade é medida em elétron-volt (eV), o átomo menos eletronegativo (o frâncio) apresenta valor 0,7 eV e o mais eletronegativo (flúor) o valor de 4,0 eV. Átomos como flúor (F), oxigênio (O), cloro (Cl), nitrogênio (N) e enxofre (S) são considerados de alta eletronegatividade.

Quando dois átomos de mesma eletronegatividade (mesma força de atração pelos elétrons) formam uma ligação covalente; essa ligação é chamada de ligação apolar, pois os elétrons envolvidos estão estatisticamente distribuídos na região próxima a cada átomo. Caso os átomos apresentem diferença de eletronegatividade, a ligação covalente pode transformar-se em uma ligação covalente polar, em que os elétrons envolvidos se deslocam, estatisticamente, na direção do átomo mais eletronegativo (Figura 1.2). Caso a diferença de eletronegatividade seja maior que 1,7 eV, o deslocamento dos elétrons é muito grande, fazendo com que o átomo menos eletronegativo praticamente “perca” esses elétrons. Nesse caso, temos a formação de uma ligação iônica, na qual o átomo mais eletronegativo é o ânion.

O deslocamento estatístico dos elétrons da ligação no sentido do átomo mais eletronegativo torna esse átomo mais negativo, já que elétrons apresentam carga negativa. Essa carga adquirida pelo átomo mais eletronegativo é chamada de carga parcial e será tanto mais intensa quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos da ligação. Como mostra Figura 1.2, a ligação entre o carbono e o hidrogênio é menos polar que a ligação entre o carbono e o oxigênio. No entanto,

as duas ligações são covalentes polares, pois a diferença entre as eletronegatividades é menor que 1,7 eV.

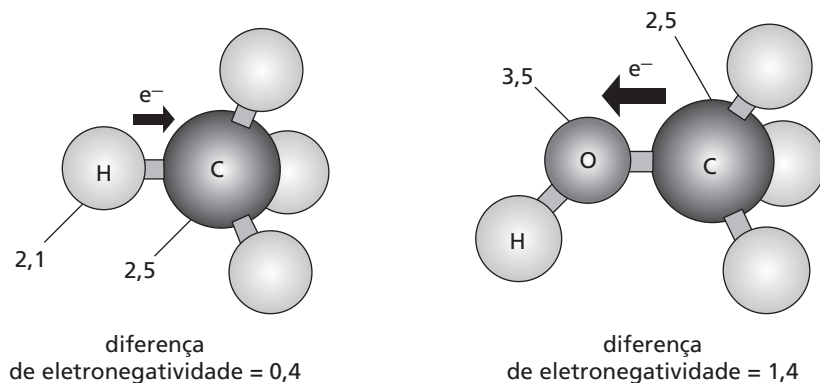


Figura 1.2

A diferença de eletronegatividade desloca estatisticamente os elétrons na direção do átomo mais eletronegativo. A diferença de eletronegatividade de 0,4 eV indica uma ligação menos polar que aquela que apresenta diferença de 1,0 eV.

No caso da água, a molécula é polar em virtude da grande diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o oxigênio (1,4 eV) e também da forma angular da molécula, como mostrado na Figura 1.3.

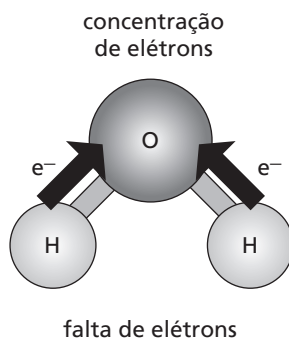


Figura 1.3

A molécula de água apresenta um ângulo de $104,5^\circ$ em virtude das repulsões eletrostáticas internas da molécula. A água só é uma molécula polar pelo fato de apresentar uma forma angular.

Na molécula de água a concentração estatística dos elétrons está fortemente deslocada no sentido do átomo de oxigênio. Poderíamos então simplificar a molécula de água como sendo uma estrutura (representada como uma elipse na Figura 1.4)

na qual existe uma região com concentração de cargas negativas (excesso de elétrons) e outra região oposta com concentração de cargas positivas (falta de elétrons). Isso só ocorre por causa da polaridade das ligações e do ângulo formado entre elas.

Essas concentrações de cargas geram polos negativo e positivo distintos e em lados opostos, tornando a molécula de água uma estrutura polar.

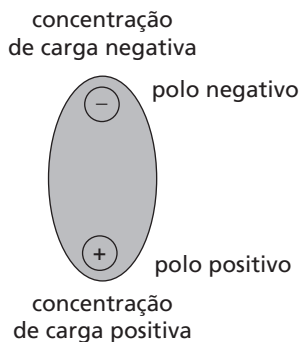


Figura 1.4

Representação da polaridade da água.

A geometria das moléculas é decisiva na sua polaridade. Compostos formados por ligações entre átomos de eletronegatividade diferente podem ser apolares, de acordo com sua estrutura. Compostos de carbono apresentam suas quatro ligações de forma que os átomos ligados formam um tetraedro. Nesse caso, quando o carbono está ligado a quatro outros átomos iguais (como no metano) ou a átomos de eletronegatividade próxima (como nas cadeias orgânicas), o composto formado pode ser apolar, como mostra Figura 1.5.

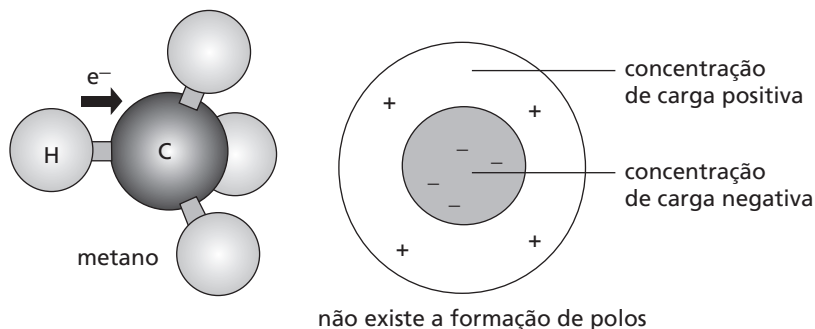


Figura 1.5

Normalmente, ligações com o carbono são apolares por causa da estrutura tetraédrica da molécula. Existe a concentração de cargas, mas não a formação de polos distintos em lados opostos da molécula.

Nesse caso, existe o deslocamento dos elétrons em direção ao átomo de carbono, no entanto a soma vetorial desses deslocamentos é zero. A concentração das cargas negativas se dá no centro da molécula (ou nos átomos de carbono), não havendo a criação de polos distintos. Nas cadeias orgânicas, sejam elas lineares ou ramificadas, esse efeito se multiplica, gerando moléculas apolares. Por causa disso, a grande maioria das moléculas orgânicas é apolar.

Se, em uma molécula de estrutura carbônica, um dos átomos for substituído por um átomo muito eletronegativo, essa molécula pode passar a ser polar, como mostrado na Figura 1.6.

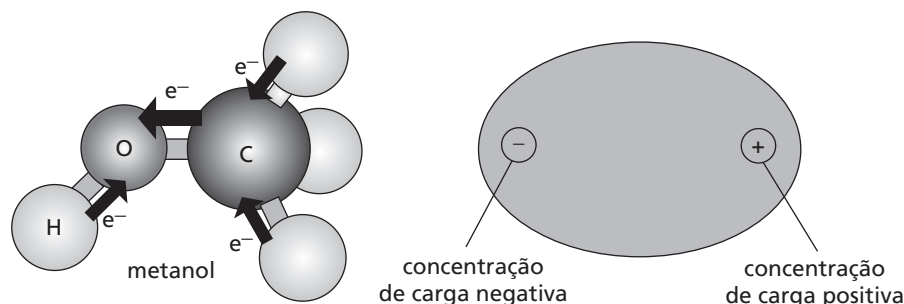


Figura 1.6

Um átomo mais eletronegativo pode tornar a molécula polar.

No caso da Figura 1.6, a presença de um átomo de oxigênio gera uma região de concentração de elétrons deslocada do centro da molécula, fazendo com que o metanol seja uma molécula polar, enquanto o metano é uma molécula apolar.

Com essas definições, podem-se discutir mais profundamente quais são as características moleculares que tornam verdadeira, na maioria dos casos, a regra discutida no início do capítulo. Caso coloquemos um composto orgânico, como um hidrocarboneto, em um frasco com água, e agitemos, os dois compostos se misturarão, mas ocorrerá a formação de duas fases distintas após algum tempo. Isso pode ser explicado pelas interações entre as moléculas do hidrocarboneto e entre as da água. Entre as moléculas dos hidrocarbonetos existem forças de atração fracas que as mantêm unidas. Essas forças são essencialmente a força de Van der Waals e a atração por dipolo induzido, conforme Figura 1.7.

A força de Van der Waals é bastante fraca e existe entre qualquer molécula que esteja próxima de outra. A força de atração de dipolo induzido ocorre sempre que um dos átomos, por probabilidade estatística, se torna mais negativo ou positivo em virtude do deslocamento dos elétrons dentro da molécula. Esse dipolo momentâneo induz o dipolo na molécula vizinha e gera uma força de atração de duração muito curta, por isso, pouco efetiva na atração entre as moléculas. Portanto, as forças de atração intermoleculares para os hidrocarbonetos são fracas.

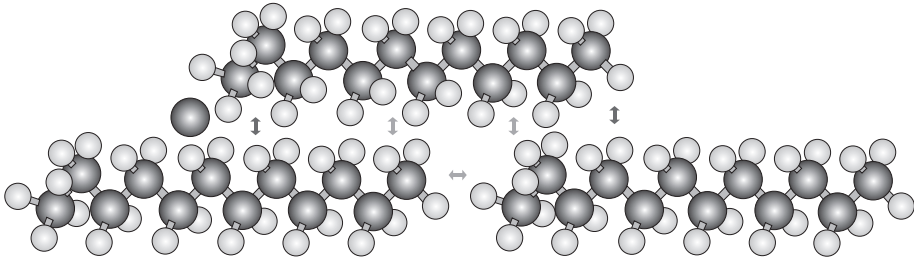


Figura 1.7

Forças de atração intermoleculares fracas nos hidrocarbonetos.

No caso das moléculas polares, as forças de atração eletrostática são fortes e permanentes (forças de dipolo forte), pois existem polos negativos e positivos bem definidos em cada molécula. Além disso, a forte polaridade faz com que existam entre as moléculas de água as chamadas ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio), gerando mais forças de atração entre elas (Figura 1.8). Essas forças, somadas às forças de Van der Waals, fazem com que seja mais difícil separar as moléculas de compostos polares do que aquelas de compostos apolares.

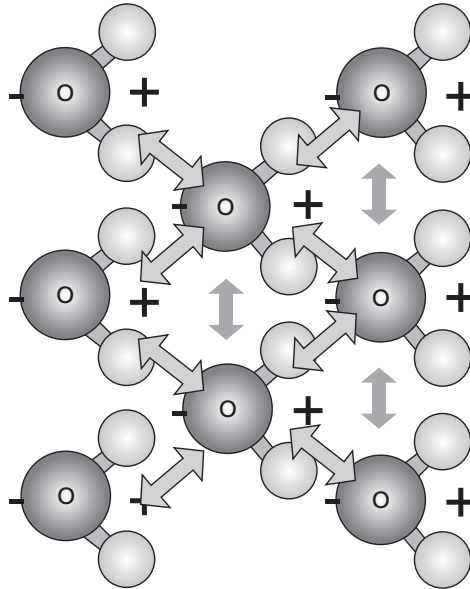


Figura 1.8

As moléculas de água, por serem polares, apresentam grandes forças de atração intermoleculares.

Voltando ao exemplo de agitação de um hidrocarboneto com água em um frasco, para que uma molécula de um hidrocarboneto possa entrar nessa estrutura, deveria

vencer as forças de atração entre as moléculas de água. Essas forças seriam substituídas por forças muito menores, já que o hidrocarboneto não apresenta polaridade. Essa substituição de forças de grande magnitude por forças de atração menores não é espontânea.

A solubilidade em água depende da formação de novas forças de dipolo fortes entre as moléculas, em substituição às quebradas na solubilização (para isso a nova molécula inserida na estrutura também deveria ser polar). Como um hidrocarboneto não apresenta essas novas forças de dipolo forte com a água, o hidrocarboneto é “expulso” pelas moléculas de água que se atraem novamente. É por isso que os hidrocarbonetos não são solúveis em água.

Outra forma de solubilização em água é a formação de novas forças de dipolo iônicas (mais fortes que as forças de dipolo forte) o que ocorre na solubilização de um sal em água. A força de dipolo iônica é mais forte que a atração entre as moléculas de água, então elas se deslocam para solubilizar o íon.

Por outro lado, quando se agita a mistura de água e hidrocarboneto no frasco, moléculas de água também penetram entre molécula de hidrocarboneto. A solubilidade da água na fase orgânica ocorre, pois existem forças de Van der Waals entre a água e o hidrocarboneto, o que estabilizaria essa mistura. No entanto, a existência de grandes forças de atração entre as moléculas de água dissolvidas no hidrocarboneto tende a fazer com que as moléculas de água dissolvidas no hidrocarboneto se agrupem, formando gotículas de água que se separam por diferença de densidade. Portanto, as moléculas de água podem até ser dissolvidas na fase orgânica, contanto que em concentrações muito baixas, concentrações estas que evitariam que as moléculas de água pudessem se agrupar. É por isso que a água é pouco solúvel em hidrocarbonetos.

1.2 TENSÃO SUPERFICIAL

Como visto, cada molécula de água sofre forte atração das moléculas vizinhas. Cada molécula de água tem um número de moléculas vizinhas que a atraem, mas a soma vetorial das forças de atração tem uma resultante nula, já que há vizinhas por todos os lados. No entanto, isso não ocorre com as moléculas de água que estão na superfície (Figura 1.9).

As moléculas de água localizadas na superfície sofrem a atração das moléculas abaixo delas, mas não têm moléculas de água acima delas. Isto faz com que as moléculas da superfície estejam “desbalanceadas”, ou seja, com uma força resultante de atração perpendicular à superfície e voltada para dentro do líquido. Esta força está permanentemente puxando as moléculas de água da superfície para dentro do líquido. Qualquer movimento do líquido que resulte no aumento da superfície (como a formação de uma gota em um conta-gotas) resulta em um número maior de moléculas do meio do líquido que devem ir para superfície, se movimentando contrariamente a essa força.

O que naturalmente ocorre é a tendência de redução do número de moléculas que estão na superfície, fazendo com que as forças superficiais se tornem menores e o sistema mais estável. Isso explica por que as gotas de líquidos de compostos forte-

mente polares tendem a adquirir o formato semelhante a esferas (forma geométrica de menor relação área/volume). A forma das gotas somente não é esférica em virtude da força peso e da resistência do ar. Essa força que deve ser vencida para o aumento de uma superfície líquida é conhecida como tensão superficial. Compostos com forças de atração intermoleculares mais altas (como os compostos polares) apresentam maior tensão superficial.

