

MARIA DAS GRAÇAS GARCIA BORGES

13011
344.42
8/13
TES/MEU

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TENSÃO SUPERFICIAL DINÂMICA DE
SOLUÇÕES AQUOSAS DO SURFACTANTE
CATIÔNICO CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO
PELO MÉTODO DA MASSA DA GOTA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
2001

SISBI/UFU



1000204758

MARIA DAS GRAÇAS GARCIA BORGES

**TENSÃO SUPERFICIAL DINÂMICA DE
SOLUÇÕES AQUOSAS DO SURFACTANTE
CATIÔNICO CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO
PELO MÉTODO DA MASSA DA GOTA**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química, da Universidade
Federal de Uberlândia, para obtenção do
título de Mestre em Química, Área de
Concentração em “Química Analítica”.

Orientadora: Profa. Dra. Efigênia Amorim

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Uberlândia, maio de 2001**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALUNO: MARIA DAS GRAÇAS GARCIA BORGES

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5982424-4

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“TENSÃO SUPERFICIAL DINÂMICA DE SOLUÇÕES DO SURFACTANTE CATIONICO CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO PELO MÉTODO DA MASSA DA GOTA”.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Efigênia Amorim

A Dissertação foi **APROVADA** em reunião pública, realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica, em 25 de maio de 2001, às 15:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA

Prof^a. Dr^a. Efigênia Amorim

(Orientadora-UFU)

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

(UFU)

Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke

(UNICAMP)

Uberlândia, 25 de maio de 2001.

*Aos meus pais, Silvina (In memorian) e Agenor,
ao meu marido, Alexandre,
e às minhas filhas, Fernanda e Mayra.*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Silvina (In memorian) e ao meu pai, Agenor, pela vida e oportunidade que me deram de trilhar os caminhos acadêmicos;

às minhas filhas, Fernanda e Mayra que, à sua maneira, ajudaram-me na execução deste trabalho, e pelo brilho e alegria que proporcionam à minha existência;

à minha irmã Elizabeth, pela correção do Português, e incentivo;

às minhas irmãs, Maria Helena e Sílvia que, mesmo à distância, sempre me acompanharam;

à minha sogra, Zélia, pelo exemplo de luta e alegria de viver;

à Profa. Dra. Efigênia Amorim, orientadora deste trabalho, pelo auxílio, orientação e amizade;

ao Prof. Dr. Maurício Urban Kleike, do Instituto de Física – Unicamp, que forneceu o software utilizado neste trabalho;

ao Prof. Dr. Arilson Lemkuhl, da UNB, pelos materiais fornecidos e pelas trocas de idéias em infindáveis e-mails;

aos meus professores, Doutores, Sebastião de Paula Eiras e Reinaldo Ruggiero, pela valiosa participação na minha banca de qualificação;

à Profa. Dra. Yaico T. Albuquerque, pela contribuição para minha formação no mestrado e atenção;

à amiga, Profa. Rosilene S. M. Ferreira, colega de laboratório, que me acompanhou de perto nos árduos e gratificantes caminhos do mestrado;

à colega Delaine, pela solidária contribuição e amizade;

aos técnicos Ildo e André, pela divisão do espaço do laboratório de análises, e colaboração nos trabalhos experimentais;

aos professores, Doutores, Sebastião de Paula Eiras, Efigênia Amorim, e Maurício Urban Kleike, pela composição da Banca Examinadora da Defesa de Dissertação;

à secretaria da Pós-Graduação em Química, Isabel, que sempre me atendeu com boa vontade e partilhou de minha vitória.

E por fim, em especial, ao meu marido, Alexandre que, com muito amor, paciência, compreensão e incentivo tornou viável mais esta minha jornada;

A todos vocês que torceram por mim,

Muito obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
I – INTRODUÇÃO	
I.1 - SURFACTANTES	1
I.1.1 Surfactantes Catiônicos	2
I.1.1.1 Surfactante cloreto de cetilpiridínio (CPC)	3
I.1.2 Concentração micelar crítica (CMC).....	4
I.2 - ADSORÇÃO DE SURFACTANTES EM UMA INTERFACE	6
I.2.1 A cinética de adsorção na interface líquido-ar	8
1.2.2 Adsorção de surfactantes em interface líquido- sólido.....	8
1.2.2.1 Resinas	9
I.3 - TENSÃO SUPERFICIAL	10
I.3.1 Tensão superficial dinâmica (γ_t) e de equilíbrio(γ_e)	14
I.3.2 Aspectos gerais e importância da determinação da tensão superficial dinâmica de surfactantes.....	15
I.4 - METODOLOGIAS DE DETERMINAÇÃO DE TENSÕES SUPERFICIAIS E INTERFACIAIS	17
I.5 - MÉTODO DA MASSA DA GOTA PARA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL	19
1.5.1 Método aplicado à determinação da tensão superficial estática	19
1.5.2 Método da massa da gota aplicado à determinação da tensão superficial dinâmica - TSDMG	23
I.6 - OBJETIVOS	25

II - EXPERIMENTAL

II.1 - REAGENTES	26
II.2 - SOLUÇÕES	26
II.3 - DESCRIÇÃO DO TENSÍOMETRO	27
II.3.1 Determinação do raio do capilar.....	29
II.4 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO DINÂMICA	29
II.4.1 Montagem da coluna.....	29
II.4.2 Determinação da capacidade de troca iônica das resinas	31
II.4.2.1 Resina catiônica: Dowex monosphere 650c	31
II.4.2.2 Resina aniônica: Dowex monosphere 550C	32
II.4.2.3 Resina não-inônica: Amberlite XAD-4	33

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - PROCEDIMENTOS PARA A OBTENÇÃO DAS MEDIDAS	34
DAS MASSAS DAS GOTAS DINÂMICAS	
III.2 - DETERMINAÇÃO DA TSDMG PARA A ÁGUA	37
III.2.1 Massa da gota de água em função do fluxo	37
III.2.2 Tensões superficiais dinâmicas da água deionizada em função do tempo de gota-.....	38
III.2.3 Determinação da tensão superficial de equilíbrio pelo método TSDMG.....	40
III.3- ESCOLHA DA PONTEIRA E ANÁLISE DO FATOR DE CORREÇÃO	42
III.3.1 Estudo das ponteiros	42
III.3.2 Comparação dos Modelos de Harkins/ Brown e Lando/ Oakley para a determinação do fator de correção	44

III.4 - MÉTODO TDSMG APLICADO A SOLUÇÕES DE SURFACTANTE	46
III.4.1 O processo de formação de uma gota de surfactante	46
III.4.2 Tensões superficiais dinâmicas , γ_t , do CPC, em função do tempo de gota	48
III.4.3 Tensões superficiais dinâmicas e CMC	50
III.4.4 Curvas de calibração	52
III.4.5 Tensão superficial de equilíbrio (γ_e) e CMC	54
III.4.6 Desvio das medidas para as soluções de CPC	55
III.5 - LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (LDM) PARA O CPC	55
III.6 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO DINÂMICA DO CPC	56
III.6.1 Adsorção de CPC na resina catiônica (Dowex monosphere 650C)	57
III.6.2 Adsorção de CPC na resina aniônica (Dowex monosphere 550C)	58
III.6.3 A adsorção de CPC na resina não-iônica (Amberlite XAD-4)	58
III.6.4 Influência do pH na tensão superficial dinâmica	60
IV- CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

RESUMO

O método dinâmico da massa da gota (TSDMG) foi usado para obter dados da tensão superficial dinâmica (γ_t) para a água e soluções aquosas do surfactante cloreto de cetilpiridínio (CPC). Dados da tensão superficial dinâmica foram usados para calcular a concentração micelar crítica (CMC) e a tensão superficial de equilíbrio (γ_e). Os resultados estão em boa concordância com a literatura. A influência da concentração do CPC na massa da gota pendente e o processo de desprendimento da gota foram discutidos. Fotografias digitalizadas do desprendimento da gota com diferentes raios de ponteiros foram obtidas através de imagens de vídeo.

Estudos da adsorção dinâmica do CPC em resinas catiônica, aniônica e não-iônica foram realizados. Foi verificado que o CPC é quase totalmente adsorvido pelas resinas catiônica e não-iônica, e não adsorvido pela resina aniônica.

O eluído da resina aniônica teve seu valor de γ_t reduzido, indicando uma potencialização do efeito do surfactante em meio básico. Foi feito um estudo do efeito do pH (pH = 1 a pH = 11) nos dados de tensão superficial dinâmica e constatou-se que nos extremos da faixa de pH (1, 3 e 11) os valores de γ_t são drasticamente reduzidos. Além das medidas de γ_t , foram obtidos os espectros das soluções na faixa de pH estudados e observou-se que há modificação da estrutura do CPC naqueles pHs onde ocorreram reduções das tensões superficiais dinâmicas.

ABSTRACT

The dynamic mass drop method (TSDMG) was used for obtaining data of the dynamic surface tension (γ_t) for the water and aqueous solutions of the surface active cetylpyridinium chloride (CPC). Data from the dynamic surface tension were used to calculate the critical micelle concentration (CMC) and the equilibrium surface tension (γ_e). The results are in good agreement with the relative literature. The influence of the concentration of CPC in the mass of the pendent drop and the process of detachment of the drop was discussed. Digitalized photograph of the detachment of the drop with different radius tips were obtained through video images.

Studies of the dynamic adsorption of CPC in cationic and no-ionic resins were accomplished. It was verified that CPC is almost totally adsorbed in the cationic and no-ionic resins, and it is not adsorbed in the anionic resin.

The anionic resin elute had its γ_t reduced indicating a potentialization of the effect of the surface active in a basic means. A study of the effect of the pH (pH=1 to pH = 11) in the data of dynamic surface tension was made and it was verified that in the extremities of the pH range (1, 3 e 11) the values of γ_t are drastically reduced. Besides the measures of γ_t , the spectra of the solutions in the range of pH studied were obtained and it was observed that there was modification in the structure of CPC in those pHs where reductions of the dynamic surface tensions had occurred.

I - INTRODUÇÃO

I.1 SURFACTANTES

Surfactantes (agentes de superfície ativa) são freqüentemente referidos também como tensoativos. São compostos orgânicos que, quando adicionados a um líquido, modificam drasticamente as propriedades da camada superficial (propriedades interfaciais) que separam as duas fases em contato. As principais propriedades que caracterizam os surfactantes são: *tensão superficial* e interfacial; adsorção; formação de micelas em solução; molhamento de sólidos; dispersão e agregação de sólidos; formação de espumas e emulsões [1]. Podem ser ainda definidos como substâncias que, quando dissolvidas em água ou em soluções aquosas, modificam (usualmente reduzem) a tensão superficial e, de maneira análoga a tensão interfacial de dois líquidos.

Surfactantes são compostos anfílicos, constituídos de duas partes: uma contendo uma longa cadeia *apolar* hidrocarbônica ou “cauda” (hidrofóbica), e outra contendo grupos *polares*, usualmente iônicos denominados “grupos cabeças” (hidrofilica). A cadeia de carbonos da molécula é responsável pela solubilidade dos surfactante em óleos, ao passo que o grupo polar apresenta suficiente afinidade pela água para arrastar consigo uma cadeia carbônica e constituir uma solução [1,2,3].

Tensoativos podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais incluem lipídeos e ácidos biliares. Contudo, o isolamento do produto homogêneo puro é extremamente difícil, especialmente para grandes quantidades de materiais. Além disso, a estrutura do lipídeo pode ser alterada durante sua extração e purificação. Já para os tensoativos sintéticos esses problemas são minimizados, pois dependem da estrutura química das ligações como a porção hidrofóbica [2].

Um tensoativo típico sintético possui a estrutura R-X, onde R é a cadeia de hidrocarbonetos, variando de 8-18 átomos (normalmente linear), e X é o grupo cabeça. Dependendo de X (região hidrofílica), os surfactantes podem ser classificados em quatro tipos:

Aniônicos: região hidrofílica possui carga negativa, como por exemplo o dodecilsulfato de sódio (SDS), $[C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+]$. Compreendem cerca de 80% da produção total dos surfactantes.

Catiônicos: região hidrofílica possui carga positiva, como por exemplo o cloreto de cetilpiridínio (CPC), $[CH_3(CH_2)_{15}N^+C_5H_5Cl^-]$ e o brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB), $[CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_3Br^-]$.

Não iônicos: região hidrofílica possui grupos oxietileno ou sulfóxido, como por exemplo o óxido de polietileno, $[H-(OCH_2CH_2)_n-OH]$.

Zwitteriônicos (anfóteros): Há na região hidrofílica pelo menos dois grupos com cargas opostas, como por exemplo o 4-dodecildimetil amônio butirato (DAB), $[CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3COO^-]$.

I.1.1 Surfactantes Catiônicos

Um tensoativo catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, em que R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, As, S, Te, Sb, Bi e os halogênios [2].

Os surfactantes catiônicos compreendem aproximadamente 10% do total da produção comercial de surfactantes. Em geral, são utilizados para fins específicos, devido a seu alto custo e à sua instabilidade ao calor. Tendo em geral um poder detergente fraco, não são usados como detergentes domésticos, exceto quando condições esterilizadas são importantes. Surfactantes catiônicos têm uma ampla atividade bactericida, maior do que os aniônicos, e encontram seu maior uso como *germicidas*, por exemplo em desinfecção na indústria de laticínios. Na fabricação de papel, os catiônicos inibem a ligação de hidrogênio entre as fibras de celulose, para produzir a textura mais suave, por exemplo, do papel toalha. Do mesmo modo atuam como amaciantes de roupa. Compostos de amônio quaternário são os catiônicos mais comumente usados, seguidos dos compostos de aminas de cadeias longas [3].

Surfactantes catiônicos são adsorvidos por superfícies carregadas negativamente por atração eletrostática, adotando uma posição “de cabeça para baixo” na superfície. Essa orientação tende a neutralizar as cargas elétricas e oferecer a superfície hidrofóbica para a água (provocando uma redução do poder detergente e potencializando seu uso como amaciante). Em baixas concentrações surfactantes catiônicos são adsorvidos como íons individuais nos sítios da superfície carregada. Em grandes concentrações, no entanto, as cadeias carbônicas do catiônico adsorvido, orientadas em direção à solução, atuam como centros de nucleação formando agregados superficiais cadeia-cadeia. Dessa maneira, colocando-se uma segunda camada em cima da primeira, cria-se uma superfície carregada positivamente, convertendo a superfície de lipofílica para hidrofílica [3]. Exemplo desse estudo é a adsorção de surfactantes catiônicos em substratos minerais hidrofílicos (sílica-gel). Essa adsorção apresenta grande importância tecnológica e comercial, e é governada principalmente por interações eletrostáticas e hidrofóbicas [4]. A toxicidade oral de surfactantes em mamíferos é baixa (1.000 a 10.000 mg Kg⁻¹ de peso corporal). Organismos aquáticos (peixes e algas) são muito mais sensíveis aos surfactantes que mamíferos, tendo valores de toxicidade menor 100 mg L⁻¹. Catiônicos, em particular, são potentes algicidas e bactericidas, com respostas abaixo de 1,0 mg L⁻¹ [5].

1.1.1.1 Surfactante cloreto de cetilpiridínio (CPC)

O surfactante catiônico cloreto de cetilpiridínio (cloreto de hexadecilpiridínio ou CPC) de fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$, é usado no tratamento de despoluição de águas por ultra-filtração intensificada por micelas. Essa técnica consiste em adicionar o surfactante em alta concentração no leito aquoso para formar micelas. Essas micelas solubilizam os solutos orgânicos poluentes, incluindo aromáticos clorados presentes em água de despejo. Após a partição dos poluentes, as micelas são separadas da água por uma membrana de ultra-filtração [4]. Devido ao seu poder bactericida sobre microorganismos é utilizado como anti-séptico em medicamentos como por exemplo em pastilha para garganta (Neopiridim) e produtos de higiene bucal.

I.1.2 Concentração micelar crítica - CMC

Quando as moléculas do surfactante ultrapassam uma determinada concentração, a CMC, a sua característica dual leva à auto-associação ou micelização; as moléculas dispersas do surfactante arranjam-se espontaneamente em grupos moleculares organizados conhecidos como *micelas*. Esse processo pode ser descrito termodinamicamente como um equilíbrio cinético entre os íons simples e as espécies micelares. A concentração acima da qual a formação das micelas se torna apreciável é denominada *concentração micelar crítica*. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros. Uma vez formada as micelas, um equilíbrio dinâmico é estabelecido, e a concentração do monômero não varia, ou varia levemente com o aumento da concentração total, já que a grande maioria do soluto dissolvido acima da CMC irá formar novas micelas [3].

Em solventes polares como a água, a parte hidrofóbica do agregado forma o centro da micela, enquanto que a parte hidrofílica, localiza-se na interface micela-água. Dentro das micelas, substâncias lipofílicas podem ser solubilizadas. A formação espontânea das micelas ocorre quando a energia liberada na agregação dos monômeros de cadeia carbônica é suficiente para superar a repulsão entre os grupos iônicos, resultando em um decréscimo de entropia [6].

Micelas são agregados moleculares de dimensões coloidais (1nm-1 μ m) e possuem de 30-200 monômeros (nº de agregação) [7]. Quando as micelas se formam, as soluções aquosas de surfactantes comportam-se como um meio micro-heterogêneo. Dependendo da estrutura química do surfactante, suas micelas podem ser catiônica, aniônica, anfotérica (zwitterionica), ou não-iônica. Existem micelas das mais variadas formas [6], dependendo do tipo do surfactante, concentração, força iônica, solvente, etc. A Figura 1 mostra uma micela esférica de um surfactante catiônico em solução aquosa.

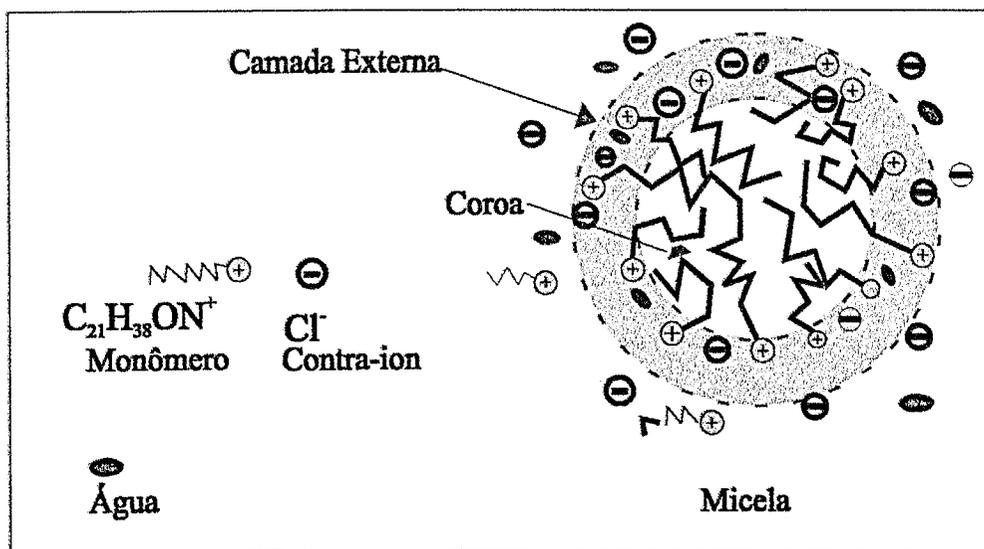


Figura 1 – Um modelo idealizado para uma micela esférica do cloreto de cetilpiridínio – micela catiônica.

Experimentalmente a CMC é encontrada, traçando-se o gráfico de uma propriedade adequada (como tensão superficial, condutividade molar, pressão osmótica, turbidez) como uma função da concentração do surfactante. Uma mudança acentuada na inclinação indica a CMC. A determinação da CMC é ambígua, pois a mudança na inclinação ocorre sobre uma mais ou menos estreita faixa de concentração, de cuja magnitude depende a propriedade que está sendo medida e, algumas vezes, depende da natureza dos dados e da maneira que estão sendo plotados. As técnicas para se determinar a CMC de surfactantes são várias. Dentre elas, pode-se citar [8] tensão superficial, condutividade elétrica, fluorimetria, voltametria cíclica e espectro UV-Visível. A CMC pode ser afetada por muitas variáveis, sendo a temperatura e a pressão as de, relativamente, menor importância. Ela decresce com o aumento da cadeia hidrocarbônica e, para surfactantes iônicos, depende da natureza dos contra-íons.

