

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FELIPE TAKESHI NAKATA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SISTEMAS
ÁGUA-ETANOL-TENSOATIVO**

São Paulo

2024

FELIPE TAKESHI NAKATA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SISTEMAS
ÁGUA-ETANOL-TENSOATIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do
título de graduação em Engenharia Química pela
Universidade de São Paulo – USP.

Orientador: Pedro de Alcântara Pessoa Filho

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Nakata, Felipe Takeshi — MODELAGEM TERMODINÂMICA DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SISTEMAS ÁGUA-ETANOL-TENSOATIVO; F. T. Nakata – São Paulo, 2024.

Trabalho de Conclusão de Curso - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1. Tensão superficial 2. Modelagem termodinâmica 3. Etanol

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica
Departamento de Engenharia Química

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Grupo de Engenharia de Bioprocessos (GEnBio), do Departamento de Engenharia Química na Universidade de São Paulo (USP), coordenado pelo Prof. e Dr. Marcelo Martins Seckler, pela disponibilização dos equipamentos e materiais dos experimentos, além de assistência técnica.

Também gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho pela orientação e ao Doutorando Rafael Belém Lavrador por sua assistência na preparação deste documento.

SUMÁRIO

1. RESUMO.....	10
2. OBJETIVOS	11
3. INTRODUÇÃO	12
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
4.1. ADSORÇÃO E MICELIZAÇÃO DO TENSOATIVO	13
4.2. EFEITO DA ESTRUTURA DO TENSOATIVO	14
4.3. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA CMC	14
4.4. MODELOS DE ADSORÇÃO	16
4.4.1. ISOTERMA DE LANGMUIR (ADAPTADA PARA LÍQUIDOS):.....	16
4.4.2. ISOTERMA DE FRUMKIN	17
4.4.3. ISOTERMA SIGMOIDE.....	17
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
5.1. MATERIAIS	18
5.2. MÉTODOS.....	18
5.2.1. TENSÍÔMETRO.....	18
5.2.2. MODELAGEM DOS SISTEMAS ÁGUA-ETANOL-TENSOATIVO	19
5.2.3. MODELOS DE TENSÃO SUPERFICIAL PARA SOLVENTES COM UM ÚNICO SOLVENTE	19
5.2.4. MODELOS DE TENSÃO SUPERFICIAL PARA O SISTEMA ÁGUA-ETANOL	21
5.2.5. MODELOS DE TENSÃO SUPERFICIAL PARA SOLVENTES COM DOIS TENSOATIVOS	23
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
6.1. ANEL DE DU NOÛY.....	24
6.2. TERNÁRIOS F38-ÁGUA-ETANOL E F68-ÁGUA-ETANOL	26
6.3. TERNÁRIO LUTENSOL-ÁGUA-ETANOL	30
6.4. TERNÁRIO PLANTAREN-ÁGUA-ETANOL	32
6.5. TERNÁRIO SDS-ÁGUA-ETANOL.....	34
6.6. TERNÁRIO CTAB-ÁGUA-ETANOL	35
6.7. MODELAGEM DO BINÁRIO ÁGUA-ETANOL.....	36
6.8. MODELAGEM DOS TERNÁRIOS POR SZYSZKOWSKI-LANGMUIR	39
6.9. MODELAGEM DOS TERNÁRIOS POR SZYSZKOWSKI-FRUMKIN	44

6.10. MODELAGEM DOS TERNÁRIOS POR SZYSZKOWSKI-(LANGMUIR MODIFICADO)	
.....	45
7. CONCLUSÃO	50
8. REFERÊNCIAS	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Variação das propriedades das soluções de tensoativo devido à micelização.	15
Figura 2 — Isoterma de tipo I	16
Figura 3 — Isoterma de tipo V	17
Figura 4 — Princípio de funcionamento de um anel de du Noüy	18
Figura 5 — Excesso de tensão superficial para o sistema água-etanol	22
Figura 6 — Comparação entre a tensão superficial medida e a da literatura para o sistema água-etanol	25
Figura 7 — Determinação da CAC do etanol	25
Figura 8 — Estrutura química dos Pluronicos	26
Figura 9 — Tensão superficial das soluções de Pluronicos F38 e F68	28
Figura 10 — Comparação dos valores experimentais de tensão superficial do Pluronic F68 com os da literatura	28
Figura 11 — Isoterma de σ para o Pluronic F38 sob diferentes frações mássicas de etanol	29
Figura 12 — Isoterma de σ para o Pluronic F68 sob diferentes frações mássicas de etanol	30
Figura 13 — Isoterma de σ para o Lutensol FA12K em água	31
Figura 14 — Isoterma de σ para o Lutensol FA12K sob diferentes frações mássicas de etanol	31
Figura 15 — Estrutura química do Plantaren 1200 ou lauril glucosídeo ($C_{18}H_{36}O_6$)	32
Figura 16 — Isoterma de σ para o Plantaren 1200 em água	33

Figura 17 — Isoterma de σ para o Plantaren 1200 sob diferentes frações mássicas de etanol	33
Figura 18 — Estrutura química do SDS	34
Figura 19 — Estrutura química do CTAB	35
Figura 20 — Ajuste linear do parâmetro a em função da temperatura para o sistema água-etanol — Excesso de tensão superficial	37
Figura 21 — Ajuste linear do parâmetro b em função da temperatura para o sistema água-etanol — Excesso de tensão superficial	37
Figura 22 — Ajuste linear do parâmetro b em função da temperatura para o sistema água-etanol — Szyszkowski-Langmuir	38
Figura 23 — Ajuste linear do parâmetro ω em função da temperatura para o sistema água-etanol — Szyszkowski-Langmuir	38
Figura 24 — Ajuste linear do parâmetro A em função da temperatura para o sistema água-etanol — Sigmóide-molar	38
Figura 25 — Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o binário F38-água	40
Figura 26 — Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o binário F68-água	40
Figura 27 — Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o binário Lutensol-água	41
Figura 28 — Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o binário Plantaren-água	41
Figura 29 — Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o ternário F38-água-etanol	42
Figura 30 — Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o ternário F68-água-etanol	42
Figura 31 — Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o ternário Lutensol-água-etanol	43

Figura 32 — Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o ternário Plantaren-água-etanol	43
Figura 33 — Ajuste do sistema água-etanol a 23°C pelo modelo Szyszkowski-Frumkin	45
Figura 34 — Ajuste do parâmetro b para o F38 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	45
Figura 35 — Ajuste do parâmetro b para o F68 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	46
Figura 36 — Ajuste do parâmetro b para o Lutensol FA12K – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	46
Figura 37 — Ajuste do parâmetro θ_{lim} para o Lutensol FA12K – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	46
Figura 38 — Ajuste do parâmetro b para o Plantaren 1200 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	47
Figura 39 — Ajuste do parâmetro θ_{lim} para o Plantaren 1200 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	47
Figura 40 — Sistema ternário água-etanol-F38 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	48
Figura 41 — Sistema ternário água-etanol-F68 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	48
Figura 42 — Sistema ternário água-etanol-Lutensol – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	49
Figura 43 — Sistema ternário água-etanol-Plantaren – Szyszkowski-(Langmuir modificado)	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Erro relativo entre a tensão superficial medida e da literatura para diferentes concentrações de etanol	26
Tabela 2 — Parâmetro de interação de Flory-Huggins estimados	30
Tabela 3 — Valores otimizados dos parâmetros para cada um dos três modelos de σ	36
Tabela 4 — Valor eficaz de cada modelo em relação aos erros na previsão da tensão superficial do sistema água-etanol	39

1. RESUMO

Nesse trabalho, foram empregados quatro tensoativos nos experimentos de medição de tensão superficial: Pluronic F38 e F68, Lutensol FA12K e Plantaren 1200. Verificaram-se para todos os efeitos do etanol em altas concentrações no mecanismo de funcionamento dos tensoativos. Com base na literatura, também foi possível observar o mesmo impacto negativo do etanol em outros surfactantes, como SDS (dodecil sulfato de sódio), CTAB (brometo de cetil trimetilamônio), surfactina e ramnolipídeo.

Em seguida, modelaram-se os sistemas binários água-tensoativo e ternários água-etanol-tensoativo para os quatro surfactantes testados. Foram testados três diferentes modelos para prever a tensão superficial dependendo da concentração de etanol e surfactante nas soluções. O modelo de Szyszkowski-Langmuir descreveu razoavelmente o comportamento das soluções de F38 e F68 em água-etanol, enquanto falhou para o Lutensol, e, por fim, não se adequou aos dados experimentais do Plantaren para concentrações de etanol a partir de 20%. Por sua vez, o modelo Szyszkowski-Frumkin não apresentou melhoras consideráveis na descrição de todos os sistemas. Finalmente, o modelo Szyszkowski-[(Langmuir modificado)] ofereceu o melhor ajuste em para todos os tensoativos modelados, mas requer um conjunto maior de dados.

2. OBJETIVOS

Um dos principais objetivos da pesquisa é verificar o efeito do etanol, sob diferentes concentrações, em soluções aquosas de diferentes tensoativos por meio da medição da tensão superficial. Embora o efeito de álcoois curtos em altas concentrações sobre o desempenho dos surfactantes seja bem conhecido, tal comportamento não foi totalmente explicado. Assim, com base em dados de tensão superficial obtidos para quatro tensoativos - Pluronic F38, Pluronic F68, Lutensol FAK12 e Plantaren 1200 - com diversas composições de tensoativo e etanol em água, pretende-se adaptar e aplicar modelos de tensão superficial para soluções aquosas dos tensoativos disponíveis na literatura e ajustar os parâmetros termodinâmicos correspondentes, verificando sua validade para cada situação.

3. INTRODUÇÃO

Os tensoativos são uma classe de moléculas anfifílicas que têm a capacidade de reduzir a tensão superficial. Devido às propriedades únicas de solubilização e agregação, possuem uma série de aplicações, como remoção de contaminantes do solo, aditivos de combustíveis (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020, e União da Indústria de cana-de-açúcar, 2007) agentes de limpeza e desinfecção, etc.. Sabe-se que a composição do solvente é um dos parâmetros que influenciam o comportamento físico-químico e a atividade superficial de tais sistemas. Como soluções aquosas de álcool-surfactante são utilizadas como meio para estudar taxas de evidência e equilíbrio termodinâmico, é interessante estudar o impacto do álcool nas propriedades dos surfactantes.

São sugeridas duas propostas principais: (i) tratar o etanol como co-tensoativo e, portanto, assumir um sistema com dois tensoativos em solução aquosa; (ii) tratar o etanol como co-solvente e, portanto, assumir um sistema com um único surfactante em solvente água-etanol de composição variada. Além disso, novos modelos foram desenvolvidos a fim de explicar possíveis comportamentos observados para melhorar a previsão da tensão superficial para sistemas ternários água-etanol-surfactante.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. ADSORÇÃO E MICELIZAÇÃO DO TENSOATIVO

Em uma interface gás-líquido, as moléculas do solvente que se situam na superfície possuem maior energia potencial em relação às que estão no interior, pois interagem mais fortemente com as demais moléculas que com as de gás, altamente espaçadas entre si. Portanto, é necessária aplicação de trabalho para trazer uma molécula do interior do líquido para a superfície (ROSEN, 2004).

A estrutura de um tensoativo pode ser dividida em duas partes principais: a liofóbica, que possui pouca afinidade pelo solvente, e a liofílica, com grande afinidade. Empregando a água como solvente, as partes são denominadas hidrofóbica e hidrofílica, respectivamente. O grupo hidrofóbico provoca a quebra das ligações de hidrogênio, distorcendo a estrutura da água e, em resposta, o sistema tenta minimizar o contato (ou seja, a energia livre) entre o grupo hidrofóbico e o solvente através do processo de adsorção. Dessa forma, algumas moléculas de tensoativo são movidas para a interface do sistema água-ar, com os grupos hidrofóbicos orientados para o ar, para minimizar o contato com a água, e a parte hidrofílica para a fase aquosa. Como resultado, há diminuição da dissimilaridade entre as duas fases (ar e água), o que provoca uma redução da tensão superficial da água. Dado que a energia livre interfacial é equivalente ao trabalho mínimo requerido para aumentar a interface ar-solvente por um elemento de área, a tensão superficial pode ser definida como

$$W_{\min} = \sigma_{\text{int}} \Delta A_{\text{int}}$$

em que $W_{\min}$ representa o trabalho mínimo requerido para expandir a área interfacial, σ_{int} é a tensão superficial do solvente, e ΔA_{int} é a variação da área interfacial.

Entretanto, em concentrações mais elevadas de tensoativo, com a saturação da interface ar-líquido, prevalece um mecanismo alternativo para minimizar a energia livre dos sistemas, em que as moléculas do tensoativo se organizam em uma espécie de aglomerados (micelas) com os grupos hidrofóbicos orientados para o interior da micela, e a parte hidrofílica, para o solvente (ROSEN, 2004).

4.2. EFEITO DA ESTRUTURA DO TENSOATIVO

Os tensoativos podem ser classificados em quatro principais grupos (ROSEN, 2004):

- (i) Aniônicos: possuem carga negativa, como RCOO^-Na^+ ;
- (ii) Catiônicos: possuem carga positiva, como $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$;
- (iii) Zwitteriônicos: possuem tanto carga positiva quanto negativa, como $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$;
- (iv) Não-iônicos: sem carga iônica aparente, como $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$;

Quanto aos surfactantes iônicos, as cabeças iônicas por estarem contidas no exterior das micelas estão sujeitas à repulsão eletrostática devido às cargas de mesmo sinal, o que pode ocasionar uma maior área ocupada por molécula e, conseqüentemente, redução do efeito do tensoativo. Entretanto, é possível a adição de sais iônicos, a fim de reduzir a concentração geral de cargas na região (ROSEN, 2004).