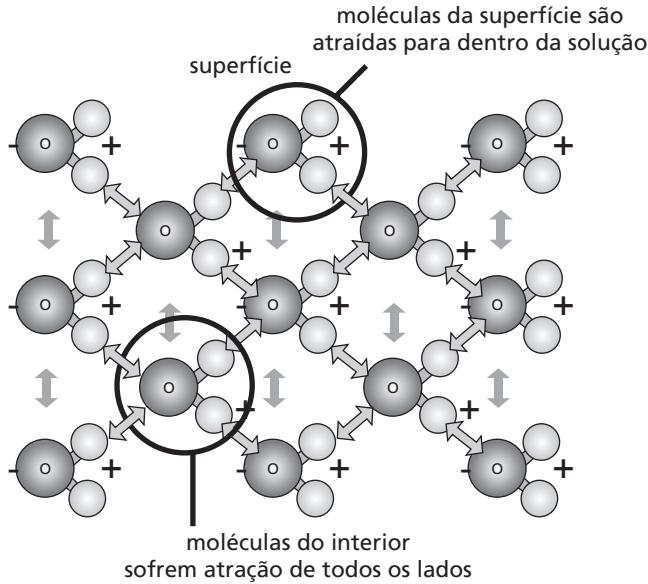


Figura 1.9

Diferença nas resultantes das forças de atração entre as moléculas do meio do líquido e da superfície.

A tensão superficial ocorre pelo não balanceamento de atração das moléculas da superfície. Se o volume de líquido é grande o número de moléculas na superfície do líquido é muito pequeno em relação ao total de moléculas. Portanto, para volumes maiores de líquidos (como um litro), a tensão superficial pouco influencia no seu comportamento, pois, nessa proporção, a tensão superficial quase não é sentida como propriedade do líquido. Para volumes pequenos, como o de uma gota, a tensão superficial é uma característica físico-química de grande importância. Uma das características mais importantes da tensão superficial em gotas de líquido é que essa propriedade é que determina o tamanho da própria gota.

Uma gota de água, ao ser formada na ponta de um conta-gotas (Figura 1.10), não cai imediatamente em virtude das forças de atração entre as moléculas de água da gota e aquelas moléculas de água que permanecem no tubo do conta-gotas. Conforme se vá aumentando o volume da gota, a força peso resultante dessa massa de água também aumenta, até o ponto em que a força peso da gota excede a força de atração entre as moléculas de água e a gota se destaca do conta-gotas e cai. Quanto maiores as forças de atração entre as moléculas do líquido, maior deverá ser o tama-

nho da gota para que ela se destaque do conta-gotas. Portanto, líquidos (de densidade semelhante) que apresentem tensão superficial elevada formam gotas maiores que líquidos de tensão superficial baixa no mesmo conta-gotas.

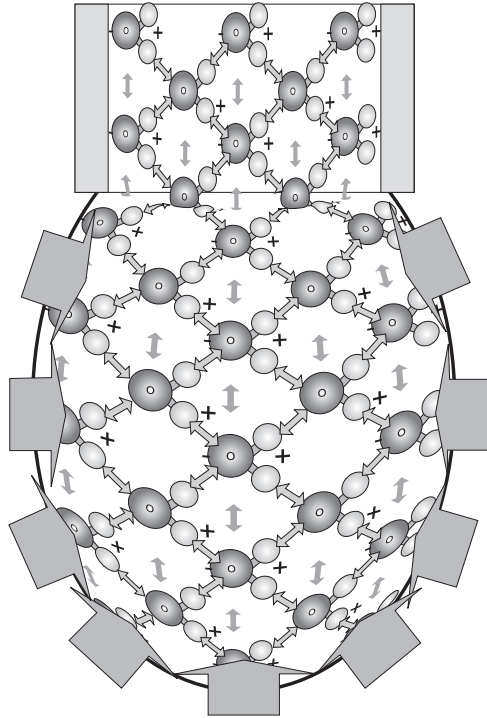


Figura 1.10

O volume máximo de uma gota de um líquido formada na ponta de um conta-gotas depende da tensão superficial do líquido.

Esse efeito pode ser comprovado pelo número de gotas necessárias para completar um mililitro de líquido utilizando um mesmo conta-gotas. Enquanto para a água são necessárias, em média, 20 gotas, para o etanol é necessária uma média de 32 gotas para completar um mililitro. Ou seja, é a tensão superficial (e, portanto, a polaridade das moléculas) o principal parâmetro para a determinação do tamanho das gotas (o outro parâmetro importante é a densidade). Para situações em que as dimensões dos volumes envolvidos sejam ainda menores, os efeitos da tensão superficial são ainda mais importantes, chegando a ser uma das principais características físico-químicas das emulsões, como discutido no Capítulo 8.

1.2.1 Molhabilidade e umectação

Molhabilidade e umectação são termos utilizados para descrever um mesmo fenômeno em aplicações diferentes. O termo molhabilidade é utilizado para descre-

ver o quanto uma gota de líquido se espalha sobre uma superfície, molhando-a. Compostos de elevada tensão superficial tendem a se comportar como gotas esféricas sobre uma superfície, molhando-a pouco, já que as moléculas apresentam forte atração entre si e tendem a se manter juntas. Quando a tensão superficial é menor, o líquido se espalha mais sobre a superfície, adquirindo um formato chamado de lente. Essa lente apresenta um determinado ângulo de contato com a superfície sólida que depende diretamente da tensão superficial do líquido (Figura 1.11).

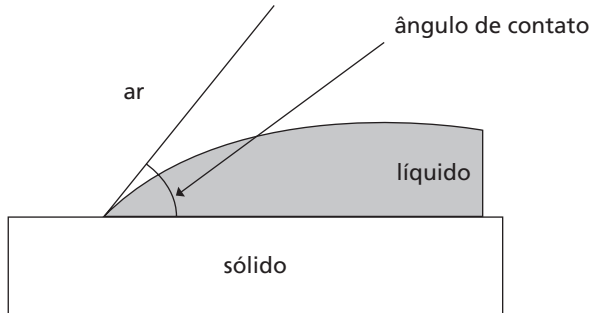


Figura 1.11

Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida.

O sólido se mostrará completamente molhado pelo líquido se o ângulo de contato for zero, e somente parcialmente molhado se o ângulo de contato tiver valor finito. A redução da tensão superficial do líquido diminui o ângulo de contato e aumenta a área da superfície molhada.

O alto valor de tensão superficial da água faz com que água forme gotas na superfície do vidro de uma vidraça após a chuva que, com o tempo, secam e provocam manchamentos nos vidros. O álcool etílico apresenta tensão superficial muito menor que a da água, tendo menos tendência para formação de gotas sobre a superfície do vidro que a água. É por isto que muitas pessoas limpam vidros utilizando papel embebido em álcool. Como a formação de gotas é diminuída, existe menor chance de manchamento dos vidros após a secagem.

Umectação é o termo utilizado para a molhabilidade de superfícies mais complexas, como o molhamento de um material têxtil, em que a capilaridade é fundamental para que o líquido penetre profundamente no material. A Figura 1.12 mostra como a redução da tensão superficial facilita a penetração dos líquidos nas frestas formadas entre duas fibras do tecido, proporcionando a capilaridade e, portanto, a umectação. É por isso que se utilizam solventes apolares na lavagem de tecidos a seco. Como o solvente apresenta baixa tensão superficial, umecta bem o tecido e penetra facilmente entre as fibras, arrastando eficientemente as sujeiras do tecido. Depois de realizada a lavagem, o solvente é evaporado do tecido e condensado em sistema fechado para reaproveitamento em uma próxima lavagem.

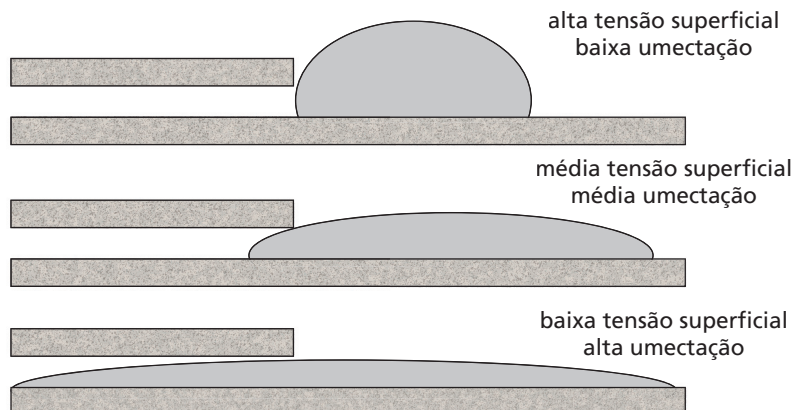


Figura 1.12

A redução da tensão superficial facilita a entrada do líquido nas frestas formadas entre as fibras do tecido, o que proporciona a umectação do material por capilaridade.

1.3 TENSOATIVOS

Tensoativo é um tipo de molécula que apresenta uma parte com característica apolar ligada a uma outra parte com característica polar. Dessa forma, esse tipo de molécula é polar e apolar ao mesmo tempo. Para representar esse tipo de molécula, usa-se tradicionalmente a figura de uma barra (que representa a parte apolar da molécula – portanto solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras) e um círculo (que representa a sua parte polar, solúvel em água), como representado na Figura 1.13.

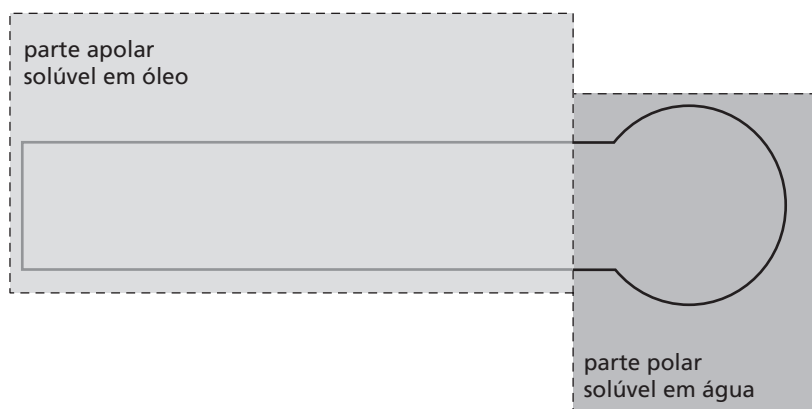


Figura 1.13

Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar.

A parte apolar de um tensoativo normalmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), pois os carbonos dessa cadeia, apesar de serem mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam polos de concentração de carga eletrostática. A parte polar deve ser formada por alguns átomos que apresentem concentração de carga, com formação de um polo negativo ou positivo. Essa parte polar é responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água vizinhas, já que estas apresentam cargas negativa e positiva na mesma molécula. Portanto, para ser solúvel em água, um tensoativo deve apresentar cargas, sejam elas negativas ou positivas.

Existem alguns tipos de moléculas que apresentam essas características e são muito conhecidas no nosso dia a dia. O sabão é produzido há milhares de anos e ainda hoje é um dos mais importantes tensoativos no mundo. Pessoas que estão longe das áreas urbanas produzem sabão utilizando gordura animal e soda cáustica (hidróxido de sódio). A gordura animal apresenta triglicérides que, na presença da soda cáustica e sob aquecimento, se decompõem em ácidos graxos que são neutralizados, numa reação que gera um sal de ácido graxo (o sabão) e água, conhecida como reação de saponificação, mostrada na Figura 1.14.

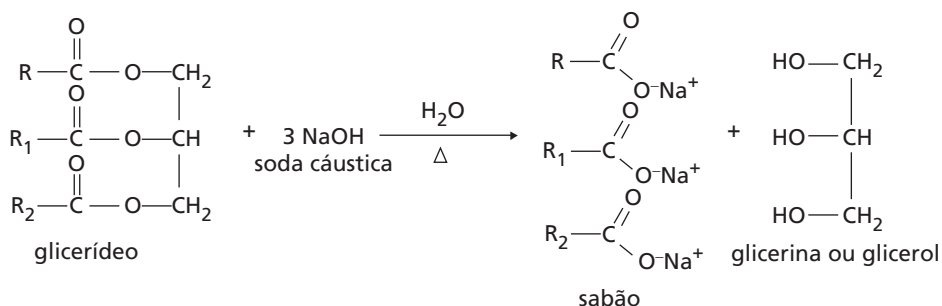


Figura 1.14

Representação da reação de saponificação de um triglicéride com soda cáustica, formando três moléculas de sal de ácido graxo (sabão) e glicerina.

Quando a reação está completa, há a formação do sal de ácido graxo, que é uma molécula com características de tensoativo. A Figura 1.15 mostra um exemplo de uma molécula de sabão: o dodecanoato de sódio obtido a partir da neutralização do ácido dodecanoico (obtido da hidrólise do principal triglicéride do óleo de coco) com hidróxido de sódio.

Na Figura 1.15, a molécula do dodecanoato de sódio foi colocada sobre a representação esquemática genérica de um tensoativo, indicando que a cadeia carbônica forma a parte apolar da molécula e a carboxila forma a parte polar. Quando dissolvido em água, o contraíon de sódio se dissolve na água e o restante da molécula ad-

quire uma carga negativa verdadeira, pois é um ânion que foi gerado da dissociação de um sal em água. Como a região polar apresenta carga negativa, este tipo de tensoativo é chamado de **tensoativo aniônico**.

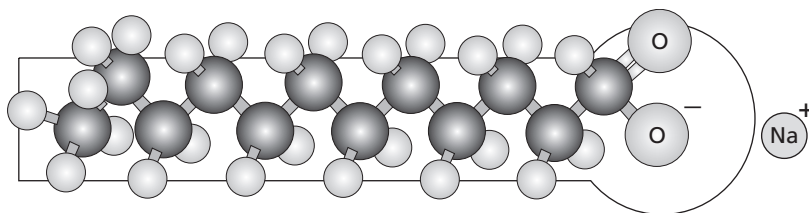


Figura 1.15

Representação da molécula do dodecanoato de sódio.

Além da carga negativa já presente na parte polar da molécula, essa região possui átomos de oxigênio (de alta eletronegatividade) que atraem elétrons dos carbonos e hidrogênios vizinhos, aumentando ainda mais a polaridade negativa dessa região. Portanto, por apresentar dois efeitos que, somados, concentram cargas, a parte polar desse tipo de tensoativo apresenta alta polaridade e alta capacidade de atração de moléculas de água. Isso faz com que os tensoativos aniônicos sejam muito solúveis em água.

Existem muitas outras moléculas classificadas como tensoativos aniônicos. Pode-se alterar a parte apolar com mudanças na cadeia carbônica e a parte polar com outros grupos aniônicos como o sulfato, o sulfonato e o fosfato. Na Seção 2.2.1 esses tipos de tensoativos aniônicos serão discutidos com mais detalhes.

A solubilidade em água de um tensoativo é dada pela existência de cargas na sua parte polar. Quanto mais carga tiver um tensoativo, mais solúvel ele será em água, não importando se as cargas são negativas ou positivas (já que a água apresenta as duas cargas).

Da mesma forma como existem tensoativos com cargas negativas na sua parte polar, existem tensoativos cuja parte polar apresenta cargas positivas. A Figura 1.16 apresenta a molécula de um sal quaternário de uma amina graxa.