As micelas têm importantes aplicações tecnológicas: farmácia, cosméticos, têxteis, inseticida e herbicidas industriais [3]; em química analítica: solubilidade, equilíbrio químico, titulações ácido-base de compostos orgânicos insolúveis em água, espectroscopia de UV-Visível, eletroquímica e cromatografia; como modelos em sistemas biológicos; etc [9].

I.2 ADSORÇÃO DE SURFACTANTES EM UMA INTERFACE

A maior característica de um surfactante é que sua concentração é maior na superfície que no interior do líquido. Esse fenômeno é conhecido como *adsorção* e ocorre na interface líquido/sólido, na líquido/líquido e na interface líquido/ar. *Adsorção* é, pois, o enriquecimento (adsorção positiva) ou depleção (adsorção negativa) de um ou mais componentes em uma superfície [10].

O termo interface indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo superfície indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar [2]. A adsorção de um surfactante na superfície água/ar irá resultar em pronunciadas mudanças físicas no líquido e é uma consequência da estrutura molecular anfifílica do surfactante. As moléculas se orientam de maneira a manter os grupos hidrófilos na fase aquosa e as cadeias carbônicas na fase vapor, formando camadas moleculares orientadas ou monocamadas (Figura 2). Essa situação é energeticamente mais favorável do que a dissolução completa em qualquer uma das fases [7].

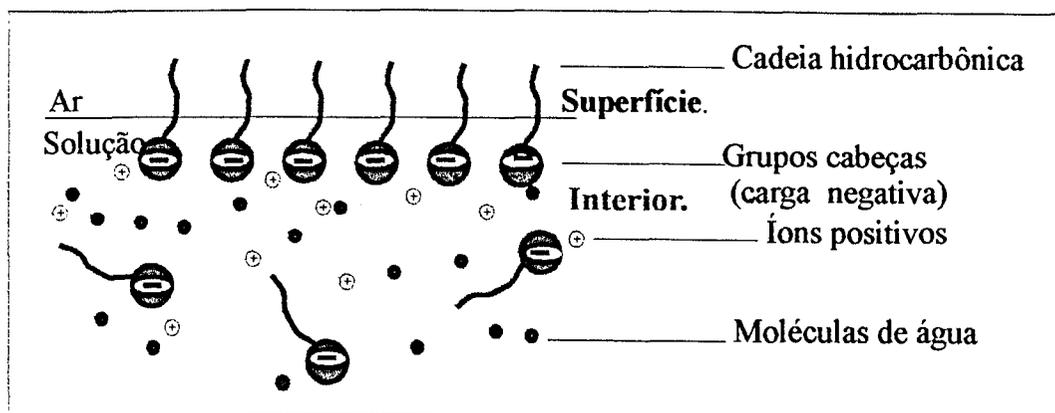


Figura 2 – Estrutura de uma superfície solução-ar e do interior de uma solução de um surfactante aniônico.

A tendência das moléculas tensoativas de se acumularem em uma interface favorece a sua expansão. Essa expansão deve ser balanceada frente à tendência de a interface se contrair sob a ação de forças normais de tensão superficial. A pressão superficial de uma monocamada (π) é a diminuição da tensão superficial provocada

pela camada, isto é, a pressão causadora da expansão. Se γ_0 é a tensão superficial da interface limpa e γ a tensão da interface com o surfactante adsorvido, a tensão superficial ou interfacial será diminuída em um valor igual à diferença entre γ_0 e π [7]. Fotografias digitalizadas de gotas sésseis, foram obtidas através de imagem de vídeo, com um microscópio ótico com resolução de 100 a 200 vezes, acoplado a uma filmadora. Na Figura 3 são apresentadas fotografias de uma gota séssil de água inicialmente pura, e após a adição de surfactante. A gota diminui a sua esfericidade, mostrando o efeito da redução da tensão superficial no formato da gota.



(a) Gota de água pura em uma superfície de vidro.



(b) Gota de água após adição de surfactante .

Figura 3 – Efeito da adição de surfactante na forma de uma gota sob uma superfície plana. Com uma menor tensão superficial, o ângulo de contato entre o líquido e o sólido diminui, aumentando o espalhamento.

1.2.1 A cinética de adsorção na interface líquido-ar

A cinética de adsorção em interfaces fluidas é usualmente estudada por meio de medidas de tensão superficial dinâmica. O modelo mais frequentemente usado para interpretar medidas de tensão dinâmica é o da adsorção controlada por difusão de Ward e Torday [11], o qual prevê que a adsorção tem lugar em três estádios: (1) difusão do surfactante do interior do líquido para a subcamada justamente abaixo da superfície; (2) transferência da subcamada para a superfície com a possibilidade da transferência, de volta, ou dessorção; (3) reorientação, ou outro processo envolvendo a molécula adsorvida assumindo a posição de equilíbrio. Assim, a concentração do surfactante na interface, $\Gamma(t)$, no tempo t , é determinada unicamente por transporte difusivo. Por outro lado, outros modelos consideram a existência de uma barreira de energia, a ser superada para a adsorção de surfactantes na interface [12]. As diferenças da adsorção e o efeito na tensão superficial de diferentes surfactantes dependem do tamanho e da forma dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos do surfactante, que resultarão em empacotamentos diferenciados na superfície.

1.2.2 Adsorção de surfactantes em interface líquido-sólido

Se o processo de *adsorção* for considerado estritamente como confinado a mudanças que ocorrem numa interface ou superfície, e a *absorção* como processos em que ocorre a penetração de substâncias por toda estrutura do sólido, nos quais a estrutura do adsorvente ou a natureza química do soluto podem ser modificadas, pode-se dizer que o fenômeno de troca iônica ocorre por um processo de *sorção*, uma vez que é difícil ou impossível discriminarmos entre adsorção e absorção. Sorvente e sorbato são os termos derivados nesse caso [15]. De acordo com os argumentos de Kunin [15], de que a físico-química do processo de troca iônica nos dois casos (*adsorção* e *absorção*) é idêntica e, desde que as considerações energéticas da troca iônica são melhores relatadas como verdadeiros processos adsorptivos, o termo “adsorção” será eleito neste trabalho.

A complexa natureza da adsorção de surfactantes em interface sólido/água é controlada pelas características de adsorção das próprias espécies, pelas propriedades do sólido adsorvente e pela composição da solução aquosa. Alguns fatores que afetam a capacidade adsortiva são: adição de eletrólitos, pH da solução, temperatura, concentração da solução, estado de divisão das partículas, porosidade, e natureza dos grupos superficiais.

Os sistemas sólido/surfactante iônico podem ser classificados em três tipos, onde o surfactante pode ser adsorvido: (1) como contra-íon na dupla camada elétrica, através de interações eletrostáticas na cabeça de grupo polar com a superfície carregada; (2) por ligações covalentes da cabeça de grupo, com sítios na superfície sólida; (3) através de ligações da sua cadeia hidrocarbônica hidrofóbica com a superfície de um sólido apolar como o grafite [13].

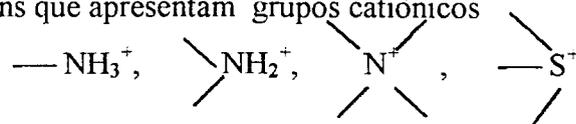
Em se tratando de sistemas constituídos de surfactantes iônicos com resinas catiônicas e aniônicas, a adsorção deve ser controlada principalmente pelo fenômeno da dupla camada elétrica na interface, e qualquer condição que afete a carga superficial, então, afetará diretamente a extensão da adsorção do surfactante [7,14].

Em geral, a adsorção de surfactantes polares em superfícies não-polares ou hidrofóbicas é extremamente pequena. Nesse caso, a adsorção aumenta com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica, e diminui com a ramificação da mesma [10].

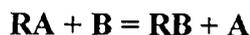
1.2.2.1 Resinas

Resinas trocadoras de íons são polímeros de elevada massa molar com características de eletrólitos. A estrutura das resinas trocadoras de íons, denominada matriz, consiste em uma rede macromolecular, tridimensional e irregular de cadeias hidrocarbônicas. Podemos, portanto, considerar que estas resinas são polieletrólitos reticulados, insolúveis em praticamente todos os solventes. Contudo, observa-se que a matriz é elástica e pode expandir-se, por isso resinas trocadoras podem intumescer em contato com determinados solventes [15].

Existem duas categorias de resinas trocadoras de íons: as trocadoras de cátions, que possuem grupos aniônicos, tais como: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, e as trocadoras de ânions que apresentam grupos catiônicos



A troca iônica envolve uma situação de dupla camada elétrica na qual estão presentes dois tipos de contra-íons (A e B), situação esta que pode ser representada por



onde R é um sólido poroso com carga elétrica. Os íons A e B, de carga contrária à de R, competem entre si por um lugar na dupla camada elétrica, em torno de R, sendo de importância fundamental, nessa competição, a concentração e carga dos íons. R pode ser um trocador catiônico ou aniônico [7].

Conhece-se um grande número de resinas sintéticas altamente porosas, empregadas para troca catiônica ou aniônica. A porosidade da resina facilita uma troca iônica razoavelmente rápida. Algumas das mais vendidas são: Dowex 50, Amberlite IR-120, Lewatit S-100, Zeo-Karb 225 (catiônicas); Amberlite IRA-400 e 401, Dowex 1 e 2, Duolite A-101 (aniônicas). Podem ainda ser encontradas na forma do sal de sódio como: Amberlite CG-120 e Dowex 50 [15]. Em resinas não-iônicas, como a Amberlite XAD-4 (resina poliaromática hidrofóbica), a adsorção comumente acontece em interações dipolo-dipolo não-específicas, entre o suporte sólido e os componentes da mistura. A fase móvel carrega aquelas moléculas que são menos firmemente ligadas ao suporte.

1.3 TENSÃO SUPERFICIAL

A superfície de um líquido está em permanente tensão, e a evidência mais perceptível é a tendência por ele apresentada de reduzir ao mínimo sua área superficial. A esfera tem uma menor superfície para um dado volume; assim gotas líquidas são esféricas. A forma esférica de uma gota de chuva e o fato de alguns

insetos poderem caminhar na superfície da água atestam a existência de uma tensão na superfície da água [3,4].

A tensão superficial de um líquido pode ser delineada por forças de atração de natureza específica, entre suas moléculas. Evidências para tais forças são fornecidas pela própria existência do estado líquido. Dada a presença dessas forças, moléculas perto da superfície de um líquido puro têm um ambiente diferente daquelas do interior do líquido. No interior do líquido as moléculas possuem forças de atração iguais em todas as direções, devido ao fato de estarem simetricamente circundadas por moléculas do próprio líquido. Assim, a força resultante sobre uma molécula no interior do líquido, em média, será igual a zero. Moléculas na superfície do líquido, ou perto desta têm um ambiente muito assimétrico pois estão submetidas a fracas forças provenientes da região gasosa acima da superfície; conseqüentemente, tais moléculas terão, em média, uma força puxando-as de volta ao interior do líquido como indicado na Figura 4 [7].

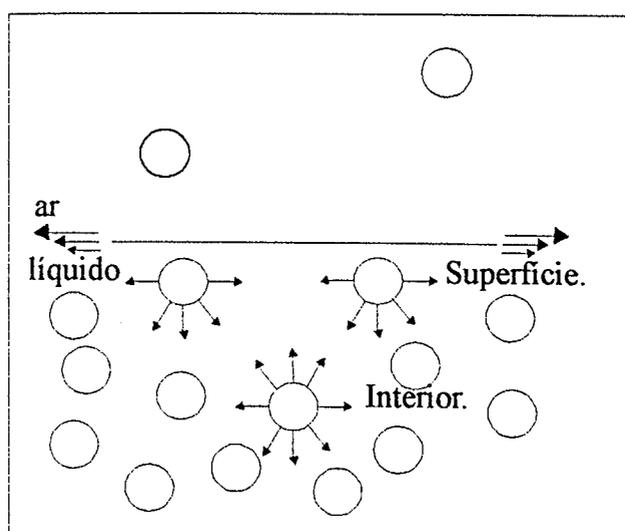


Figura 4 – Forças de atração atuando em uma molécula no interior e na superfície de um líquido. As partículas do interior possuem resultante nula e as da superfície não-nulas.

Tendo mobilidade, as moléculas respondem a esta força movendo-se da região da superfície para o interior do líquido. Em poucos milissegundos, uma nova superfície está criada, e a região superficial estará desfalcada de moléculas e com uma densidade menor do que no interior do líquido. Este processo de esgotamento da

região superficial por migração das moléculas para o interior do líquido é logo contrabalançado por difusão das moléculas em direção oposta, do interior do líquido, região de alta densidade, para a região superficial, de baixa densidade. Assim um equilíbrio dinâmico, no qual as taxas de migração em sentidos opostos estão balanceadas é estabelecido rapidamente, e a menor densidade da superfície é mantida como uma média no tempo [3].

Na superfície ar-líquido, região de baixa densidade, qualquer duas moléculas estão, em média, mais afastadas do que um correspondente par do interior; conseqüentemente a energia potencial do par na região da superfície é maior. Esse excesso de energia potencial é uma fonte de tensão. A mobilidade das moléculas no estado líquido permitem uma perda desse excesso de energia potencial, pelo movimento das moléculas da região superficial para a fase interior; desse movimento resulta uma contração espontânea da superfície a um mínimo possível de área (a qual nem sempre é uma superfície esférica, com uma tendência de acomodar a ação de outras forças, particularmente a gravidade). Segue-se que qualquer expansão na superfície sofre resistência, isto é, requer trabalho para criar um excesso de energia potencial por unidade de área adicional da superfície.

O trabalho para criar uma nova superfície em um processo isotérmico e reversível é proporcional à extensão da nova superfície criada:

$$W = \gamma \Delta A \quad (1)$$

onde ΔA é a área adicional da superfície e γ é a constante de proporcionalidade designada tensão superficial do líquido, definida como o trabalho por unidade de área para produzir uma nova superfície. Sua unidade é newtons/ metro no SI (ou dina / centímetro no sistema CGS). A tensão superficial em dina cm^{-1} e mN m^{-1} tem o mesmo valor numérico.

A interface líquido-líquido também é um estado de tensão. Nela teremos igualmente forças intermoleculares em desequilíbrio, mas agora em intensidade menor. As tensões interfaciais normalmente se situam entre as tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão.

O valor de γ varia de um líquido para outro, dependendo da intensidade das forças atrativas entre suas moléculas. Líquidos com relativamente fracas forças intermoleculares criam uma menor diferença de densidade nas suas superfícies, e assim menor energia potencial em excesso, requerendo menos trabalho para estender suas superfícies. Aqueles com fortes forças requerem mais trabalho e têm um maior valor de γ [3]. Para fins de comparação, estão relacionados na Tabela 1 alguns valores de tensões superficiais da água e de algumas substâncias em função da temperatura. Os valores se referem a uma pressão nominal de uma atmosfera [16].

Tabela 1 –Tensão superficial de líquido comuns - γ em mN m^{-1} , em várias temperaturas

Fórmula Molecular	Nome	10 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
H ₂ O	água	74,23	71,99	67,94	63,57	58,91
Hg	mercúrio	488,55	485,48	480,36	475,23	470,11
C ₂ H ₆ O	etanol	23,22	21,97	19,86	-	-
C ₄ H ₁₀ O	butanol	26,28	24,93	22,69	20,44	18,20

Uma mais extensiva compilação dos valores de γ pode ser encontrada na referência [16].

Como exemplificado na Tabela 1, a tensão superficial da maioria dos líquidos diminui com o aumento da temperatura, de maneira quase linear, e se torna muito pequena nas proximidades da temperatura crítica, onde as forças coesivas intermoleculares do líquido tendem a zero. Ou, melhor analisando, perto da temperatura crítica, a densidade do vapor torna-se aproximadamente igual à do líquido e, portanto, as forças de van der Waal's provenientes da fase vapor não podem ser ignoradas. A desigualdade de forças atuando nas moléculas da superfície é assim diminuída, pois a coesão do vapor é comparável com a coesão do interior do líquido, o que leva a uma diminuição da tensão superficial [17].

Em solução aquosa com tensoativo, há uma distorção da estrutura da água devido à presença do grupo hidrofóbico. Assim, o trabalho necessário para trazer uma molécula do surfactante para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. A presença do tensoativo diminui o trabalho necessário para criar uma nova unidade de área de superfície (superfície de energia livre ou tensão superficial) [2].

I.3.1 Tensão superficial dinâmica (γ_t) e de equilíbrio (γ_e)

O valor da tensão superficial depende do tipo e da magnitude das forças intermoleculares atuando na região superficial. Seu valor pode variar no tempo, devido a mudanças na *orientação molecular* ou na *composição da superfície*. Quando uma superfície líquida é subitamente criada- como a superfície de um jato líquido descarregando de um bocal- as orientações das moléculas são inicialmente ao acaso. No líquido polar (como a água), alguns arranjos superficiais das moléculas podem ser energeticamente favoráveis por razão de sua polaridade, e um processo de reagrupamento molecular pode conseqüentemente ocorrer. A alteração na tensão superficial, devido unicamente a esse processo, ocorre em um tempo menor que um microssegundo [18] e não pode ser analisada experimentalmente.

Em soluções de surfactante, o equilíbrio é alcançado muito mais lentamente, dependendo da taxa de difusão das moléculas do soluto para a superfície, e a alteração da tensão superficial será devida à variação na composição da superfície. Esse efeito pode variar de milissegundos a segundos (em alguns casos especiais minutos ou mesmo horas) [18,19]. Essa faixa de tempo é suficiente para a análise experimental. Enquanto essas variações estiverem em progresso, o termo “tensão superficial dinâmica” (γ_t) ou TSD é aplicado para descrever as forças atuando ortogonalmente na superfície. O valor de equilíbrio (assintótico) da tensão superficial é denominado “tensão superficial estática” (γ_e). [18,20]. Os valores de γ_t e γ_e assim são dependentes da composição do surfactante na superfície. A taxa de difusão, por sua vez, é determinada pela forma, tamanho e concentração da molécula do surfactante [3,21].

I.3.2 Aspectos gerais e importância da determinação da tensão superficial dinâmica de surfactantes

Surfactantes têm mostrado notáveis aplicações em uma variedade de processos de interesse tecnológico como, por exemplo, na indústria de alimentos, cosméticos, fármacos (emulsões e pigmentos), produtos de higiene e de limpeza (sabões, detergentes), agricultura (pesticidas e herbicidas), tintas, têxteis, impressão eletrônica, entre outras, devido aos seus poderes emulsificador, detergente e umectante. O sucesso de um processo industrial pode, com frequência, depender da adição de uma quantidade específica de um surfactante, ou de uma mistura dos mesmos. Eles têm ainda aplicação em muitas áreas científicas, incluindo química analítica, cinética química e biologia [14]. Eles são importantes em química analítica devido, principalmente, à sua capacidade de modificar algumas propriedades do meio reacional com conseqüente melhoria em sensibilidade e/ou seletividade analítica. Essa característica é relacionada principalmente à formação de ambientes micelares, que podem ser empregados também em etapas de concentração e/ou separação [2].

A necessidade analítica para surfactante tem uma ampla aplicação, que varia desde medidas de quantidade traços em análises de interesse ambiental, como em amostras de água, visto que a sensibilidade de organismos aquáticos atinge valores de toxicidade abaixo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ [5], até controle de qualidade durante a fabricação.

Entre todas as propriedades de tensoativos, a *tensão superficial e a interfacial* são, sem dúvida, as mais importantes. A tensão superficial comanda se uma tinta, revestimento ou adesivo irá molhar a superfície e a extensão deste molhamento, ou se irá retrair através de uma superfície sólida. O processo de aplicar um fluido a um substrato é dinâmico, e nele a tensão superficial varia com a velocidade de aplicação, quando surfactantes são usados. O parâmetro relevante na formulação de tais fluidos é a *tensão superficial dinâmica* (γ_t), em vez da tensão superficial de equilíbrio, visto que pode-se levar de poucos segundos a vários minutos para moléculas do surfactante se difundirem para a interface onde elas podem abaixar a tensão superficial a um valor mínimo, que é a tensão de equilíbrio. Assim a tensão superficial dinâmica influencia diretamente na qualidade de espalhamento e adesão do fluido [18,6,22].

Dados de tensão superficial de soluções de surfactantes em função do tempo são esparsos, o que intensifica a importância de estudos nessa área. Os efeitos que o tipo e estrutura do surfactante, a formação de micelas, a concentração micelar crítica (CMC) e a tensão de equilíbrio têm no decaimento da tensão superficial dinâmica (γ_t) não são claros e são ainda objetos de estudo [23,24,25]. Surfactantes usados em formulações fluidas tendem a ser bastante ativos na superfície, e podem variar significativamente com respeito à difusão, dependendo do peso molecular e da estrutura [26].

O desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis, reprodutíveis, rápidos e seletivos pode proporcionar uma valiosa contribuição para a análise química de tensoativos, cuja diversidade de métodos é pequena. Torna-se portanto indispensável o desenvolvimento de detectores eficientes para a determinação seletiva desses componentes. Detectores de tensão superficial dinâmica em análise por injeção em fluxo ou Cromatografia Líquida seriam os mais indicados para essas determinações, porque, para fins analíticos, um detector desse tipo é capaz de examinar sistemas de líquidos sob fluxo e relacionar pequenas variações de tensão superficial com a mudança de surfactante. Concentração de surfactante de 10^{-5} mol/L pode reduzir, pelo fator de dois, a tensão superficial de uma solução [27].

As medidas de tensão superficial feitas sob condições estáticas requerem que as soluções alcancem o estado de equilíbrio. Esses métodos clássicos costumam ser demorados, levando até várias horas de trabalho [27] e são inadequados para a detecção de surfactantes usando análise por injeção em fluxo (FIA), cromatografia líquida (CL) ou análise de processos em tempo real. Espectrometria de massa, espectrofotometria e até titulação são usadas como métodos de determinação de surfactantes, e requerem uma preparação demorada da amostra ou da adição de reagentes para detecção do analito. Essas etapas preparativas limitam a utilidade de cada técnica de detecção para aplicação em tempo real. O desenvolvimento de um detector baseado na mudança dinâmica da tensão superficial, causada pela presença de surfactantes em solução, permitindo a detecção seletiva dessas espécies, sem a necessidade das etapas preparativas é o sistema ideal para determinação desses analitos em corrente de líquidos.

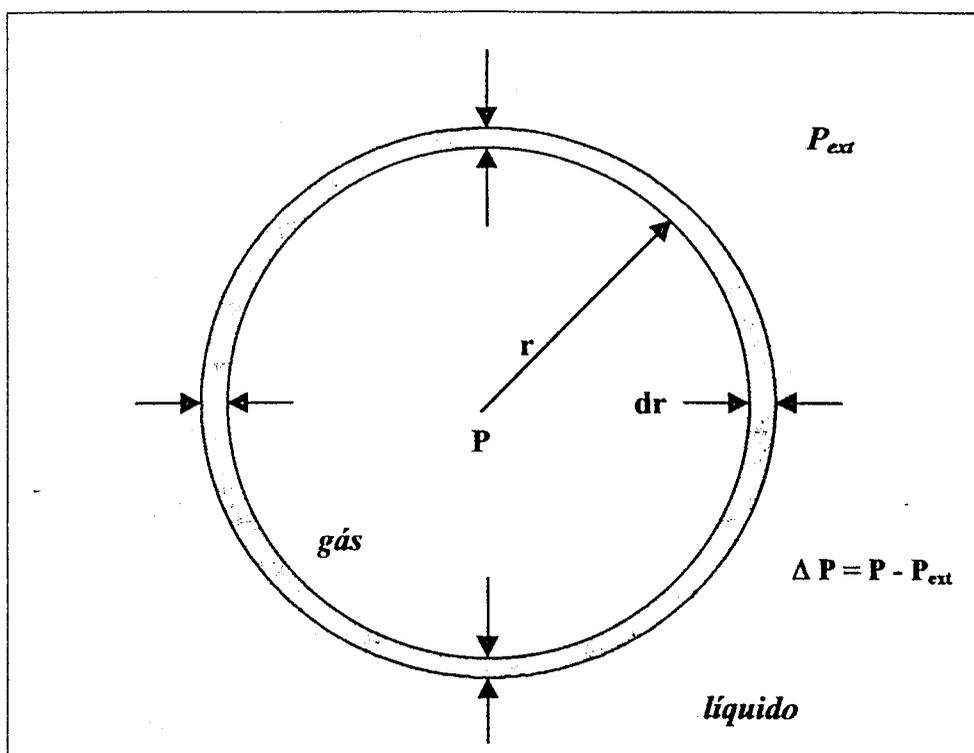


Figura 5 – Equi l brio mecânico nas paredes de uma bolha esférica

Nos métodos de determina o de tensão superficial, a diferença de pressão e o raio da curvatura são implicados de diferentes maneiras. Dentre eles podemos citar: Subida do capilar; Pressão máxima da bolha (MBPM); Placas de Wilhelmy; Gota pendente; Anel de Du Nouy. Nas referências [1,3,7] se encontram as descri es desses métodos.

A tensão superficial dinâmica, (γ_t), tem sido investigada por muitos pesquisadores. Muitas técnicas (métodos clássicos) para medir γ_t envolvem o estiramento ou uma ruptura lenta da superfície líquida que pode remover parcialmente o surfactante da superfície, ou causar um distúrbio da superfície (contato com anéis ou placas) o que afetar  as medidas de γ_t . Outra desvantagem dos métodos clássicos é o longo período entre encher o vaso com o líquido para medida e o início da leitura, pois a altera o da tensão superficial devido ao envelhecimento da superfície ocorre em menor tempo. Métodos como o da pressão máxima da bolha, do crescimento da gota [21], da oscila o da gota [18] e da massa da gota [37, 31, 39] podem ser usados para determinar a tensão superficial fora do estado de equilíbrio, pois permitem a medidas de tensão de superfícies frescas. As desvantagens dos três primeiros é que requerem aparelhos e cálculos complicados.

I.5 MÉTODO DA MASSA DA GOTA PARA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL

I.5.1 Método aplicado à determinação da tensão superficial estática

O método da massa da gota [1,28,29,30,31,32] é um dos mais antigos e talvez um dos mais convenientes para medidas de tensão superficial e interfacial. A popularidade do método é devido à sua simplicidade, incluindo o fato de que somente são requeridas medidas de precisão de comprimento e massa. Um fluxo de um líquido, caindo lentamente através de uma ponteira capilar é transformado em gotas pela tensão superficial. O método envolve medidas repetitivas das massas das gotas, que caem da ponteira, e que são relacionadas com a tensão superficial pela Lei de Tate (1864) [1,33]. “A massa da gota formada na ponteira de um capilar é diretamente proporcional ao raio do tubo capilar”. A base para a lei de Tate é um balanço de forças na gota pendente da ponteira capilar horizontal. A gravidade é a força que puxa a gota para baixo. A tensão superficial, atuando ao redor da circunferência externa da ponteira do capilar é a força de resistência. Quando a gota tem massa suficiente para destacar-se da ponta do capilar, as forças estão em equilíbrio. A equação algébrica de balanço de forças é :

$$M.g = 2. \pi. \gamma. r \quad (3)$$

onde M é a massa da gota em quilogramas; g é a aceleração da gravidade em Kg m s^{-2} ; r é o raio externo do capilar para líquidos molhantes, e interno para não molhantes e γ é a tensão superficial em N m^{-1} .

Esse método é também referido como método do volume da gota, uma vez que a massa da gota sobre a qual atua a gravidade ($M.g$) pode ser substituída por ($\Delta\rho.V_0.g$) onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre as duas fases e V_0 é o volume da gota. Para isso, uma seringa micrométrica de precisão é requerida para medir diretamente o volume da gota [31,32] ou, em sistemas automatizados, ao ocorrer o desprendimento da gota, esta interromperá um feixe de luz emergente de um LED o

qual incide sobre um detector ótico. Este envia um sinal ao computador que efetua os cálculos de volume da gota [34].

Quando a lei de Tate é usada para determinar a tensão superficial, ela fornece valores mais baixos que o real (até 40%). Isso ocorre porque, na prática, a massa da gota obtida é menor que a "ideal". Considera-se uma gota "ideal", aquela que é destacada integralmente. A razão para isso torna-se evidente quando o processo de formação da gota é observado minuciosamente. O que acontece é ilustrado na Figura 6. As imagens da Figura 6 foram adquiridas por um microscópio ótico do laboratório IQ-UFU, após digitalização. O estiramento da gota antes do destacamento, faz com que somente a porção da gota que alcança o ponto de instabilidade realmente caia. Quando a gota se separa, parte dela fica fixada na ponta do capilar- até 40% do líquido pode permanecer fixo à extremidade da ponteira (gota residual) [1].

Em 1919 Harkins e Brow [28] criaram uma tabela de fatores de correção para avaliar o destacamento não-ideal da gota. Eles verificaram que a lei de Tate não reconhece o fato de que o peso da gota é também uma função da forma da gota. Seus estudos com água e benzeno mostraram que a forma da gota depende da "razão entre alguma dimensão linear da ponteira, tal como (r), e uma dimensão linear da gota (l)", independente do material da ponteira e do líquido em estudo. Modificaram então a equação (3) acrescentando-se um fator de correção empírico, calculado pela divisão do peso da gota que realmente cai pelo peso da gota ideal, para a mesma ponteira, com o mesmo líquido e construíram gráficos e tabelas, do fator de correção em função de $r/V^{1/3}$ ($f = f(r/V^{1/3})$), onde V é o volume da gota (a raiz cúbica do volume da gota, $V^{1/3}$ varia como uma dimensão linear da ponteira):

$$\gamma = \frac{M \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot f} \quad (4)$$

Os valores de f em função de $r/V^{1/3}$ são encontrados em forma de gráficos e de tabela, com intervalos de 0,05 para $r/V^{1/3}$, no trabalho de Harkins e Brown [28] e reproduzidos parcialmente nos livros de Adamson [1] e Shaw [7]

SISBI/UFU
204758

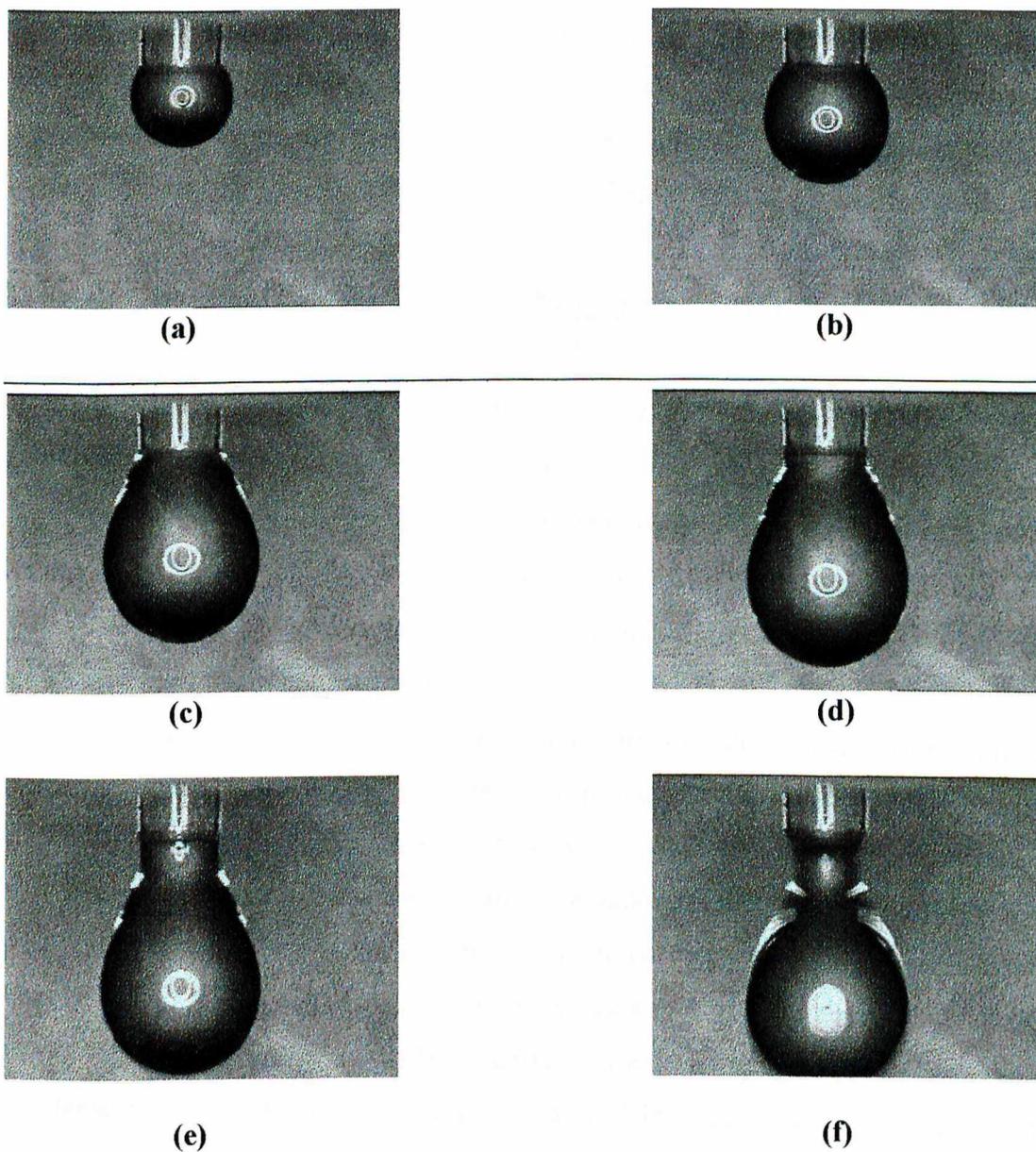


Figura 06 – Micrografias digitalizadas do processo de crescimento de uma gota de água: (a) e (b) estágios iniciais quando a gota se encontra na forma esférica; (c) alongamento da gota; (d) e (e) formação do gargalo; (f) instante justamente antes da queda em que parte do gargalo permanece ligado a ponteira (resíduo).

Lando e Oakley [30], para evitar a interpolação linear ou gráfica, necessária na prática, encontraram que uma melhor aproximação seria obter uma curva analítica mais próxima do real e então generalizaram uma tabela de fatores de correção, a intervalos pequenos o suficiente para eliminar a interpolação na maioria dos experimentos. Os dados foram analisados usando um programa de análises de múltiplas regressões, escritos para computadores IBM 7094. A equação (4) para uso dos fatores de correção F em função $r/rV^{1/3}$ de Lando e Oakley é escrita como:

$$\gamma = \frac{M.g.F}{r} \quad (5)$$

Os valores de F em função de $r/V^{1/3}$ são encontrados em forma de tabela com intervalos de 0,001 para valores de $r/V^{1/3}$ nas referências [17,30].

As ponteiros devem ter forma perfeitamente circular e não apresentarem nenhuma ranhura, trincado ou inclinação em sua borda, do contrário se tornam uma fonte de erro. A perfeita definição da borda é de importância na medida do raio, que deve ser determinado precisamente.

Essa técnica teve seu uso confirmado para soluções aquosas e não-aquosas de surfactante, apoiada nos trabalhos de vários pesquisadores [29,35,37].

A equação (4) é válida somente quando a taxa de fluxo no destacamento tender a zero. Harkins e Brown já haviam observado que, quando a taxa de formação da gota é mais rápida que uma gota em três minutos, algum líquido corrente dentro do tubo parece forçar seu caminho e conseqüentemente a gota formada rapidamente é mais pesada que aquela formada vagorosamente. Assim, o peso da gota varia rapidamente com o seu tempo de destacamento. Eles recomendam que o tempo de gota (o tempo de liberação de uma gota e a liberação da próxima gota a um fluxo constante, somente pela ação da gravidade) deve ser 5 minutos ou mais para líquidos puros e, para soluções aquosas de surfactante, esse tempo se estende à meia hora.

1.5.2 Método da massa da gota aplicado à determinação da tensão superficial dinâmica- TSDMG

Essa técnica é uma modificação do método convencional da massa (ou volume) da gota para medidas de tensão superficial, originalmente proposto por Harkins e Brow em que uma infinitesimal e vagarosa formação da gota e seu desprendimento são requeridos.

A técnica dinâmica da massa [24,29,31,36,37,38] essencialmente envolve formação de gotas sob uma condição de fluxo constante. A massa da gota formada a taxas de fluxo diferentes de zero depende não somente da tensão superficial no tempo de liberação, mas também da velocidade de formação da gota [39]. As apreciáveis velocidades de formação da gota (mais rápida que uma gota em três minutos), líquido adicional é empurrado em direção à “cauda” da gota pendente, pelo líquido fluente, o que tende a aumentar a massa da gota. Quanto mais rápida a taxa de formação das gotas, mais líquido tende a entrar na gota dessa maneira. Embora cálculos exatos deste efeito não sejam possíveis, a corrente de circulação criada ao mesmo tempo nas redondezas do meio, pela gota pendente, tende a fazer a massa da gota diminuir a altas taxas por causa do destacamento prematuro da gota. O primeiro efeito é predominante na interface ar/líquido, enquanto o último predomina na interface líquido/líquido. Assim, as gotas são levemente mais pesadas a rápidas taxas de fluxo, na interface ar/líquido [29]. Esse efeito é referido simplesmente como efeito hidrodinâmico [39]. Foi descrito por McGee [39] e subsequentemente confirmado por [29] uma correlação linear empírica para líquidos puros entre a massa da gota e o tempo de formação da gota na interface ar/líquido:

$$M_t = M_e + S t^{-3/4} \quad (6)$$

onde S é uma constante para um dado líquido, t é o tempo de formação de cada gota, e M_t e M_e são as massas das gotas a uma dada taxa de fluxo e a taxa de fluxo zero. A inclinação S , (inclinação de McGee) é a inclinação da reta observada entre $M_{(t)}$ e $t^{-3/4}$. A massa da gota em equilíbrio (M_e) é tomada por extrapolação a um tempo de

gota infinito, isto é, a uma taxa de fluxo zero e aplicada na equação (1) e fornece a tensão superficial de equilíbrio.

Desde que, para líquidos puros, a tensão superficial irá alcançar o valor final a tempo muito pequeno (somente cerca de 10^{-9} segundos é requerido), a correlação reflete somente o efeito do fluxo líquido. Se há lenta adsorção do material na interface, como é o caso de soluções de surfactante, a massa da gota irá depender também do abaixamento da tensão superficial que ocorre durante o tempo de formação da gota, como também do líquido extra sendo empurrado para a cauda. Como nem toda a superfície esteve presente durante o tempo total de formação da gota, a idade superficial média será menor que t (tempo de formação da gota). O problema de definir a idade superficial da gota sob condições de fluxo constante foi resolvido teoricamente por Joss e Rillaerts [24], que derivou que a idade superficial é $3/7$ do tempo de gota, considerando crescimento da gota como uma esfera (uso de pequenas ponteiros) e adsorção controlada por difusão.

Harkins e Brown encontraram que variações na densidade sobre uma larga faixa [0,6979 a 2,178] e na viscosidade em uma moderada faixa não afetam apreciavelmente o resultado obtido. O efeito dessas variáveis foi posteriormente estudado [31,32, 37], com medidas dinâmicas. Foi encontrada a não-dependência do método da TSDMG, para líquidos com valores de viscosidade abaixo de 15cp. A aplicabilidade dessa técnica para líquidos de alta densidade foi confirmada com o estudo de Wilkinson e Aronson, [40] com mercúrio líquido de alta pureza.

I.6 OBJETIVOS

- 1) Determinar a faixa de aplicação das medidas de tensão superficial dinâmica pelo Método Dinâmico da Massa da Gota (TSDMG) para cloreto de cetilpiridínio (CPC), sua precisão, e o limite de detecção do método.
- 2) Determinar a concentração micelar crítica (CMC) e a tensão superficial de equilíbrio (γ_e), a partir de resultados da tensão superficial dinâmica (γ_t).
- 3) Aplicar o método TSDMG em ensaios de adsorção dinâmico. Para esse estudo foi utilizado o surfactante CPC em resina catiônica, em resina aniônica e em resina não-iônica .

II- EXPERIMENTAL

II.1 REAGENTES

O surfactante cloreto de cetilpiridínio (CPC), com pureza 98%, da Sigma Chemical, lote 77H10471, foi utilizado sem tratamento prévio.

O ácido clorídrico (P.A, 36,5 a 38,0%, lote 930196, Quimibras) e o hidróxido de sódio (P.A, lote 2988, Haloquímica) foram utilizados na preparação das soluções empregadas na ativação e determinação da capacidade de troca iônica das resinas.

A fenolftaleína (P.A, Química Mundial) foi utilizada como indicador e o biftalato de potássio (99,8%, Merck) como titulante na padronização da solução de NaOH 0,10 mol dm⁻³.