Dependendo de sua estrutura, os tensoativos podem exibir uma variedade de propriedades, e algumas generalizações podem ser feitas. Por exemplo, um aumento da cadeia hidrofóbica do tensoativo proporciona uma diminuição da solubilidade em água, mas aumento da solubilidade em solventes orgânicos, além de proporcionar um empacotamento mais denso do tensoativo na interface, favorecendo a adsorção e a micelização e, conseqüentemente, diminuindo a CMC (ROSEN, 2004). De acordo com NAZIR, AHANGER e AKBAR, 2009, a CMC para o tensoativo CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) é em torno de uma ordem de grandeza menor se comparado à do DTAB ($\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BrN}$). Por outro lado, uma cabeça hidrofílica volumosa pode resultar em um empacotamento menos denso do tensoativo, ao aumentar o efeito estérico e, conseqüentemente, prejudicar a micelização e elevar a CMC.

4.3. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA CMC

O processo de micelização está associado à mudança de uma série de propriedades das soluções (fig.1), cuja verificação permite calcular a concentração micelar crítica. Dentre os métodos mais comuns estão a condutividade elétrica, tensão superficial, espalhamento de luz e espectroscopia de fluorescência (ROSEN, 2004). Porém, na prática a transição decorrente da micelização não é de fato descontínua e abrupta, e sim rápida e gradual. Assim, a depender do método adotado, são possíveis diferentes resultados de CMC. Além disso, o número de agregação do tensoativo pode variar, ou seja, as micelas apresentam um grau de

polidispersidade. Entre os outros fatores que potencialmente influenciam a determinação do parâmetro estão a escolha do ponto característico da transição observada nas propriedades, o tipo de gráfico e dados empregados, o efeito do intervalo de concentração escolhido e presença de indicadores e impurezas.

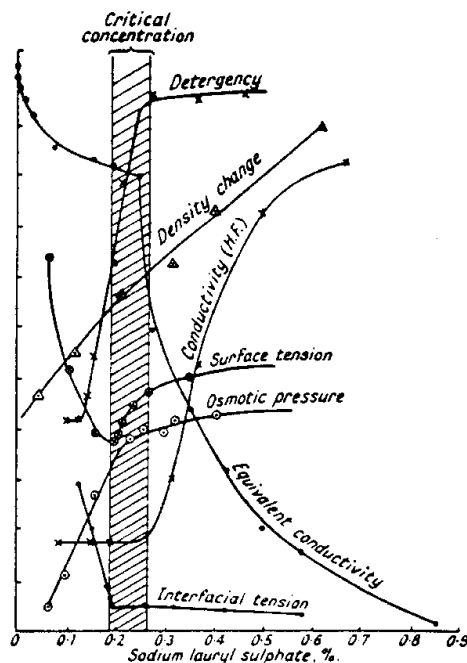


Fig. 1. Variação das propriedades das soluções de tensoativo devido à micelização (SHAW, 1992).

4.3.1. TENSÃO SUPERFICIAL (σ)

A determinação de parâmetros termodinâmicos através desse método se baseia na redução da σ oferecida pelo tensoativo devido à adsorção na interface ar-solvente. Entretanto, para concentrações acima da CMC, não ocorrem mudanças significativas na σ , devido ao fato de as micelas não participarem ativamente do processo de adsorção. Uma das limitações oferecidas pelo método é a necessidade de uma maior quantidade de amostra (SCHOLZ, BEHNKE e GINGER, 2018) além da sensibilidade a impurezas durante a medição. Por outro lado, permite a observação direta dos efeitos da adsorção e micelização.

Por meio das isotermas de σ , também é possível estimar dois parâmetros importantes quanto ao desempenho de um tensoativo, a eficiência e a efetividade. A eficiência de um tensoativo está atrelada à capacidade de reduzir a σ com o aumento da concentração ($\partial\sigma/\partial\log C$), enquanto a efetividade é o máximo valor de redução de σ proporcionada pelo tensoativo até

atingir a CMC. Não necessariamente, uma mudança na estrutura do tensoativo (des)favorece ambos os parâmetros; em alguns casos, a eficiência pode disputar com a efetividade (ROSEN, 2004).

4.3.2. CONDUTIVIDADE

O método se baseia no aumento da concentração de íons na solução conforme se adiciona o surfactante, restringindo-se, portanto, a tensoativos iônicos. Antes da CMC, o aumento na condutividade da solução se dá de forma linear e rápida, enquanto que após a CMC, a condutividade passa a subir também linearmente, mas mais lentamente, devido ao fato de apenas parte das micelas se ionizarem. A partir da intersecção dessas duas retas, é possível determinar o valor da concentração micelar crítica (CMC) e do grau de ionização das micelas, a partir da razão entre a inclinação da curva após a CMC e àquela anterior à CMC. Assim como o procedimento anterior, requer uma quantidade maior de amostra (SCHOLZ, BEHNKE e GINGER, 2018).

4.4. MODELOS DE ADSORÇÃO

4.4.1. ISOTERMA DE LANGMUIR (ADAPTADA PARA LÍQUIDOS):

O modelo é utilizado para representar isotermas de tipo I (fig.2), seguindo a relação abaixo:

$$bc = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad \leftrightarrow \quad \theta = \frac{bc}{1 + bc}$$

em que b , o único parâmetro ajustável, é a constante de adsorção, c é concentração molar do tensoativo, e θ é a cobertura superficial do tensoativo na interface líquido-ar. Para altas concentrações de tensoativo, a interface ar-líquido torna-se praticamente saturada ($\theta \cong 1$).

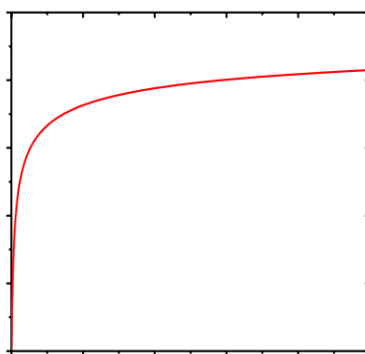


Fig. 2. Isoterma de tipo I (VERBRAEKEN, M. C.; BRANDANI, 2020).

4.4.2. ISOTERMA DE FRUMKIN

Funcionando como uma extensão da isoterma de Langmuir ao incorporar interações antagônicas ou sinérgicas, o modelo (FAINERMAN, MILLER e AKSENENKO, 2002) é representado por:

$$bc = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta)$$

em que a é o parâmetro de interação intramolecular do tensoativo, podendo assumir tanto valores negativos quanto positivos (CHU e TAN, 2021)

4.4.3. ISOTERMA SIGMOIDE

Segundo MAHLE, 2002, a isoterma de adsorção derivada descreve curvas de adsorção do tipo V (fig.3), sendo representada pela equação abaixo:

$$\theta = \frac{\arctan\left(\frac{x - A}{B}\right) - \arctan\left(\frac{-A}{B}\right)}{\arctan\left(\frac{1 - A}{B}\right) - \arctan\left(\frac{-A}{B}\right)}$$

em que A e B são parâmetros adimensionais ajustáveis, e x é a fração molar do tensoativo no líquido.

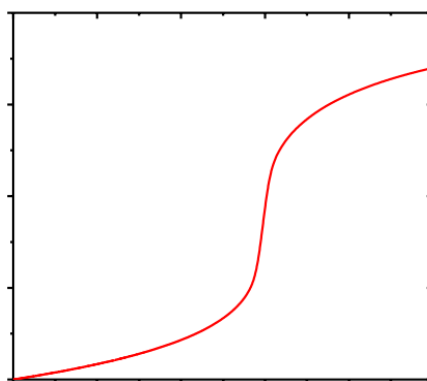


Fig. 3. Isoterma de tipo V (VERBRAEKEN, M. C.; BRANDANI, 2020).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MATERIAIS

Etanol (91,4% em massa) e os Pluronic F38 e F68 foram obtidos pela Sigma-Aldrich; o Lutensol FA12K e o Plantaren 1200 foram obtidos pela BASF (BAUER et al., 2015), sendo usados diretamente sem etapa adicional de purificação. As soluções foram preparadas com água deionizada de resistência específica de $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}^{-1}$. As concentrações empregadas para os Pluronic F38 e F68 em água e etanol variaram de $1,2\cdot 10^{-10}$ a $0,036 \text{ M}$, para o Lutensol FA12K, de $1,2\cdot 10^{-6}$ a $1,2\cdot 10^{-2} \text{ M}$, e, para o Plantaren 1200, de $2,9\cdot 10^{-9}$ a $2,9\cdot 10^{-1} \text{ M}$.

5.2. MÉTODOS

5.2.1. TENSÍÔMETRO

A tensão superficial das soluções de tensoativo foram medidas em triplicata através do tensiômetro KRÜSS GmbH K6, em temperatura ambiente. O equipamento se baseia no método do anel de du Noüy (fig. 4), em que a tensão superficial (σ) é medida através do balanço de forças no momento em que o filme líquido se rompe, conforme o anel é movido para cima. Dessa forma, o valor de σ pode ser determinado através da eq. 2, em que F representa a força realizada pelo anel ao puxar o líquido, R é o raio do anel, e β é um fator de correção. No caso, o próprio aparelho dispõe de um mecanismo que permite a leitura direta da tensão superficial (YASUI, 2022). O fator β pode ser calculado através do quociente entre o valor de tensão superficial tabelado da água e aquele medido pelo equipamento, em uma dada temperatura.

$$\sigma = \frac{\beta F}{4\pi R}$$

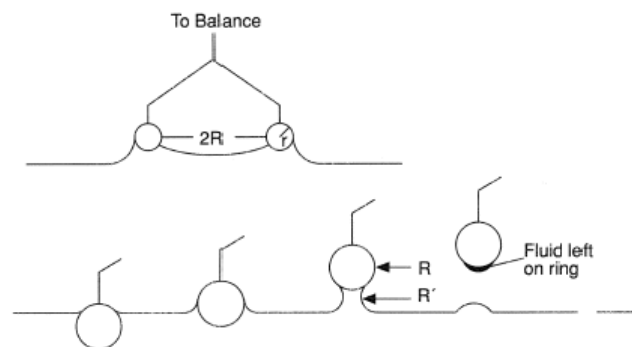


Fig. 4. Princípio de funcionamento de um anel de du Noüy (SHAW, 1992).

A fim de se verificar a viabilidade do método e a precisão do equipamento, realizaram-se uma série de medições de tensão superficial para soluções de diferentes composições mássica de etanol, partindo de água pura até atingir os 91,4%, correspondente à pureza do etanol empregado. A pureza do etanol fornecido foi estimada através de um densímetro flutuante de escala 0,700 a 1,000 g/mL.

5.2.2. MODELAGEM DOS SISTEMAS ÁGUA-ETANOL-TENSOATIVO

A previsão da tensão superficial dos sistemas ternários água-álcool-tensoativo pode ser realizada através de duas abordagens distintas. Na primeira, considera-se que o álcool age como um tensoativo, de forma que o sistema pode ser modelado como se houvesse dois surfactantes distintos competindo entre si. Ajustando curvas de adsorção para cada binário separadamente, água-etanol e água-surfactante, permite-se uní-las e prever as isotermas de adsorção do ternário água-etanol-surfactante. A outra proposta envolve tratar o álcool como um co-solvente. Dessa forma, a redução de σ oferecida pelo tensoativo é calculada em relação ao solvente água-álcool, e não mais à água pura. Por sua vez, a tensão superficial do solvente pode ser estimada a partir de outros modelos, não necessariamente os de adsorção. Entretanto, faz-se necessário modelar as isotermas de adsorção do tensoativo para cada concentração de álcool empregada (inclusive 0%), e ajustar os parâmetros dos modelos em função dessa concentração.

5.2.3. MODELOS DE TENSÃO SUPERFICIAL PARA SOLVENTES COM UM ÚNICO SOLVENTE

5.2.3.1. SZYSZKOWSKI-LANGMUIR

A equação de Szyszkowski descreve a tensão superficial de soluções aquosas de compostos orgânicos como álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos, desde que em concentrações molares inferiores a 1% (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001) É representada originalmente por (SZYSZKOWSKI, 1908):

$$\frac{\sigma_{mix}}{\sigma_w} = 1 - 0,411 \log \left(1 + \frac{x}{a} \right)$$

em que σ_{mix} representa a tensão superficial da água, σ_w é a tensão superficial da água, x é a fração molar do componente solvatado, a é a parâmetro específico do componente.

Entretanto, a equação pode ser reescrita na forma

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega} \ln(1 + K_{ads}c)$$

em que Π é a redução de tensão superficial em relação ao solvente puro, e ω é a área molar ocupada pelo tensoativo na superfície do líquido, o que permite incorporar a isoterma de Langmuir, resultando em

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega} \ln(1 - \theta) \leftrightarrow \Pi = \frac{RT}{\omega} \ln(1 + bc)$$

Dessa forma, o modelo apresenta dois parâmetros ajustáveis, b e ω .

5.2.3.2. SYZSKOWSKI-FRUMKIN

Alternativamente, incorporando a isoterma de Frumkin na equação de Szyszkowski, é possível obter o seguinte par de equações:

$$bc = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta)$$

$$\Pi = \frac{RT}{\omega} [\ln(1 - \theta) + a\theta^2]$$

A primeira equação, não-linear, deve ser resolvida para se obter o valor de θ , que, por sua vez, é utilizado para estimar a redução de tensão superficial. Assim, o modelo apresenta três parâmetros ajustáveis, a , b e ω .