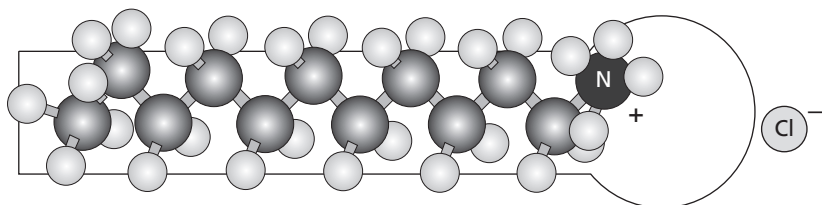


Figura 1.16

Representação de uma molécula de um sal quaternário de amina graxa.

A exemplo do dodecanoato de sódio, esse tensoativo também apresenta a mesma cadeia carbônica que forma a parte apolar da molécula. Agora, a parte polar é formada pelo nitrogênio quaternizado (em que foi adicionado um hidrogênio com carga positiva, processo discutido na Seção 2.2.2.1), o que lhe dá uma carga positiva. Essa carga atua tornando essa parte da molécula solúvel em água. O tensoativo que apresenta carga positiva na região polar da molécula é chamado de **tensoativo catiônico**, pois é o cátion de um sal. No entanto, o nitrogênio, por ser mais eletro-negativo que o carbono, atrai parcialmente os elétrons envolvidos nessa ligação. Como elétrons apresentam carga negativa, esse efeito neutraliza parcialmente a carga positiva do tensoativo, reduzindo a polaridade da região polar do tensoativo. Essa polaridade atenuada reduz a solubilidade em água dos tensoativos catiônicos. Portanto os tensoativos catiônicos são, normalmente, menos solúveis em água que os tensoativos aniônicos. Essa diferença de solubilidade faz com que esses dois tipos de tensoativos sejam utilizados em aplicações diferentes.

Existe menor disponibilidade de tipos de tensoativos catiônicos que de aniônicos no mercado. Praticamente todos os tensoativos catiônicos comercialmente disponíveis no Brasil têm, em sua estrutura, o nitrogênio quaternário, obtido a partir de aminas primárias ou secundárias.

Note-se que um tensoativo aniônico ou catiônico somente é solúvel em água caso apresente cargas verdadeiras (originadas da dissociação de um sal) em sua parte polar com intensidade suficiente para se equiparar às forças de dipolo forte entre as moléculas de água.

Além das classes de tensoativos aniônicos e catiônicos que apresentam cargas negativa e positiva em suas partes polares, ainda existe uma categoria de tensoativos na qual não há cargas verdadeiras, mas apenas concentração de cargas em virtude das ligações polares das moléculas. Na Figura 1.17 é mostrada uma molécula de tensoativo na qual não há cargas verdadeiras.

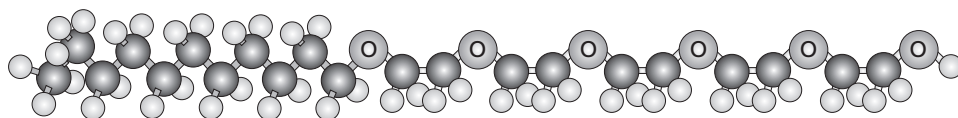


Figura 1.17

Representação de uma molécula de tensoativo formada por álcool dodecílico etoxilado.

Nesse tipo de molécula, a parte apolar é semelhante a dos outros tipos de tensoativos citados. A diferença fundamental está na parte polar. Esse tensoativo é obtido pela reação do composto graxo (como no exemplo, o álcool dodecílico) com óxido de eteno.

O óxido de eteno (EO) é uma molécula em que há um anel formado por dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio. Quatro átomos de hidrogênio completam as valências dos carbonos. Esse anel de três membros é muito reativo e se

liga a qualquer composto que apresente um hidrogênio ácido. Entende-se por hidrogênio ácido aquele que esteja ligado a um átomo mais eletronegativo que ele, como nos álcoois graxos, ácidos carboxílicos, aminas entre outros. Como exemplo, o álcool dodecílico reage com uma molécula de óxido de eteno como mostrado na Figura 1.18.

Na Figura 1.18 é mostrada a reação com uma molécula de EO (óxido de eteno). Nessa reação, é formada uma nova função álcool no extremo da molécula após a ligação do EO ao álcool. Como essa função álcool também apresenta um hidrogênio ácido, pode-se reagir essa nova molécula com outra molécula de EO e assim por diante, formando um polímero de EO ligado ao álcool original (processo discutido em detalhes na Seção 2.2.3.1). A molécula mostrada na Figura 1.17 é originada da reação de uma molécula de álcool dodecílico com cinco moléculas de EO. Comercialmente se descreve esse tipo de molécula como álcool dodecílico 5 EO.

Voltando às características que fazem da molécula representada na Figura 1.17 um tensoativo, verifica-se que, na parte da molécula formada pela cadeia derivada das moléculas de óxido de eteno polimerizadas, existem vários átomos de oxigênio separados por dois átomos de carbono. Cada um desses átomos de oxigênio é mais eletronegativo que os átomos vizinhos, atraindo para si os elétrons envolvidos nessas ligações. Portanto, cada átomo de oxigênio adquire uma carga negativa parcial e cada átomo de carbono adquire uma carga positiva parcial. No entanto, cada carbono pode diluir e compensar essa carga com dois hidrogênios ligados a ele. Isso faz com que a carga positiva se disperse por vários átomos, enquanto a carga negativa está concentrada em cada oxigênio.

Na cadeia etoxilada (cadeia polimérica de óxido de eteno) existem diversos átomos de oxigênio com carga parcial negativa. Não existem cargas iônicas verdadeiras, que são muito mais intensas, como nos tensoativos aniônicos ou catiônicos. Portanto, cada molécula de óxido de eteno contribui pouco para a formação de uma região polar na molécula. A partir do momento em que mais moléculas de óxido de eteno sejam anexadas, a região etoxilada passa a adquirir maior característica polar. Normalmente, de quatro a cinco moléculas de EO já são suficientes para criar uma região polar com quantidade de carga negativa suficiente para garantir que a molécula se tornou um tensoativo. A partir daí, conforme se aumente a quantidade de moléculas de óxido de eteno, maior será a polaridade da molécula final e maior a sua solubilidade em água.

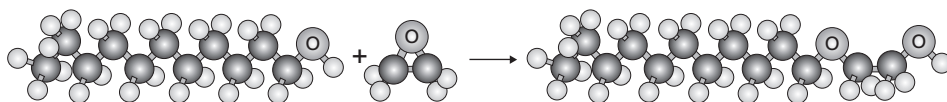


Figura 1.18

Representação da reação entre uma molécula de álcool dodecílico e uma molécula de óxido de eteno gerando o álcool dodecílico etoxilado com 1 EO (óxido de eteno).

Essa solubilidade em água depende da substituição das forças de dipolo forte entre as moléculas de água por novas forças de dipolo, formadas entre os átomos de oxigênio da cadeia etoxilada do tensoativo e as moléculas de água vizinhas. Quanto maior o número de moléculas de óxido de eteno no tensoativo, maior o número de forças que auxiliam na sua solubilidade em água. Os tensoativos que não apresentam cargas verdadeiras (ou seja, não originados de sais dissociados), como os etoxilados, são chamados de **tensoativos não iônicos**.

Enquanto nos tensoativos aniônicos e catiônicos, as cargas responsáveis pela solubilidade em água estão concentradas em poucos átomos, nos tensoativos não iônicos essas cargas estão dispersas por vários átomos de oxigênio espalhados por uma cadeia polimérica. Isso faz com que os tensoativos aniônicos e catiônicos atraiam as moléculas de água com bastante força (carga intensa e concentrada) e os tensoativos não iônicos as atraiam de uma forma muito mais tênue (já que cada carga sozinha é pequena). Quando se aquece uma solução aquosa de um tensoativo aniônico, o aumento de energia de agitação das moléculas de água não é suficiente para superar a força de atração entre a parte polar do tensoativo e a água, mantendo-o estável e a sua solução límpida. No entanto, caso a solução aquosa seja de um tensoativo não iônico, como as forças de atração são fracas, a agitação provocada pelo aquecimento consegue vencer as forças de atração do tensoativo com as moléculas de água. Quanto mais se aquece a solução, mais moléculas de água deixam de estabilizar o tensoativo, até o ponto em que ele se torna insolúvel e precipita na forma de uma névoa ou turvação, conforme mostrado na Figura 1.19. Essa temperatura é conhecida como ponto de névoa ou turvação e é uma característica dos tensoativos não iônicos derivados de óxido de eteno.



Figura 1.19

Soluções aquosas do mesmo tensoativo não iônico etoxilado e na mesma concentração, mas em diferentes temperaturas. O frasco da esquerda está em temperatura abaixo do ponto de névoa do tensoativo, o frasco do centro está numa temperatura próxima ao do ponto de névoa e o da direita está acima do ponto de névoa do tensoativo.

Fonte: Jaqueline V. Barné – preparação e foto.

Quanto maior o número de moléculas de óxido de eteno fizer parte da região polar de um tensoativo (maior etoxilação), mais moléculas de água serão atraídas, já que a quantidade de átomos de oxigênio com carga é maior. Conclui-se que, para atingir o ponto de névoa de um tensoativo de alta etoxilação, deve-se aquecer mais a solução. O inverso é verdadeiro. Pode-se caracterizar o grau de etoxilação do tensoativo pelo seu ponto de névoa em solução aquosa, desde que se conheça sua parte apolar.

Normalmente, tensoativos aniônicos e catiônicos não podem ser misturados em uma mesma solução por causa do risco de se neutralizarem e formarem um composto sem cargas, portanto insolúvel em água e que precipita na solução durante sua aplicação. Os tensoativos não iônicos, por não apresentarem cargas verdadeiras, normalmente não reagem com os tensoativos aniônicos ou catiônicos, podendo ser formulados com qualquer um deles.

Existe ainda uma outra classe de tensoativos conhecidos como anfóteros (ou anfotéricos). Esses tensoativos se comportam como aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH da solução em que se encontram. Para isso apresentam tanto a carga negativa como a positiva na mesma molécula, como mostrado na Figura 1.20.

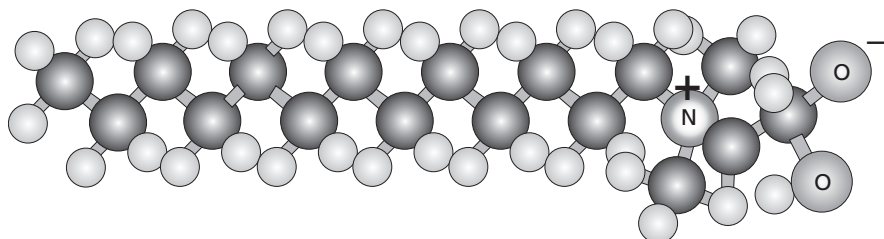


Figura 1.20

Representação de uma molécula tensoativo anfótero.

Os **tensoativos anfóteros** se comportam como tensoativos aniônicos em meio alcalino, pois a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga positiva. Semelhantemente, os tensoativos anfóteros se comportam como tensoativos catiônicos em meio ácido. Os tensoativos anfóteros são compatíveis com os tensoativos aniônicos e catiônicos, pois não os neutralizam, já que apresentam carga total nula.

Na estrutura dos tensoativos anfóteros, o número de carbonos entre as cargas negativa e positiva deve ser de dois a quatro. Se for menor que dois, as cargas se neutralizam, se for maior que quatro, a atração entre elas consegue dobrar a molécula e elas se neutralizam. Os tensoativos anfóteros mais comuns são as cocamidopropilbetaínas e são utilizados principalmente em xampus de baixa irritabilidade ocular. Mais detalhes desse tipo de tensoativo podem ser encontrados na Seção 2.2.4.

1.3.1 Características gerais dos tensoativos de acordo com sua polaridade

A polaridade dos tensoativos é a principal característica a ser levada em conta quando se escolhe um tensoativo para uma determinada aplicação. As mais importantes características dos principais tipos de tensoativos são mostradas a seguir:

Tensoativos aniônicos

1. Constituem a maior classe de tensoativos e a mais utilizada pela indústria em geral pois nessa classe se encontram os tensoativos principais dos sabões, sabonetes, xampus e detergentes.
2. Geralmente não são compatíveis com tensoativos catiônicos em virtude da neutralização de cargas.
3. Normalmente são sensíveis à água dura. A água dura apresenta alto teor de sais de cálcio e magnésio que podem neutralizar e precipitar o tensoativo. A sensibilidade à água dura é menor nos tensoativos sulfatados ou sulfonados.
4. As características físico-químicas dos tensoativos aniônicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH).
5. A inserção de uma pequena cadeia de óxido de eteno (1 a 3 mols) entre o grupo apolar e o grupo aniônico aumenta a tolerância à água dura ou à presença de eletrólitos e aumenta também o poder espumante e o tempo de residência da espuma, conforme discutido na Seção 1.5.3.
6. Os tensoativos sulfatados são pouco estáveis em meio ácido, pois pode haver reversão da reação de sulfatação conforme Seção 2.2.1.2. Os outros tipos de tensoativos aniônicos são estáveis às variações de pH, contanto que não sejam extremas.

Tensoativos catiônicos

1. Constituem uma classe representada por poucos tensoativos. Hoje somente há disponibilidade, no mercado brasileiro, de tensoativos catiônicos baseados no nitrogênio quaternário.
2. Geralmente os tensoativos catiônicos não são compatíveis com tensoativos aniônicos.
3. Os tensoativos catiônicos apresentam as mais altas toxicidades aquáticas quando comparados com as outras classes de tensoativos.
4. As características físico-químicas dos tensoativos catiônicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH).
5. São os tensoativos que apresentam mais alta capacidade de aderirem às superfícies sólidas, mesmo após a retirada da solução do tensoativo, sendo utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos.

Tensoativos não iônicos

1. Constituem a segunda classe de tensoativos mais utilizada no mercado.
2. São normalmente compatíveis com todas as outras classes de tensoativos.
3. Os tensoativos não iônicos são pouco sensíveis à água dura.
4. Contrariamente aos tensoativos aniônicos e catiônicos, as propriedades físico-químicas dos tensoativos não iônicos não são fortemente influenciadas pela presença eletrólitos.
5. As propriedades físico-químicas dos tensoativos etoxilados são fortemente dependentes da temperatura. De forma diferente dos tensoativos aniônicos ou catiônicos, na maioria dos tensoativos não iônicos a solubilidade decresce com o aumento da temperatura.

Tensoativos anfóteros

1. Constituem a classe de tensoativos menos utilizada no mercado por causa do alto custo.
2. São normalmente compatíveis com todas as outras classes de tensoativos.
3. Por terem as duas cargas – negativa e positiva – na molécula, apresentam propriedades de organização com as moléculas de tensoativo aniônico e catiônico que modificam suas propriedades, permitindo a redução, por exemplo, de sua irritabilidade ocular.

1.4 COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS EM SOLUÇÃO

Os conceitos de polaridade, tensão superficial e de tensoativos foram discutidos nos itens anteriores para subsidiar o entendimento do comportamento dos tensoativos em solução. Como a maioria dos comportamentos dos tensoativos em solução depende da existência de partes polares e apolares numa mesma molécula, podemos utilizar a representação tradicional dos tensoativos como uma barra (parte apolar ou hidrofóbica) ligada a um círculo (parte polar ou hidrofílica) como mostrado na Figura 3.1.