As resinas utilizadas, como adsorventes nos experimentos de adsorção pelo método dinâmico, foram: resina catiônica- Dowex monosphere 650C; resina aniônica- Dowex monosphere 550C; resina não-iônica - Amberlite XAD-4.

II.2 SOLUÇÕES

As soluções aquosas para todos os experimentos foram preparadas utilizando água deionizada por um sistema de troca iônica do tipo MILLI-Q Water System. Sua tensão superficial foi sempre testada antes de preparar as soluções. As concentrações e a finalidade de uso dessas soluções se encontram a seguir.

As soluções aquosas do surfactante CPC, utilizadas nas medidas de tensão superficial para as construção das curvas de calibração e determinação da CMC, foram preparadas nas concentrações de 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00; 1,10; 1,30; e 1,50 mmol dm⁻³. Para evitar a adsorção do tensoativo no frasco, as soluções foram utilizadas até dois dias após a preparação.

Para ativação da resina catiônica, foi preparada uma solução, HCl 1,00 mol dm⁻³ por diluição de volume apropriado do ácido concentrado e, para a ativação

da resina aniônica, preparou-se uma solução de NaOH $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ a partir do reagente sólido em estoque.

Para a determinação da capacidade de troca iônica das resinas catiônica e aniônica, foram preparadas as seguintes soluções: solução NaOH $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ padronizada com biftalato de potássio [41]; solução HCl $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ padronizada com a solução de NaOH $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ [41]; solução alcóolica de fenolftaleína 0,1 % utilizada como indicador.

II.3 DESCRIÇÃO DO TENSIOMETRO

O diagrama esquemático dos aparelhos utilizados na determinação da tensão superficial dinâmica, pelo método da massa da gota, está ilustrado na Figura 7. Os componentes do tensiômetro e suas respectivas funções são descritos a seguir.

O laboratório, onde foram feitas as leituras, foi climatizado com o auxílio de um aparelho de condicionador de ar, à temperatura ambiente de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. O controle de temperatura foi feito através de dois termômetros, um situado na sala e outro colocado dentro da câmara da balança.

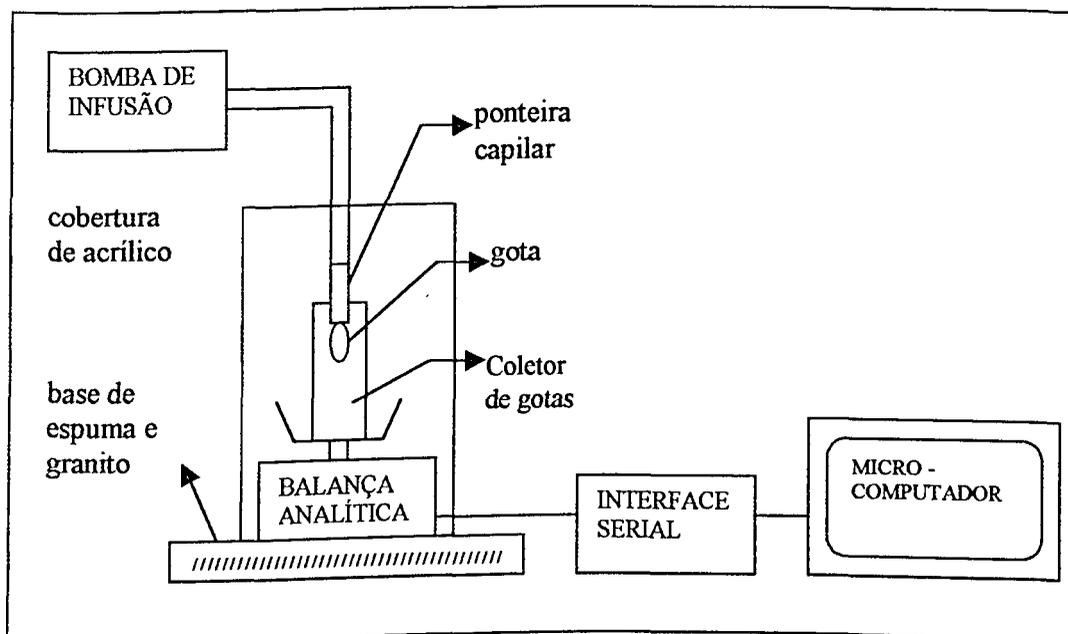


Figura 7 - Representação esquemática do tensiômetro.

A bomba de infusão (Microquímica, modelo MQBSG!/302), com um dispositivo de regulação de vazão, garante o deslocamento do fluxo líquido precisamente a fluxo constante. As taxas de fluxos foram de 0,04; 0,08; 0,12; 0,20 e 0,30 mL min⁻¹, e foram mantidas constantes durante cada corrida de experimento. Fluxos mais lentos (0,01 ml min⁻¹) foram utilizados para medidas de gotas estáticas (1 gota a cada 3 min), para determinação do raio efetivo [1,34]. Uma seringa de polietileno de 60,0 mL foi utilizada como reservatório. Para evitar a adsorção de surfactante na linha de injeção, a corrente de líquido, em análise, flui da seringa via tubos de PTFE (0,5 mm d.i) até a ponteira capilar, onde as gotas são formadas.

Ponteiras capilares foram confeccionadas de capilares de vidro, de parede fina, de vários diâmetros, e capilares de teflon. Cuidados especiais foram tomados para garantir um molhamento regular do diâmetro externo; as ponteiras de vidro foram lixadas exaustivamente com lixa d'água fina, para que suas superfícies se apresentassem o mais perfeitamente lisas e planas, sem irregularidades; eram cuidadosamente limpas e a partir desse momento não podiam ser tocadas com as mãos, para evitar engorduramento. Exames no microscópio ótico Sony, acoplado a uma filmadora, foram feitos para auxiliar na verificação da regularidade dessas ponteiras.

As gotas líquidas eram recebidas em uma balança, em um frasco coletor de polietileno, instalado no prato da *balança analítica* (Sartorius, modelo JL-180, precisão de 0,01mg) que media seqüencialmente as massas das gotas. A balança era dotada de uma interface serial RS-232C, através da qual transmitia os dados das massas das gotas a um microcomputador (IBM-- 486 DX-40 com 4MB de RAM) dotado de um software próprio para aquisição, armazenagem, registro e tratamento dos dados. A massa do frasco coletor era medida durante o tempo real do experimento.

A balança era dotada de *cobertura de acrílico*, com janelas no topo para a chegada do capilar e frontal para manuseio, a fim de eliminar a vibração devida ao ar e foi posicionada sobre uma mesa revestida de uma *base de espuma amortecedora* (plexiglas) de oito cm, de alta densidade, e uma de granito, de dois cm, para evitar qualquer vibração no sistema, que poderia levar a um destacamento turbulento ou prematuro da gota. Utilizou-se um estabilizador de

voltagem com “nobrek” para garantir uma frequência constante durante a aquisição dos dados.

II.3.1 Determinação do raio do capilar

Para as medidas dos raios capilares, utilizou-se o Micrômetro Isomaster Tesa de resolução 0,005 mm. Para compensar qualquer possível defeito geométrico [42], os raios externos efetivos (r_{ef}) das ponteiros capilares foram obtidos por calibração contra a tensão superficial da água deionizada [29], à temperatura de 25°C, utilizando-se um programa de correção do raio [34]. As medidas para a calibração foram feitas em equilíbrio, ou seja, com um fluxo bem lento (1 gota a cada 2 ou 3 minutos). A vazão (ml min^{-1}) para se obter essa velocidade de gota depende do raio da ponteira capilar, visto que gotas maiores possuem tempo de gota maior, podendo, portanto, trabalhar a fluxos mais rápidos.

Diariamente, antes das medidas tensiométricas das soluções de surfactantes, eram efetuadas medidas da tensão superficial dinâmica da água deionizada, como referência, a um fluxo determinado. Todas as corridas foram realizadas em replicatas (mínimo em duplicatas). A calibração foi realizada sempre que o capilar era substituído, quando o aparelho permanecia desativado por um longo período, ou quando transcorria um longo intervalo de tempo desde a última calibração, ou quando as medidas da água deionizada usadas como referência apresentavam discrepâncias acima de 1% (precisão do método).

II.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DINÂMICA

II.4.1 Montagem da coluna

Nos ensaios de adsorção dinâmica dos surfactantes, foi utilizada uma coluna de polifluortetraetileno (PTFE) com diâmetro interno de 2,0 mm e 25,0 mm de comprimento, com leito preenchido com partículas de resina cujo desenho é mostrados na Figura 9.

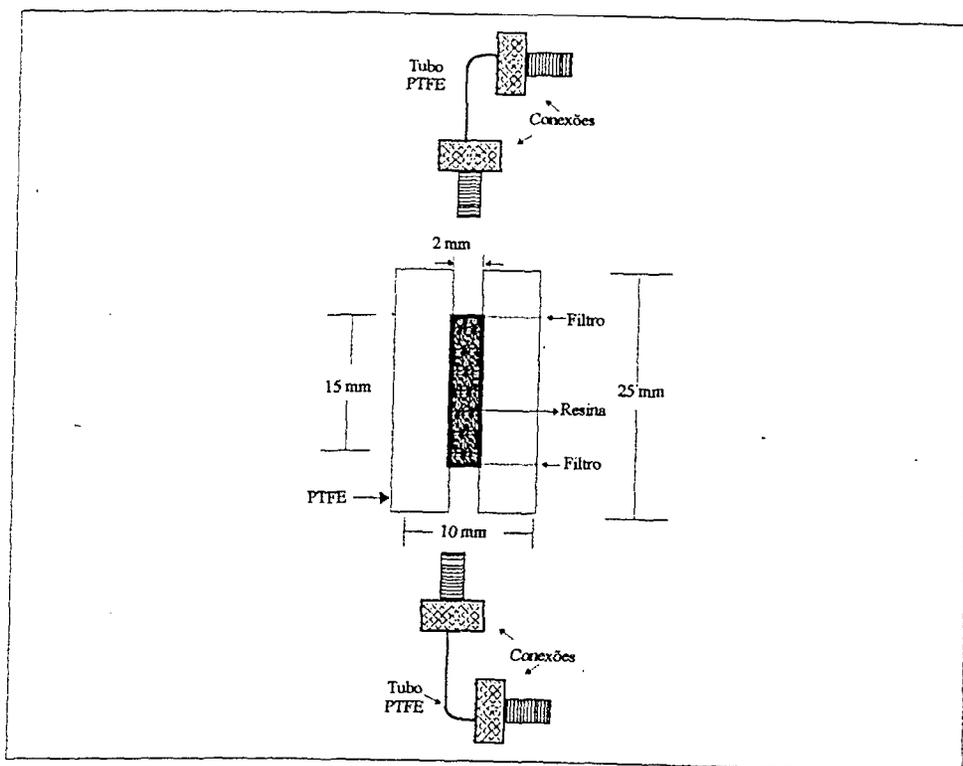


Figura 8 - Montagem da coluna de PTFE, preenchida com partículas de resina.

A investigação da adsorção de soluções aquosas de CPC foi realizada com a inserção da coluna contendo a resina no sistema de fluxo entre a seringa e a ponteira gotejante. Solução de surfactante de concentração e tensão superficial dinâmica conhecidas era passada pela coluna em um determinado fluxo e, a seguir, através do tensiômetro, as massas das gotas e a tensão superficial do eluente eram então determinadas. Através da curva de calibração do surfactante, determina-se a concentração do eluente da resina. A capacidade da coluna foi calculada através da massa de resina utilizada no preenchimento da coluna. Uma corrida com água era feita previamente para eliminar bolhas de ar. Foram realizados ensaios de adsorção dinâmica com resinas catiônica, aniônica e não-iônica para soluções de CPC 0,50 e 0,70 mmol dm^{-1} .

II.4.2 Determinação da capacidade de troca iônica das resinas

A capacidade de troca catiônica e aniônica (número de grupos capazes de entrar em uma reação de troca iônica) foram determinadas volumetricamente utilizando uma reação de troca iônica. Essa medida é expressa em miliequivalente de ion trocável por grama de resina seca. [44].

II.4.2.1 Resina catiônica: Dowex monosphere 650C

O número de grupos capazes de trocar cátion é convenientemente determinado convertendo os grupos da resina para a forma hidrogeniônica com um excesso de ácido, lavando para remover esse excesso de ácido, tratando a resina com uma quantidade conhecida de solução padrão de hidróxido de sódio em excesso, e determinando esse excesso. As etapas do procedimento utilizado estão a seguir:

Ativação da resina [43,44]:

1. Colocar 20,00 gramas ($\pm 0,01$ g) da resina em um erlenmeyer, com 500 mL de solução de HCl $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$.
2. Agitar o conteúdo do erlenmeyer com agitador magnético por duas horas a temperatura ambiente.
3. Lavar a resina com água deionizada até que esteja livre de ácido, isto é, até que o efluente esteja neutro ao indicador universal, e drenar.

Determinação da capacidade de troca catiônica [44]:

1. Colocar aproximadamente 1,0 grama ($\pm 0,1$ g) da resina ativada, drenada, preparada acima, em um erlenmeyer seco de 250 ml (em duplicata). A resina é convertida à forma ácida antes da pesagem para eliminar erros que surgem das diferenças de massas das diferentes formas iônicas.
2. Adicionar exatamente 200 mL da solução de NaOH $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ padronizada com biftalato de potássio..
3. Agitar o conteúdo (NaOH e partículas de resina) do erlenmeyer tampado com agitador magnético na temperatura ambiente, por 24 horas.

4. Titular alíquotas de 50 mL (medidos até $\pm 0,05$ mL) do líquido sobrenadante com fenolftaleína e solução de padrão de HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ padronizada com solução padrão de NaOH.
5. Para determinar o conteúdo de sólido da amostra, pesar cerca de três gramas da resina ativada ($\pm 0,1 \text{ mg}$) em duplicata, e levar a estufa a 100°C por 24 horas.
6. O restante da resina ativada é armazenada em água deionizada, em frasco tampado, para ser utilizada nos ensaios de adsorção.

A capacidade de troca iônica (C) é dada pela razão entre o número de equivalentes de H^+ por grama de resina seca na forma de H.

$$C = \frac{(200 \times M_{\text{Base}}) - 4(V_{\text{Acido}} \times M_{\text{Acido}})}{M_{\text{amostra resina}} \times \% \text{ sólidos}/100} \quad (7)$$

M_{Base} é concentração molar do NaOH e M_{Acido} e V_{Acido} são respectivamente a concentração molar e o volume do HCl utilizado na titulação.

A capacidade de troca iônica determinada foi de $5,51 \text{ mmol de H}^+$ por grama de resina seca ou $5,51 \text{ mequivalente H}^+/\text{g}$ de resina seca.

II.4.2.2 Resina aniônica: Dowex monosphere 550C

A capacidade de troca aniônica [44] foi determinada convertendo os grupos da resina (amostra de $20,00 \text{ g}$) para a forma hidróxido com um excesso de base ($400 \text{ mL de NaOH } 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$), lavando para remover o excesso da base, tratando a resina com uma quantidade conhecida de solução padrão de ácido em excesso ($200 \text{ mL de HCL } 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ padronizada com a solução padronizada de NaOH), determinando o excesso por titulação com solução de hidróxido padronizado ($\text{NaOH } 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ padronizada com biftalato). As etapas do procedimento utilizado são as mesmas para a resina catiônica com a troca de reagentes ácidos por básicos.

A capacidade de troca iônica (C) é calculada como se segue.

$$C = \frac{(200 \times M_{\text{Acido}}) - 4(V_{\text{Base}} \times M_{\text{Base}})}{M_{\text{amostra resina}} \times \% \text{ sólidos}/100} \quad (8)$$

M_{Acido} é a concentração molar do HCL e M_{Base} e V_{Base} são respectivamente a concentração molar e o volume do NaOH utilizado na titulação.

A capacidade de troca iônica determinada foi de 4,94 mmol de OH^- por grama de resina seca ou 4,94 mequivalente OH^-/g de resina seca.

II.4.2.3. Resina não-iônica: Amberlite XAD-4

Essa resina foi hidratada com água deionizada.

1. Colocar 20 gramas ($\pm 0,1$ g) da resina em um erlenmeyer com 500 mL de água deionizada.
2. Agitar o conteúdo do erlenmeyer com agitador magnético por duas horas à temperatura ambiente.
3. Lavar a resina com água deionizada até que o efluente esteja neutro ao indicador universal, e drenar.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 PROCEDIMENTOS PARA A OBTENÇÃO DAS MEDIDAS DAS MASSAS DAS GOTAS DINÂMICAS.

O princípio do método da massa da gota é a medida da massa de uma gota que se destaca de um capilar com uma seção circular. Como resultado deste experimento, a tensão superficial dinâmica do líquido, como uma função do tempo de formação da gota, é obtida pela equação 4.

O detector tensiométrico, na versão dinâmica, é baseado em um fluxo líquido fornecido pelo movimento do embolo da seringa impulsionado por uma bomba de infusão a uma vazão constante, que lança gotas a um frasco coletor colocado sobre uma balança, através de uma ponteira capilar. Após a gota ter sido formada e ter alcançado uma massa crítica, ela se destaca, e a próxima gota inicia a sua formação. O programa calcula a massa da gota i (M_i) formada, como sendo a diferença entre a leitura da balança pós e antes do destacamento da gota i . O registro da massa do frasco coletor, no qual caem as gotas da ponteira capilar, produz uma série de degraus, como mostra a Figura 9. A massa do frasco coletor foi medido em tempo real durante o experimento. Cada ponto da Figura 9 representa o registro do valor da massa do conteúdo do frasco coletor em intervalos de tempo regulares.

Observa-se que durante o tempo de formação de cada gota (tempo de gota) a massa do recipiente permanece constante; quando a gota se desprende, há um acréscimo contínuo da massa do sistema (frasco + gota) até a medida se estabilizar em um novo patamar. A diferença entre os dois patamares é a massa da gota a um tempo t (M_t), e é determinada pelo software, que calcula as retas de regressão linear de dois patamares consecutivos e estima a massa da gota no tempo médio da subida do pulso. O intervalo de tempo entre os tempos médios da subida de massa entre duas gotas consecutivas indica o tempo de gota, t_g , a um fluxo constante [29]. Para um dado fluxo de líquido, o tempo de formação de cada gota é função da tensão superficial do líquido em questão. Líquidos com menor valor de tensão superficial terão menores massas de gotas e, conseqüentemente, menor tempo de gota.

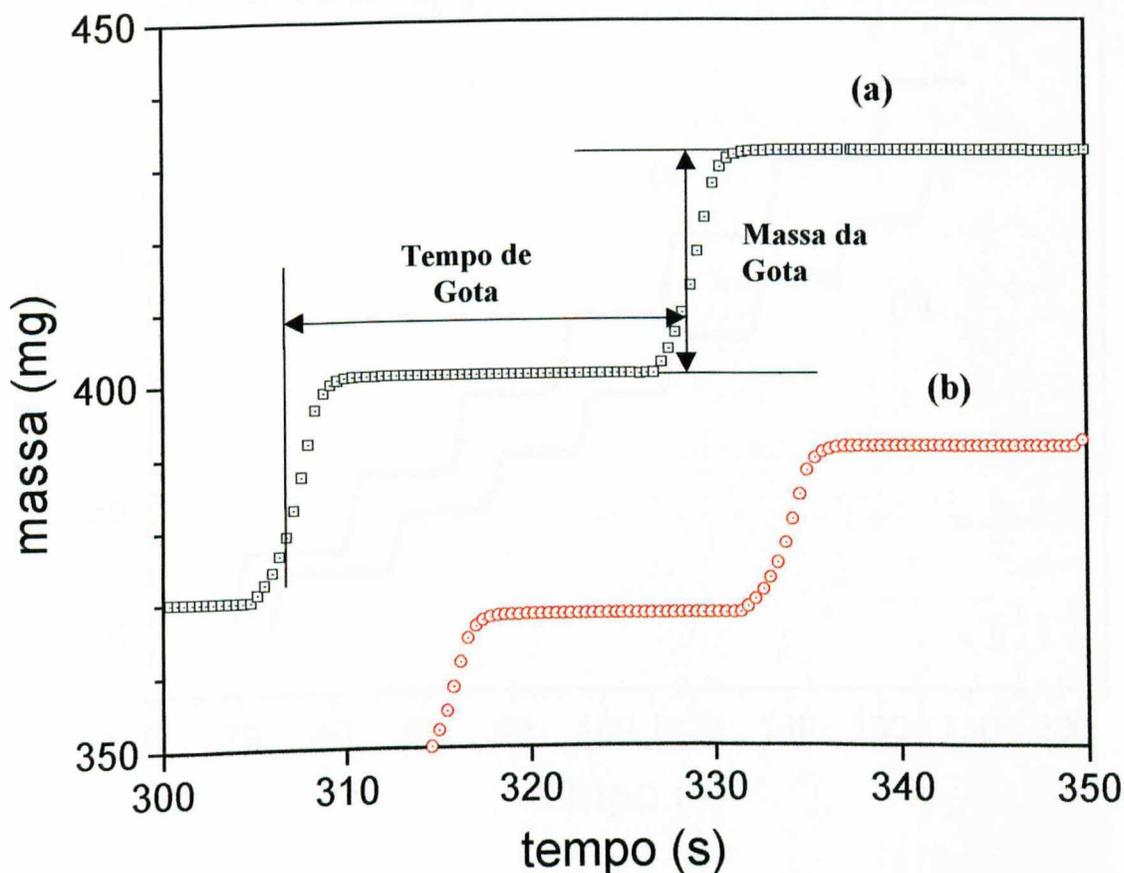


Figura 9 - Detalhe das curvas da massa do coletor mostrando como são obtidos a massa e o tempo de cada gota para a água (a) e solução de CPC (b).