5.2.3.3. SZYSZKOWSKI-(LANGMUIR MODIFICADO)

Uma das limitações do modelo de Szyszkowski-Langmuir é a descrição do comportamento do tensoativo apenas para concentrações inferiores à CMC, uma vez que para valores altos de c , a cobertura superficial θ tende a 1, o que significa uma redução infinita de σ . Uma das propostas é limitar o valor de θ entre 0 e 1, para altas concentrações:

$$bc = \frac{\theta}{\theta_{\text{lim}} - \theta} \leftrightarrow \theta = \theta_{\text{lim}} \frac{bc}{1 + bc}$$

Portanto, em altas concentrações, tem-se a seguinte aproximação:

$$\Pi \cong -\frac{RT}{\omega} \ln(1 - \theta_{\text{lim}})$$

5.2.4. MODELOS DE TENSÃO SUPERFICIAL PARA O SISTEMA ÁGUA-ETANOL

5.2.4.1. COMPOSIÇÃO MOLAR NA INTERFACE

Em sistemas não-ideais, a exemplo do binário água-etanol, a tensão superficial da mistura não pode ser calculada como uma simples média molar das tensões superficiais dos componentes puros, pois a composição na superfície é distinta daquela no interior do líquido. O componente de menor tensão superficial geralmente possui uma maior tendência para se mover para a interface (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001), o que explica o desvio observado. Uma alternativa é estimar a composição da superfície com base em isotermas de adsorção. No caso de sistemas água-álcool, é possível empregar a distribuição sigmóide (PHAN, 2021). No entanto, obtém-se a composição em relação à fração de área ocupada na interface, que deve ser convertida para uma base molar. Para tanto, utilizam-se os volumes molares dos dois componentes como base para a conversão

$$x_{i,s} = \frac{\theta_i}{V_i} / \left(\frac{\theta_i}{V_i} + \frac{1 - \theta_i}{V_j} \right)$$

em que os índices i e j se referem ao tensoativo e ao solvente, respectivamente, V_i e V_j são os volumes molares correspondentes, e $x_{i,s}$ é a fração molar do tensoativo na superfície do líquido (o sub-índice s indica “superfície”). Os volumes podem ser calculados diretamente com base na densidade e massa molar das substâncias puras:

$$V_i = \frac{MM_i}{\rho_i}$$

Portanto, a partir da composição estimada da superfície, é possível calcular a redução de tensão através da média ponderada das tensões superficiais dos componentes puros:

$$\sigma = \sigma_i x_{i,s} + \sigma_j (1 - x_{i,s})$$

$$\Pi = (\sigma_j - \sigma_i) x_{i,s}$$

5.2.4.2. EXCESSO DE TENSÃO SUPERIFICIAL

Outra abordagem possível é a modelagem através do excesso de tensão superficial (σ_E), definido como a diferença entre o valor experimental e o ideal:

$$\sigma_E = \sigma_{exp} - \sigma_{ideal}$$

Como mencionado anteriormente, a tensão superficial ideal é calculada como a média molar das tensões superficiais do solvente (j) e co-solvente puros (i):

$$\sigma_{ideal} = \sigma_i x_i + \sigma_j x_j$$

Para os álcoois metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol, de acordo com dados de VAZQUEZ, ALVAREZ e NAVAZA, 1995, o desvio de idealidade desses sistemas é extremamente significativo, com σ_E assumindo valores negativos e atingindo um mínimo em concentrações mais baixas de álcool (fig. 5). Esse comportamento pode ser ajustado para cada temperatura através da seguinte relação empírica:

$$\sigma_E = -\frac{ax_i x_j}{1 + bx_i}$$

em que a e b são os parâmetros ajustáveis, dependendo da temperatura do sistema. Dessa maneira, rearranjando os termos, a tensão superficial pode ser calculada como

$$\sigma_{mod} = \sigma_i x_i + \sigma_j x_j - \frac{ax_i x_j}{1 + bx_i}$$

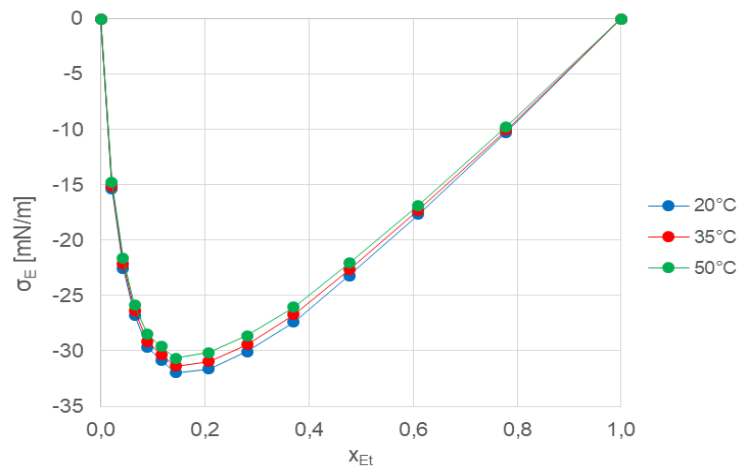


Fig. 5. Excesso de tensão superficial para o sistema água-etanol em função da fração molar de etanol, reportado por VAZQUEZ, ALVAREZ e NAVAZA, 1995.

5.2.5. MODELOS DE TENSÃO SUPERFICIAL PARA SOLVENTES COM DOIS TENSOATIVOS

5.2.5.1. ISOTERMAS DE LANGMUIR COMBINADAS

O modelo proposto por FAINERMAN, MILLER e AKSENENKO, 2002, para ternários água-tensoativo₁-tensoativo₂ considera a competição entre dois tensoativos pela adsorção na interface ar-líquido, tendo como base em duas isotermas de Langmuir interdependentes, que devem ser resolvidas simultaneamente:

$$b_1 c_1 = \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}}$$

$$b_2 c_2 = \frac{\theta_2}{(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}}$$

Os índices 1 e 2 se referem a cada um dos tensoativos. Os parâmetros b e ω são obtidos pelas soluções individuais de tensoativo nas isotermas de Langmuir, ou seja, pelos dois sistemas binários, água-tensoativo₁ e água-tensoativo₂, separadamente. A variável n_i é definida como ω_i/ω , e, para se obter o valor médio da área molar dos tensoativos combinados (ω), recorre-se à seguinte relação:

$$\omega = \frac{\omega_1 \Gamma_1 + \omega_2 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}$$

Como $\theta_i \equiv \Gamma_i \omega_i$, em que Γ_i se refere à adsorção do tensoativo por área, em $\text{mol}/\text{m}^2_{\text{interface}}$, e θ_i se refere à fração de área ocupada pelo tensoativo, em $\text{m}^2_{\text{tensoativo}}/\text{m}^2_{\text{interface}}$, a equação acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\omega = \frac{\theta_1 + \theta_2}{\frac{\theta_1}{\omega_1} + \frac{\theta_2}{\omega_2}}$$

Combinando a equação anterior aos dois isotermas interdependentes, é necessário resolver o sistema para as variáveis θ_1 e θ_2 . Por fim, para se obter a redução de tensão superficial, recorre-se à relação abaixo:

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega} \ln (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

5.2.5.2. ISOTERMAS DE FRUMKIN COMBINADAS

O procedimento para obtenção da redução da tensão superficial é semelhante ao anterior. Entretanto, devido à existência do parâmetro adicional a_i nos isotermas individuais de Frumkin, os isotermas interdependentes do modelo derivado pelo autores FAINERMAN, MILLER e AKSENENKO, 2002, apresentam uma forma mais complexa:

$$b_1 c_1 = \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}} \exp(-2a_1\theta_1 - 2a_{12}\theta_2) \exp [(1 - n_1) \times (a_1\theta_1^2 + a_2\theta_2^2 + 2a_{12}\theta_1\theta_2)]$$

$$b_2 c_2 = \frac{\theta_2}{(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \exp(-2a_2\theta_2 - 2a_{12}\theta_1) \exp [(1 - n_2) \times (a_1\theta_1^2 + a_2\theta_2^2 + 2a_{12}\theta_1\theta_2)]$$

Na ausência de dados sobre o parâmetro a_{12} , correspondente à interação entre os dois tensoativos, pode-se assumir $a_{12} = (a_1 + a_2)/2$. Por fim, a equação para estimar Π é dada por:

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega} [\ln(1 - \theta_1 - \theta_2) + a_1\theta_1^2 + a_2\theta_2^2 + 2a_{12}\theta_1\theta_2]$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. ANEL DE DU NOÛY

Os valores experimentais de tensão superficial do binário água-etanol estão de acordo com KHATTAB et al., 2012. Entretanto, para valores inferiores a 30 mN/m, observa-se um aumento do erro experimental conforme σ diminui (tab.1), atingindo um máximo de 9%. Infere-se que o erro seja sistemático: quanto menor σ , maior tende a ser o desvio. Uma das possíveis razões é o cálculo do fator de correção ser realizado em relação apenas à água, que apresenta o mais alto valor de tensão superficial das medições. Outra possibilidade é a calibração do próprio equipamento. Além disso, outras incertezas nos valores obtidos estão associadas à medição a olho da escala de tensão superficial, estimada em 0,5 mN/m para cada medida, o ajuste da força aplicada no anel no momento do rompimento do filme de líquido e o ajuste da altura do recipiente que contém a solução no instante em que o anel inicialmente toca na solução, ainda sem qualquer aplicação de força. Quaisquer impurezas nas soluções também podem ocasionar uma diminuição da tensão superficial, uma vez que podem se adsorver na interface ar-solução. Por fim, o fato de a tensão superficial das soluções ter sido medida por diferentes métodos (através de contagem de gotas por KHATTAB et al., 2012) pode explicar em parte as discrepâncias observadas.

A redução observada da tensão superficial em função da acresção de quantidades crescentes de etanol decorre da quebra das ligações água-água pelo álcool, reduzindo o nível organizacional do solvente (ROSEN, 2004). Por meio dos resultados de tensão superficial obtidos para o sistema água-etanol, também é possível estipular a concentração de agregação crítica (fig.7), a partir da qual a tensão superficial passa a decrescer mais lentamente e o etanol inicia a formação de agregados, de tamanho inferior às micelas. O valor obtido para a CAC de 0,18 (fração molar) se encontra dentro do esperado de acordo com a literatura, entre 0,167 (CHODZIŃSKA, ZDZIENNICKA e JAŃCZUK, 2012) e 0,257 (ZANA e ELJEBARI, 1995)

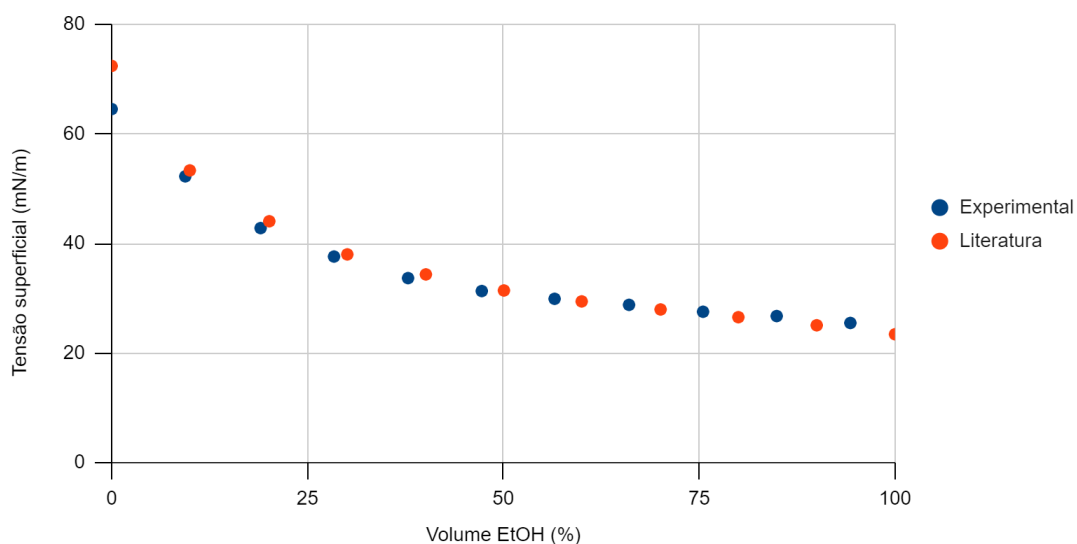


Fig. 6. Comparação entre a tensão superficial medida e a da literatura (KHATTAB et al., 2012) para o sistema água-etanol sob 11 diferentes concentrações de etanol.

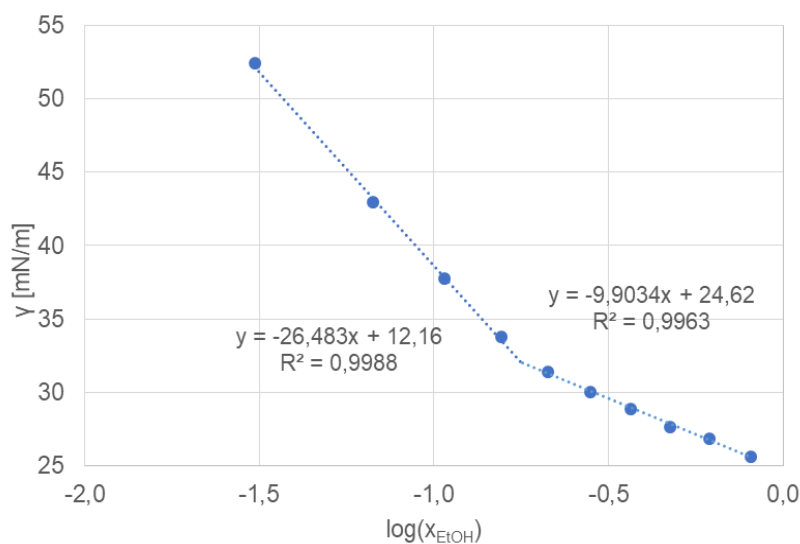


Fig. 7. Determinação da CAC do etanol.

Tab.1. Erro entre a tensão superficial medida e da literatura para diferentes concentrações de etanol. Os valores esperados foram obtidos por dupla interpolação (em relação à temperatura e concentração de etanol em volume).

Etanol [V/V]%	Obtido [mN/m]	Esperado [mN/m]	Erro [%]
0	64,5	72,42	-10,9*
9,4	52,3	53,35	-2,0
19,0	42,8	44,07	-2,8
28,4	37,6	38,02	-1,0
37,8	33,7	34,36	-2,0
47,2	31,3	31,33	-0,3
56,6	29,9	29,44	1,6
66,1	28,8	27,96	3,0
75,5	27,5	26,55	3,7
84,9	26,8	25,08	6,7
94,3	25,5	23,44	8,8

*O primeiro ponto correspondente à água “pura” é provavelmente inválido, devido à suspeita de presença de tensoativo. A medida de tensão superficial da água destilada utilizada como base para o fator de correção é de outra medição.