Quando uma molécula tensoativa é solubilizada em água, a parte polar (hidrofílica) da molécula auxilia na sua solubilização, enquanto a parte apolar (hidrofóbica) diminui sua solubilidade. Caso a parte hidrofílica seja suficientemente polar para solubilizar a parte apolar, a solução é estável, mas continua havendo uma tensão entre a estabilidade provida pela parte hidrofílica e a instabilidade gerada pela parte hidrofóbica.

De maneira semelhante, a mesma molécula tensoativa, quando solubilizada em uma fase orgânica (como um óleo) tem a parte hidrofóbica (ou lipofílica) responsável pela sua solubilidade. Caso a parte lipofílica seja suficientemente grande em comparação com a polaridade da parte hidrofílica, o tensoativo se mantém solúvel em óleo, apesar da tensão gerada pela instabilidade da parte hidrofílica.

Concluindo, um tensoativo, por apresentar características hidrofílica e lipofílica na mesma molécula, nunca apresenta total estabilidade na sua dissolução, seja em meio polar (água) ou apolar (óleo). É essa instabilidade que proporciona aos tensoativos características diferenciadas dos outros compostos.

Tome-se, por exemplo, um béquer no qual se coloque óleo e água. Mesmo após agitação, esses líquidos se separam por ação de suas diferentes atrações entre as moléculas associadas às suas diferentes densidades. Caso, nesse béquer, adicionemos uma pequena quantidade de um tensoativo que seja solúvel tanto em água como no óleo, teremos a formação de duas soluções distintas: tensoativo dissolvido em óleo e tensoativo dissolvido em água, como mostrado na Figura 1.21.

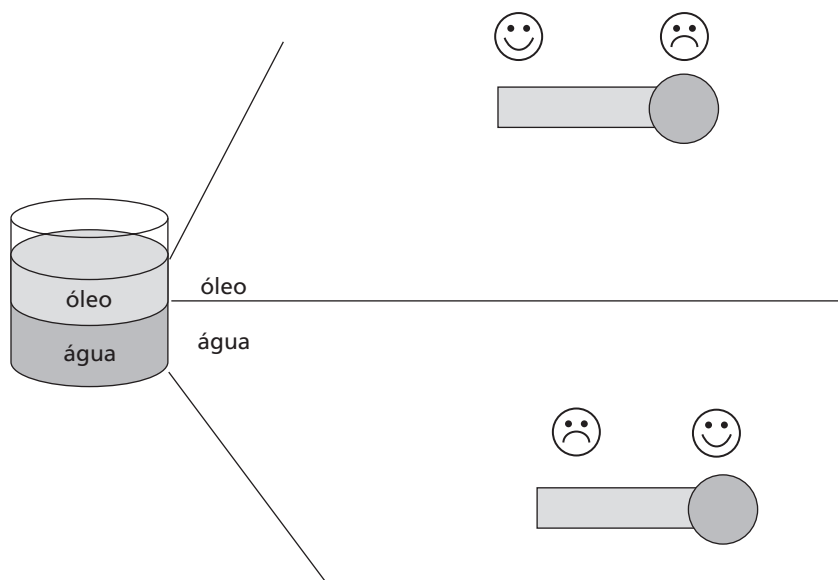


Figura 1.21

Representação de um béquer no qual se encontra um tensoativo dissolvido nas fases óleo e água. Os símbolos indicam a estabilidade ou instabilidade das partes hidrofílica ou lipofílica do tensoativo em cada meio.

Essas moléculas tensoativas, que apresentam estabilidade parcial de solubilização, estão em movimento dentro da solução de água ou óleo e, em algum momento, podem se localizar próximas à superfície de separação das duas soluções. Quando isso acontece, como na Figura 1.22, a molécula de tensoativo se posiciona perpendicularmente a essa superfície, fazendo com que a parte lipofílica (apolar) do tensoativo esteja solubilizada na fase óleo e a parte hidrofílica (polar) esteja solubilizada na fase água.

A molécula do tensoativo, ao se posicionar perpendicularmente à superfície óleo-água, se estabiliza e se fixa à superfície pois, para que ela volte ao interior da solução deve vencer a instabilidade gerada pela parte pouco solúvel. Ou seja, cada molécula que se desloca da solução para superfície óleo-água tende a não retornar mais ao seio da solução por ser mais estável na superfície. Com o tempo a maioria das moléculas

de tensoativo das soluções em água e em óleo se direciona para a superfície entre elas e se fixa. Uma representação dessa situação é mostrada na Figura 1.23.

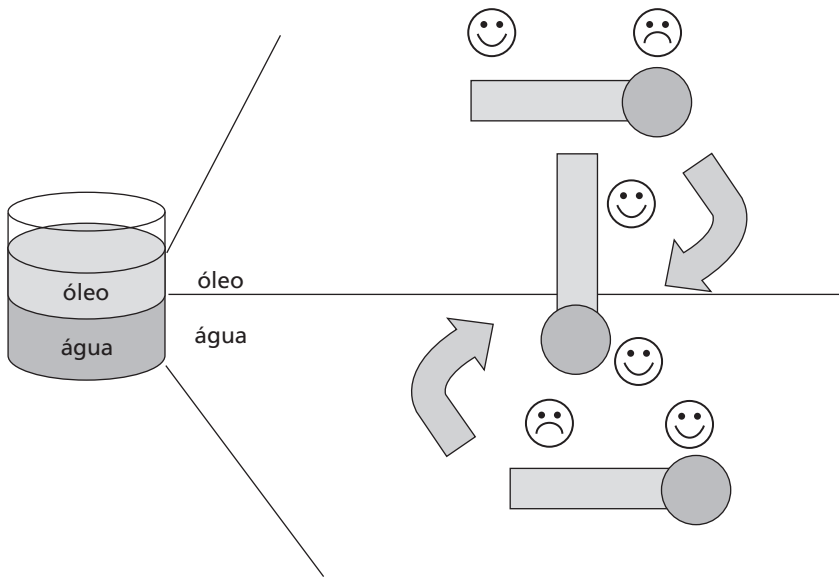


Figura 1.22

As moléculas de tensoativo adquirem maior estabilidade na superfície entre os dois líquidos.

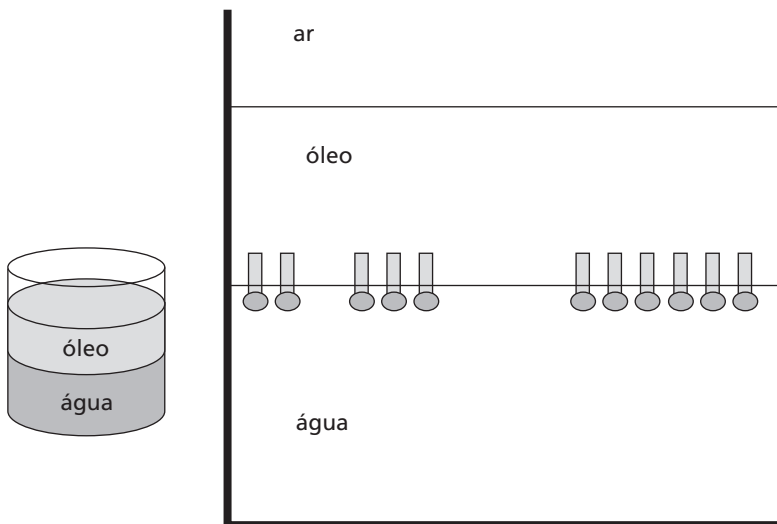


Figura 1.23

Representação de um bquer com óleo e água, no qual foi adicionada uma pequena quantidade de tensoativo que se dissolveu nas duas fases líquidas e se estabilizou na interface (ou superfície) óleo-água.

Na Figura 1.23 a superfície óleo-água está parcialmente ocupada pelas moléculas do tensoativo que buscam por estabilidade da sua parte pouco solúvel em cada uma das soluções. Caso se adicione uma maior quantidade do tensoativo a esse sistema, um maior número de moléculas se direcionará para a superfície óleo-água. No entanto, as moléculas situadas perpendicularmente à superfície óleo-água ocupam um determinado espaço dessa superfície. Essa mesma superfície tem sua área limitada e somente tem espaço para um número limitado de moléculas. Quando esse espaço é totalmente ocupado, moléculas de tensoativo que ainda se encontram na situação de estabilidade parcial dentro das soluções tensoativo-água e tensoativo-óleo não mais contam com essa possibilidade de estabilização.

No caso do exemplo do béquer com óleo e água, ainda existem outras superfícies que podem melhorar a estabilidade na solubilidade dos tensoativos como as superfícies líquido-ar e líquido-sólido. A migração do tensoativo excedente (aquele que não mais consegue se localizar na superfície óleo-água) para essas superfícies traz a vantagem de manter a parte da molécula solúvel no líquido mergulhada nele, enquanto a parte não solúvel ou foi projetada para fora (superfície líquido-ar) ou foi encostada contra superfície sólida. Essa migração tem efeito semelhante à ocorrida para a superfície óleo-água, mas o aumento na estabilidade do tensoativo é menor, por isso é menos preferencial que a ocupação da superfície óleo-água. Ou seja, a molécula de tensoativo que está dissolvida na solução tem como melhor opção de estabilização a migração para a superfície óleo-água e como segunda opção a migração para a superfície líquido-ar ou líquido-sólido. Nessa condição, o sistema de óleo e água em um béquer adquire a conformação mostrada na Figura 1.24.

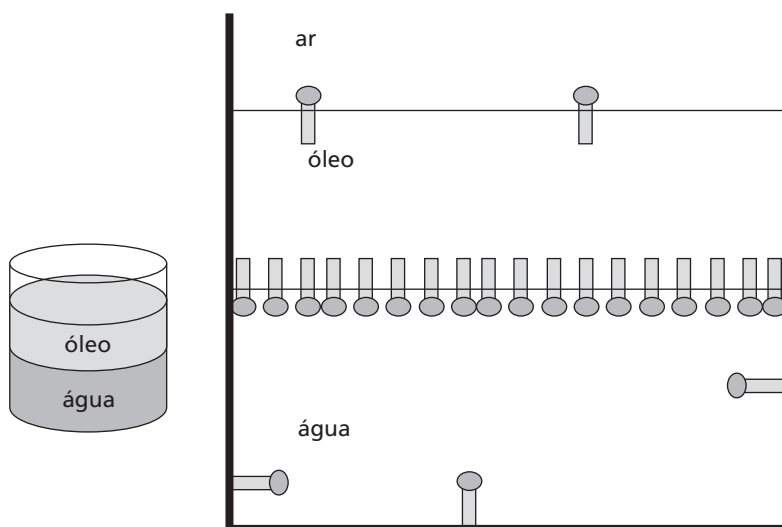


Figura 1.24

Nova adição de tensoativo aumenta a quantidade de moléculas que se estabilizam na superfície óleo-água, ocupando-a totalmente. Novas moléculas se estabilizam nas superfícies líquido-ar e líquido-sólido.

Caso a dissolução do tensoativo ocorra em um sistema em que haja um líquido único (apenas uma fase, sem existência de uma superfície entre líquidos) a primeira opção de estabilização dos tensoativos em solução não existe, já que não existem superfícies óleo-água. Então a melhor opção passa a ser a ocupação das superfícies líquido-ar e líquido-sólido. Essas superfícies são ocupadas concomitantemente e acabam sendo preenchidas quase ao mesmo tempo.

Caso ainda maior quantidade de tensoativo seja adicionada a esse sistema, até as superfícies líquido-ar e líquido-sólido ficarem repletas de moléculas de tensoativo. A partir desse momento a concentração de tensoativo solubilizado no meio da solução se eleva, já que não há opções de estabilização nas superfícies disponíveis (Figura 1.25).

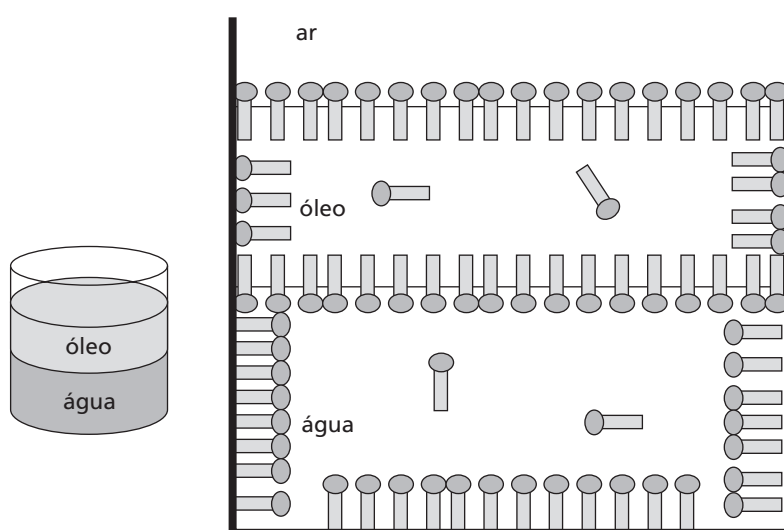


Figura 1.25

Superfícies líquido-líquido, líquido-ar e líquido-sólido totalmente ocupadas por moléculas de tensoativo provocam o aumento da concentração do tensoativo no meio das soluções.

Se ainda maior quantidade de tensoativo for adicionada ao sistema, a concentração de tensoativo livre nas soluções aumentará. Tendo como exemplo a solução aquosa, as moléculas de tensoativo que apresentam essa estabilidade parcial podem se encontrar dentro da solução pelo movimento natural das moléculas. Esses encontros podem se dar em posições tais que suas partes hidrofóbicas (apolares) se encontrem. Como essas partes hidrofóbicas das moléculas não apresentam afinidade pelo meio (aquoso), mas apresentam afinidade entre si, existe a tendência de essas moléculas se agruparem pela proximidade de suas partes hidrofóbicas. Essa organização encontra mais moléculas que se somam ao grupo, gerando uma estrutura que é organizada pela proximidade de suas partes hidrofóbicas e expõe as partes hidrofíli-

cas das moléculas ao meio aquoso. Essas estruturas crescem e se organizam pois são mais estáveis que os tensoativos livres em solução. Esse tipo de estrutura é chamado de micela. Um exemplo desse tipo de estrutura em água é mostrado na Figura 1.26. Na solução oleosa, o aumento da concentração de tensoativo também provoca a formação de micelas, mas estas são orientadas de forma inversa às micelas citadas anteriormente. Na solução oleosa, as micelas são formadas com as moléculas de tensoativo voltadas com suas partes hidrofílicas para dentro da micela e as partes lipofílicas voltadas para fora.

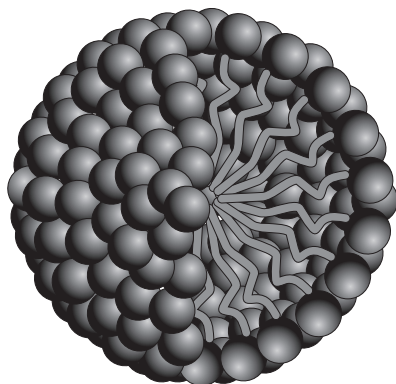


Figura 1.26

Ilustração da organização das moléculas em uma micela esférica de tensoativo aniônico em meio aquoso.