Curvas da massa do coletor durante uma corrida são mostradas na Figura 10 para a água deionizada (a) e para uma solução de surfactante (b). Observa-se que para a solução de surfactante, a altura do degrau é menor, indicando uma menor massa de gota. Isso também é verificado na Figura 9. Patamares menores para o CPC indicam que as gotas de uma solução de tensoativo possuem massas menores que as da água. Sendo formadas mais rapidamente geram, em corridas de igual tempo e fluxo, maior número de gotas.

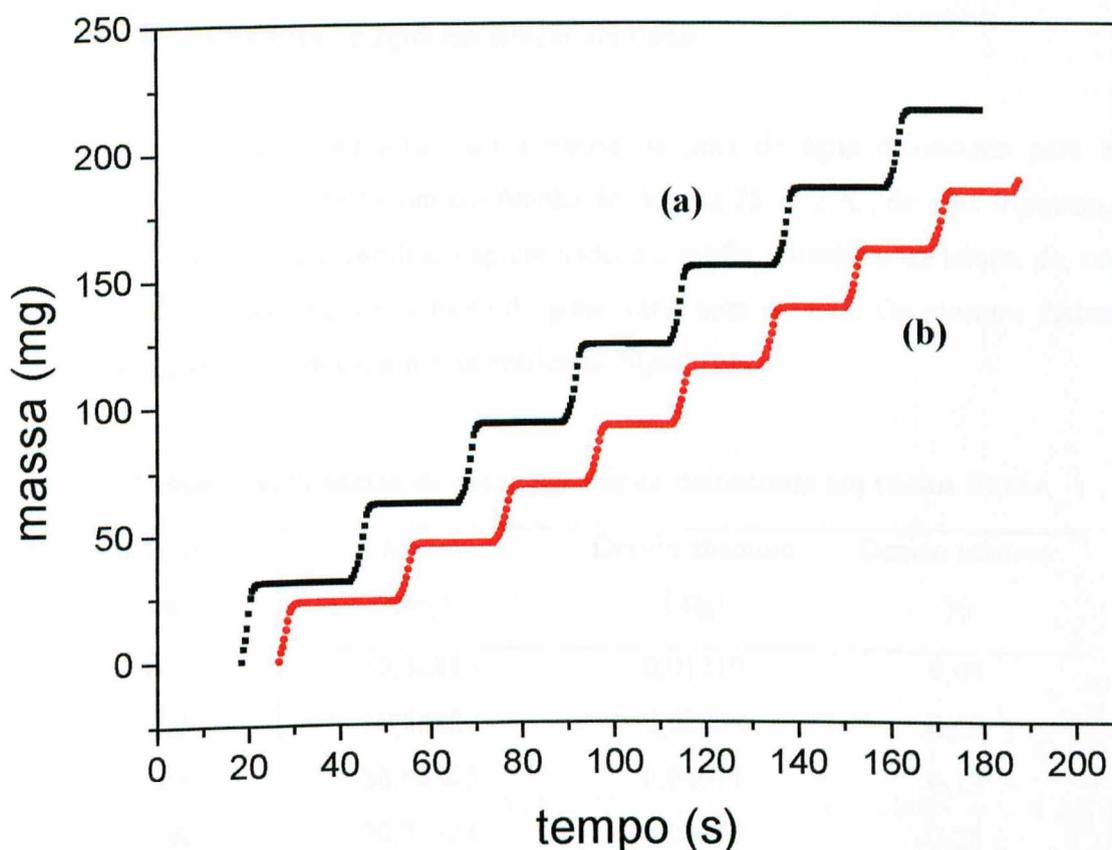


Figura 10 - Curvas de massa dinâmica das gotas para a água (a) e CPC $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ (b) a fluxo de $0,08 \text{ mL min}^{-1}$. A largura dos patamares indicam o tempo de formação da gota (t_g), e a altura, a massa da gota (M_t).

Na Figura 10 observa-se um menor tempo de gota para a solução de CPC (curva b), o que indica que a tensão superficial é menor que a da água. O tempo de formação da gota sob fluxo, depende, além da tensão superficial, da velocidade da formação da gota, que é controlada pela velocidade da bomba de infusão. A vazão máxima (neste trabalho, $0,20 \text{ mL min}^{-1}$), que fornece o menor tempo de formação da gota (neste trabalho, 9 s para a água e 5 s para soluções mais concentradas de CPC), é limitado pelo tempo da estabilidade da balança. Neste trabalho priorizou-se tempo de formação curtos, uma vez que o objetivo era a obtenção de medidas dinâmicas.

III.2 DETERMINAÇÃO DA TSDMG PARA ÁGUA

III.2.1 Massa da gota de água em função do fluxo

Os valores encontrados para a massa da gota de água deionizada para a ponteira de 0,890 ($\pm 0,005$) mm em função do fluxo a 25 ± 2 °C, de uma triplicata, estão na Tabela 2. Cada resultado apresentado é a média aritmética da leitura de, no mínimo, cinco gotas, pois o número de gotas varia com o fluxo. Os mesmos dados desta tabela se encontram em forma gráfica na Figura 11.

Tabela 2- Medidas de massa de gotas para água deionizada em vários fluxos.

Fluxo (mL min ⁻¹)	Massa (mg)	Desvio absoluto (mg)	Desvio relativo %
0,01	30,36885	0,01219	0,04
0,02	30,56332	0,02804	0,09
0,04	30,68505	0,04011	0,13
0,08	30,76324	0,08475	0,28
0,12	30,83561	0,14076	0,46
0,20	30,93699	0,22584	0,73

A massa da gota aumenta à medida que a vazão aumenta, em concordância com Pierson [35] pois, devido à condição de fluxo, durante o desprendimento da gota, uma quantidade adicional de líquido pode ser a ela incorporado, após ela se tornar instável e antes de se separar da ponteira [29]. Os tempos de gotas variam de nove segundos a três minutos, quando os fluxos variam de 0,20 a 0,01 mL min⁻¹. Observa-se, de maneira geral, que há aumento do desvio com o aumento do fluxo, porém o valor máximo (0,73%) é relativamente baixo. Como o esperado, a variação da massa da gota de água com a vazão é muito pequena (1,87%), devida apenas ao efeito hidrodinâmico, visto se tratar de um líquido puro. Essa variação é pouco maior que a obtida por Lehmkuhl [34] (variação de 1,37% para um intervalo de vazão de 0,006 a 0,30 mL min⁻¹).

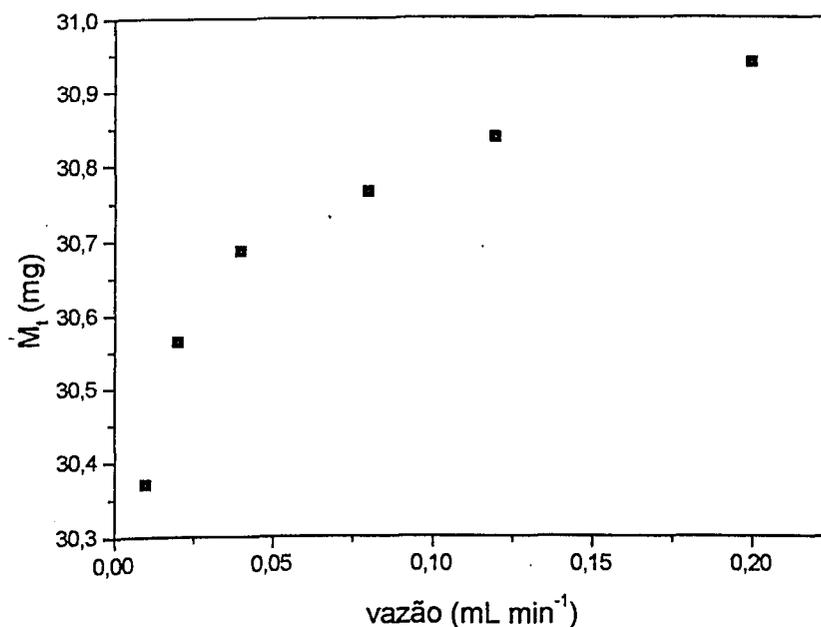


Figura 11 – Dependência da massa de gota para água com a vazão, a $25 \pm 2^\circ \text{C}$.

Verifica-se ainda melhor, pela Figura 11, que a massa da gota para a água sofre uma variação bem menor em intervalos de vazões mais elevadas; no intervalo de fluxo de $0,04$ a $0,20 \text{ mL min}^{-1}$, a variação foi de apenas $0,80\%$.

III.2.2 Tensões superficiais dinâmicas, γ_t , da água deionizada em função do tempo de gota

Os valores das tensões superficiais dinâmicas da água, γ_t , foram calculados pelo método da massa da gota de acordo com a equação 4, utilizando os fatores de correção de Harkins e Brown, com os valores médios das massas das gotas obtidas, medidos em triplicata, sob fluxo constante. Esses valores são mostrados na Tabela 3, como função do fluxo.

Tabela 3 - Tensão superficial dinâmica para água deionizada em vários fluxos.

Fluxo (mL min ⁻¹)	γ_t mN m ⁻¹	Desvio absoluto mN m ⁻¹	Desvio relativo %
0,01	72,01	0,04	0,06
0,02	72,41	0,06	0,08
0,04	72,67	0,09	0,12
0,08	72,85	0,18	0,25
0,12	73,00	0,30	0,41
0,20	73,25	0,53	0,72

Observa-se pela Tabela 3 uma tendência de o desvio aumentar com o aumento da vazão, e que o máximo desvio relativo para os valores da TSD é de 0,72% , em uma vazão de 0,20 mL min⁻¹. A Figura 12 apresenta os valores da tensão superficial dinâmica em função do tempo de gota.

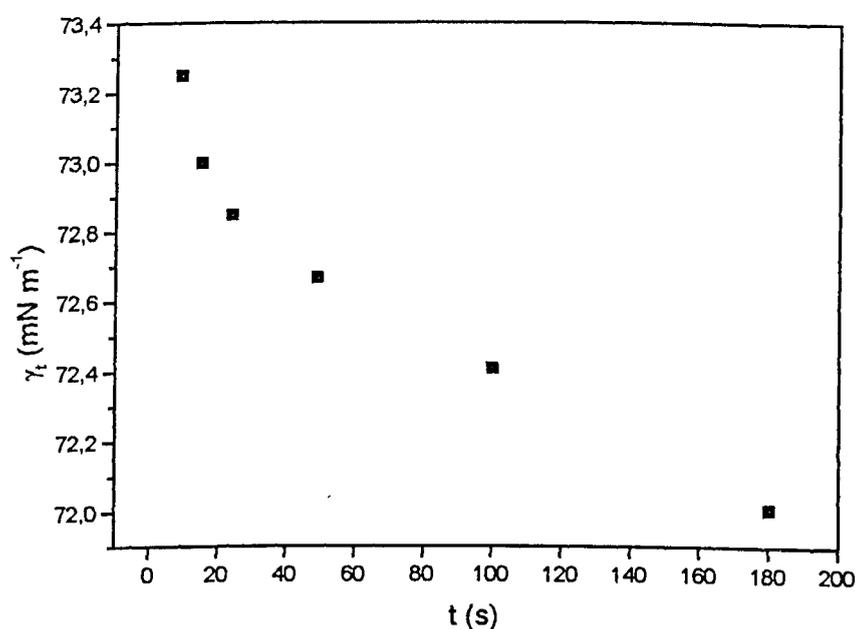


Figura 12 – Tensão superficial dinâmica da água, γ_t , como uma função do tempo de gota, na temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Os fluxos utilizados foram 0,20 mL min⁻¹, 0,12 mL min⁻¹, 0,08 mL min⁻¹, 0,04 mL min⁻¹, 0,02 mL min⁻¹, 0,01 mL min⁻¹, para os tempos de gota variando de 9s a 180s.

Para uma gota de nove segundos, obteve-se uma *tensão superficial dinâmica*, γ_t , de $73,25 \pm 0,53 \text{ mN m}^{-1}$ e, à medida que o tempo de gota aumenta, o valor de γ_t se aproxima de 72,00, que é o valor da tensão superficial estática, γ_e da água a 25°C , encontrado na literatura [16]. Verifica-se que os valores das tensões são mais altos para pequenos tempos de gota, visto que a tensão é diretamente proporcional à massa da gota, e o efeito hidrodinâmico [39] é tanto maior quanto menor o tempo de gota, isto é, em fluxos rápidos formam-se gotas de massas mais elevadas, como discutido no item III.2.1. Como o esperado a variação de γ_t com a vazão foi de apenas (2%), valor muito menor que o encontrado por Pierson e Whitaker [35] (5% para tempo de gota variando de 2 a 1000 s).

Os fluxos utilizados na construção das curvas de calibração foram $0,04 \text{ mL min}^{-1}$, $0,08 \text{ mL min}^{-1}$, $0,12 \text{ mL min}^{-1}$, $0,20 \text{ mL min}^{-1}$. Não foi possível trabalhar em fluxos mais rápidos devido ao intervalo de tempo de queda entre as gotas (tempo de gota) ser muito curto e insuficiente para a estabilização da balança. Segundo Adamson [1], para a obtenção de medidas estáticas, é preciso trabalhar em aproximadamente uma gota por minuto (fluxos baixos) para que o erro seja inferior a 0,20%. No fluxo $0,04 \text{ mL min}^{-1}$, no qual o tempo de gota é um pouco inferior a um minuto (50 s), o valor médio da tensão encontrado foi de $72,67 \pm 0,09 \text{ mN m}^{-1}$ que, comparado ao valor estático da literatura, $72,00 \text{ mN m}^{-1}$, na temperatura de 25°C , apresenta um erro de 0,93%.

Para utilizar o método da massa da gota de forma convencional, um tempo de formação longo (condição estática) é requerido. Com um tempo de gota de cerca de 180 segundos, foi encontrado o valor de tensão superficial $72,01 \pm 0,04 \text{ mN m}^{-1}$. Esse resultado está em ótima concordância com o valor de tensão superficial de equilíbrio da literatura ($72,00 \text{ mN.m}^{-1}$), obtidos por outros métodos [10].

III.2.3 Determinação da tensão superficial de equilíbrio, γ_e pelo método TSDMG

A versão dinâmica do método da gota pode também ser utilizada para a determinação da tensão superficial de equilíbrio (γ_e), sendo mais vantajosa que o convencional método estático [1,28], pois medidas estáticas requerem fluxos muito

lentos, tornando-se muito demoradas. Um longo tempo de gota pode ainda favorecer perdas por difusão para o ar em caso de solutos voláteis, ou ainda absorção de água por solutos higroscópicos. Para a utilização da equação 6 (equação empírica proposta por McGee [39]), que corrige o efeito hidrodinâmico na massa da gota, e determinar a tensão superficial de equilíbrio, traça-se a curva de calibração (Figura 13), onde a massa da gota dinâmica é correlacionada com o tempo de gota ($t^{-3/4}$). A massa da gota de equilíbrio, M_e , é tomada por extrapolação a um tempo de gota infinito.

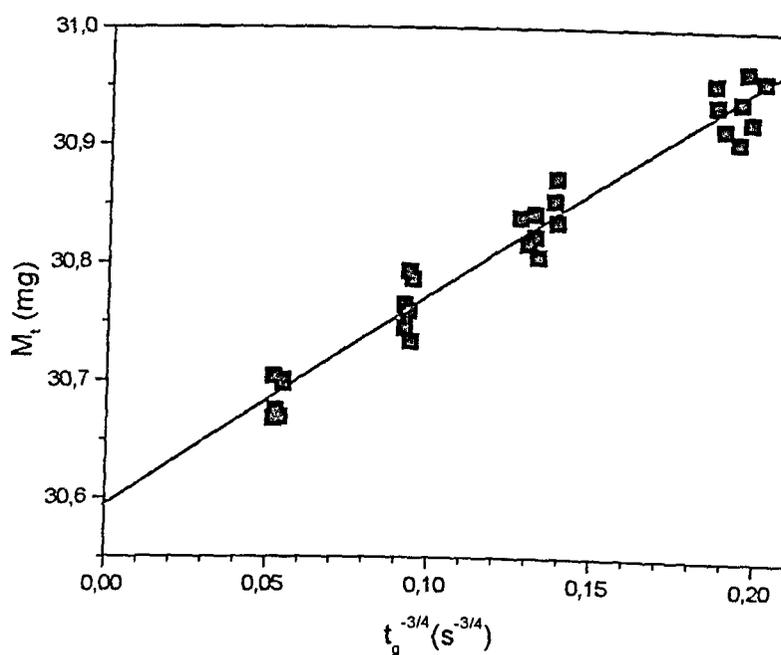


Figura 13 – Curva de calibração para a água, a 25 °C. Massa da gota sob fluxo constante em função do tempo de gota, $t^{-3/4}$, ($r = 0,890$ mm).

Os parâmetros da equação de McGee, M_e (massa de equilíbrio) e S (inclinação de McGee) são respectivamente a interseção e a inclinação da reta observada entre M_t e $t^{-3/4}$. Os valores encontrados foram: $M_e = 30,59395 \pm 0,00955$ mg e $S = 1,78 \pm 0,07$ mg $s^{-3/4}$. A tensão de equilíbrio encontrada pela equação 4, com esse valor de M_e e o fator de correção de Harkins e Brown foi de 72,37 a 25°C. Apesar de esse resultado apresentar uma diferença de 0,51% do valor da literatura (72,00 $mN m^{-1}$), ele está na faixa de precisão do método.

III.3 ESCOLHA DA PONTEIRA E ANÁLISE DO FATOR DE CORREÇÃO

III.3.1 Estudo das ponteiras

Os valores encontrados para a massa da gota de água deionizada para a ponteira de 1,917 ($\pm 0,005$) mm, a diferentes vazões, e o respectivo tempo de gota estão apresentados na Tabela 4

Tabela 4- Medidas de massa de gota e tempo de gota, ponteira de 1,917 ($\pm 0,005$) mm.

Fluxo mL min ⁻¹	Massa (mg)	Tempo de gota (s)
0,04	58,56045 \pm 0,03423	87,13 \pm 1,73
0,08	59,02338 \pm 0,04455	45,38 \pm 1,27
0,12	59,30648 \pm 0,08971	27,15 \pm 0,82
0,20	59,82583 \pm 0,27453	16,97 \pm 0,63

A Figura 14 mostra os resultados obtidos para as tensões superficiais dinâmicas de duas ponteiras de vidro de diferentes raios externos.

Como era de se esperar, há um aumento das massas das gotas com o aumento do diâmetro (ver Tabela 2). Por consequência, o tempo de gota, a cada fluxo, também é maior. No fluxo mais lento (0,04 mL min⁻¹), condição próxima à de equilíbrio, os valores encontrados para as duas ponteiras foram praticamente os mesmos, e maiores variações de valores de tensão obtidos entre as duas ponteiras, foram observadas a fluxos mais elevados. Como o raio da ponteira de 1,917 mm também foi obtido pela calibração da ponteira contra a tensão superficial da água pura, os resultados da Figura 14 mostram algumas evidências de que ponteiras de diâmetros maiores sofrem um maior efeito hidrodinâmico a fluxos mais elevados., fornecendo maiores valores de tensão superficial dinâmica.