6.2. TERNÁRIOS F38-ÁGUA-ETANOL E F68-ÁGUA-ETANOL

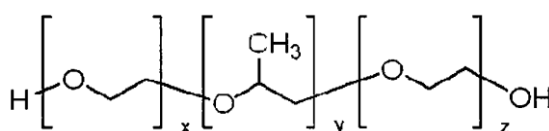


Fig. 8. Estrutura química dos Pluronicos. Os triblocos F38 e F68 têm um caráter não-iônico e possuem cerca de 80% em massa dos blocos hidrofílicos (na extremidade, x e z). As massas molares dos tensoativos são 4750 e 8400 g/mol, respectivamente.

Empregaram-se as mesmas concentrações molares para os Pluronicos F38 e F68 de modo a facilitar comparações em relação à eficiência de ambos. Os valores de σ registrados para o Pluronic F68 em água estão de acordo com outros autores (fig. 10), enquanto que, para o Pluronic F38, não foram encontrados dados na literatura.

Nas isotermas de σ de soluções aquosas de tensoativos convencionais, é possível identificar três regiões principais. Em baixas concentrações, a atividade do tensoativo é

desprezível, sem qualquer redução significativa de σ . Porém, com o aumento do conteúdo de surfactante, a tensão superficial passa a decrescer rapidamente. Por fim, a partir de uma certa concentração (CMC), ocorre uma transição final, caracterizada pela estabilização de σ . Entretanto, para os Pluronic F38 e F68 (fig. 9), mesmo após a transição, os valores de σ continuam a decrescer, ainda que lentamente. Além disso, em concentrações elevadas, observa-se uma nova transição, com aceleração da queda de σ . Uma possível explicação para essas transições seria o rearranjo das moléculas do copolímero na interface ar-solução (ALEXANDRIDIS et al., 1994). Outras razões oferecidas incluem a polidispersidade das moléculas dos copolímeros, formação de micelas unimoleculares e de agregados do tensoativo (KABANOV, 1995).

A partir dos dados experimentais (fig. 9), nota-se que o polímero F68 é em geral um surfactante mais potente que o F38, uma vez que permite uma redução superior de σ para o solvente, sob uma mesma concentração molar. A diferença de eficiência só surge a partir da região de rápida queda de σ , que abrange uma maior faixa de concentrações no caso do Pluronic F68.

Devido à ausência de estabilização da σ , sugere-se a ausência do processo de micelização em temperatura ambiente, o que está de acordo com PATEL et al., 2007. Os Pluronic são caracterizados pela alta sensibilidade em relação à temperatura; em temperaturas inferiores à ambiente, tanto a parte hidrofílica (blocos da extremidade, PEO) quanto a hidrofóbica (bloco central, PPO) estão hidratadas e são relativamente solúveis em água, enquanto que, em temperaturas mais altas, o bloco PO se desidrata e se torna insolúvel, resultando assim na formação das micelas (KABANOV, BATRAKOVA e ALAKHOV, 2002). De acordo com ALEXANDRIDIS, HOLZWARTH e HATTON, 1994, seria necessário atingir uma temperatura de 33°C para ocorrer a formação de micelas em uma solução de Pluronic F68 10% em massa.

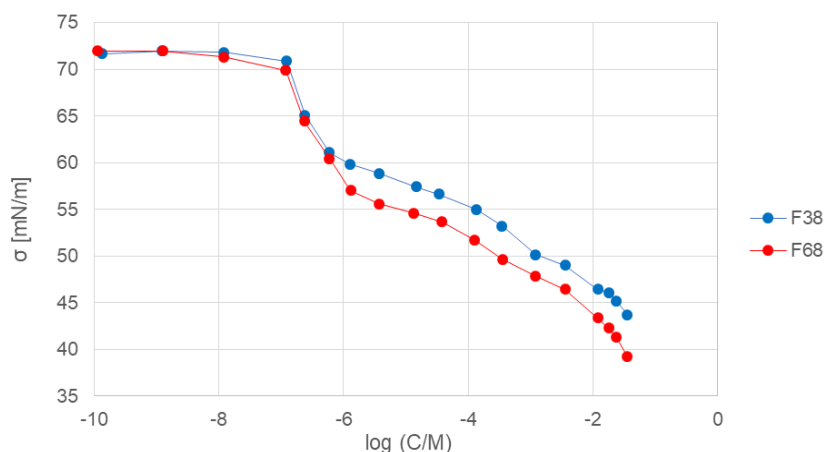


Fig. 9. Tensão superficial das soluções de Pluronic F38 e F68 em função de sua concentração.

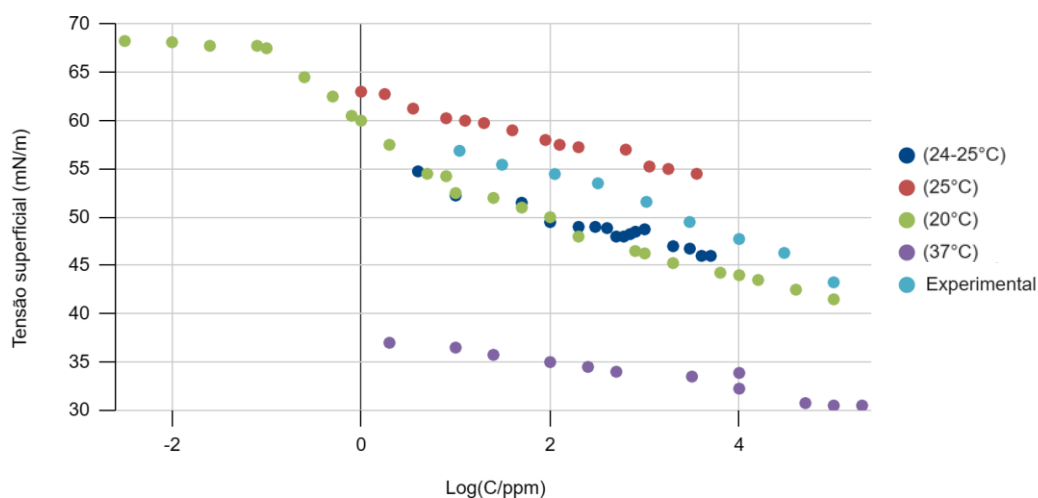


Fig. 10. Comparação dos valores experimentais de tensão superficial do Pluronic F68 com os da literatura (em azul, SASKI e SHAH, 1965; em vermelho, PRASAD et al., 1979; em verde, KABANOV, 1995; em roxo, PATEL et al., 2007).

Em seguida, testou-se o efeito do etanol em soluções de ambos os Pluronicos, F38 e F68. Inicialmente, verificou-se que em soluções com 20 e 40% em massa de etanol, o papel do tensoativo na diminuição de σ é praticamente anulado (fig. 11 e 12). Em seguida, testando em menores concentrações, de cerca de 1 e 5% em massa, o etanol provocou uma diminuição substancial do desempenho do tensoativo na modificação da tensão superficial. O efeito do etanol observado está de acordo com os registrados por REKIEL, E.; ZDZIENNICKA, A.; JAŃCZUK et al., 2020a e 2020b, para biossurfactantes aniônicos sobre todo o espectro de concentrações de etanol, em que se verifica que a adição do álcool em soluções de surfactantes provoca uma redução tanto da tensão superficial do solvente quanto da eficiência e efetividade

do tensoativo. Uma das razões está relacionada à destruição da estrutura da água pelo etanol, o que leva à redução do efeito solvofóbico (KUMAR, 2012) e, consequentemente, do ganho de entropia associado à micelização, uma vez que as ligações de hidrogênio formadas pelo etanol não são tão fortes quanto as da água (BIELAWSKA et al., 2013). Outro aspecto é a compatibilidade do etanol tanto com a parte hidrofóbica quanto hidrofílica dos dois polímeros, evidenciada através do parâmetro de interação de Flory-Huggins (SARKAR, RAVI e ALEXANDRIDIS, 2013) (χ), em que um menor valor indica maior compatibilidade entre os componentes polímero e solvente (tab. 2).

Novamente, não é possível registrar nenhum valor de CMC, uma vez que a curva de tensão superficial em função da concentração não se estabiliza. Isso se dá porque no caso de surfactantes não-iônicos a presença de etanol está atrelada a um aumento da CMC (HUANG, MAO e ZHU, 1999), ou seja, como em água não foi possível registrar micelização, esperava-se que em soluções com etanol ocorresse o mesmo.

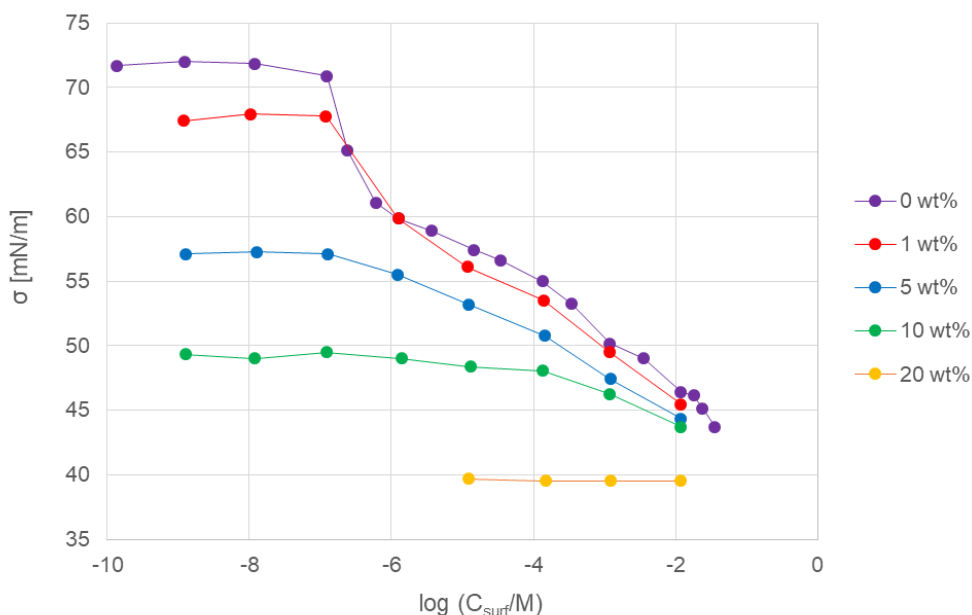


Fig. 11. Isoterma de σ para o Pluronic F38 sob diferentes frações mássicas de etanol.

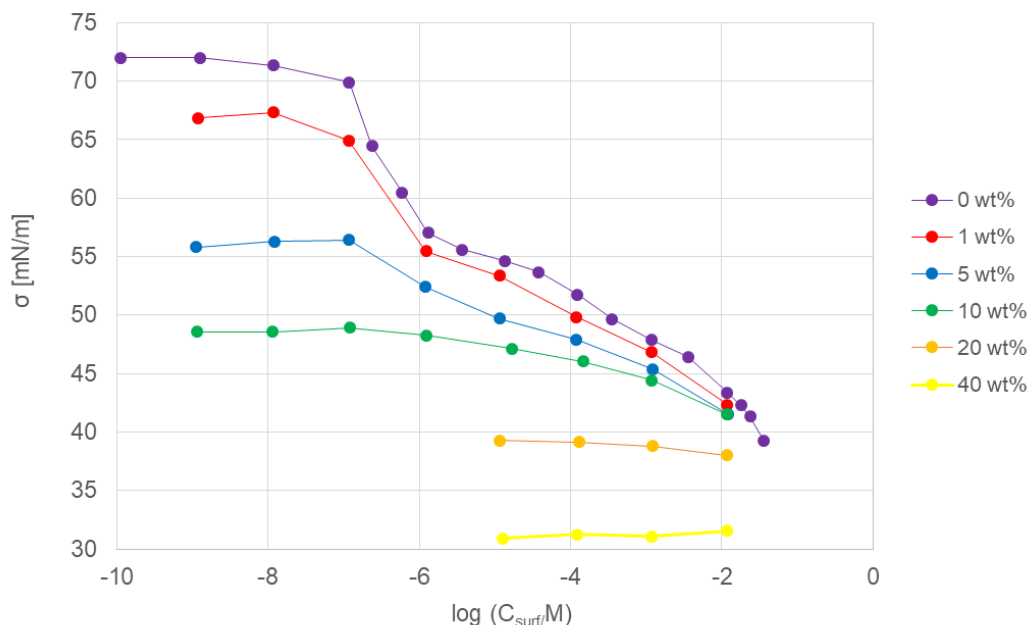


Fig. 12. Isoterma de σ para o Pluronic F68 sob diferentes frações mássicas de etanol.

Tab. 2. Parâmetro de interação de Flory-Huggins estimados por SARKAR, RAVI e ALEXANDRIDIS, 2013

Solvente	$\chi_{\text{PPO-solvente}}$	$\chi_{\text{PEO-solvente}}$	$\chi_{\text{água-solvente}}$
Água	6,54	5,96	-
Etanol	1,86	1,37	10,95

6.3. TERNÁRIO LUTENSOL-ÁGUA-ETANOL

De acordo com os fornecedores, a estrutura do tensoativo é dada por $\text{R-N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}]_2$, em que R-NH_2 representa a cocoamina — ou seja, a amostra apresenta em média 12 unidades EO (BASF, 2022) ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Considerando uma média de cadeia de hidrocarbonetos de 14 carbonos para o radical R, estimou-se a massa molar em 742 g/mol. De acordo com KHANDOOZI et al., 2022, as alquilaminas etoxiladas funcionam como um tensoativo catiônico quando o número de grupos EO é baixo, enquanto que, para um número maior, adquirem um caráter não-iônico.