Os tensoativos organizados em micelas na solução são mais estáveis que os tensoativos livres em solução, mas menos estáveis que os tensoativos organizados nas superfícies. Se novos espaços em superfícies forem disponibilizados, as micelas serão preteridas pelos tensoativos em função da organização nas superfícies. Mais detalhes do comportamento das micelas em solução são discutidos no Capítulo 6.

Para cada tipo de tensoativo existe uma concentração na qual todas as superfícies já estão ocupadas e a quantidade de tensoativo excedente atinge uma concentração mínima necessária para o início de formação de micelas. Essa concentração, portanto, é uma característica físico-química do tensoativo utilizado e é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A partir dessa concentração, o sistema usado como exemplo adquire a organização mostrada na Figura 1.27.

Essa sequência de acontecimentos ocorre em um tempo extremamente curto, podendo ser considerada instantânea para a maioria das aplicações dos tensoativos em solução. Portanto, caso seja preparada uma solução de tensoativo cuja concentração esteja acima da sua concentração micelar crítica, todos esses efeitos ocorrem quase instantaneamente, provocando a formação de micelas.

Tomando-se, por exemplo, um líquido de alta tensão superficial como a água, temos que essa tensão é alta em virtude das forças de atração entre as moléculas de

água. A Figura 1.28a mostra as moléculas de água, representadas por esferas, e as forças de atração com suas moléculas vizinhas. Na Figura 1.28b é mostrado como uma superfície sólida que corta a superfície líquida desequilibra essas forças de atração, pois as moléculas de água vizinhas à superfície sólida apresentam menores forças de atração ao seio do líquido, já que as forças de atração às vizinhas na diagonal deixam de existir. Portanto, as moléculas próximas à superfície sólida apresentam uma força resultante voltada para dentro do líquido menor que aquelas do meio da superfície. Como a força resultante é menor, essas moléculas são menos atraídas ao interior do líquido e se estabilizam numa posição mais elevada que as outras. Isso explica por que a superfície da água apresenta uma elevação próxima às superfícies sólidas que cortam a superfície líquida, efeito este chamado de menisco, como o que ocorre nas buretas e pipetas (Figura 1.28c), em que as parcelas de água das superfícies próximas ao vidro estão um pouco mais elevadas que no restante da superfície água–ar.

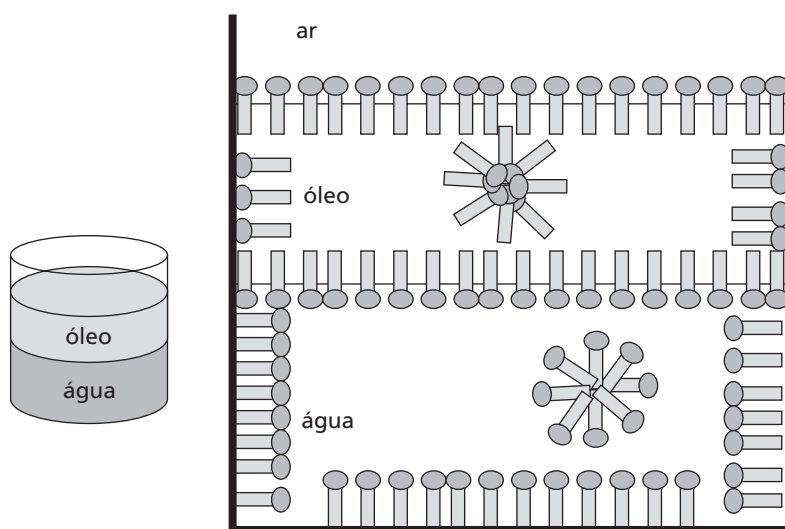


Figura 1.27

Esquemática da formação de micelas no meio oleoso e aquoso. Enquanto no meio oleoso as micelas se organizam com as parcelas hidrofílicas de seus tensoativos voltadas para dentro, no meio aquoso, as parcelas lipofílicas é que estão no interior da micela.

Quando um tensoativo é dissolvido em água e migra para as superfícies (sejam elas água–ar ou água–sólido), ocorre uma parcial separação das moléculas de água da superfície entre si. Agora, as moléculas de água têm novos vizinhos pelos quais não têm tanta atração, conforme mostra a Figura 1.29. As forças de atração são reduzidas entre essas moléculas da superfície. A tensão superficial é reduzida quanto mais moléculas de tensoativo estiverem localizadas na superfície, separando as moléculas de água e “perfurando” a superfície líquida. As moléculas que são ativas na tensão superficial é que são denominadas tensoativas.

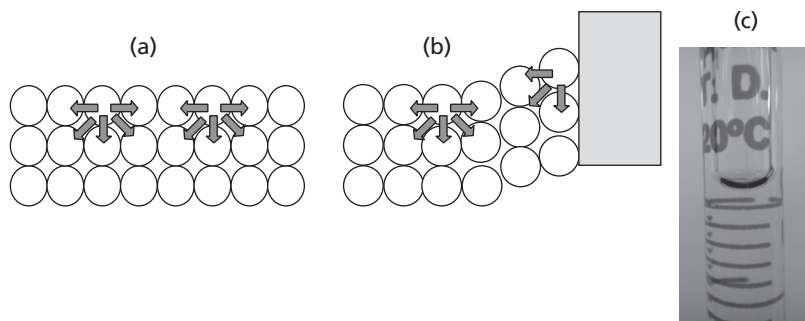


Figura 1.28

(a) Representação das forças de atração entre as moléculas da água e as moléculas da superfície, o que resulta numa força de atração voltada para dentro do líquido. (b) Forças de atração localmente reduzidas pela presença de uma superfície sólida que atravessa a superfície líquida, provocando a elevação das moléculas de água vizinhas à superfície sólida, conhecida como menisco. (c) Menisco da superfície de água numa bureta.

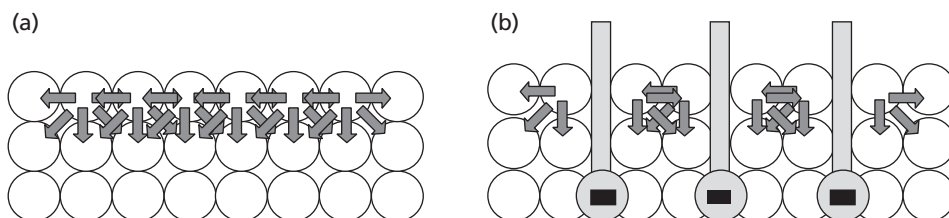


Figura 1.29

(a) Representação das forças de atração entre as moléculas da água e as moléculas da superfície, o que resulta numa força de atração resultante e voltada para dentro do líquido. (b) Forças de atração entre as moléculas da superfície da água reduzidas pelas separações provocadas pelas moléculas de tensoativo estabilizadas na superfície água-ar.

Portanto, quando se dissolve um tensoativo em água, a solução terá sua tensão superficial diminuída em relação àquela da água inicial. No entanto, essa redução da tensão superficial é limitada principalmente por causa de dois fatores:

1. O atingimento do limite máximo de moléculas que podem ocupar a superfície água-ar da solução. Esse limite máximo é função da estrutura do tensoativo e de suas cargas, conforme discutido na Seção 3.2.
2. O tensoativo, para que seja solúvel em água, deve apresentar forças de atração com as moléculas de água. Caso essas forças sejam muito fracas, o tensoativo não se solubiliza. Ou seja, existem forças de atração tensoativo-água que mantêm parte da tensão superficial do líquido. Como o tipo, magnitude e quantidade de forças de atração entre o tensoativo e a água são características da estrutura molecular do tensoativo, o máximo abaixamento de tensão superficial de uma solução aquosa do tensoativo também é uma característica físico-química desse tensoativo.

Quando se mede a tensão superficial de uma solução aquosa com a variação da concentração de um tensoativo pode-se obter um gráfico como o mostrado na Figura 1.30.

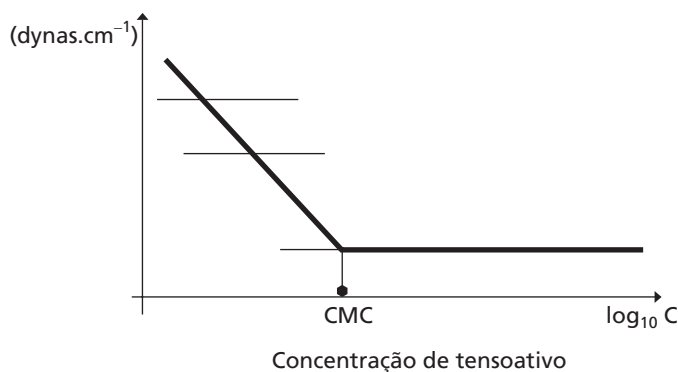


Figura 1.30

Variação da tensão superficial *versus* o logaritmo da concentração de tensoativo em solução.

O gráfico da Figura 1.30 mostra que a tensão superficial cai com o aumento da concentração de tensoativo em decorrência do fato de esse tensoativo estar ocupando a superfície entre o líquido e o ar (também está ocupando a superfície líquido-sólido ao mesmo tempo, já que não há superfície líquido-líquido disponível). Enquanto houver espaço na superfície líquido-ar, o aumento da concentração de tensoativo proporciona maior preenchimento dessa superfície, continuando a diminuir a tensão superficial da solução. Quando a superfície líquido-ar estiver totalmente ocupada, maior concentração de tensoativo não mais se reflete na redução da tensão superficial, pois não há como novas moléculas de tensoativo ocuparem a superfície.

A partir daí, mesmo que se aumente a concentração de tensoativo, a tensão superficial não é mais reduzida, e o gráfico segue com um patamar que representa a tensão superficial mínima da solução daquele tensoativo em água na temperatura do experimento. A partir da concentração em que não há mais redução da tensão superficial, as moléculas do tensoativo passam a se localizar distribuídas no meio da solução, estando à disposição para o início da organização de micelas dentro da solução. Essa concentração é a já discutida concentração micelar crítica (CMC). Esse experimento é uma das formas de medir a CMC de um tensoativo. Em concentrações de tensoativo menores que a CMC não há a formação de micelas. Em concentrações de tensoativo mais altas que a CMC existem micelas organizadas na solução. A partir da CMC, a adição de maior quantidade de tensoativo não interfere mais na ocupação das superfícies ou na tensão superficial da solução, mas aumenta o número de micelas da solução. Aumentos ainda maiores da concentração de tensoativo são limitados pela sua solubilidade em água.

Como visto na Seção 1.2.1, a molhabilidade e a umectação das soluções dependem diretamente da tensão superficial destas. A adição de um tensoativo à solução diminui a sua tensão superficial e proporciona uma melhor umectação ou molhabilidade. Serão tratadas a seguir algumas aplicações dos tensoativos ligadas à sua tendência de se localizar nas superfícies, o que reduz as tensões superficiais das soluções e também proporciona a formação de micelas.

1.5 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS TENSOATIVOS

As principais aplicações dos tensoativos são a preparação de emulsões e a detergentência. No entanto, essas duas funções dos tensoativos provocam também a formação de espuma. Os próximos tópicos são dedicados a essas três propriedades dos tensoativos.

1.5.1 Emulsões

Voltemos ao exemplo inicial do béquer com óleo e água da Seção 1.4, ainda sem qualquer tensoativo. Caso tentemos misturar os dois líquidos por agitação forte, ocorrerá a formação de pequenas gotículas de óleo distribuídas pela água (ou vice-versa) que, após algum tempo de repouso, se separarão novamente em duas fases distintas. A fusão de duas gotículas de óleo que estavam suspensas em água (também chamada de coalescência) ocorre em decorrência do fato de essas gotículas serem expelidas do meio aquoso, pois apresentam pouca interação com este. As gotículas, ao se agruparem, diminuem a área total de contato com a água, reduzindo as áreas sob efeito de tensão interfacial (a energia interfacial é discutida mais detalhadamente na Seção 3.2).

Quando duas gotículas de óleo em água se encontram, ocorre a coalescência destas em uma gotícula maior (Figura 1.31). Essa gotícula maior tem a superfície de contato com a água muito menor que a soma das superfícies das duas gotículas originais. Dessa forma, menos moléculas de água estarão localizadas na superfície, onde estariam sofrendo tensões, e voltam para interior do líquido, onde são mais estáveis. Conforme várias gotículas de óleo se agrupam, a área superficial total diminui ainda mais, gerando gotas cada vez maiores. Por causa do maior volume das gotas de óleo e da diferença de densidades entre o óleo e a água, a força de ascensão passa ser suficiente para que essas gotas maiores subam através da água, concentrando-se na parte superior da mistura. Com essa aglomeração das gotas de óleo na parte de cima, mais as gotas de óleo estarão vizinhas, fazendo com que a coalescência continue até a separação total de fases.

O mesmo béquer com óleo e água agora é agitado na presença de um tensoativo em concentração acima de sua concentração micelar crítica (CMC). Como novas superfícies óleo-água são criadas quando gotículas são dispersas na água, a tendência é que o tensoativo que esteja organizado em micelas se direcione para as novas superfícies óleo-água (primeira opção de estabilização) recentemente criadas pela agitação. Esse efeito ocorrerá rapidamente, caso haja uma boa quantidade de mices-

las disponíveis na solução, por isso é necessário que a concentração de tensoativo esteja acima da CMC.

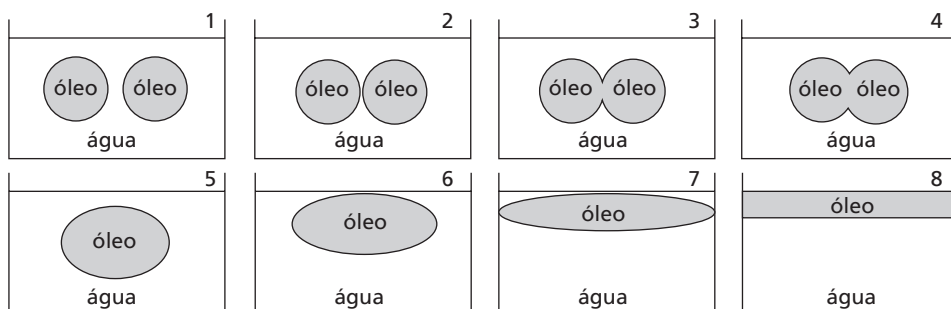


Figura 1.31

Representação da sequência de coalescência de duas gotículas de óleo em água seguida da separação em fases distintas.

O deslocamento do tensoativo (que estava organizado em micelas para as novas superfícies água-óleo das gotículas geradas pela agitação) provoca a redução do número de micelas e a formação de uma camada de tensoativo sobre cada uma das gotículas, como representado na Figura 1.32. Neste exemplo, estas gotículas de óleo recobertas de moléculas de tensoativo perpendicularmente à superfície óleo-água têm uma aparência muito semelhante às micelas, mas são muito diferente em termos de energia. A esse tipo de estrutura, costuma-se chamar de gotícula, para que haja uma diferenciação clara em relação à micela (na micela não há superfície óleo-água).

Como as gotículas de óleo estão inseridas em um sistema em que a água é o meio contínuo, recebem o nome de gotículas de óleo em água. O conjunto de gotículas de óleo em água forma uma emulsão óleo em água ou *o/a*. No caso de micelas inversas, em que gotículas de água são inseridas em um sistema onde o óleo é o meio contínuo, a denominação passa a ser emulsão água em óleo ou *a/o*.