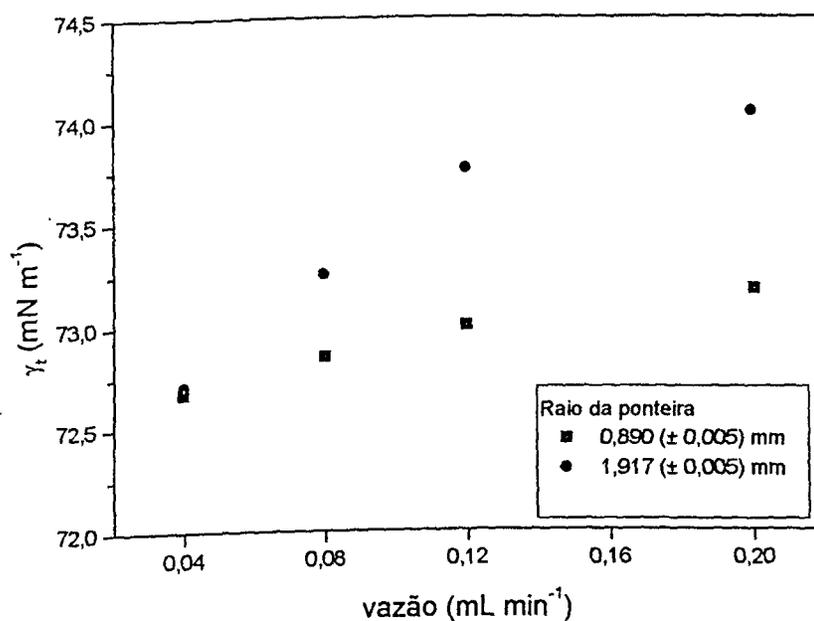


Figura 14 – Tensão superficial dinâmica da água utilizando ponteiros de vidro de diferentes raios.

Para estudar esse fenômeno, foi feito um estudo microscópico de imagens de formação e desprendimento das gotas, para a água pura e para soluções de CPC, em ponteiros de vários diâmetros. Os dois líquidos mostraram comportamentos idênticos da formação até o desprendimento, ao variar o raio da ponteira.

A Figura 15 mostra alguns estádios de uma gota para o CPC $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$, nas ponteiros $0,890 \text{ mm}$ e $1,917 \text{ mm}$. Pelas imagens de vídeo, na ponteira $1,917 \text{ mm}$, verificou-se que o destacamento da gota fica mais sujeito à turbulência e vibrações, e a gota se deforma sofrendo um alongamento prematuro, devido a sua maior massa [Figura 15, (c) e (d)]. Devido aos resultados acima, optou-se por trabalhar com a ponteira de $0,890 \text{ mm}$, que forma gotas mais esféricas, e leva a resultados com maior reprodutibilidade, em concordância com o observado por Jho e Burke [29].

Ponteiros de teflon também foram utilizadas, porém observou-se que esse material, apesar da vantagem de ser quimicamente inerte, apresenta os seguintes inconvenientes: facilmente deformável; dificuldade de se obter uma ponteira de diâmetro regular e sem ondulações; molhamento inconsistente; paredes de espessura grossa.

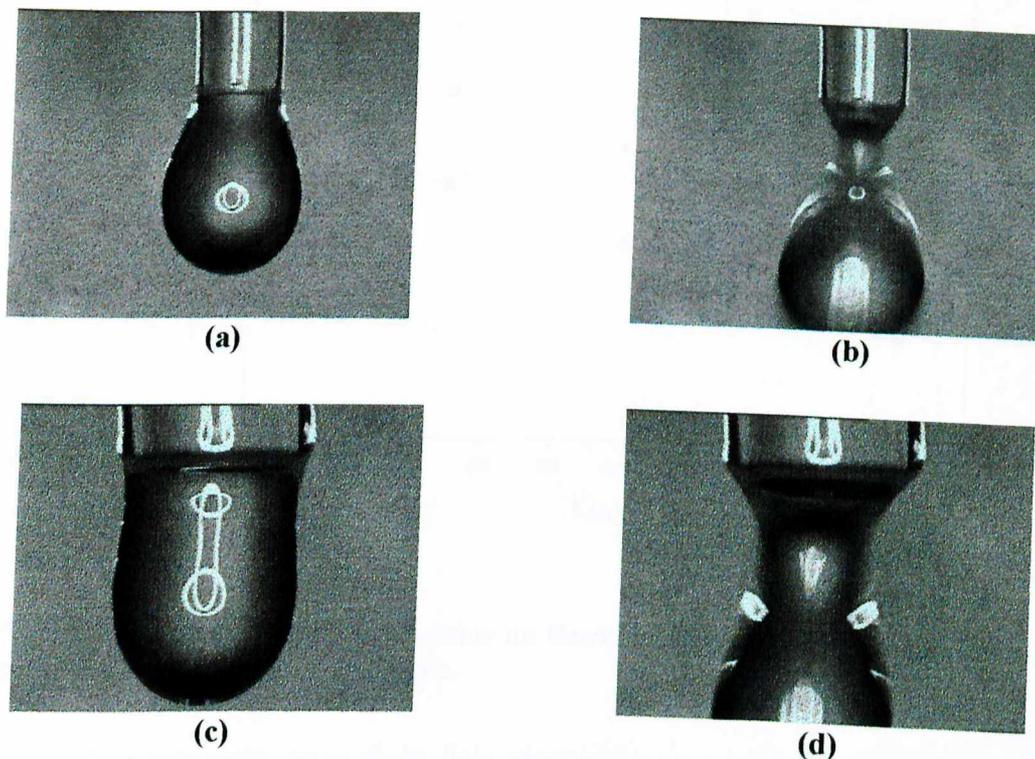


Figura 15– Deformações observadas nas gotas de CPC devido ao uso de ponteiros com diferentes diâmetros: (a) e (b) ponteira 0,890 mm, (c) e (d) ponteira 1,917 mm.

III.3.2 Comparação dos Modelos de Harkins/ Brown e Lando/ Oakley para a determinação do fator de correção.

Os fatores de correção foram calculados, pelo programa em função de $r/v^{1/3}$ (pg. 28), pelos modelos de Harkins/ Brown [28] e Lando/ Oakley [30], sendo que estes últimos propuseram uma descrição quadrática da curva F contra $v^{1/3}$, sendo F a recíproca de $2.\pi.r.f$ (equação 5). A Figura 16 apresenta os valores da tensão superficial da água deionizada segundo os dois modelos.

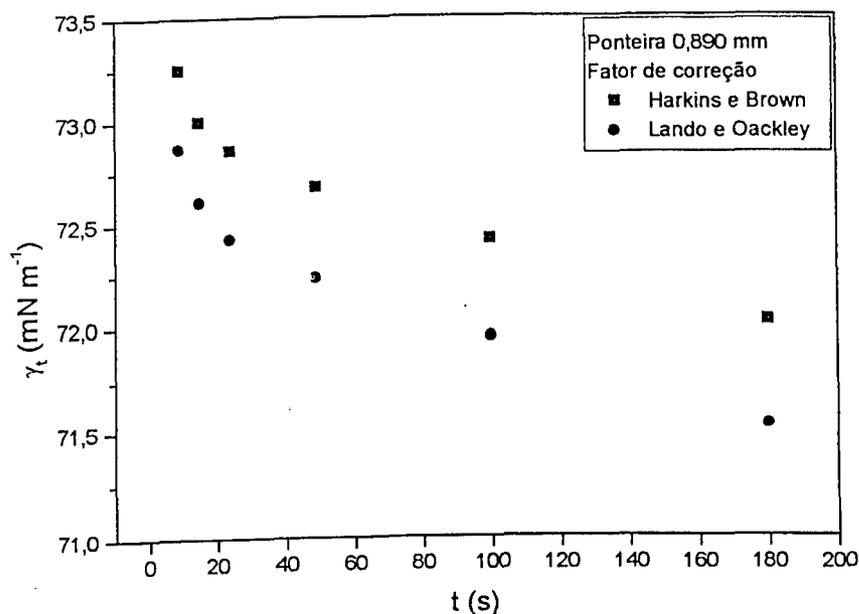


Figura 16- Comparação dos Modelos de Harkins/ Brown e Lando/ Oackley para determinação do fator de correção.

A comparação entre esses dois modelos mostra uma ligeira diferença nos valores de tensão superficial dinâmica ($\pm 0,70\%$). Isso está em concordância com Wilkinson e Kidwell [25], que pesquisaram as descrições matemáticas dos fatores de correção de Harkins e Brown [28]. Eles calcularam o desvio padrão da diferença entre o valor experimental de γ utilizando o fator f (Harkins Brown) e o valor calculado, seguindo vários modelos matemáticos propostos [25,30,32]. Os desvios padrões encontrados para os modelos matemáticos propostos por Wilkinson e Kidwell [25], várias funções matemáticas de f como função de $r/v^{1/3}$, cada uma válida dentro de certos limites de f , foram menores que os de Lando e Oackley. Considerando-se esses fatos, seria interessante que esses modelos fossem incluídos no software do sistema TSDMG, para efeito de comparação entre eles. Todas as tensões superficiais desse trabalho foram calculadas utilizando-se o fator de correção f , encontrados no minucioso trabalho de Harkins e Brown.

III.4 MÉTODO TDSMG APLICADO A SOLUÇÕES DE SURFACTANTE

III.4.1 O processo de formação de uma gota de CPC

A Tabela 5 apresenta as massas das gotas dinâmicas de água e de soluções do surfactante CPC. As medidas foram provenientes de uma triplicata.

Tabela 5 – Massas das gotas dinâmicas de água (M_t) e de soluções de CPC em função da vazão, (raio da ponteira = 0,890 mm).

Vazão (mL min^{-1})	M_t (mg)		
	Água	CPC 0,10 (mmol dm^{-3})	CPC 0,70 (mmol dm^{-3})
0,04	$30,68505 \pm 0,13\%$	$29,01324 \pm 0,10\%$	$19,56734 \pm 0,25\%$
0,20	$30,93699 \pm 0,73\%$	$29,62459 \pm 0,85\%$	$20,86432 \pm 0,86\%$

Observando-se a Tabela 5, verifica-se que a presença de surfactante diminui a massa (volume) da gota, e que essa redução aumenta com a concentração (até o limite da CMC). Na concentração de $0,70 \text{ mmol dm}^{-3}$, houve uma redução de 36 %, na menor vazão. A Figura 17 fornece a imagem de gotas de água de CPC, em um mesmo estágio de formação, evidenciando a contração de volume, e a Figura 18 apresenta alguns estádios de formação e desprendimento de uma gota de CPC $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$.

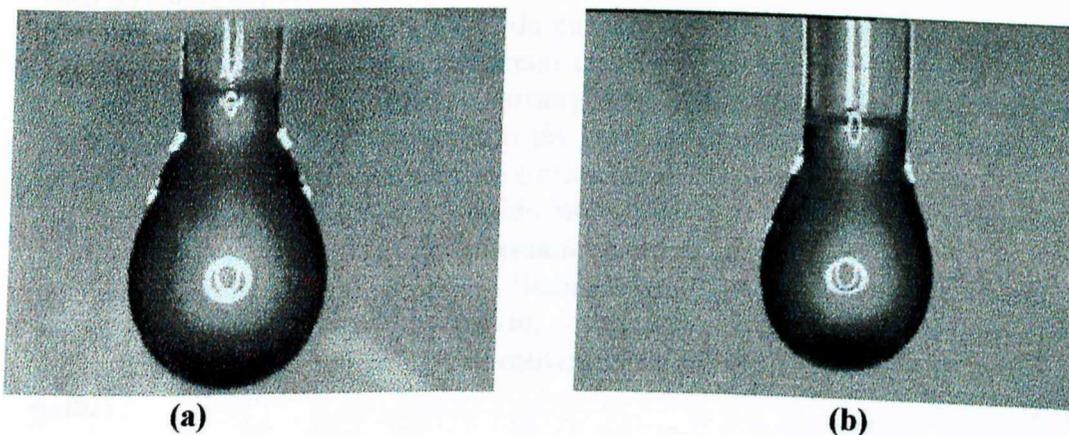


Figura 17 – Comparação entre os volumes (massas) da gota de água (a) e CPC $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$ (b), em um mesmo estágio de formação.

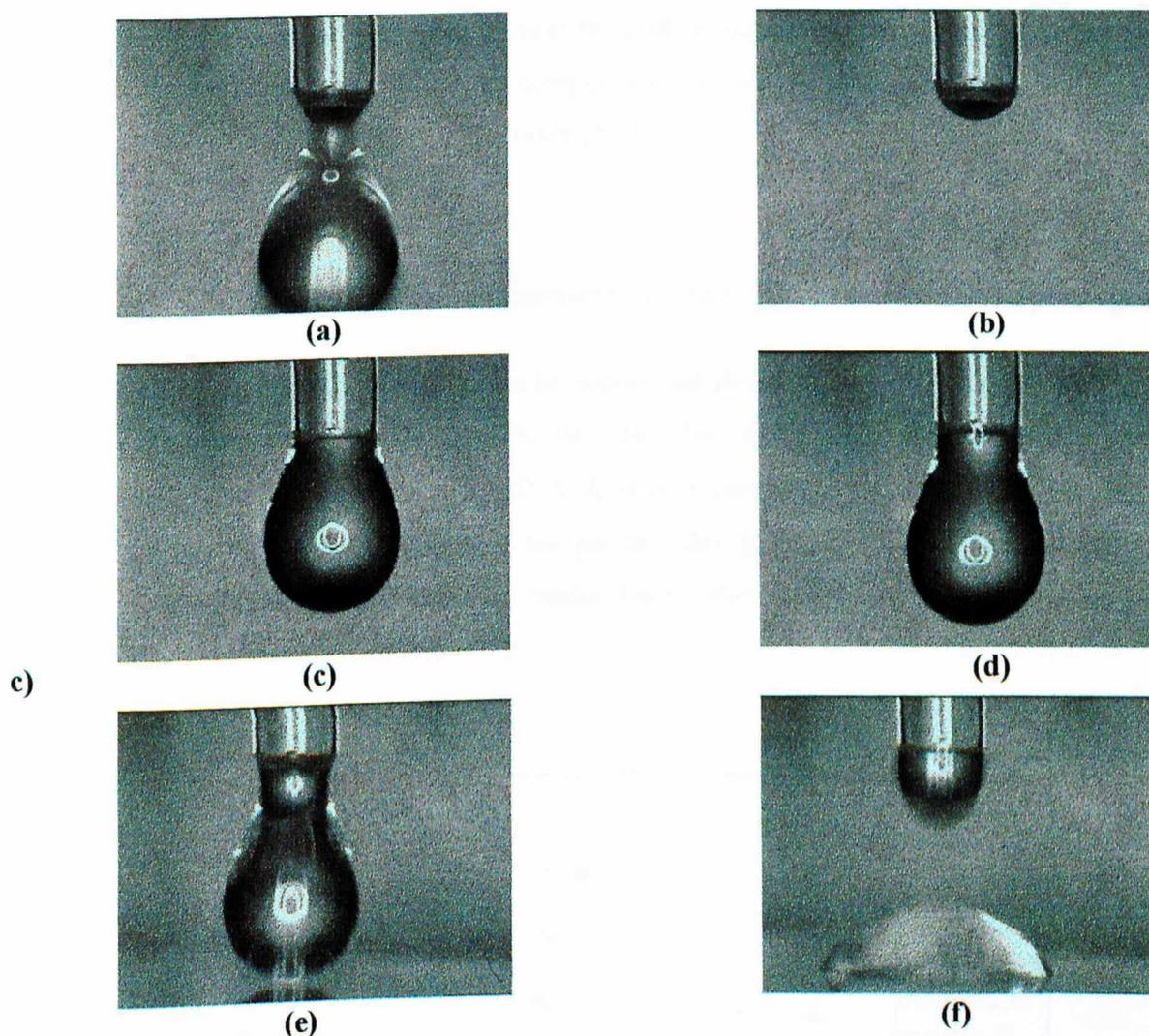


Figura 18– Imagens do processo de formação de uma gota de surfactante.

- (a) Instante da queda da gota quando o gargalo é rompido: isso define o tempo zero da idade superficial.
- (b) Assim que a gota cai, a parte do gargalo que fica ligado à ponteira contrai em direção ao tubo capilar para formar uma nova gota.
- (c) Gota já alongada, iniciando a formação do gargalo, perdendo a estabilidade.
- (d) Momento antes do rompimento do gargalo. O alongamento máximo se dá quando a tensão superficial da gota é atingida no fluxo correspondente.
- (e) Destacamento da gota: o líquido no capilar e a gota estão resistentes ao processo de separação, ficando conectados por um gargalo.
- (f) Instante após a queda da gota. Somente uma porção da gota que alcança o ponto de instabilidade realmente cai, e até 40% do líquido pode permanecer ligado à ponteira. Esse resíduo se contrai para iniciar a formação de uma nova gota.

Comparando-se as Figuras 06 e 18 no mesmo estágio de formação da gota, há evidências de um mesmo comportamento entre água e solução de surfactante como obtido por Pierson e Whitaker [35].

III.4.2 Tensões superficiais dinâmicas, γ_t , do CPC, em função do tempo de gota

Determinações de tensão superficial dinâmica em soluções de CPC, em concentrações variadas, nos fluxos de 0,04; 0,08; 0,12; 0,20 ml min⁻¹ foram realizadas à temperatura de 25° ± 2, com a ponteira de 0,890 (± 0,005) mm. A calibração foi ajustada diariamente por medidas de massa de água pura. As medidas foram feitas em triplicatas, e a média das tensões foi determinada. Os resultados estão apresentados na Figura 19.

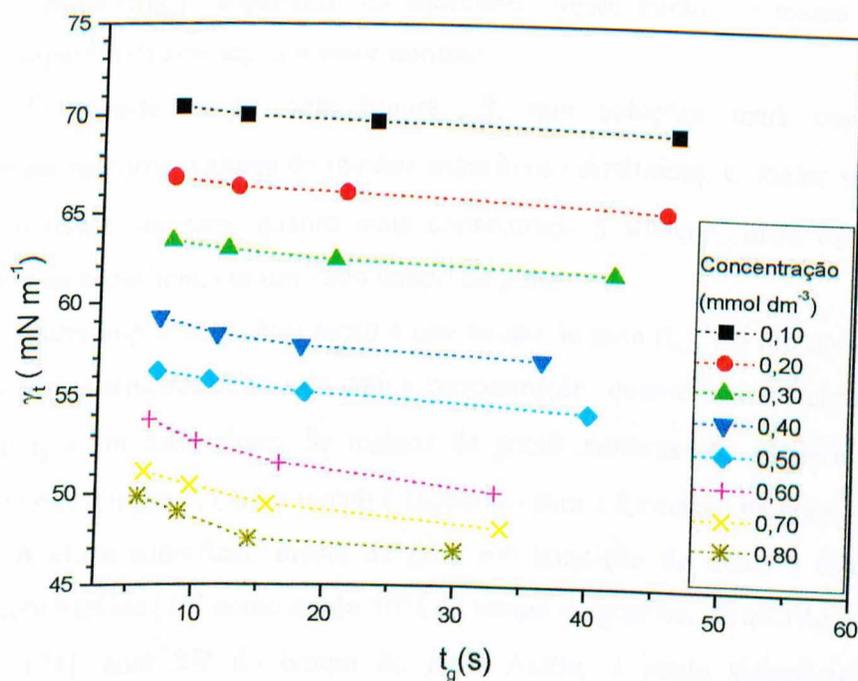


Figura 19 – Efeito do tempo de gota na tensão superficial dinâmica (γ_t), para soluções aquosas de CPC de diferentes concentrações.

Os resultados da Figura 19 mostram que há um decréscimo da tensão com o aumento do tempo de gota, similar ao que foi encontrado para a água. Isto é, para uma concentração constante de CPC, a *tensão superficial dinâmica é maior para vazões mais elevadas*. Para entender esses altos valores para pequenos tempos de gota, devemos lembrar que, de acordo com McGee [39], em uma solução de surfactante, a massa da gota irá depender, além da vazão (causadora do efeito hidrodinâmico que eleva a massa da gota), da redução da tensão que ocorre durante o tempo de formação da gota. Em tempos longos de gota (baixas vazões), a redução da tensão é mais pronunciada, indicando um maior acúmulo de surfactante na superfície. Em altas vazões, a situação se inverte; isso pode ser explicado pela lenta adsorção do tensoativo na superfície. A tensão da gota sendo maior, é necessário uma massa de gota mais elevada para vencê-la, como se pode observar pela equação 3.

Em uma dada concentração, a tensão de equilíbrio é atingida quando, a um tempo de gota suficiente, o tensoativo alcança a concentração máxima na superfície, isto é, a concentração superficial de equilíbrio. Nesse ponto, a massa das gotas (tensão superficial) alcança um valor mínimo.