Ao contrário dos Pluronicos, o tensoativo Lutensol FA12K apresentou uma estabilização da tensão superficial (fig.13), o que permitiu estimar a CMC em $2,1 \times 10^{-4}$ M ou cerca de 156 ppm.

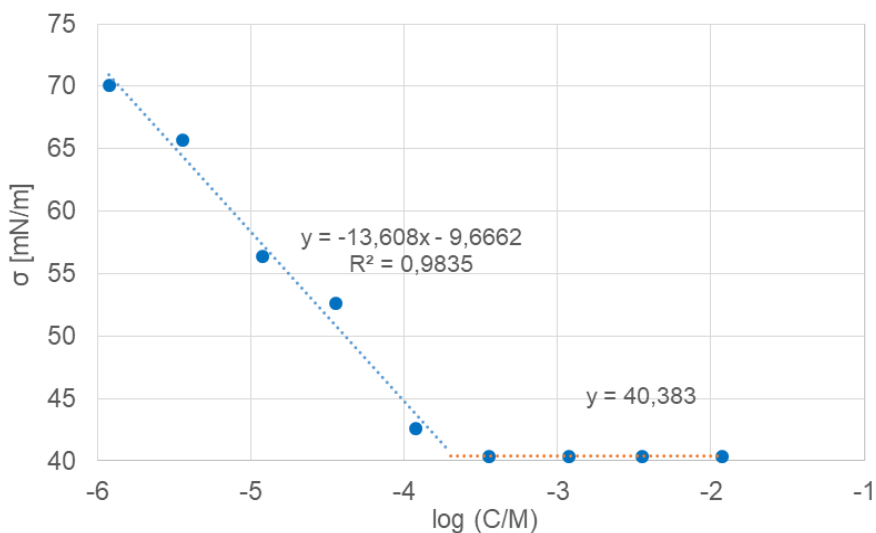


Fig. 13. Isoterma de σ para o Lutensol FA12K em água.

Em seguida, com a adição de etanol ao sistema, em concentrações mássicas de 5, 10, 20 e 40%, verificou-se novamente o efeito negativo do composto orgânico, evidenciado tanto pela menor variação da tensão superficial oferecida pelo tensoativo quanto pelo aumento aparente da CMC (fig.14). Outra diferença observada em relação aos Pluronicos é o desempenho significativo do Lutensol FA12K frente a uma concentração de etanol de 20%, que, no entanto, desaparece na faixa dos 40%.

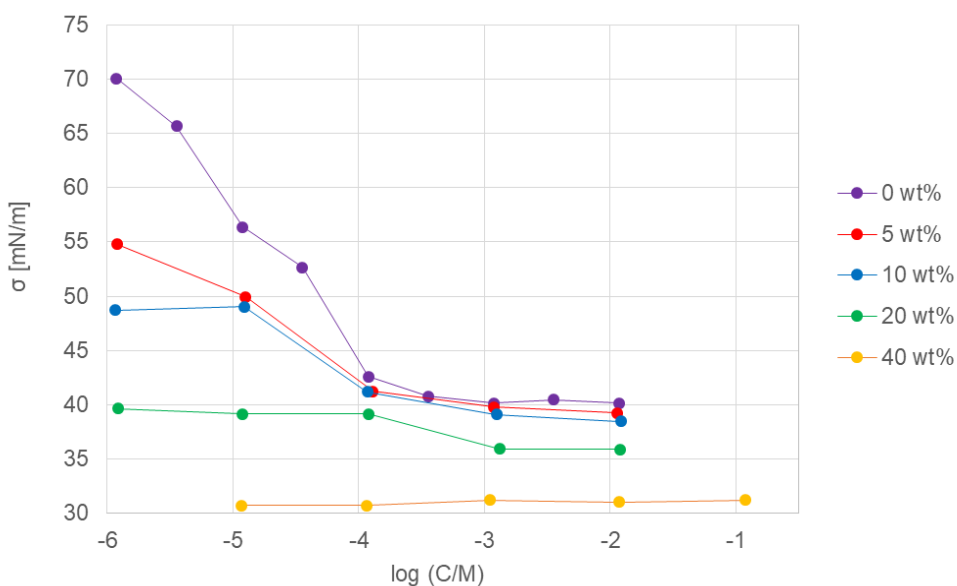


Fig. 14. Isoterma de σ para o Lutensol FA12K sob diferentes frações mássicas de etanol.

6.4. TERNÁRIO PLANTAREN-ÁGUA-ETANOL

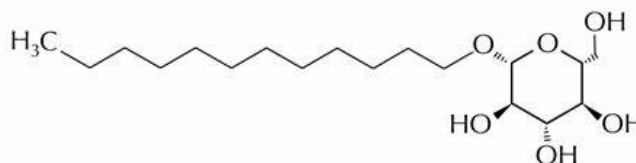


Fig. 15. Estrutura química do Plantaren 1200 ou lauril glucosídeo ($C_{18}H_{36}O_6$). Trata-se de um tensoativo não-iônico.

A partir da isoterma de σ do Plantaren 1200 em água (fig. 16), estimou-se a CMC em cerca de 0,39 mM ou 135 ppm, valor que é ligeiramente maior que aqueles registrados pela maioria dos autores, 0,17 mM (LU et al., 2018), 0,18 mM (LÓPEZ et al., 2001) e 0,19 mM (SHINODA, YAMAGUCHI e HORI, 1961), mas inferior a 1,781 mM (CHEN et al., 2020). Uma das possibilidades é de que o material contenha uma série de outras substâncias não-ativas na adsorção, ou seja, o conteúdo efetivo de Plantaren na amostra é inferior ao estimado.

Mediante ao aumento do conteúdo de etanol nas soluções (fig.17), houve novamente uma redução da eficiência do tensoativo, cuja atividade cessa aos 40% em massa de etanol. Nota-se também que, para altas concentrações de Plantaren 1200, a tensão superficial é praticamente igual independentemente da quantidade de etanol nas soluções, ao menos na faixa estudada, de 0 a 40%. Por fim, observa-se que o início da região de rápido decréscimo de σ se desloca para valores maiores de concentração de tensoativo conforme o conteúdo de etanol passa de 0 aos 20%. A hipótese é de que há um aumento da solubilidade do tensoativo na solução, resultante do aumento da concentração do álcool, o que desfavoreceria a adsorção do Plantaren na superfície ar-líquido.

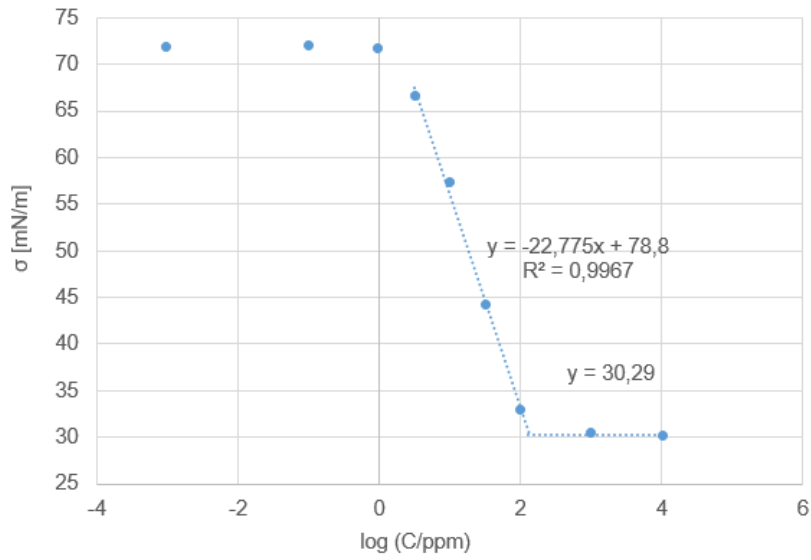


Fig. 16. Isoterma de σ para o Plantaren 1200 em água.

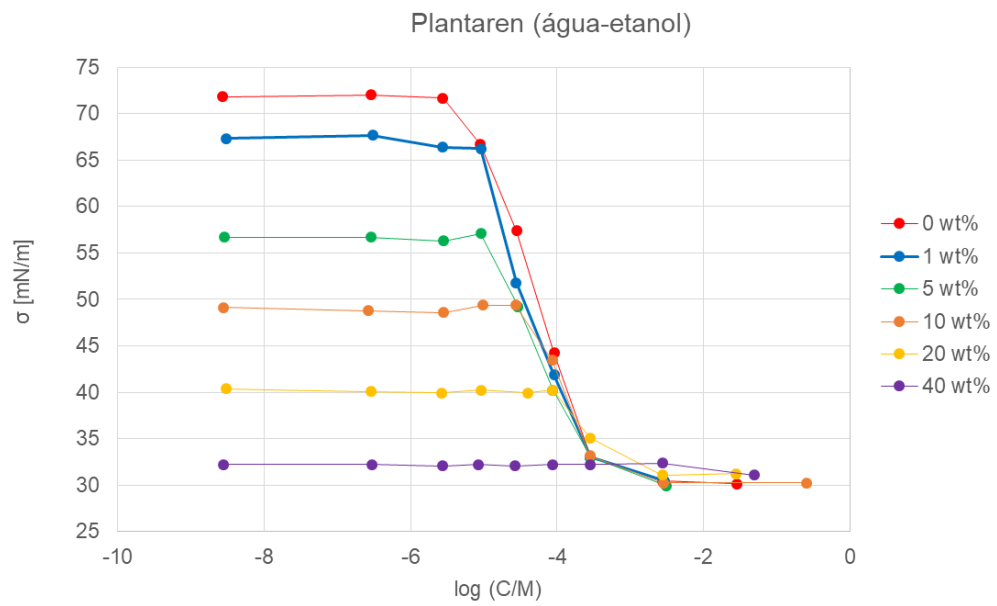


Fig. 17. Isoterma de σ para o Plantaren 1200 sob diferentes frações mássicas de etanol.

6.5. TERNÁRIO SDS-ÁGUA-ETANOL

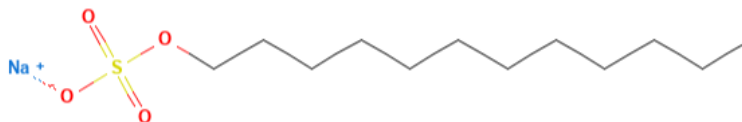


Fig. 18. Estrutura química do SDS ($\text{NaSO}_4\text{C}_{12}\text{H}_{25}$). Devido à carga negativa, trata-se de um tensoativo aniônico.

De acordo com SHIRAHAMA e KASHIWABARA, 1971, ocorre um decréscimo da CMC a baixas concentrações de etanol. É proposto que as moléculas do álcool se distribuam entre as fases micelar e aquosa. A entropia resultante da mistura, da diluição da densidade de cargas na superfície das micelas, devido à penetração do álcool nas micelas, e das interações hidrofóbicas entre o álcool e a cadeia hidrofóbica do tensoativo leva a uma redução da energia livre de micelização, portanto, diminuindo a CMC. Por outro lado, medições de Espalhamento de Nêutrons de Baixo Ângulo (SANS) realizadas por CAPONETTI et al., 1997, indicaram que as moléculas de etanol geralmente se situam na fase aquosa e alteram as propriedades do solvente.

EL-DOSSOKI, GOMMA e HAMZA, 2019, registraram um aumento dos valores de CMC para o SDS ao variar a temperatura na faixa de 298,15 a 313,15 K. Além disso, a adição de etanol (de 0 a 0,1166 em fração molar) estava normalmente relacionada a maiores níveis de CMC. Entretanto, conforme a proporção de etanol foi aumentada, um ponto de mínimo para a CMC pôde ser observado para a maioria das temperaturas empregadas no experimento. Esse aumento nos valores de CMC em concentrações mais elevadas de etanol é devido à redução do efeito solvofóbico proporcionado pela adição do álcool, que supera o efeito de redução da repulsão eletrostática entre as cabeças hidrofílicas do tensoativo iônico fornecido pelo etanol, cujo efeito seria reduzir a CMC. Ao aumentar o conteúdo de etanol, o solvente se torna mais hidrofóbico, favorecendo a estabilidade do monômero do surfactante na solução e, portanto, reduzindo a tendência à micelização. Dados experimentais de RAFATI, GHARIBI e SAMETI indicaram por extrapolação linear do grau de dissociação do contra-íon que a partir de 54,66% de fração molar de etanol, não haveria mais qualquer formação de micelas. Além disso, o modelo apresentado indica que a presença de quantidades crescentes de etanol provocou uma diminuição do número de agregação das micelas do tensoativo.

6.6. TERNÁRIO CTAB-ÁGUA-ETANOL

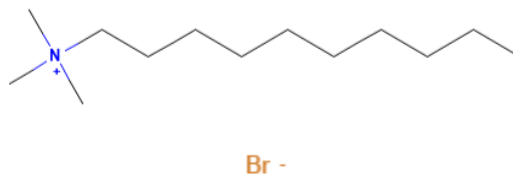


Fig. 19. Estrutura química do CTAB ($C_{19}H_{42}BrN$). Devido à carga positiva, trata-se de um tensoativo catiônico.