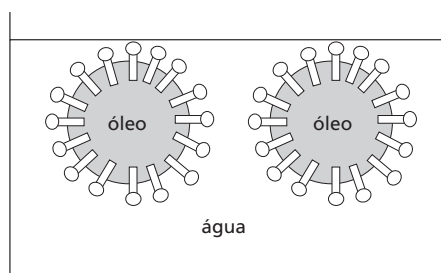


Figura 1.32

A formação de gotículas de óleo em água na presença de tensoativo acima da CMC provoca a formação de estruturas recobertas de moléculas de tensoativo localizadas perpendicularmente à superfície água-óleo.

A gotícula que agora tem sua superfície totalmente ocupada por tensoativo, passa a ter uma superfície bem diferente da gotícula inicial sem tensoativo. Caso o tensoativo utilizado seja aniônico, as gotículas de óleo adquirem superfícies carregadas negativamente. Essas cargas negativas atraem moléculas de água e contraíons de carga positiva da solução aquosa, gerando uma dupla camada elétrica em volta de cada micela. Como gotículas iguais vizinhas vão apresentar carga eletrostática de mesmo sinal nas suas superfícies, ocorre o efeito de repulsão entre as gotículas com tensoativos, o que impede a aproximação entre as gotículas, mantendo-as estáveis e separadas, reduzindo a probabilidade de coalescência, como esquematizado na Figura 1.33.

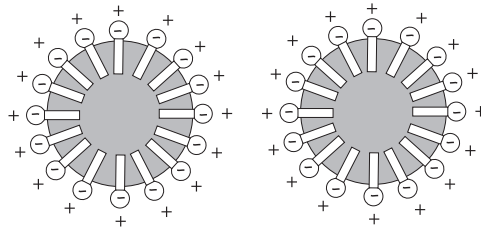


Figura 1.33

Dupla camada elétrica em gotículas de óleo estabilizadas por tensoativo aniônico.

Os tensoativos não iônicos, por não possuírem carga verdadeira, formam gotículas que não apresentam dupla camada elétrica. A estabilização das emulsões e dispersões com tensoativos não iônicos ocorre pelo impedimento estérico de suas moléculas, que apresentam partes polares normalmente muito longas (já que são normalmente derivadas de um polímero de moléculas de óxido de eteno), como mostrado na Figura 1.34. Normalmente, a melhor estabilização de uma emulsão se dá pelo uso dos dois efeitos de estabilização (eletrostático e estérico) conjuntamente, por causa disso é muito comum a utilização de misturas de tensoativos aniônicos e não iônicos em emulsões.

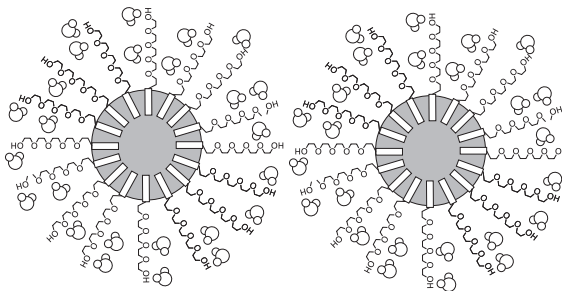


Figura 1.34

Estabilização das gotículas de óleo com tensoativo não iônico por impedimento estérico.

Essa repulsão entre as gotículas, seja ela por efeito eletrostático ou estérico, impede a aproximação entre elas e, conseqüentemente, sua coalescência. Forma-se, então, uma emulsão que pode ser mais ou menos estável, dependendo dos tipos de tensoativos usados, da forma como a camada está estruturada, da afinidade das partes polar e apolar pela água e pelo óleo, bem como do balanço de peso entre essas partes, como discutido na Seção 8.5.1.

A estabilização de suspensões de sólidos na forma de pó em líquidos também ocorre por efeito semelhante. Quando da agitação de um sólido em pó em uma solução de tensoativo acima de sua CMC, as novas superfícies criadas são superfícies sólido-líquido, que também têm ocupação preferencial das moléculas do tensoativo comparada com as micelas. Isso faz com que o tensoativo abandone a organização em micelas e se dirija para as novas superfícies, formando novas estruturas muito parecidas com as gotículas, com o diferencial de que em seu interior se encontra uma partícula sólida. As suspensões são discutidas mais detalhadamente no Capítulo 10.

Mesmo as emulsões com suas gotículas de óleo recobertas de tensoativo ainda podem coalescer. Caso o tensoativo utilizado seja aniônico, por exemplo, haverá uma repulsão entre as moléculas de tensoativo vizinhas na mesma superfície óleo-água da gotícula, pois essas moléculas apresentam carga negativa. Essa repulsão impede que essas moléculas vizinhas estejam muito próximas umas das outras, criando espaços vazios entre elas no recobrimento da superfície. Quando duas gotículas de óleo recobertas de tensoativo se aproximam com pouca força, elas se repelem e não se chocam. No entanto, se a aproximação ocorrer com mais força (por exemplo, em uma agitação ou bombeamento da emulsão), as moléculas de tensoativo da gotícula podem se deslocar por sua superfície, concentrando-se no lado sem tensões da gotícula, conforme exemplificado na Figura 1.35, e abrindo um espaço sem proteção que pode permitir a coalescência entre as duas gotículas.

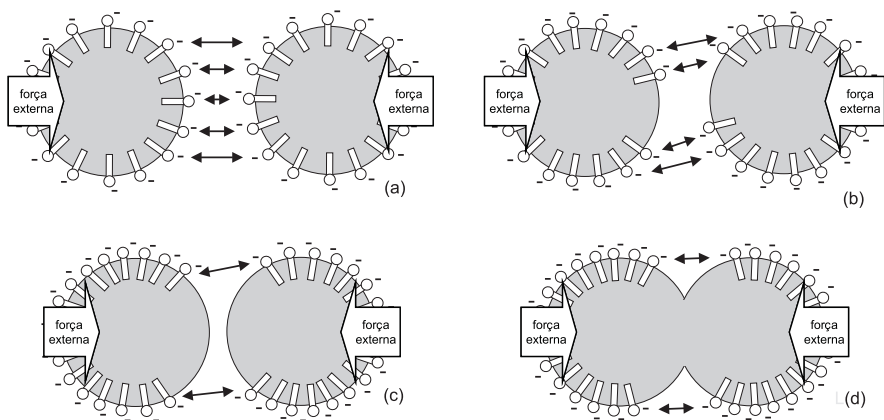


Figura 1.35

A aproximação (a) de duas gotículas de óleo recobertas de tensoativo aniônico pode provocar o deslocamento dos tensoativos pela superfície da gotícula, por causa da repulsão aos tensoativos da gotícula vizinha (b,c), o que abre espaço livre para a coalescência das gotículas (d).

Esse efeito ocorre em virtude (I) da mobilidade do tensoativo na superfície da gotícula de óleo e (II) de existirem espaços entre os tensoativos no recobrimento da superfície da gotícula. Portanto, a estabilidade das emulsões pode ser melhorada se forem corrigidas essas duas causas.

A mobilidade do tensoativo na superfície da gotícula (I) pode ser reduzida utilizando-se tensoativos que apresentem estrutura carbônica ramificada em sua parte apolar. Por causa dessas ramificações, as moléculas de tensoativo têm mais dificuldade de serem arrastadas pela superfície óleo-água, pois estão mais fortemente “ancoradas” na fase óleo. No entanto, tensoativos com cadeias carbônicas ramificadas normalmente são menos biodegradáveis no meio ambiente.

Os espaços entre os tensoativos aniônicos (II) que recobrem a superfície da gotícula não podem ser ocupados por mais tensoativos aniônicos, pois estes apresentam repulsão eletrostática com os tensoativos que já estão alojados na superfície. Para a ocupação desses espaços deve-se utilizar tensoativos que não apresentem repulsão eletrostática aos aniônicos. Tensoativos catiônicos não podem ser utilizados, pois provocariam a neutralização das cargas dos tensoativos aniônicos e sua precipitação da solução. A alternativa é o uso de tensoativos não iônicos. Como os tensoativos não iônicos não apresentam cargas verdadeiras, não há impedimento para sua estabilização entre as moléculas de tensoativo aniônico da superfície da gotícula (Figura 1.36). Para as moléculas de tensoativo não iônico, as superfícies óleo-água entre as moléculas de tensoativo aniônico já localizadas na superfície estão livres para sua estabilização.

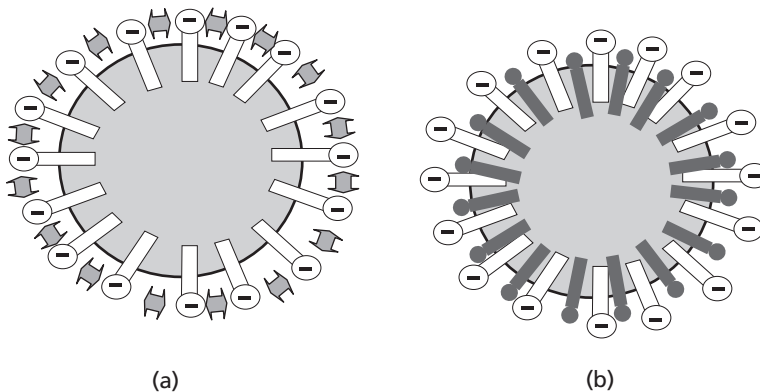


Figura 1.36

(a) A gotícula de óleo em água, com a superfície recoberta de tensoativo aniônico, apresenta espaços neste recobrimento, em virtude da repulsão entre as cargas negativas das cabeças polares dos tensoativos. (b) Esses espaços podem ser ocupados por tensoativos não iônicos que não têm carga verdadeira, portanto não apresentam repulsão com os tensoativos já instalados na superfície da gotícula.

A estabilidade da emulsão é aumentada, pois o aumento de densidade de tensoativos na superfície da gotícula reduz os espaços para a migração do tensoativo aniônico, melhorando a qualidade da proteção eletrostática da gotícula. A estabili-

dade é também melhorada pela presença dos tensoativos não iônicos, que apresentam moléculas grandes, aumentando a espessura da camada protetora, e garantindo também a estabilidade estérica das gotículas na emulsão.

Os tensoativos anfóteros são ainda mais eficientes no efeito de preenchimento desses espaços entre os tensoativos aniônicos das gotículas, pois, como apresentam cargas positivas sem neutralizar os tensoativos aniônicos, são fortemente atraídos para a região entre os tensoativos aniônicos da superfície. Essa atração entre os tensoativos aniônicos e anfóteros acaba por aproximar ainda mais os as moléculas dos tensoativos aniônicos, permitindo que mais moléculas de tensoativo aniônico saiam da solução aquosa e se estabilizem na superfície da gotícula, proporcionando um recobrimento da superfície óleo-água ainda mais eficiente. Como menos moléculas de tensoativo aniônico permanecem em solução, isso reduz a irritabilidade dérmica e ocular das formulações de xampus e sabonetes, pois são as moléculas livres de tensoativo aniônico que provocam essa irritação. (Este efeito é melhor detalhado no item 6.7.)

Portanto, para se obter emulsões mais estáveis, normalmente, é preciso recorrer a pelo menos dois tensoativos de classes diferentes.

1.5.2 Detergência

Em um sistema em que se busque a limpeza de uma superfície, normalmente usa-se água como solvente. Como visto, a grande maioria das substâncias polares será solúvel em água e será carregada por esta, liberando a superfície a ser limpa de sujidades polares. No entanto, existe grande quantidade de sujidades não polares (óleos, gorduras, ceras, pós etc.) que devem ser limpas. A opção de limpeza com um solvente apolar é, na maioria das vezes, pouco viável. Portanto deve-se proporcionar a retirada de sujeiras apolares com um solvente polar (água). Um tensoativo pode proporcionar uma mistura estável entre a sujeira apolar e a água em decorrência de sua alta afinidade pelas novas superfícies criadas.

O efeito de detergência acontece pelo mesmo mecanismo em qualquer superfície suja durante o processo de lavagem com um tensoativo, seja um tecido, um prato, ou outro qualquer. Tomemos, por exemplo, um substrato que apresenta sujidade oleosa e que necessita ser lavado. Essa sujidade oleosa está situada sobre substrato e, quando é imerso em solução aquosa de tensoativo (normalmente aniônico) que esteja acima de sua concentração micelar crítica, ocorre o mesmo efeito visto na formação de uma emulsão. As moléculas do tensoativo em micelas rapidamente ocupam as superfícies do óleo com a água e do substrato com a água. Assim que todas essas superfícies forem ocupadas por moléculas de tensoativo, caso ainda haja micelas em quantidade suficiente, haverá uma tendência para moléculas de tensoativo dessas micelas ainda procurarem se posicionar nessas superfícies. Essa tendência gera uma força (chamada de efeito cunha, discutido em detalhes na Seção 5.3.2) que busca aumentar o tamanho das superfícies para permitir que mais moléculas de tensoativo possam se estabilizar. Assim sendo, a sujidade oleosa vai se deformando e sendo expulsa da superfície do substrato pelo efeito cunha, pois isso aumenta a superfície de estabilização de moléculas do tensoativo disponíveis (Figura 1.37).

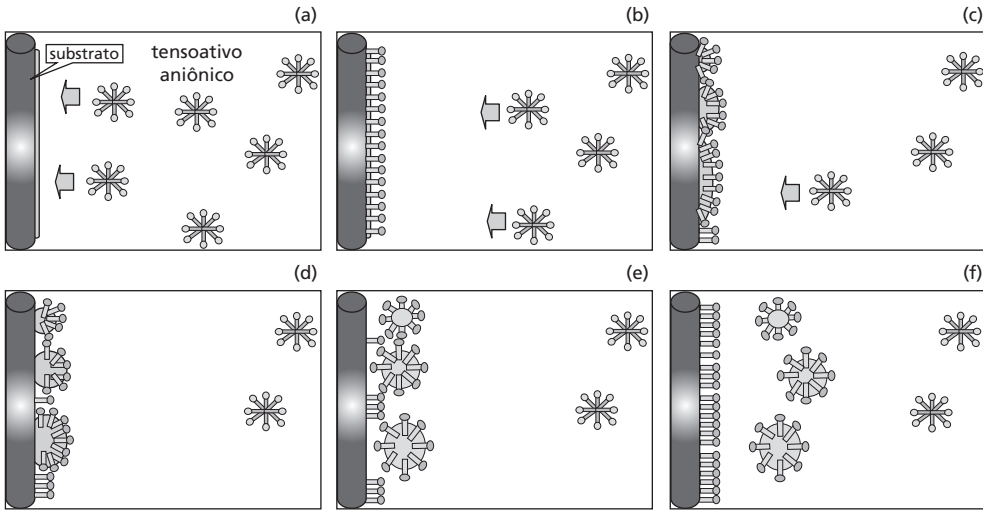


Figura 1.37

Sequência do efeito cunha provocado pela migração das micelas em solução aquosa na estabilização em novas superfícies. A retirada da sujidade oleosa do substrato aumenta a área de superfície disponível para estabilização do tensoativo. A sujidade oleosa forma uma emulsão que estabiliza a sujidade apolar em água.