Observa-se ainda, pela Figura 19, que soluções mais concentradas, apresentam menores valores de tensões superficiais dinâmicas, e, maior variação de γ_t com o tempo de gota; quanto mais concentrada a solução, mais surfactante é adsorvido na superfície, em um dado tempo de gota.

Outra importante observação é que tempo de gota (t_g), em um mesmo fluxo, também sofre variações de acordo com a concentração: quanto maior a concentração, menor o t_g a um dado fluxo. Se massas de gotas menores são requeridas para a igualdade da equação 3, menor tempo é requerido para a formação da gota.

A idade superficial média da gota sob condição de fluxo é calculada de acordo com McGee [39] como sendo 40% do tempo de gota ou, de acordo com Joos e Rillaerts [24], com 3/7 do tempo de gota. Assim, a idade superficial mínima conseguida, de acordo com McGee, foi de 3,4 s para a concentração de 0,10 mmol dm⁻³ e de 2,2 s. para a concentração de 0,80 mmol dm⁻³. Uma das limitações desse método é justamente não se conseguir idade superficial menor.

III.4.3 Tensões superficiais dinâmicas e CMC

A Figura 20 mostra a relação entre a tensão superficial dinâmica e a concentração da solução de CPC, em água a 25°C, em vários fluxos.

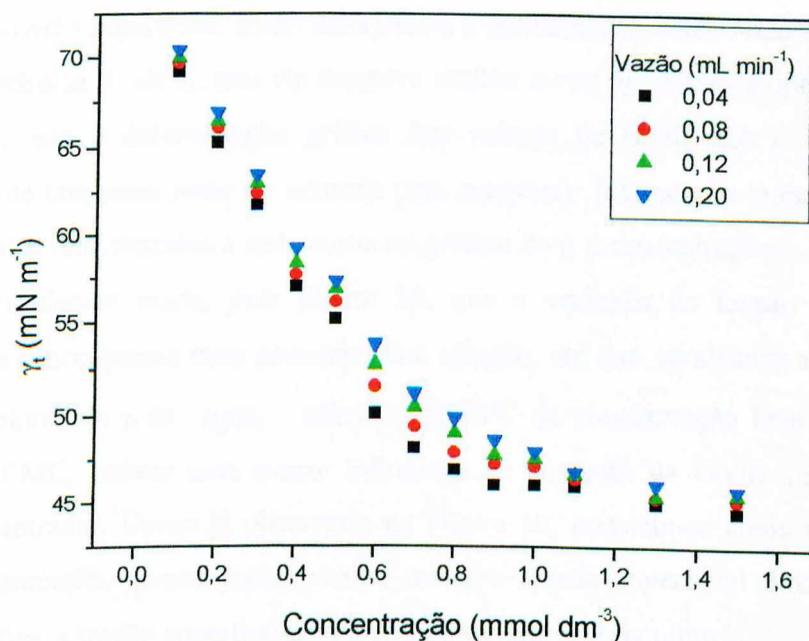


Figura 20 – Efeito da concentração do surfactante na tensão superficial dinâmica (γ_t) de soluções aquosas de CPC, nos fluxos de 0,04; 0,08; 0,12; 0,20 mL min⁻¹.

Como já verificado, a tensão superficial diminui com o aumento da concentração do CPC. Essa variação de início é bem brusca, suavizando-se a concentrações mais altas e, ao atingir a concentração de 0,90 mmol, (analisando-se o fluxo quase estático de 0,04 mL min⁻¹) torna-se praticamente constante. Essa quebra na curva define a CMC, concentração acima da qual a formação de micelas se torna apreciável [7,23,33]. Nesse ponto, a concentração superficial torna-se praticamente constante, e soluções de concentrações mais elevadas terão praticamente o mesmo valor de γ_t . As inflexões observadas, nas concentrações de 1,00 e 1,10 mmol dm⁻³, podem indicar um escape de moléculas do surfactante para o interior das micelas em formação, de acordo com Worley [33]. O fato da tensão superficial, ainda decrescer, embora suavemente, em baixas concentrações micelares (até 2,4 vezes a CMC), pode indicar que a adsorção continua, ainda que, de forma bem atenuada [45].

A CMC encontrada no fluxo mais lento mostra boa concordância com o valor de equilíbrio da literatura, $0,88 \text{ mmol dm}^{-3}$ [47]. Outra importante observação (Figura 20) é que o valor da CMC varia em função da vazão, sendo maior para vazões mais elevadas (quando a idade superficial da gota é reduzida). Seu valor atinge aproximadamente $1,10 \text{ mmol}$ para o fluxo de $0,20 \text{ mL min}^{-1}$. Muitas propriedades devidas à tensão superficial, como detergência e molhamento, estão relacionadas com a CMC dinâmica (CMCs), pois ela descreve melhor o real processo de operação [26]. Verifica-se que a determinação gráfica dos valores de CMC não é exata. Uma variedade de tangentes pode ser adotada para encontrar intercessão teórica dos dois segmentos de reta, traçados a cada curva no gráfico de γ_t x concentração.

Verifica-se ainda, pela Figura 20, que a variação da tensão superficial dinâmica é maior quanto mais concentrada a solução, até que se alcance a CMC. Ou seja, os valores de γ_t da água, soluções de CPC de concentração bem abaixo ou acima da CMC, sofrem uma menor influência do aumento da vazão que soluções mais concentradas. Como já observado na Figura 19, constata-se ainda que, para cada concentração, quanto maior vazão, maior a tensão superficial dinâmica. Em baixas vazões, a tensão superficial dinâmica se aproxima do equilíbrio.

A Tabela 6 mostra os valores de γ_t obtidos nesse trabalho, comparados com os obtidos na tese de doutoramento de Amorim [46], utilizando-se o mesmo método.

Tabela 6 – Tensões superficiais dinâmicas (γ_t) e de equilíbrio (γ_e) para soluções de CPC, deste trabalho, comparadas aos valores da literatura, utilizando-se o método TSDMG. Tensões superficiais em (mN m^{-1}).

Concentração (mmol dm^{-3})	Este trabalho (1,0%)			Literatura (1,5%)		
	γ_t 0,12 (mL min^{-1})	γ_t 0,20 (mL min^{-1})	γ_e	γ_t 0,10 (mL min^{-1})	γ_t 0,20 (mL min^{-1})	γ_e
0,10	70,00	70,44	68,00	68,0	67,0	66,0
0,30	63,04	63,51	61,15	64,0	65,0	63,0
0,50	56,87	57,34	54,4	58,0	59,0	56,0

De maneira geral, os resultados obtidos apresentam boa concordância entre si. Observa-se a diferença máxima de 5% nos valores de tensões superficiais. A alta instabilidade na voltagem local pode ter contribuído para a essa diferença.

III.4.4 Curvas de calibração.

As curvas de calibração para o CPC foram construídas a partir das determinações dinâmicas das massas das gotas (M_t) de soluções de CPC, que são correlacionadas com o tempo de formação da gota (t_g). Os resultados estão apresentados na Figura 21.

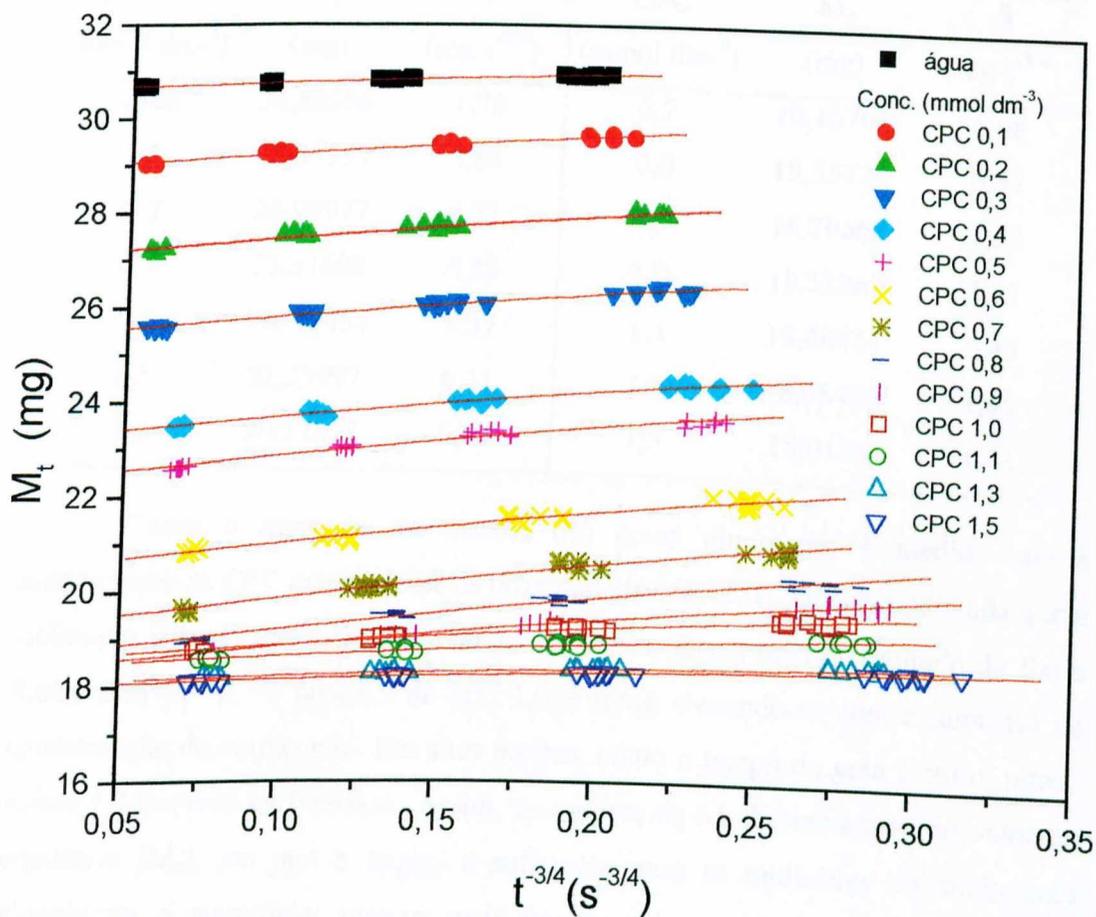


Figura 21 – Curvas de calibração para soluções aquosas de CPC de várias concentrações, nas vazões de 0,04; 0,08; 0,12; 0,20 mL min^{-1} .

Após traçadas as curvas de calibração, determina-se a concentração da solução da amostra em questão, a partir da interpolação de M_t e do t_g . Observa-se que esse método é aplicável apenas em concentrações abaixo da CMC. Após a concentração micelar crítica, as massas das gotas dinâmicas permanecem praticamente inalteradas, sendo impossível detectar diferenças na concentração.

A massa de equilíbrio M_e e a inclinação S de McGee, obtidas por extrapolação a tempo de gota infinito para a água e para cada concentração de CPC se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados das análises de regressão linear (massa da gota $\times t^{-3/4}$) para a água e soluções aquosas de CPC.

Água/ CPC (mmol dm ⁻³)	M_e (mg)	S (mg s ^{-3/4})	CPC (mmol dm ⁻³)	M_e (mg)	S (mg s ^{-3/4})
Água	30,59395	1,78	0,7	19,16701	6,98
0,1	28,85557	3,88	0,8	18,55323	6,57
0,2	26,98977	4,73	0,9	18,29668	5,52
0,3	25,31603	4,88	1,0	18,52269	3,55
0,4	23,14454	5,37	1,1	18,40431	2,45
0,5	22,25097	6,11	1,3	18,08484	1,45
0,6	20,37852	6,45	1,5	18,0156	1,42

Como o esperado, as massas das gotas diminuem, à medida que a concentração de CPC aumenta, até as proximidades da CMC. Observa-se ainda que a inclinação S para água é bastante baixa, em concordância com o resultado de Jho e Burke [29] ($S= 2,74$, ponteira de raio 1,029 mm), elevando-se com o aumento da concentração do surfactante. Em altas vazões, como o tempo de gota é curto, pouco soluto é adsorvido na interface. Assim, os valores de M_t distanciam-se do valor do equilíbrio (M_e), em que o tempo é suficiente para as moléculas do surfactante alcançarem a superfície; quanto mais concentrada a solução mais soluto será adsorvido no equilíbrio (tempos longos). Para a água pura, e em soluções de baixas concentrações ou acima da CMC, os valores de M_t e M_e se diferem menos, o que leva a uma menor inclinação.

III.4.5 Tensão superficial de equilíbrio (γ_e) e CMC

As tensões superficiais de equilíbrio (γ_e) são calculadas com as massas das gotas extrapoladas M_e utilizando-se a equação 4. O programa fornece o valor de γ_e . Em qualquer fluxo, a uma dada concentração, ao se fornecer o valor de S , o programa efetua a extrapolação (Figura 21) para determinar M_e e fornece o valor da tensão de equilíbrio. A curva γ_e x Concentração de CPC, encontra-se na Figura 22.

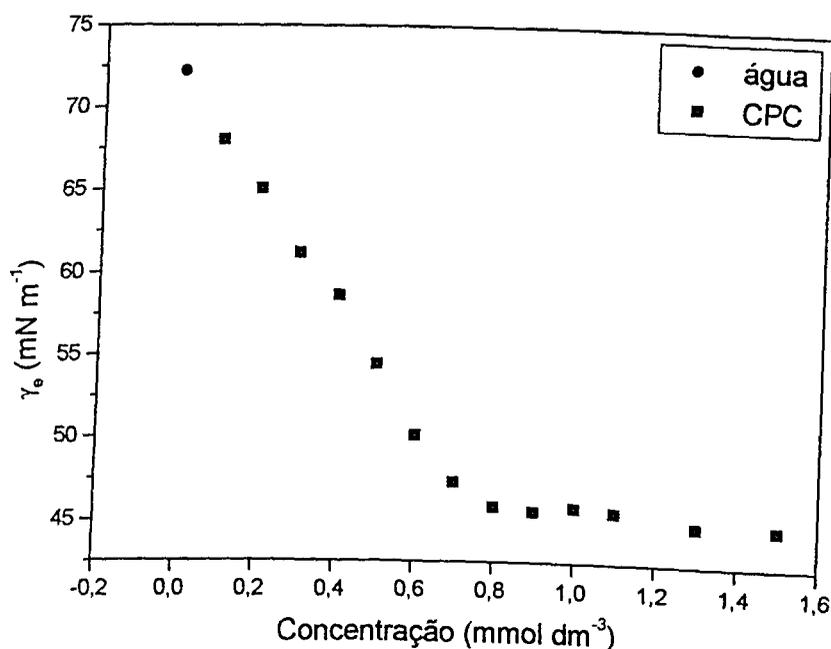


Figura 22 – Tensão superficial de equilíbrio para soluções aquosas de CPC de várias concentrações.

Observa-se um acentuado decréscimo de γ_e com a concentração, como era o esperado, até na concentração de $0,90 \text{ mmol dm}^{-3}$. Após essa concentração, há uma leve inflexão na curva, e então a tensão praticamente se estabiliza. Essa acentuada quebra na curva define a concentração micelar crítica (CMC), como discutido anteriormente. Essa curva pouco difere da curva para a vazão de $0,04 \text{ mL min}^{-1}$, da Figura 21, visto que, nesta vazão, a gota possui pouca diferença do comportamento estático.

III.4.6 Desvio das medidas para as soluções de CPC

Os desvios relativos e os valores das tensões superficiais para duas soluções de CPC, abaixo da CMC, em função do fluxo, são encontrados na Tabela 8. As medidas foram feitas em triplicata.

Tabela 8 – Tensões superficiais dinâmicas (γ_t), para soluções de CPC 0,10 mmol dm⁻³ e 0,80 mmol dm⁻³.

Fluxo (mL min ⁻¹)	γ_t (mN m ⁻¹)	
	CPC 0,10 (mmol dm ⁻³)	CPC 0,80 (mmol dm ⁻³)
0,04	69,17 ± 0,19%	46,95 ± 0,23%
0,08	69,66 ± 0,16%	47,95 ± 0,59%
0,12	70,00 ± 0,28%	49,05 ± 0,73%
0,20	70,44 ± 0,65%	49,90 ± 0,90%

Verifica-se pela Tabela 8 que os desvios para soluções de CPC, de concentrações mais elevadas (pequenas massas de gota), foram um pouco superiores aos da água (seção III.2.2). Assim como ocorreu com a água, o desvio aumentou com a vazão.

III.5 LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (LDM) PARA O CPC

Considerando-se que as medidas de TSD da água pura são maiores do que as de soluções de surfactantes, o critério para a determinação do LDM consistiu em diluir a solução menos concentrada (0,1 mmol dm⁻³) na curva de calibração (Figura 21) nas proporções de 5, 10 e 100. O valor da LDM foi calculado a partir da massa da gota até que as diferenças das massas obtidas ainda fossem superiores a três vezes o

desvio padrão das medidas das massas das gotas da água pura (Tabela 2). Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Massas das gotas dinâmicas (M_t) em diferentes concentrações de CPC para cálculo de LDM.

Água / Solução de CPC (mmol dm ⁻³)	M_t (mg)			
	fluxo 0,04 (mL min ⁻¹)	fluxo 0,08 (mL min ⁻¹)	fluxo 0,12 (mL min ⁻¹)	fluxo 0,20 (mL min ⁻¹)
H ₂ O	30,68505	30,76324	30,83561	30,93699
CPC 0,02 (1:5)	29,57193	29,70023	29,84292	30,00872
CPC 0,01 (1:10)	29,70320	29,86219	29,94687	30,10075
CPC 0,001 (1:100)	29,98491	30,06477	30,15496	30,23354

Comparando-se os valores das massas das gotas de água e soluções de CPC, e considerando-se as medidas de massa que apresentam maiores desvios (fluxo 0,20 mL min⁻¹) podemos considerar que o LDM é de 1,0 $\mu\text{mol dm}^{-3}$.

III.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DINÂMICA DO CPC

Soluções de CPC na concentração 0,50 e 0,70 mmol dm⁻³ foram submetidas em ensaios de adsorção nos fluxos 0,04; 0,08; 0,12; e 1,20 ml min⁻¹, nas resinas catiônica (Dowex monosphere 650C), aniônica (Dowex monosphere 550C) e não-iônica (Amberlite XAD-4). A Tabela 10 mostra a média de uma triplicata, das medidas de massa das gotas antes e após passagem pelo leito das resinas catiônica, aniônica e não-iônica no fluxo 0,08 mL min⁻¹, para o CPC 0,50 e 0,70 mmol dm⁻³. Os desvios se mantiveram abaixo de 1,0 %.

Tabela 10 – Medidas de massa das gotas (M_t) e pH para as soluções de CPC 0,50 e 0,70 mmol dm^{-3} antes e após adsorção nas resinas no fluxo $0,08 \text{ mL min}^{-1}$.

Água / Solução de CPC (mmol dm^{-3})	M_t (mg)			
	Sem passagem no leito	Resina catiônica	Resina aniônica	Resina não-iônica
H ₂ O	30,69006 (pH=5)	30,56324 (pH=5)	30,53561 (pH=5)	30,63699 (pH=5)
CPC 0,50	23,1134 (pH=5)	30,34417 (pH=4)	19,8350 (pH=10)	30,23468 (pH=5)
CPC 0,70 (1:10)	21,15600 (pH=5)	30,48037 (pH=3)	18,63466 (pH=10)	30,03906 (pH=5)

III.6.1 Adsorção de CPC na resina catiônica (Dowex monosphere 650C)

Quanto à adsorção na resina catiônica pode-se verificar na Tabela 10 que:

(1) O CPC, nas duas concentrações em estudo, foi quase que completamente adsorvido pela resina, uma vez que as massas das gotas após a adsorção apresentam valores próximos aos da água, em concordância com os resultados encontrados na referência 43.

(2) O pH da água deionizada, com a qual se preparou as soluções, e das soluções de CPC era em torno 5. A solução eluída $0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$ teve um $\text{pH} = 4$ e a de $0,70$ teve o $\text{pH} = 3$. Isso indica que houve forte retenção do íon cetilpiridínio pela resina, sendo trocado por H^+ por forças eletrostáticas.

Observou-se ainda que as massas das gotas dos eluídos da resina catiônica tiveram um decréscimo ao aumentar o fluxo de $0,04$ para $0,20 \text{ mL min}^{-1}$ (1,40%), para as duas concentrações, ao contrário do esperado, devido ao efeito hidrodinâmico. Isso indica que, em vazões maiores, como o tempo de residência é menor, menor quantidade de CPC fica retido pela resina.