LI et al. por meio de fluorimetria à base de pireno e ROEBUCK e TREMBLA, 2016, através da condutometria constataram uma elevação da CMC sob crescentes quantidades de etanol. Por outro lado, segundo NAZIR, AHANGER e AKBAR, 2009, os valores de CMC para o CTAB aumentaram para quantidades crescentes de etanol até os 10 a 20% em volume, passando a decrescer em seguida. Em complemento, também registraram o mesmo padrão, porém os valores de CMC para o CTAB cresceram até atingir os 40% em volume; para 50% e 60% houve um decréscimo da CMC. Sugere-se que o fenômeno decorra da penetração das moléculas de álcool no centro da micela (BIELAWSKA et al., 2013). Essa pequena variação da CMC para frações volumétricas de etanol de 0,50 e 0,60 pode estar relacionada à CAC (concentração de agregação crítica), a partir da qual micelas mistas de tensoativo catiônico e álcool passariam a se formar (SHAH, CHATTERJEE, BHATTARAI, 2016)

Entretanto, em contraste com ZANA e ELJEBARI, 1993, BIELAWSKA et al., 2013, observaram micelas apenas em concentrações inferiores à CAC, que está em torno de 39% (CHODZIŃSKA, ZDZIENNICKA e JAŃCZUK, 2012) ou 54% (ZANA e ELJEBARI, 1995) em volume, e afirmaram que um mínimo de CMC seria observado em concentrações apropriadas. Em conformidade com ZANA e ELJEBARI, 1993, dados de espalhamento de luz (BIELAWSKA et al., 2013). indicaram que os agregados formados na CAC em soluções de CTAB eram comparáveis àqueles formados pelo etanol em sistemas na ausência de tensoativos. Através do aprisionamento químico de íons livres de Br^- , Llorente et al. constatou que, a 50%(v/v) de etanol, agregados sub micelares com baixíssimos números de agregação se formaram, enquanto que para 80% (v/v), nenhuma agregação significativa pôde ser observada. O modelo termodinâmico de LI et al., 2006, indicou que, sob elevação da concentração de etanol, tanto o tamanho quanto o número de agregação das micelas diminuem, o último devido a uma maior área ocupada pela cabeça do tensoativo (LI et al., 2005)

Quanto às medidas de condutividade, o aumento do conteúdo de etanol levou a um aumento do grau de ionização das micelas, que está associado à capacidade do álcool em quebrar a estrutura da água, levando assim a um crescimento da viscosidade do meio (BIELAWSKA et al., 2013).

6.7. MODELAGEM DO BINÁRIO ÁGUA-ETANOL

Com base nos dados de γ obtidos por VAZQUEZ, ALVAREZ e NAVAZA, 1995, modelou-se o sistema água-etanol em toda a faixa de concentrações, de 20 a 50°C. Para tanto, empregaram-se três modelos distintos para prever a tensão superficial, ajustando as curvas de adsorção para cada temperatura, de acordo com o método dos mínimos quadrados da diferença entre os valores experimentais e calculados de tensão superficial. O modelo de Szyszkowski-Frumkin não pôde ser aplicado, devido ao sobreajuste — não previu corretamente a tensão superficial para uma concentração de etanol de 1% em massa — e não-convergência — causado pelo conflito entre os parâmetros a e b. Os valores ótimos dos parâmetros de cada modelo em função da temperatura estão na tabela a seguir:

Tab. 3 - Valores otimizados dos parâmetros para cada um dos três modelos de σ testados.

T [°C]	Szyszkowski- Langmuir		Sigmóide-molar		Excesso de σ	
	b	ω	A	B	a	b
20	2,677	183,6	$-1,481 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-7}$	1113	23,00
25	2,662	187,4	$-1,467 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-7}$	1103	22,91
30	2,671	191,9	$-1,457 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-7}$	1098	23,00
35	2,696	197,1	$-1,451 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-7}$	1097	23,22
40	2,710	201,9	$-1,440 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-7}$	1092	23,30
45	2,764	207,9	$-1,433 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-7}$	1086	23,38
50	2,823	213,8	$-1,417 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-7}$	1091	23,00

De forma a permitir a predição de σ em todo o intervalo de temperatura, ao invés de em apenas pontos discretos, é possível ajustar os parâmetros individualmente em função da temperatura. Por um lado, os parâmetros dos modelos Szyszkowski-Langmuir (fig. 22 e 23) e Sigmóide-molar (fig.24) e o parâmetro a do modelo de excesso de tensão superficial (fig. 20) apresentaram em geral um bom ajuste linear, com resíduos aceitáveis. Entretanto, o parâmetro b do modelo de excesso de tensão superficial (fig. 21) não apresentou uma tendência clara. Ainda assim, utilizando a média dos valores de b, ao invés do ajuste linear, piorou consideravelmente os erros quadrados. É interessante notar que, segundo o modelo de

Szyszkowski-Langmuir, o aumento da área molar do etanol na interface (ω) está associado com a elevação da temperatura, o que está dentro do esperado, pois há maior agitação das moléculas na interface, o que leva a uma “expansão” da monocamada na interface e à desestabilização das forças de coesão da água e etanol, o que provoca diminuição da tensão superficial.

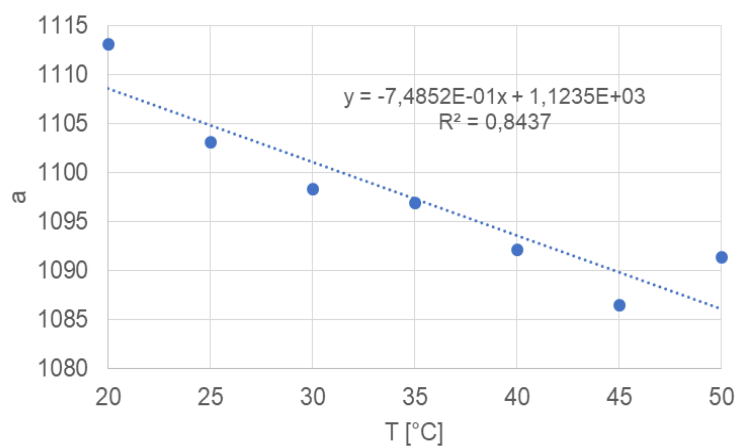


Fig. 20. Ajuste linear do parâmetro a em função da temperatura para o sistema água-etanol – Excesso de tensão superficial

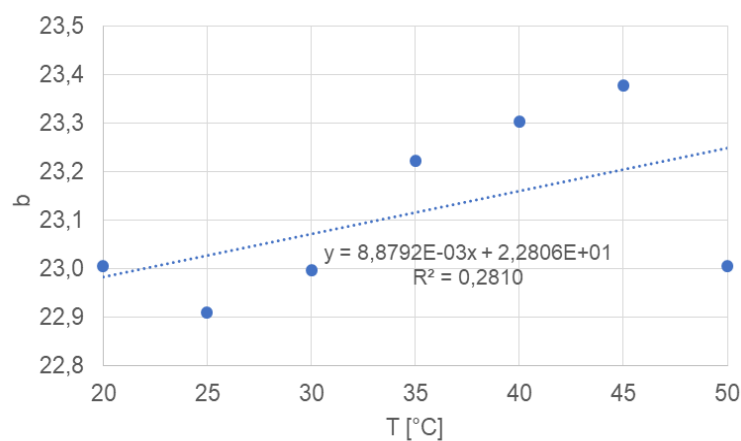


Fig. 21. Ajuste linear do parâmetro b em função da temperatura para o sistema água-etanol – Excesso de tensão superficial

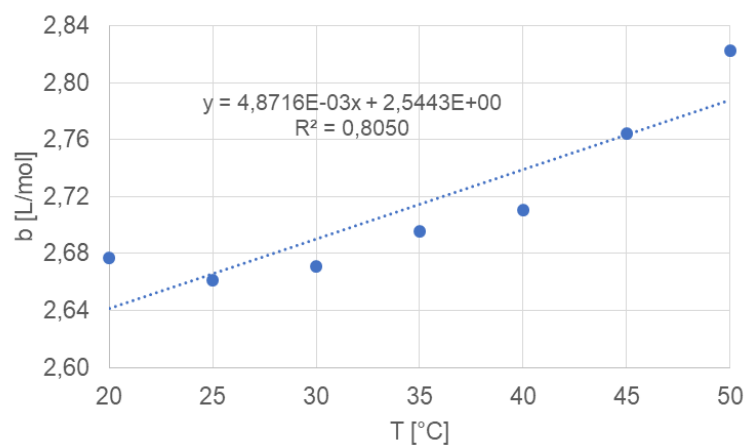


Fig. 22. Ajuste linear do parâmetro b em função da temperatura para o sistema água-etanol-Szyszkowski-Langmuir

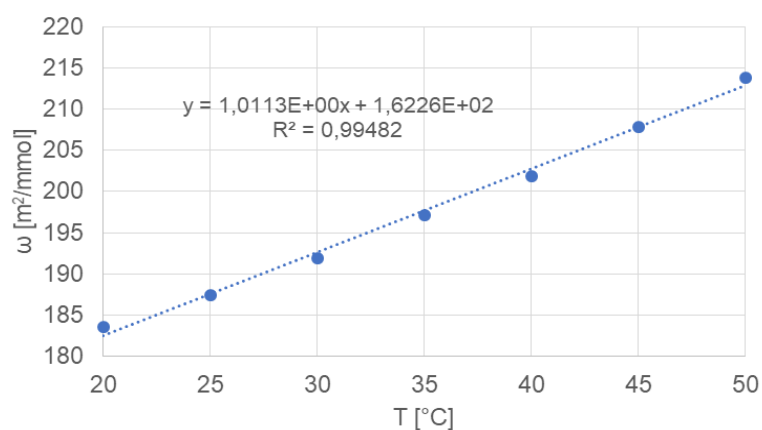


Fig. 23. Ajuste linear do parâmetro ω em função da temperatura para o sistema água-etanol-Szyszkowski-Langmuir

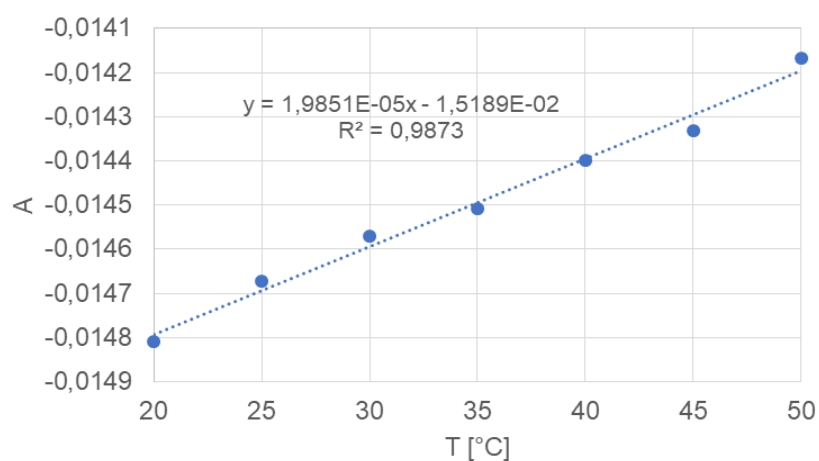


Fig. 24. Ajuste linear do parâmetro A em função da temperatura para o sistema água-etanol-Sigmóide-molar

Após a aplicação dos ajustes lineares, para cada um dos modelos, na predição dos valores dos parâmetros, verificou-se um baixo aumento do valor eficaz das diferenças entre a tensão superficial experimental e calculada apenas para os modelos de excesso de tensão superficial, enquanto que, para os demais modelos, não houve mudança significativa (tab. 3):

Tab. 4. Valor eficaz de cada modelo em relação aos erros na previsão da tensão superficial do sistema água-etanol.

T[°C]	Szyszkowski- Langmuir		Sigmóide-molar		Excesso de σ	
	<i>Antes</i>	<i>Depois</i>	<i>Antes</i>	<i>Depois</i>	<i>Antes</i>	<i>Depois</i>
20	0,732	0,737	0,538	0,538	0,150	0,171
25	0,732	0,732	0,500	0,500	0,148	0,160
30	0,732	0,733	0,501	0,501	0,152	0,152
35	0,733	0,734	0,529	0,529	0,138	0,165
40	0,720	0,722	0,523	0,523	0,138	0,196
45	0,742	0,742	0,523	0,523	0,134	0,242
50	0,726	0,728	0,550	0,550	0,140	0,292

Devido à maior acurácia do modelo semi-empírico de excesso de σ , este foi empregado para a modelagem do sistema ternário água-etanol-tensoativo que trata o álcool como co-solvente da solução.

6.8. MODELAGEM DOS TERNÁRIOS POR SZYSZKOWSKI-LANGMUIR

O primeiro modelo testado foi o de Szyszkowski-Langmuir com dois tensoativos, tratando o etanol como um deles. Inicialmente, é preciso ajustar as curvas de adsorção para os binários água-surfactante, a fim de se obter os parâmetros individuais b_i e ω_i .

Os resultados obtidos para os sistemas binários foram satisfatórios apenas para os tensoativos Lutensol FA12K (fig. 27) e Plantaren 1200 (fig. 28). No caso dos Pluronic F38 (fig. 25) e F68 (fig. 26), o ajuste ignorou quaisquer transições nas isotermas de σ , de maneira que o modelo só pôde prever, com acurácia, a tensão superficial em concentrações muito baixas ou muito altas.

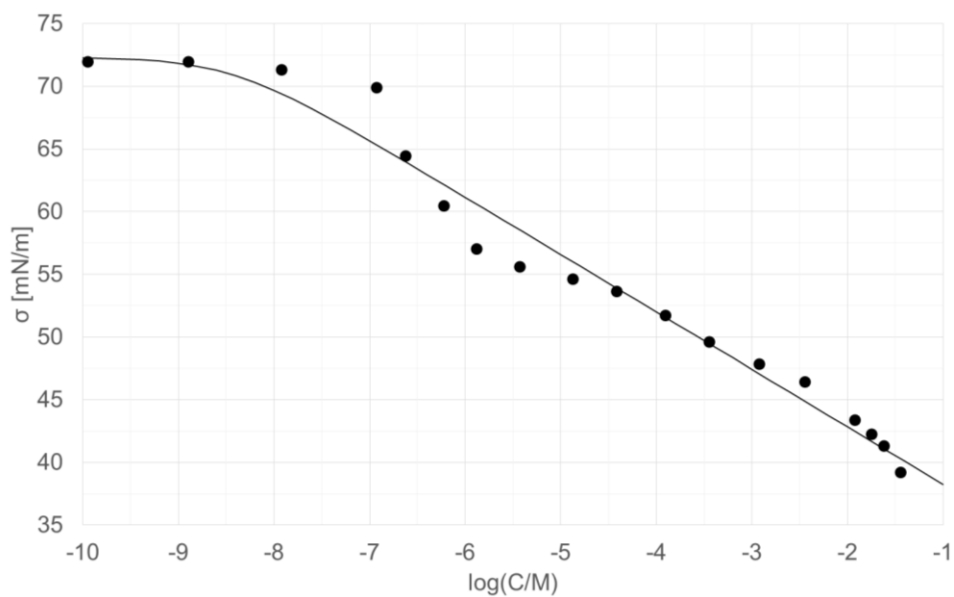


Fig. 25. Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o binário F38-água, com $b = 1,54 \cdot 10^8$ L/mol e $\omega = 1369$ m²/mmol.