Esse efeito é amplificado pela agitação ou atrito, o que auxilia na retirada da sujidade da superfície. O aquecimento também auxilia nesse efeito, pois reduz a viscosidade da sujidade, tornando-a mais facilmente deformável na superfície.

Como resultado final do efeito de detergência, há formação de uma emulsão de sujidade oleosa em água (ou de uma dispersão em água, caso a sujidade seja um pó). A estabilização da emulsão de sujidade em água até o momento do enxágue é importante para uma boa detergência, função normalmente realizada por um tensoativo aniônico. Caso a emulsão não seja estável, ocorre o efeito de redeposição da sujeira sobre a superfície que já havia sido limpa. Para que isso não ocorra, o tensoativo utilizado (ou mistura deles) deve apresentar o efeito de se estabilizar na superfície que foi limpa e também sobre gotícula de sujidade. A concentração de tensoativo aniônico nas superfícies garante que haverá repulsão entre as gotículas de sujidade e a superfície limpa de forma que, quando uma gotícula se aproximar novamente da superfície, será repelida, como mostrado na Figura 1.37(f). A adsorção de tensoativos em superfícies sólidas é discutida no Capítulo 4.

A estabilidade dessa emulsão formada deve ser suficiente para manter a sujidade suspensa em água até o momento do enxágue. Quando novas parcelas de água são utilizadas no enxágue, todas as estruturas solúveis em água são retiradas. Portanto, são levadas as gotículas de sujidade suspensas, mas também o tensoativo que está localizado nas superfícies sólidas. Isso ocorre porque, normalmente, nessas lavagens é utilizado um tensoativo aniônico que é altamente solúvel em água.

Quando se realiza a lavagem de tecidos ou cabelos utilizando tensoativos, toda a sujidade é retirada, mas também são retirados todos os tipos de gordura ou ceras

que propiciam a lubrificação dos fios ou fibras e melhoram o brilho e caimento dos cabelos. Normalmente procede-se, então, o amaciamento das fibras têxteis ou o condicionamento dos cabelos.

O amaciamento ou condicionamento básico consiste na utilização de uma solução de tensoativo catiônico que, por ser pouco solúvel em água, adere bem nas superfícies sólidas e é pouco retirado pelo enxágue. Os tensoativos catiônicos trazem em sua estrutura uma carga positiva verdadeira, portanto, as estruturas das fibras têxteis e dos fios de cabelo em que eles se depositam passam a apresentar carga eletrostática, provocando a repulsão entre elas. Essa repulsão é responsável pelo aumento de volume dos tecidos e pelo efeito desembaraçante dos fios de cabelo.

Os tensoativos catiônicos aderidos ao cabelo são formados por uma parte apolar que pode ser originada de óleo de coco. Essa parte da molécula, além de proporcionar melhor brilho pelo fechamento das escamas naturais do cabelo, ainda proporciona peso ao cabelo, permitindo um melhor caimento e aumento da lubrificação dos fios, podendo ser considerada como um auxiliar de penteabilidade.

As formulações de condicionadores de cabelo e amaciantes apresentam também diversos outros componentes que melhoram a seu desempenho final e proporcionam a adequação do produto ao tipo de cabelo ou fio têxtil. O tensoativo catiônico é o agente principal desse tipo de formulação, pois se adsorve sobre as superfícies sólidas, garantindo a repulsão eletrostática entre os fios, o que origina a sensação de maciez do cabelo ou do tecido.

1.5.3 Espuma

Os processos de lavagem e de preparação de emulsões necessitam de agitação da solução ou mistura aquosa para que ocorram a solubilização dos tensoativos utilizados, a redução do tamanho das gotículas de óleo, a retirada da sujeira e a distribuição das micelas por todas as parcelas do líquido, garantido que os processos de detergência e emulsão sejam eficientes, uma vez que esses dois processos ocorrem sempre em presença de micelas. No entanto, essa agitação é a principal causa de formação de espuma. Em processos industriais ou em lavagens mecânicas, a formação de espuma é indesejável, pois reduz a capacidade desses equipamentos.

Já para os produtos de limpeza e xampus, os usuários esperam a formação de espuma abundante e associam essa formação de espuma à limpeza. Em produtos de limpeza, como os detergentes para lavagem de pratos, a espuma apresenta um efeito estético ao consumidor, mas até dificulta a limpeza, pois requer mais enxágues para sua retirada. Em produtos como xampus, a espuma tem a função de impedir que o tensoativo seja rapidamente levado pela água do chuveiro e também ajuda a arrastar fisicamente as partículas de sujidades sólidas, mantendo-as suspensas até o enxágue.

A estabilização de espuma ocorre por um efeito semelhante ao da estabilização de emulsões pela migração do tensoativo da estrutura das micelas para novas superfícies criadas. Quando uma solução de tensoativo, que se encontra acima de sua concentração micelar crítica, é agitada, pequenas bolhas de ar podem entrar na so-

lução. Essas bolhas de ar formam novas superfícies água–ar, em um processo muito semelhante ao de formação de uma emulsão, quando se utiliza um óleo em água.

Na Figura 1.38 é ilustrado o processo de formação de espuma quando se utiliza um tensoativo aniônico. Quando da agitação, bolhas de ar entram na solução, gerando novas superfícies água–ar. O tensoativo, organizado em micelas na solução, se desloca para essa nova superfície criada, recobrendo-a (etapas 1 a 5). A bolha de ar, já recoberta de tensoativo, apresenta densidade muito mais baixa que a da água, portanto rapidamente se dirige para parte superior da solução. A superfície da água com o ar também está recoberta de tensoativo aniônico e, quando a bolha se dirige para cima, essas superfícies carregadas negativamente se repelem. Essa repelência provoca a deformação da superfície, criando um filme líquido, com duas superfícies com o ar (uma para atmosfera e outra para o ar interno da bolha) como mostrado nas etapas 6 a 8 da Figura 1.38. A espessura do filme líquido formado sobre a bolha é proporcional á força de repelência entre as duas camadas de tensoativo. Quanto mais carga apresentar a parte polar do tensoativo aniônico utilizado, maior a repelência entre essas duas camadas e mais espesso o filme líquido formado. Filmes líquidos espessos estão ligados ao tempo de vida de uma bolha, portanto já se pode correlacionar que tensoativos de alto valor de carga eletrostática em sua parte polar sejam aqueles que apresentam maior volume de espuma. Conforme discutido na Seção 1.3, os tensoativos aniônicos são os tensoativos que apresentam maior concentração de carga em suas partes polares.

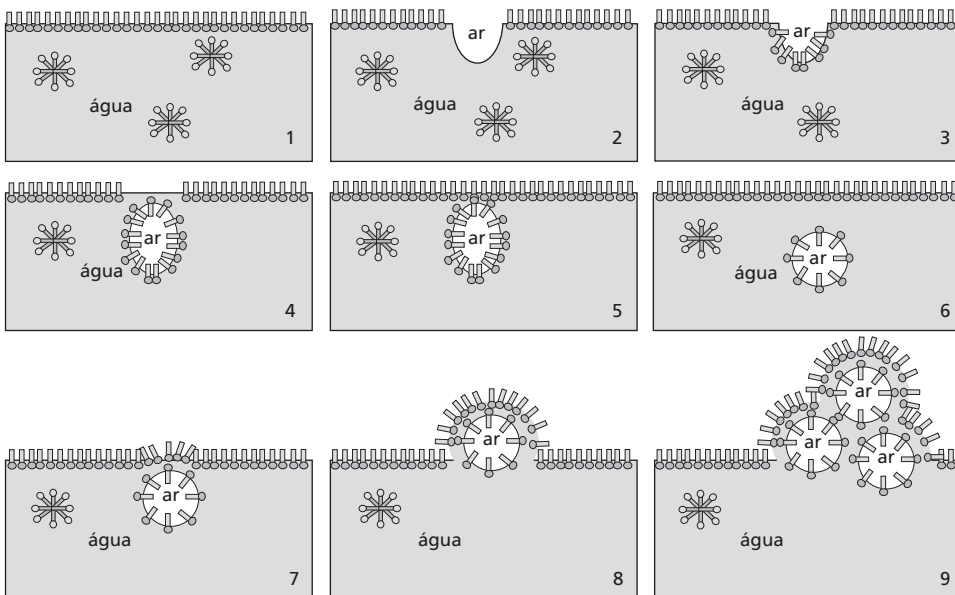


Figura 1.38

Sequência de formação de espuma a partir da formação de bolhas de ar em solução aquosa de tensoativo acima da CMC.

A formação de bolhas de ar é contínua em processos sob agitação. Portanto, mais bolhas são formadas e migram para a parte superior do sistema, empurrando as bolhas mais antigas para cima. Essa camada de espuma formada deixa de fazer parte da solução de tensoativo, já que pode ser considerada uma nova fase. A formação de espuma, além de ocupar espaço dentro de equipamentos de lavagem (reduzindo o espaço útil de solução) ainda extrai tensoativo da solução para essa nova fase. Esse efeito reduz o número de micelas disponíveis na solução. Como os processos de emulsão e detergentes dependem fortemente da presença maciça de micelas em solução, a formação de espuma reduz a eficiência desses processos, pois retira as micelas da solução. Portanto a presença de espuma reduz a eficiência do sistema tensoativo, contrariamente ao conceito popular.

A estabilidade de uma espuma depende principalmente da espessura inicial do filme da bolha e da capacidade do tensoativo evitar que a água desse filme escorra rapidamente, fazendo com que o filme tenha sua espessura muito diminuída. Se a espessura do filme for muito diminuída, ele não será mais capaz de manter o gás dentro da bolha, que estoura.

A associação popular de espuma com eficiência de lavagem levou os fabricantes de tensoativos a construir moléculas que estabilizassem melhor a espuma. Os melhores tensoativos para formação de espuma rica e estável são os aniônicos, em especial os sulfatados, como o lauril sulfato de sódio (Figura 1.39). Essa molécula apresenta uma carga negativa verdadeira associada à presença de quatro átomos de oxigênio (o oxigênio é muito eletronegativo) o que reforça a característica de polaridade negativa dessa parte da molécula. Moléculas com regiões polares como essas, de alta carga negativa, têm a característica de atrair fortemente as moléculas de água em sua vizinhança, gerando uma região de moléculas de água organizadas à sua volta chamada de camada de solvatação.

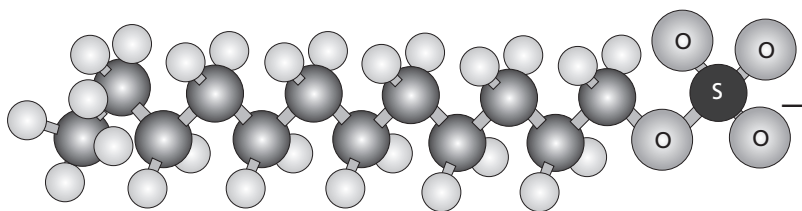


Figura 1.39

Representação esquemática da molécula de lauril sulfato em solução.

Essa organização das moléculas de água para formação da camada de solvatação também ocorre quando a molécula de tensoativo sulfatado está na interface água-ar do filme de água em uma bolha de espuma. A Figura 1.40 mostra como é a conformação de duas dessas moléculas em uma camada de água numa bolha. Nesta figura, são mostradas apenas duas moléculas de tensoativo para facilitar o entendimento, mas deve-se lembrar que todas as superfícies água-ar estão ocupadas por moléculas iguais.

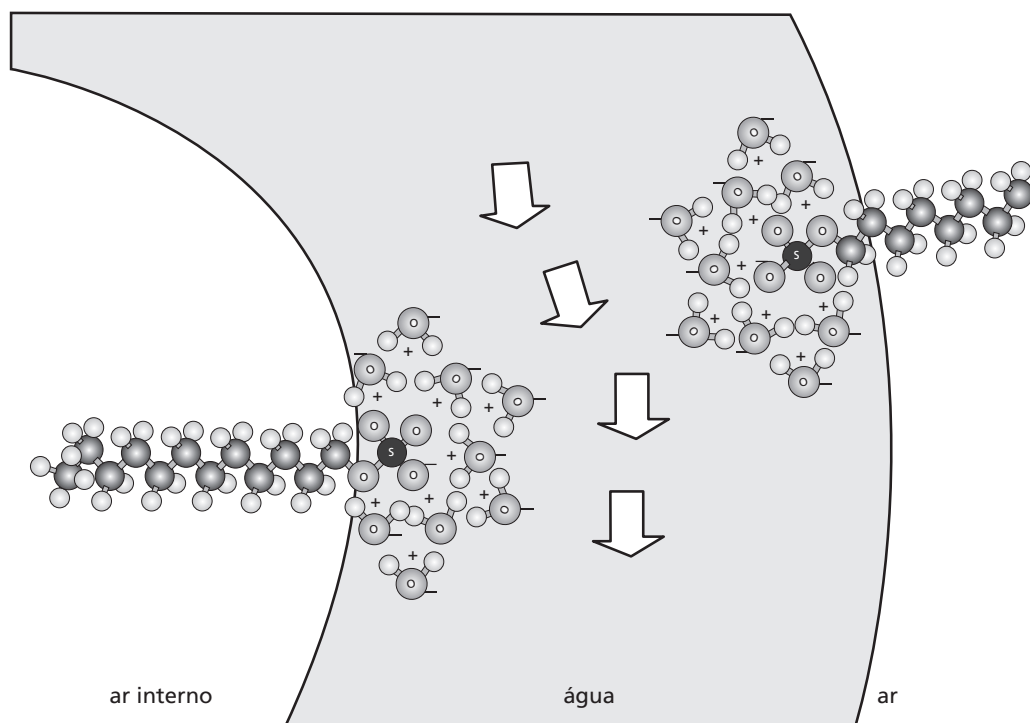


Figura 1.40

Representação do posicionamento das moléculas de lauril sulfato nas superfícies água-ar de uma bolha de espuma. As setas representam o escoamento da água que diminui a espessura da camada formadora da bolha.

A parte polar do tensoativo, por atrair moléculas de água, reduz a velocidade de escoamento da água, pois gera um afinilamento à sua passagem. O lento escoamento da água reduz a velocidade de diminuição da espessura do filme e aumenta seu tempo de vida. Portanto, esse tipo de molécula, além de atuar como um tensoativo, reduzindo a tensão superficial e protegendo as bolhas da coalescência, também proporciona o aumento de tempo de vida de cada bolha.

A redução da tensão superficial também é importante para a formação das bolhas, já que em soluções de tensão superficial reduzida, mais bolhas podem ser formadas com a mesma energia de agitação. A redução da tensão superficial pode ser conseguida por diversos tipos de tensoativos. Este efeito é tratado em detalhes na Seção 3.2.

O efeito de redução da velocidade de escoamento da água poderia ser intensificado com a utilização de um grupo polar ainda maior, que penetrasse mais profundamente no filme de líquido e fosse, assim, mais eficiente na fixação das moléculas de água. No entanto, os grupos aniônicos são limitados e seria difícil construir

grupos ainda maiores que o sulfato. Uma forma de resolver esse problema é inserir algumas moléculas de óxido de eteno entre a parte lipofílica e hidrofílica do tensoativo. Um exemplo desse tipo de molécula é o lauril éter sulfato, em que duas moléculas de óxido de eteno foram inseridas antes do grupo sulfato (Figura 1.41).