III.6.2 Adsorção de CPC na resina aniônica (Dowex monosphere 550C)

Quanto à adsorção na resina aniônica, pode-se verificar na Tabela 10 que:

1) As soluções de CPC, nas duas concentrações em estudo, tiveram surpreendentemente suas massas reduzidas. Deve-se lembrar que, se o CPC tivesse sido retido pela resina, a massa da gota do eluído aumentaria, porque γ_t da água é maior que a γ_t do surfactante

2) As soluções eluídas 0,50 e 0,70 mmol de CPC tiveram seus pHs elevados para aproximadamente 10. Isso evidencia que houve retenção do ânion cloreto pela resina (que é fortemente básica) e deslocamento do íon OH^- por troca iônica.

3) Para explicar o fenômeno descrito em (1), foi levantada a hipótese de que o meio básico de alguma maneira interfere nas propriedades do CPC, diminuindo sua tensão superficial. Para averiguar essa hipótese, foi realizado um estudo do pH na tensão superficial dinâmica, cujos resultados se encontram na Seção III.6.4. Além das medidas de massa, obtiveram-se os espectros das respectivas soluções com a finalidade de verificar possíveis variações na estrutura do CPC.

III.6.3 Adsorção de CPC na resina não-aniônica (Amberlite XAD-4)

Verificou-se que o CPC é completamente adsorvido (Tabela 10) pela resina, uma vez que as massas das gotas do eluído apresentaram praticamente os mesmos valores da água, dentro do desvio do método, indicando uma interação entre o íon cetilpiridínio do CPC com sítios polares da resina.

A adsorção de surfactantes em uma interface líquido-sólido geralmente mostra dois passos característicos. No primeiro passo, as espécies de superfície ativa são adsorvidas como íons individuais ou moléculas (dependendo do tipo de surfactante envolvido) na superfície sólida, através de interações eletrostáticas (surfactante iônicos) ou de van der Waals [48,49]. O Quadro I sumariza as possíveis reações químicas envolvidas no primeiro passo da adsorção do CPC na interface líquido-sólido das resinas estudadas. Para a resina não-iônica, três possíveis interações do íon cetilpiridínio com a resina podem ser supostas.

Quadro 1 – Possíveis processos de troca iônica entre as resinas e soluções de CPC

----- Reagentes -----			----- Produtos -----	
Resina	Resina	Solução	Resina	Solução
Catiônica	$R^- + H^+$	$\text{~~~~}^\oplus + Cl^-$	$R^- + \text{~~~~}^\oplus$	$H^+ + Cl^-$ (pH \cong 3)
Aniônica	$R^+ + OH^-$	$\text{~~~~}^\oplus + Cl^-$	$R^+ + Cl^-$	$\text{~~~~}^\oplus + OH^-$ (pH \cong 10)
Não-iônica	RX	$\text{~~~~}^\oplus + Cl^-$	1) $R^- + \text{~~~~}^\oplus$ 2) $R\text{~~~~}^\oplus$ 3) $RX\text{~~~~}^\oplus Cl$	1) XCl 2) $X^+ + Cl^-$ 2) H_2O

No segundo passo [48], as espécies de superfície ativa são adsorvidas através de interações com os íons ou moléculas adsorvidos; devido a característica anfílica do surfactante, seus monômeros devem exibir o efeito hidrofóbico, formando agregados na interface líquido-sólido com outras moléculas do surfactante denominados hemimicelas [13], análogos à micelas no interior de uma solução. Neste trabalho, como a adsorção dinâmica estudada foi de caráter qualitativo, não foi possível verificar se realmente, o segundo passo ocorre.

III.6.4 Influência do pH na tensão superficial dinâmica

Para investigar a influência do pH na tensão superficial dinâmica do CPC, determinou-se a tensão superficial de uma solução ($0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$), no fluxo $0,04 \text{ mL min}^{-1}$ em pHs variando de 1 a 11. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 11 e Figura 23.

Tabela 11 – Massas e tensões superficiais dinâmicas (γ_t) para a água e solução de CPC $0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$ em várias faixas de pH, no fluxo $0,04 \text{ mL min}^{-1}$.

pH	ÁGUA		CPC ($0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$)	
	M_t (mg)	γ_t (mN m^{-1})	M_t (mg)	γ_t (mN m^{-1})
1	30,62995	72,63	15,21212	38,21
3	30,59371	72,47	17,65315	43,88
5	30,61880	72,56	22,65992	55,29
7	30,45164	72,17	22,66815	55,29
9	30,40732	72,10	22,59628	55,12
11	30,381482	71,90	17,60094	43,75

Analisando os dados da Tabela 11, verifica-se que:

1) Nos extremos da faixa de pH (1; 3 e 11) verificou-se redução drástica da massa da gota de soluções de CPC, enquanto que para a água a alteração da massa (tensão) com pH foi mínima ;

2) As massas das gotas das soluções de CPC, em pH = 11, apresentaram valores bem menores, se comparados aos das soluções em água deionizada normal (pH= 5). Esse mesmo fenômeno ocorreu com as soluções de CPC eluídas da resina aniônica. Assim, constatou-se que o CPC tem sua tensão superficial reduzida em

meio altamente básico. Isso mostra que, provavelmente, a redução da massa da gota, observada nos eluídos da resina aniônica, deve-se à presença de íons OH^- ;

3) Apesar de baixos valores de pH tenderem a abaixar a tensão superficial de soluções de CPC, verificou-se que os eluídos da resina catiônica (Tabela 10) em pH ácido apresentaram as massas das gotas aproximadamente iguais às da água, confirmando-se assim a hipótese de que todo o CPC ficou retido nessa resina.

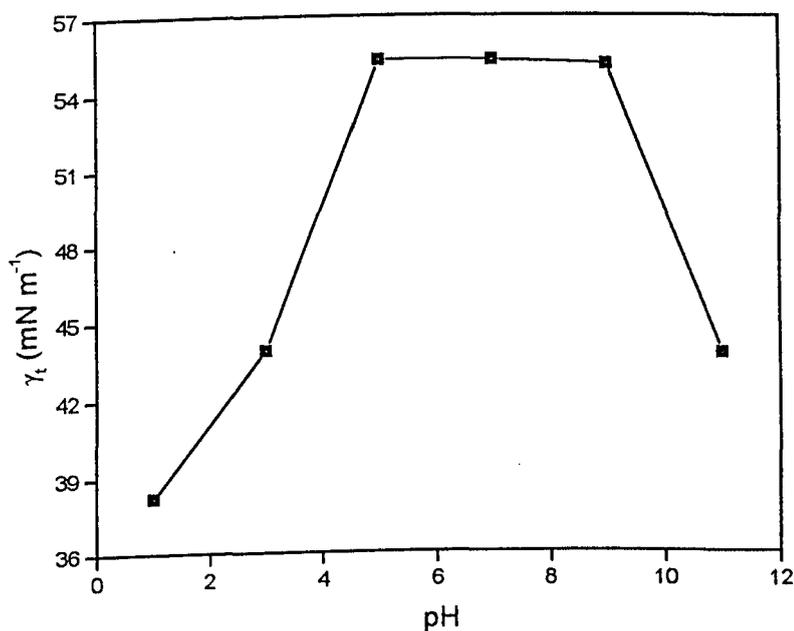


Figura 23 - Variação da tensão superficial dinâmica (γ_t) de soluções de CPC 0,50 mmol dm⁻³ em várias faixas de pH, no fluxo 0,04 mL min⁻¹.

Pela figura 23 observa-se que a determinação de CPC pelo método TSDMG deve ser aplicada na faixa de pH de 5 a 9, que não altera o valor da tensão.

Foram obtidos os espectros das soluções de CPC nas faixas de pH estudado, para investigar as possíveis mudanças na estrutura do CPC (Figura 24)

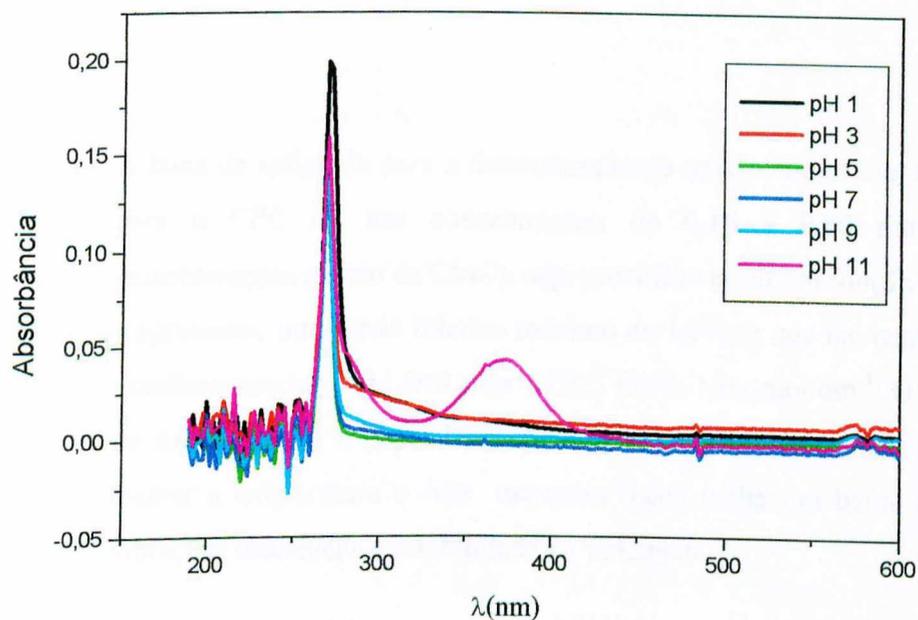


Figura 24 - Espectros de uma soluções de CPC $0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$ em vários pH.

Observou-se que há uma modificação da estrutura do CPC, nos pHs 1; 3 e 11, nos quais ocorreram reduções nas tensões superficiais dinâmicas, como se pode verificar pelas alterações dos espectros na faixa de 280-450 nm.

IV - CONCLUSÕES

1. A faixa de aplicação para a determinação da tensão superficial dinâmica para o CPC foi nas concentrações de 0,10 a 0,80 mmol dm⁻³ (concentrações abaixo da CMC), cuja precisão variou em função do fluxo e apresentou um desvio relativo máximo de 1,0%, o que lhe confere uma excelente precisão. O LDM para o CPC foi de 1,0 µmol dm⁻³. O sucesso de sua aplicação é dependente de uma sala adequada, onde se possa manter a temperatura e cuja estrutura física tenha um baixo nível de vibrações mecânicas e estabilidade na voltagem.

2. Através das medidas da TSDMG, foi possível determinar:
 - a tensão superficial de equilíbrio para a água 72,38 mN m⁻¹, obtida por extrapolação, com uma diferença do valor da literatura de apenas 0,54%, na faixa de precisão do método;
 - a tensão superficial de equilíbrio para soluções de CPC, com uma diferença máxima de 5,0 % dos valores encontrados na literatura;
 - a CMC em situação de equilíbrio (0,90 mmol dm⁻³) pela inspeção da curva $\gamma_e \times$ concentração (Figura 20). Constatou-se que o valor da CMC é dependente do fluxo.

3. Nas concentrações e fluxos estudados, o CPC apresentou total adsorção nas resinas catiônica e não-iônica. Detectou-se que o pH modifica a estrutura do CPC, alterando a sua tensão superficial. A aplicação do método TSDMG em ensaios de adsorção dinâmica para esse surfactante, restringe-se à faixa de pH entre 5 e 9.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMSON, A.W. **Physical chemistry of surface**. 5. ed. New York : J. Willey & Sons, 1990. chapters 2, 45 p.
2. MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v.24, n.1, p. 87-93, 2001.
3. MORRISON, I. D; ROSS, S. **Colloidal Systems and Interface**: John Wiley & Sons, Inc; New York, 1998. 422 p.
4. TROMPETTE, J. L.; ZAJAC, J.; KEH, E.; PARTYKA, S. Scanning of the Cationic Surfactant Adsorption on a Hydrophilic Silica Surface at Low Surface Coverages. **Langmuir**. v.10, p.812-818 , 1994.
5. CONNELL, D.W. **Environmental Chemistry**. New York; CRC Press LLC. 1997, chapters 10, 21 p
6. HIEMENZ, P.C; RAJAGOLOPALAN, R. **Principles of colloid and surface chemistry**. 3.ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 1997.
7. SHAW, D. J. **Introdução á Química dos Colóides e de Superfícies**: 2.ed .São Paulo: Edgard Blucher; 181 p. 1975.
8. CORREIA, N.; GOUVEIA, S.T.; ARAÚJO, .F.; NOBRE, E.F.; NEVES, M.F.S.; NETO, P.L.; ROMERO,B. Determination of the critical micelle concentration in aqueous medium using different techniques. **Anais Assoc. Bras. Quím.** , v.44, n. 2, p. 9-14, 1995.
9. LOVE,L.J.C.; HABARTA, J.G.; DORSEY, J.G. The micelle-analytical chemistry interface. **Anal. Chem**, v.56, n.11, p.1132-1146, 1984.

10. PORTER, M.R; **Handbook of Surfactants**; New York: Chapman &Hall, 1991. Chapter 4.
11. WARD, A.F.G.; TORDAY, L. Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions. I. The Role of Diffusion in Time-Effects. **J. Chem. Phys**, 1946, v.14, p.453-461, 1946.
12. DEFAY, R.; PÉTRÉ,G. **Surface and Colloid**: Matijevic, Inc; New York, 1971. chapter 1.
13. FUERSTENAU, D. W.; JANG, H. M. On the nature of alkylsulfonate adsorption at the rutile/water interface. **J. Am. Chem. Soc.**, v.7, p. 499-525, 1991.
14. HOUGH, D. B; RENDALL, H.M. Adsorption of ionic surfactants. *In*: PARFITT, G.D.; ROCHESTER, C.H. **Adsorption from solution at the solid/liquid interface**. New York: Academic Press, 1983. chapter 6, p.247-319.
15. KUNIN, R. **Ion exchange resins**. 2.ed. New York: Robert E. Krieger Pub. Co., Inc, 1972. 498p.
16. LIDE, R.D. (ed).; **Handbook of Chemistry and Physics**. 79.ed., New York: CRC Press., 1998-1999.
17. PADDAY, J.F. Surface tension. Part II. Theory of surface Tension. *In*: Matijevic, E. **Surface and Colloid Science**, v.1. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1969. p.39-150.
18. STUCKRAD, B.; HILLER, W.J.; KOWALEWSKI T.A. Measurement of dynamic surface tension by the oscillating droplet method. **Experiments in Fluids**. v.15, p.332, 1993.

19. CHANG, C. H.; WANG, H. L.; FRANSES E. I. Adsorption dynamics of single and binary at the air/water interface. **J. Colloids and Surfaces.**, v.62, p.321-332, 1991.
20. LANGEVIN, D.; SICOLI, F.; BONFILLON, A. Dynamic surface tension of ionic surfactant solutions. **J. Colloid, and Interface Science.**, v.168, p.497-507, 1994.
21. ZHANG, X.; HARRIS, M. T.; BASARAN O. A. Measurement of dynamic surface tension by a growing drop technique. **J. Colloid, and Interface Science.**, v.168, p.47-60, 1994.
22. HUA, X.Y.; ROSEN, M.J. Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions, III Some effects of molecular structure environment. **J. Colloid Interface Sci.** v.141, n.1, p.180-190, 1991.
23. EASTOE, J.; DALTON, J.S.; ROGUEDA, P.G.A.; CROCKS, E.R.; PITT, A.R.; SIMISTER, E.A. Dynamic surface tensions of nonionic surfactant solutions. **J. Colloid Interface Sci.**, v.188. p.423-430, 1997.
24. JOOS, P.; RILLAERTS, E. Theory of the determination of the dynamic surface tension with the drop volume and maximum bubble pressure methods. **J. Colloid Interface Sci.**, v.79, n.12, p. 96-100, 1981.
25. WILKINSOM, M.C; KIDWELL, R.L. A mathematical description of the Harkins and Brown correction curve for the determination of surface and interfacial tensions. **J. Colloid Interface Sci.** v.35, n.1, p.114-119, 1971.
26. JANULE, V. P. Solving formulation problems using dynamic surface tension and dynamic CMC measurements. 1990.
27. LLENADO, R. A.; JAMIESON, R. A. Surfactants. **J. Am. Chem. Soc.**, v.53, n.5, p.174-182, 1981.

28. HARKINS, W.D.; BROWN, F.E. J. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. **J. Am. Chem. Soc.**, v.41, p.499-525, 1918.
29. JHO, C.; BURKE, R. Drop weight technique for the measurement of dynamic surface tension. **J. Colloid Interface Sci.**, v.95, n.1, p.61-71, 1983.
30. LANDO, J.L.; OAKLEY, H.T. Tabulated correction factors for the drop-weight-volume determination of surface and interfacial tensions. **J. Colloid Interface Sci.**, v.25, p.526-530, 1967.
31. HENDERSON, D.C.; MICALE, F.J. Dynamic surface tension measurement with the drop mass technique. **J. Colloid Interface Sci.**, v.158, p.289-294, 1993.
32. WILKINSOM, M.C. Extended use of, and comments on, the drop-weight (drop-volume) technique for the determination of surface and interfacial tensions. **J. Colloid Interface Sci.**, v.40, n.1, p.14-26, 1971.
33. WORLEY, J.D. Capillary Radius and Surface Tensions **J. Chemical Education.**, v.69, n.8, p.678-680, 1992.
34. LEHMKUHL A. **Desenvolvimento de um sistema automático e termostaticado para medidas de tensão superficial.** 120.p. Doutorado em Química Analítica - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
35. PIERSON, F.W.; WHITAKER, S. Studies of the drop-weight method for surfactant solutions II. Experimental results for water and surfactant solution. **J. Colloid Interface Sci.**, v.54, n.2, p.219-230, 1975.

36. MILLER, R.; ZHOLOB, S.A.; MAKIEVSKI, A.V.; JOOS, P.; FAINERMAN, V.B. Remarks on the interpretation of data from the dynamic drop volume method. *Langmuir*, v.13, p.5663-5667, 1995.
37. JHO, C.; CARRERAS, M. The effect of viscosity on the drop weight technique for the measurement of dynamic surface tension. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 99, n.2, p.543-548, 1984.
38. MILLER, R.; HOFMANN, A.; HARTMANN, R.; SHANO, K.-H.; HALBIG, A. Measuring dynamic surface and interfacial tensions. *Adv.Mater.*, v.4, p.255-262, 1994.
39. DAVIES, J.T.; RIDEAL, E.K. Adsorption at liquid interface. In: **Interfacial Phenomena**. 2.ed. New York: Academic Press Inc, 1963. chapter 4, p.154-216.
40. WILKINSOM, M.C; ARONSON, M.P. Applicability drop-weight technique for the determination of surface tensions of liquid metals. 1972.
41. OHLWEILER, O.A. **Química Analítica Quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1974. 303.p.
42. NUNEZ-TOLIN, V.; HOEBREGS, H.; LÉONIS, J.; PAREDES, S. Surface tension measurements by the drop-weight method for continuously varying surfactant concentration. *J. Colloid Interface Sci.*, v.85, n.2, p.523-530, 1996.
43. AMORIN, E.; GALEMBECK, F.; KLEINKE, M.U. Cetylpyridinium chloride sorption in an ion-exchange resin. *Langmuir*, 1995.
44. FISHER,S.; KUNIN, R. Routine exchange capacity determination of ion exchange resins. *Anal. Chem.*, v.27, n.7, p.1132-1146,1955.

45. AMORIM, E. **Adsorção de tensoativos em resina trocadora de cátions**. 122.p. Doutorado em Química Analítica - Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1995.
46. LI, B.; GEERAERTS, G.; JOOS, P. Kinetic equations for transfer-controlled adsorption kinetics. **J. Colloids and Surfaces**, v.88, p.251-266, 1994.
47. LEE, B. H.; CHRISTIAN, S. D.; TUCKER, E. E.; SCAAMEHORN, J. F. Solubilization of Mono and Dichlorophenols by Hexadecylpyridinium Chloride Micelles. Effects of Substituent Groups. **Langmuir**, v.6, p.230, 1990.
48. ZHU, B.; GU, T. M. C. Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces. **J. Advanced in colloid and Interface Sci.**, v.37, p.1-32, 1991.
49. HELFFERICH, F. Ion-exchange kinetics V. Ion exchange accompanied by reactions. **J. Chem. Phys.**, V.29, p.1178-1187, 1964.