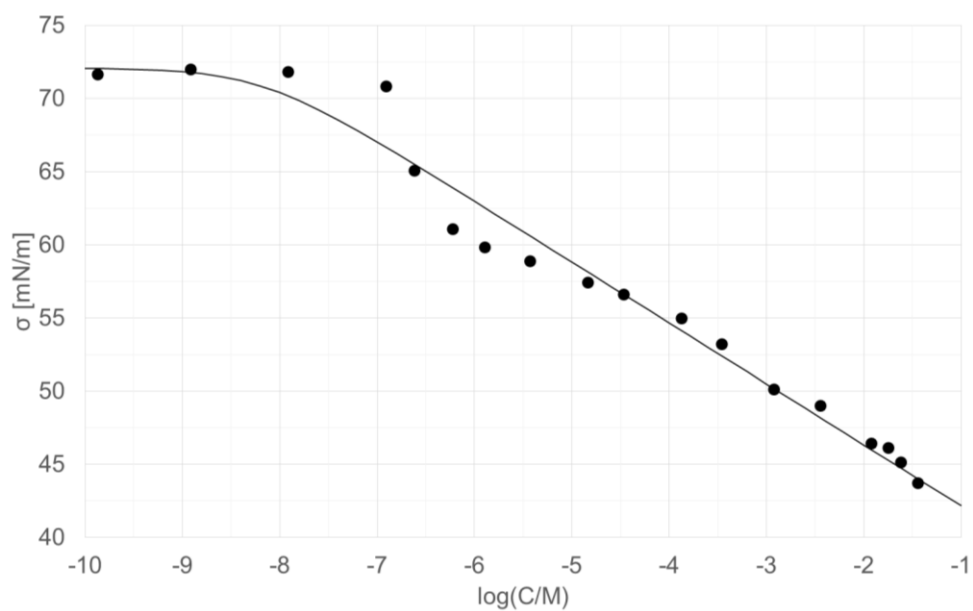


Fig. 26. Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o binário F68-água, com $b = 2,77 \cdot 10^8$ L/mol e $\omega = 1238$ m²/mmol.

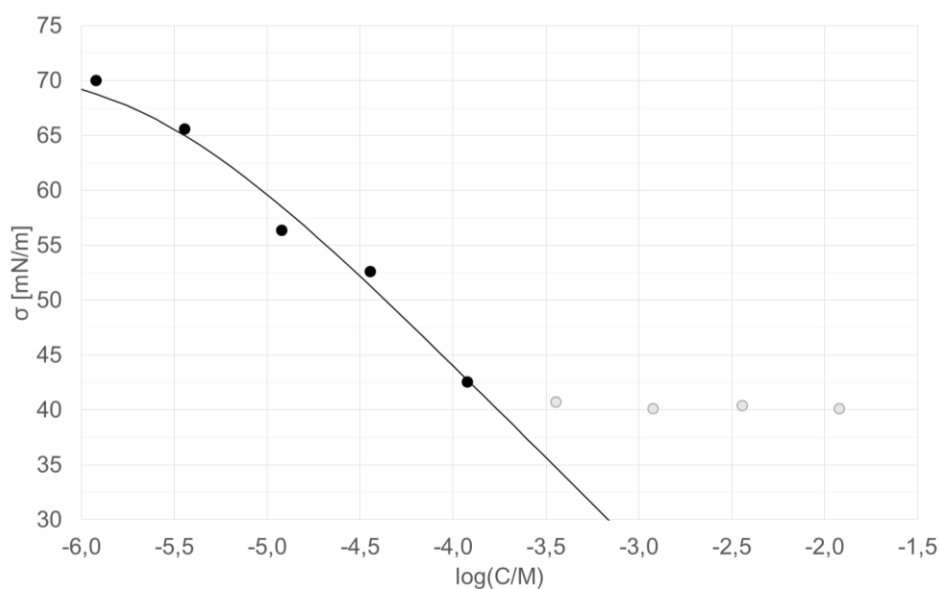


Fig. 27. Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o binário Lutensol-água, com $b = 4,24 \cdot 10^5$ L/mol e $\omega = 338 \text{ m}^2/\text{mmol}$.

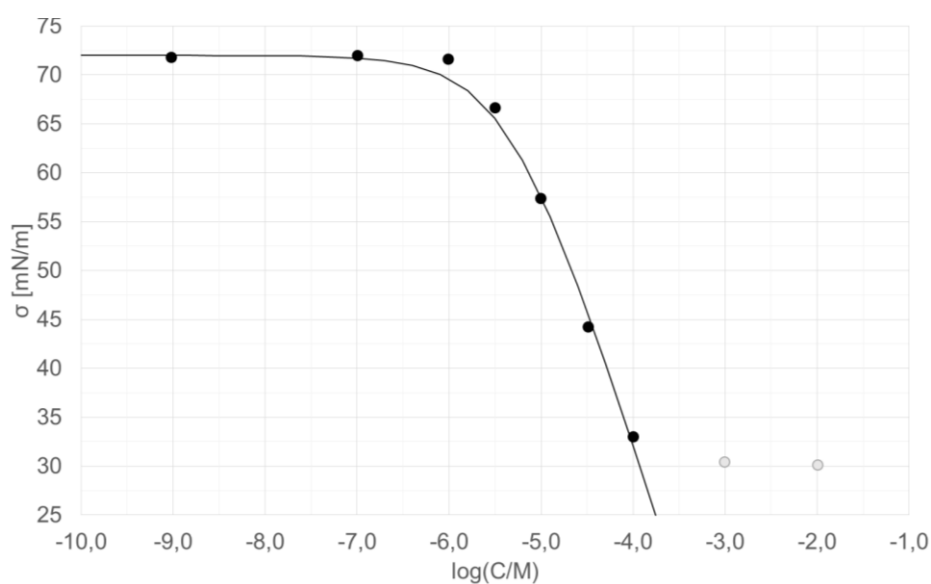


Fig. 28. Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o binário Plantaren-água, com $b = 2,00 \cdot 10^5$ L/mol e $\omega = 189 \text{ m}^2/\text{mmol}$.

Em seguida, incorporando cada binário água-tensoativo recém-modelado com o binário água-etanol, foram obtidos os seguintes resultados para os sistemas ternários água-etanol-tensoativo (fig. 29, 30, 31 e 32):

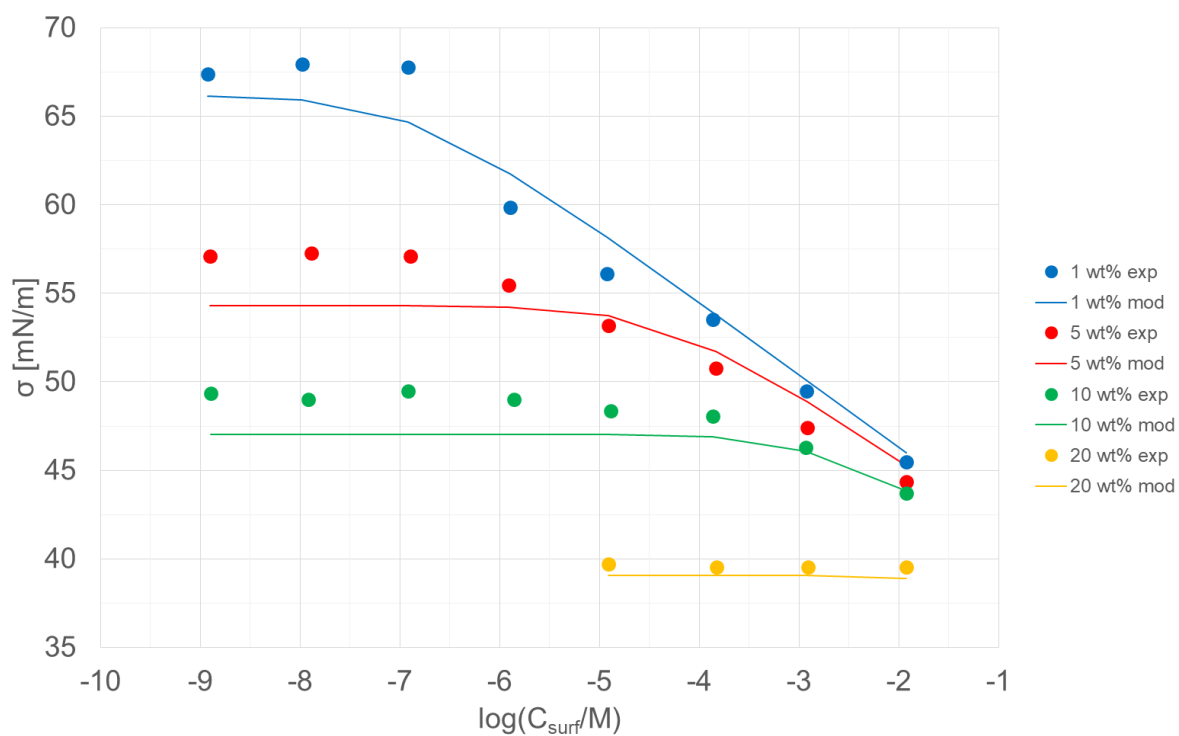


Fig. 29. Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o ternário F38-água-etanol.

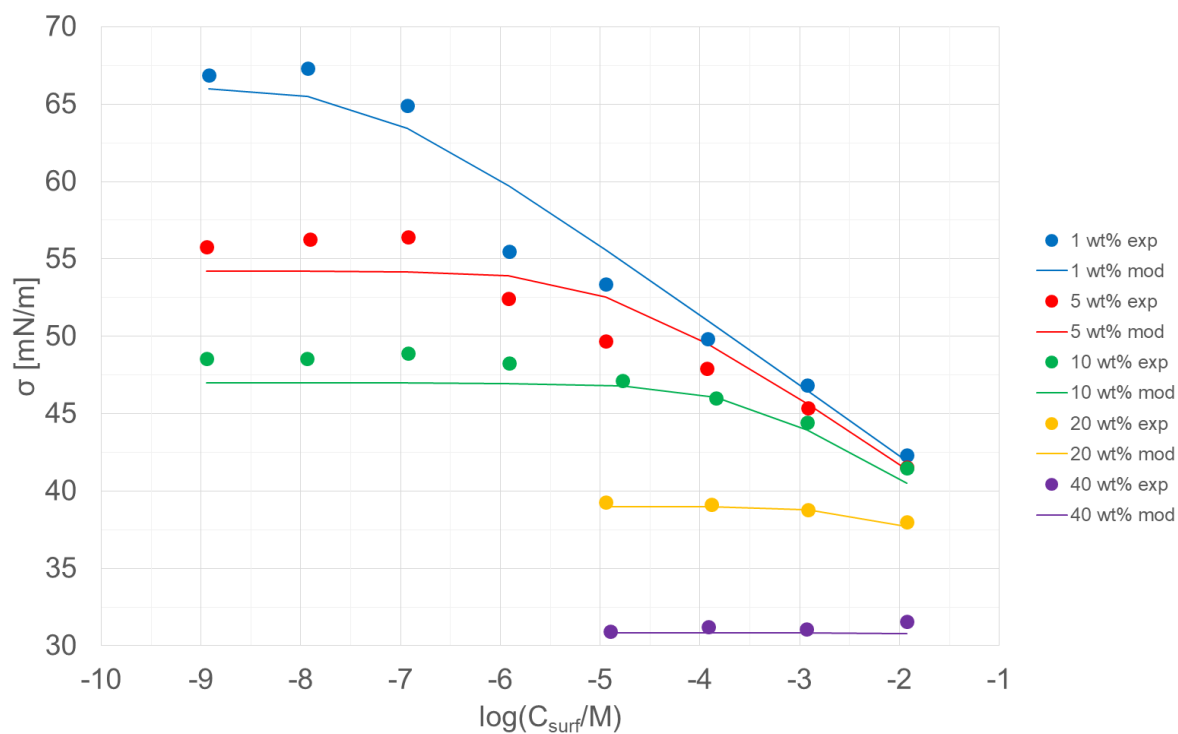


Fig. 30. Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o ternário F68-água-etanol.