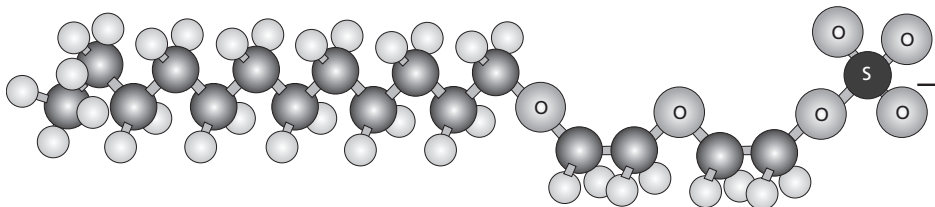


Figura 1.41

Representação esquemática da molécula de lauril éter sulfato.

Essa molécula agora adquiriu uma parte hidrofílica maior. A polaridade foi pouco alterada, pois a adição de apenas duas moléculas de óxido de eteno apresenta efeito desprezível perto do efeito polar do grupo sulfato. A vantagem de se adicionar esse “alongamento” polar na molécula é que o grupo fortemente polar agora tem a oportunidade de estar mais profundamente inserido dentro do filme líquido da bolha, ampliando o efeito de retenção das moléculas de água e mantendo a bolha estável por mais tempo (Figura 1.42). As bolhas assim estabilizadas têm a redução de espessura de seu filme líquido muito atenuado, já que o escoamento da água é praticamente eliminado. O principal efeito de redução da espessura do filme líquido passa a ser a evaporação da água para o ar. A espuma gerada por esse tipo de tensoativo costuma ter um longo tempo de vida e, quando exposta ao ar por longo tempo, apresenta aparência opaca em virtude da evaporação da água.

As formulações com alta formação de espuma são importantes em aplicações específicas, principalmente nas que envolvem lavagem doméstica. No entanto, em processos como na lavagem mecânica de pratos ou processos industriais, a espuma é indesejada. Conhecendo mais profundamente o efeito de estabilização de espumas, a indústria buscou também o efeito contrário, a desestabilização das espumas, para produzir formulações de baixa espuma, principalmente para processos industriais. Formulações de baixa espuma podem normalmente ser obtidas de três formas:

1. Utilização de um antiespumante, como os diversos tipos de emulsões de silicone existentes no mercado. A vantagem desse tipo de produto é poder ser utilizado em quantidades muito pequenas e com baixo custo final, mas com a desvantagem de proporcionar efeitos negativos em alguns casos como nos tingimentos têxteis, pois podem manchar os tecidos.
2. Utilização de desespumantes como o álcool 2-etil hexílico ou isotridecílico nas formulações de detergentes. Como esses produtos são pouco solúveis em água, separam-se na superfície e atuam desorganizando a estrutura superfi-

cial das moléculas de água nas bolhas de espuma formadas. A desvantagem, nesse caso, é que são necessárias grandes quantidades desses produtos para que esse efeito seja obtido e deve-se balancear a formulação para que estes produtos não sejam emulsionados e percam sua efetividade.

É a repulsão eletrostática entre as camadas externa e interna das bolhas que mantém a separação entre elas. Como essa separação é preenchida de líquido, é ela que define a espessura do filme inicial. Quanto mais carga apresentar o tensoativo, mais espessa é a camada de líquido da bolha e mais durável é essa bolha. É por isso que os tensoativos aniônicos são aqueles que mais formam espuma, pois são os que apresentam as maiores concentrações de cargas em sua parcela polar.

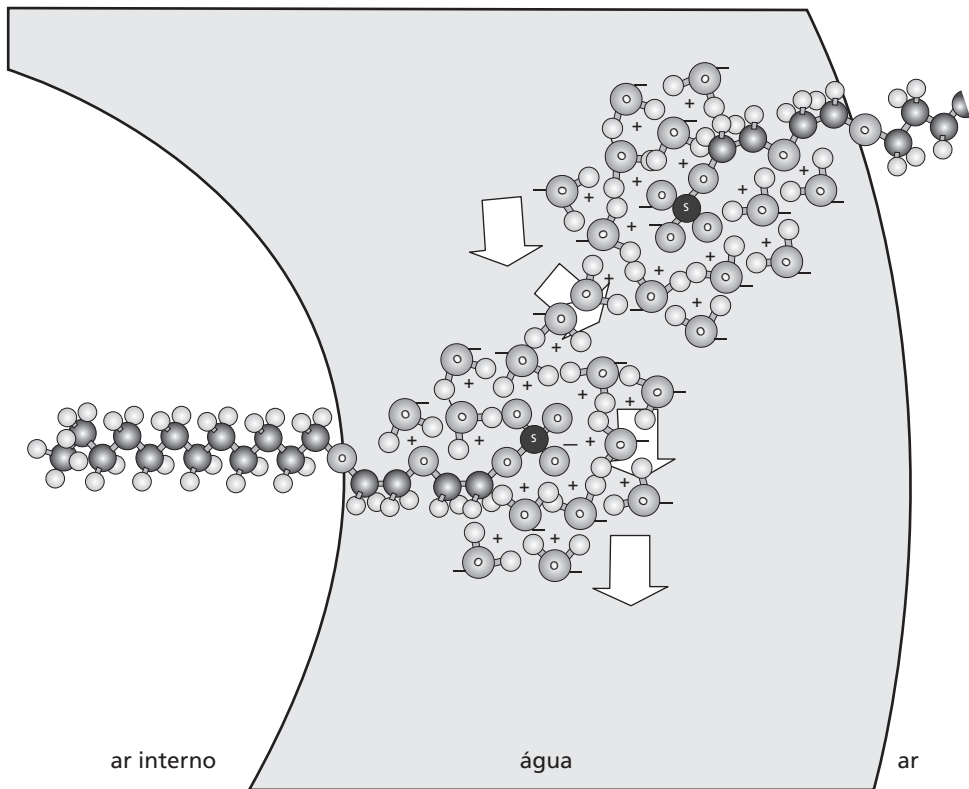


Figura 1.42

Representação do posicionamento das moléculas de lauril éter sulfato nas superfícies água-ar de uma bolha de espuma. As setas representam o escoamento da água que diminui a espessura da camada formadora da bolha.

Os antiespumantes e desespumantes evitam que as bolhas se estabilizem quando são formadas. Esse efeito é conseguido porque esses compostos im-

pedem que o tensoativo se posicione na superfície água–ar, pois formam uma camada insolúvel e distribuída sobre o líquido, ocupando o espaço que seria do tensoativo. Quando as bolhas formadas e estabilizadas por tensoativos sobem à superfície do líquido, não encontram a camada de tensoativo contrária, que permitiria a repulsão e a formação do filme líquido sobre cada bolha. Sem a repulsão entre as duas camadas de tensoativo, não ocorre a estabilização do filme líquido, a água escorre rapidamente e a bolha estoura assim que encontra a superfície.

3. Utilização de tensoativos com baixa formação de espuma, em que sua estrutura molecular seja construída de forma a não reter as moléculas de água no filme de líquido. Essas moléculas desestabilizam a espuma pouco depois que a bolha atinge a superfície, pois permitem um escorrimento da água rápido, diminuindo o tempo de vida de cada bolha. Esse tipo de tensoativo é menos eficiente que os antiespumantes no controle de espuma, mas são totalmente solúveis ou miscíveis em água, impedindo o manchamento das superfícies. A principal desvantagem desse tipo de tensoativo é ainda seu alto custo.

Os tensoativos aniônicos e catiônicos, pela própria característica de trazer uma carga verdadeira em sua parte hidrofílica, sempre apresentam maior retenção de moléculas de água que os tensoativos não iônicos. Como essa retenção é um dos fatores de estabilização de espuma, a escolha de um tipo tensoativo de menor espuma recai sobre os não iônicos. Entretanto, mesmo um tensoativo não iônico apresenta certo grau de atração pelas moléculas de água (se não houvesse essa atração, o tensoativo não seria solúvel em água), como mostra a Figura 1.43.

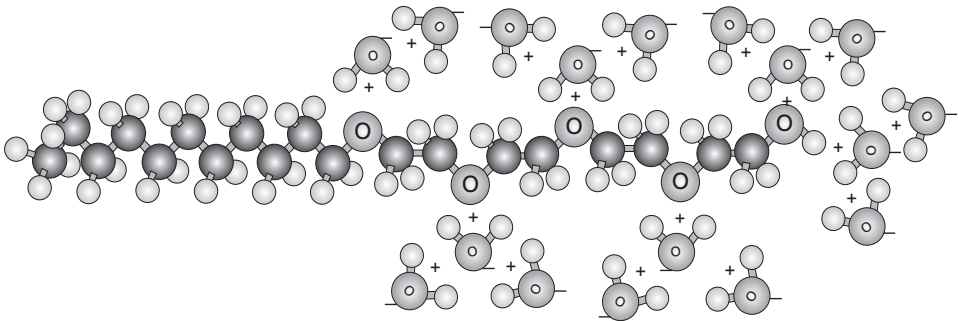


Figura 1.43

Representação esquemática da solvatação de uma molécula de álcool laurílico etoxilado com seis moléculas de óxido de eteno.

Quando esse tipo de molécula se localiza na interface água–ar de um filme líquido da bolha de espuma, há certa retenção do escorrimento das moléculas de água

pela solvatação destas, já que a parte etoxilada da molécula é bastante longa e penetra profundamente no filme líquido.

Uma das soluções é substituir parte das moléculas de óxido de eteno por óxido de propeno. A molécula etoxilada e propoxilada adquire a aparência da Figura 1.44.

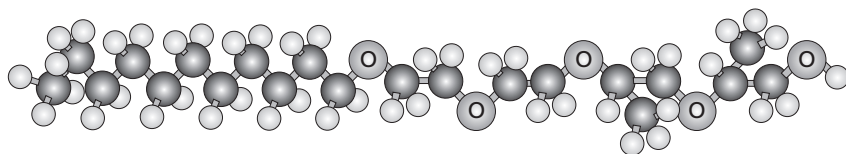


Figura 1.44

Representação esquemática de uma molécula de álcool láurico com duas moléculas de óxido de eteno e duas moléculas de óxido de propeno.

A adição de moléculas de óxido de propeno reduz fortemente a solvatação de moléculas de água, pois, além de haver mais átomos de carbono diluindo a carga dos dois átomos de oxigênio do final da molécula da Figura 1.44, esses átomos adicionais de carbono estão situados à frente dos átomos de oxigênio, atrapalhando a solvatação das moléculas de água, como mostrado na Figura 1.45.

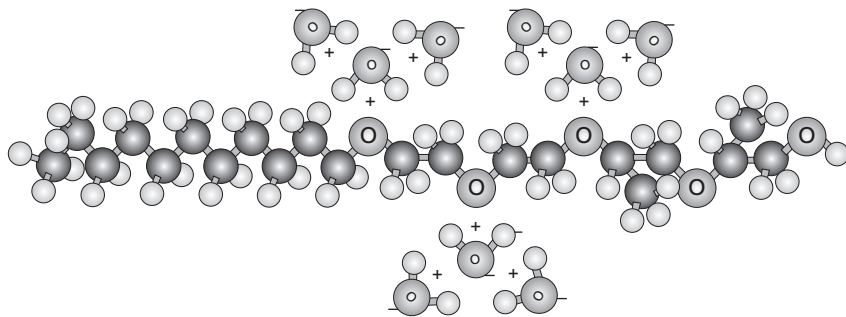


Figura 1.45

Representação esquemática da solvatação da molécula de álcool laurílico com duas moléculas de óxido de eteno e duas de óxido de propeno.

A presença das moléculas de óxido de propeno torna a solvatação de água reduzida no final da molécula, permitindo a drenagem da água do filme líquido pela força da gravidade. Assim o filme líquido perde espessura rapidamente e a bolha tem um tempo de vida muito reduzido.

O óxido de propeno, por ser muito menos polar que o óxido de eteno, reduz a polaridade da cadeia hidrofílica. Isso faz com que não se possa simplesmente substituir um número de moléculas de óxido de eteno em um tensoativo pelo mesmo número de moléculas de óxido de propeno para reduzir a espuma formada. Outras

características físico-químicas também serão alteradas (solubilidade, umectação, detergência etc.).

Os temas descritos neste capítulo servem de base para as discussões mais detalhadas dos capítulos subsequentes.

REFERÊNCIAS

Eletronegatividade

PAULING, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3570-3582, 1932.

Tipos de tensoativos

HOLMBERG, K. et al. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. 2. ed. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons, 2002. p. 7-23.

SCHWARTZ, A. M. et al. *Surface active agents and detergents*. New York: Interscience Publishers, 1985. p. 25-132.

Tensão superficial

HOLMBERG, K. et al. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. 2. ed. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons, 2002. p. 337-342.

SALAGER, J. L.; FERNANDEZ, A. Surfactantes en solución acuosa. *Cuaderno FIRP S201-A* Mérida: Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de los Andes, 1993. p. 3-7.

Capilaridade e umectação

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

SURFACTANT ASSOCIATES. Surfactant adsorption at solid/liquid interfaces. In: *Short course in applied surfactant science and technology*. Norman: Surfactants Associates, Inc., 2005.

Comportamento dos tensoativos em solução

HOLMBERG, K. et al. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. 2. ed. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons, 2002. p. 39-135.

MYERS, D. *Surfaces, interfaces and colloids: principles and applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 359-406.

SALAGER, J. L. Surfactantes em solución acuosa. In: *Cuaderno FIRP S201-A* Mérida: Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de los Andes, 1993. p. 6-16.

SCAMEHORN, J. F.; SABATINI, D. A.; HARWELL, J. H. Surfactants, Part I: Fundamentals. In: *Encyclopedia of supramolecular chemistry*. Marcel Dekker, New York, 2004. p. 1458-1477.

SURFACTANT ASSOCIATES. Micelle formation. In: *Short course in applied surfactant science and technology*. Norman: Surfactants Associates, Inc., 2005.

Emulsões

ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T. *Surfactant systems: their chemistry, pharmacy and biology*. New York: Chapman and Hall 1983. p. 471-479.

SALAGER, J. L. *Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas: estado del arte*. In: *Cuaderno FIRP S747* Mérida: Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de los Andes, 1999. p. B33-B42.

SURFACTANT ASSOCIATES. Emulsions and microemulsions. In: *Short course in applied surfactant science and technology*. Norman: Surfactants Associates, Inc., 2005.

Detergência

CUTLER, W. G.; KISSA, E. Detergency, theory and technology. In: *Surfactant science series*. v. 20, p.7-32, 1987.

DAVIDSOHN, A. S.; MILWIDSKY, B. *Synthetic Detergents*. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 1987. p. 254-261

MILLER, C. A. Detergency for engineering applications of surfactant solutions. In: *Encyclopedia of surface and colloid science*. Huston: Marcel Dekker, 2002. p. 1379-1384.

SALAGER, J. L. Detergencia: fenómenos y mecanismos. In: *Cuaderno FIRP S331A* Mérida: Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de los Andes, 1988. p. 3-15.

Espuma

MYERS, D. *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 293-312

PUGH, R. J. *Foaming, foam films, antifoaming and defoaming*. Stockholm: Institute for Surface Chemistry. 1996.