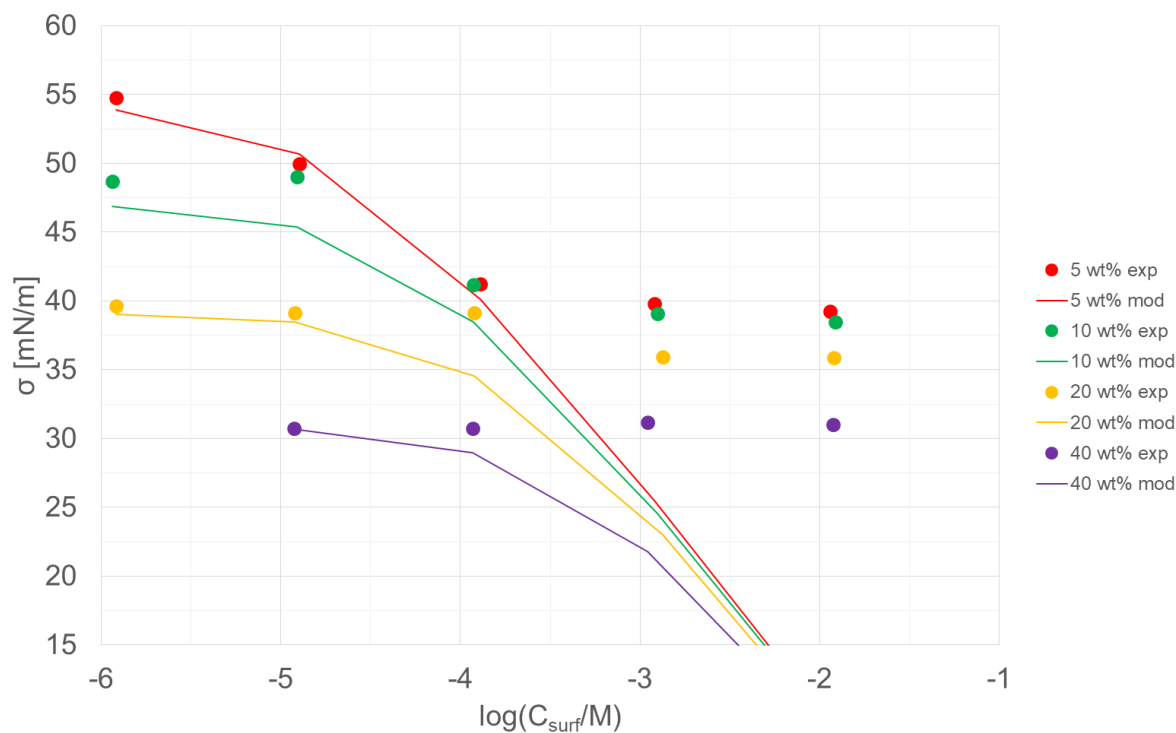


Fig. 31. Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o ternário Lutensol-água-etanol.

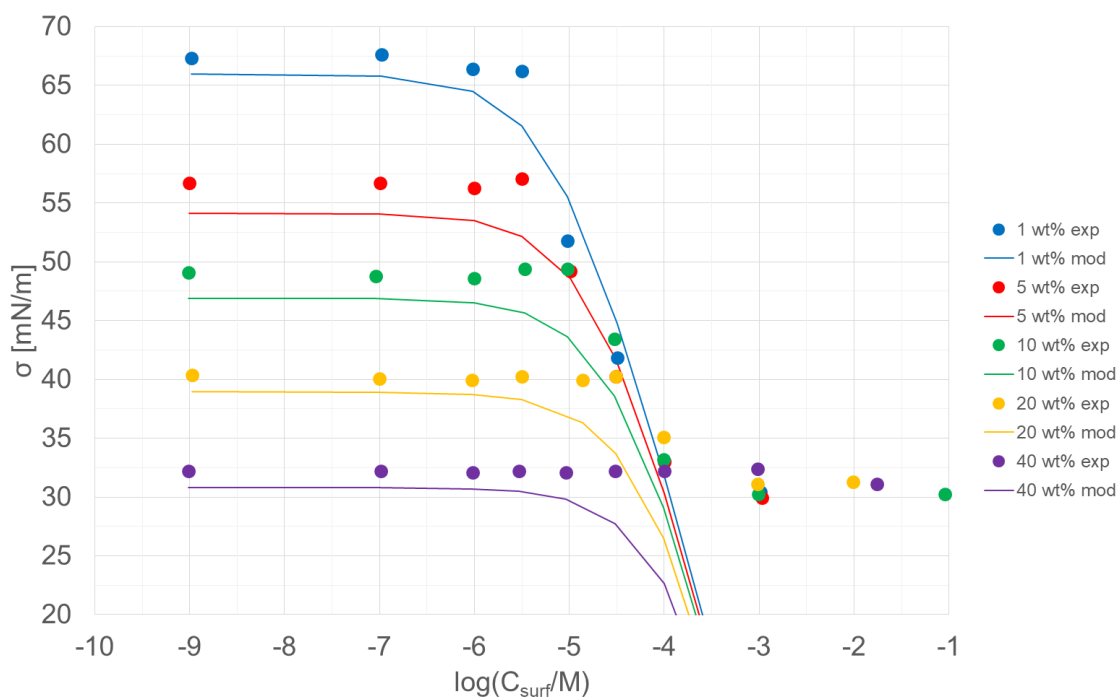


Fig. 32. Ajuste do modelo de Szyszkowski-Langmuir para o ternário Plantaren-água-etanol.

Para os tensoativos F38 e F68, o papel do etanol de reduzir o efeito das transições intermediárias nas isothermas de tensão superficial diluiu os desvios do modelo tratado, uma vez que a curva prevista água-tensoativo original não leva em conta tais transformações.

Entretanto, tanto para o Lutensol FA12K quanto para o Plantaren, uma vez que o modelo não permite prever a tensão superficial após a CMC, o desvio amplia rapidamente para concentrações mais altas. No caso do Lutensol, a falha do modelo em prever o deslocamento do início da região de diminuição acelerada da σ é bastante notável. Por outro lado, para o Plantaren, em regiões em que o tensoativo possui efeito de redução de σ , o modelo se adequa bem aos valores experimentais em concentrações de etanol de até 10%. Um defeito crucial do modelo é não prever a anulação do papel do tensoativo em reduzir σ frente a um aumento da concentração de etanol; no caso dos Pluronicos, a região de queda de σ para proporções de 20 e 40% está fora do alcance do gráfico.

6.9. MODELAGEM DOS TERNÁRIOS POR SZYSZKOWSKI-FRUMKIN

Por causa da divergência do modelo em relação aos valores dos parâmetros ajustáveis para o sistema água-etanol ao empregar o conjunto de dados do artigo de VAZQUEZ, ALVAREZ e NAVAZA, 1995, foi necessário a inclusão de novos pontos experimentais, especialmente em concentrações mais baixas de etanol (fig.33). Entretanto, a modelagem desse binário foi realizada apenas para $T = 23^{\circ}\text{C}$, em oposição aos demais modelos, o que exigiu assumir que os parâmetros encontrados não variam tanto com a temperatura (os experimentos situam-se entre 22 e 26°C). O emprego das equações de Szyszkowski-Frumkin apresentou uma melhora reduzida na descrição do conjunto de dados experimentais em relação ao modelo anterior, o que está em linha com CHU e TAN, 2021. Segundo os autores, o modelo de Frumkin, apesar de representar bem isotermas de tipo I, pode ser facilmente substituído por equações de Langmuir e Freundlich sem comprometer significativamente a representação dos dados. Ainda que seja uma extensão da isoterma de Langmuir, a equação de Frumkin pode ser também utilizada para representar isotermas de tipo V.

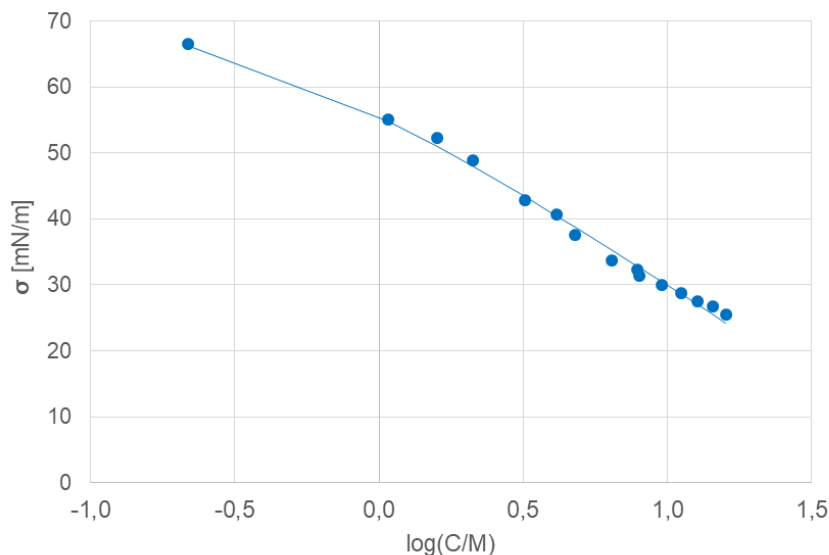


Fig. 33. Ajuste do sistema água-etanol a 23°C pelo modelo Szyszkowski-Frumkin. Os parâmetros obtidos foram $b = 2,73 \text{ L/mol}$ e $\omega = 195 \text{ m}^2/\text{mmol}$.

6.10. MODELAGEM DOS TERNÁRIOS POR SZYSZKOWSKI-(LANGMUIR MODIFICADO)

Ajustando os parâmetros b e θ_{lim} para cada concentração de etanol empregada, foram obtidos os gráficos das fig 34-39, que utilizam a concentração molar da água como referência, já que apresentou o maior R^2 . Para os Pluronicos F38 e F68, devido à ausência de uma faixa de estabilização de σ , o valor de θ_{lim} é unitário.

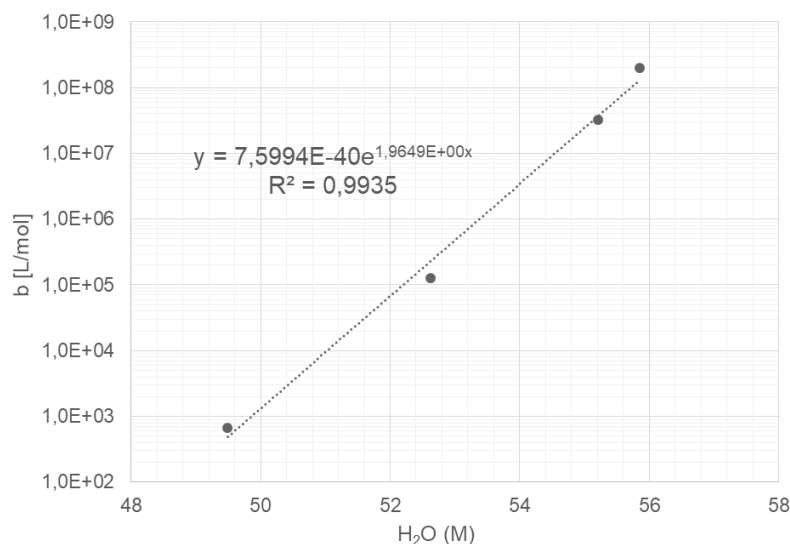


Fig. 34. Ajuste do parâmetro b para o F38 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

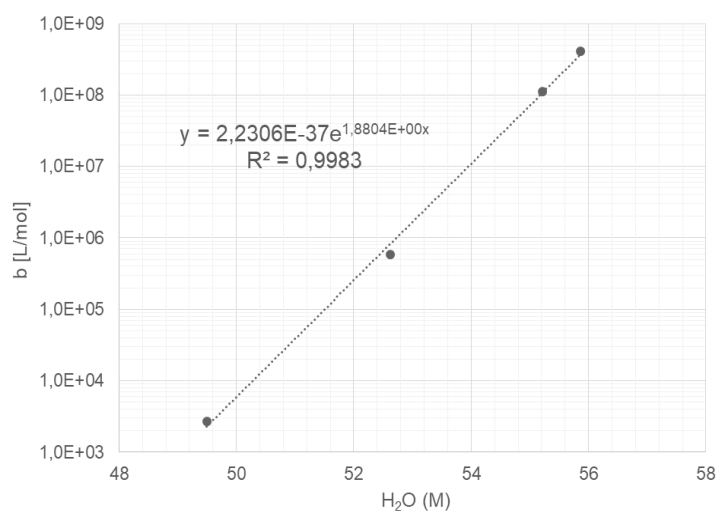


Fig. 35. Ajuste do parâmetro b para o F68 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

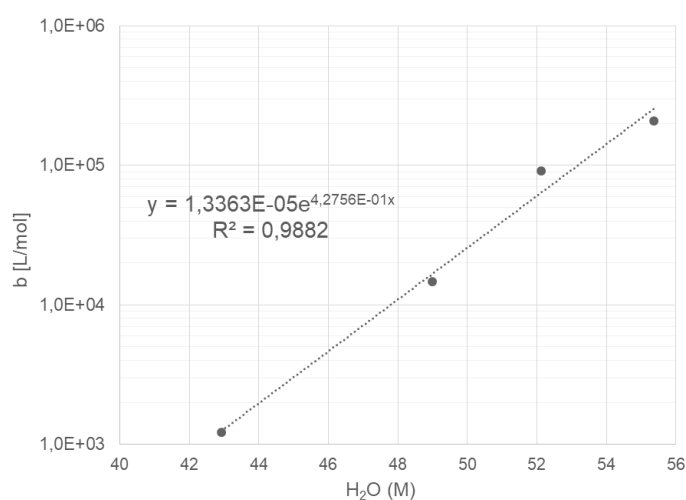


Fig. 36. Ajuste do parâmetro b para o Lutensol FA12K – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

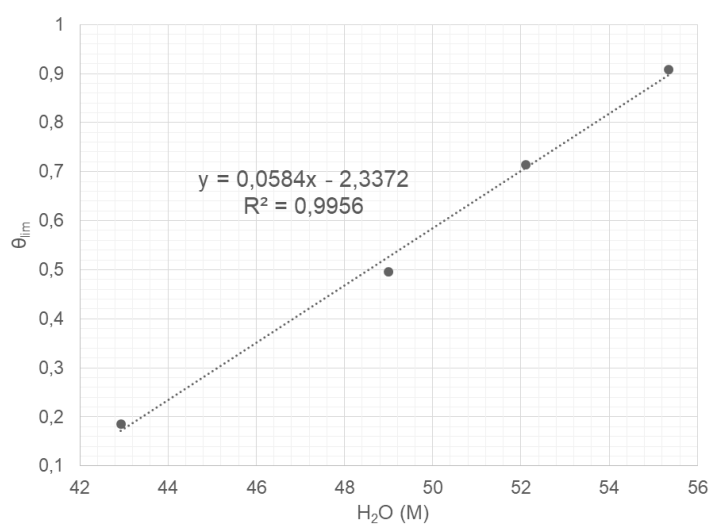


Fig. 37. Ajuste do parâmetro θ_{lim} para o Lutensol FA12K – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

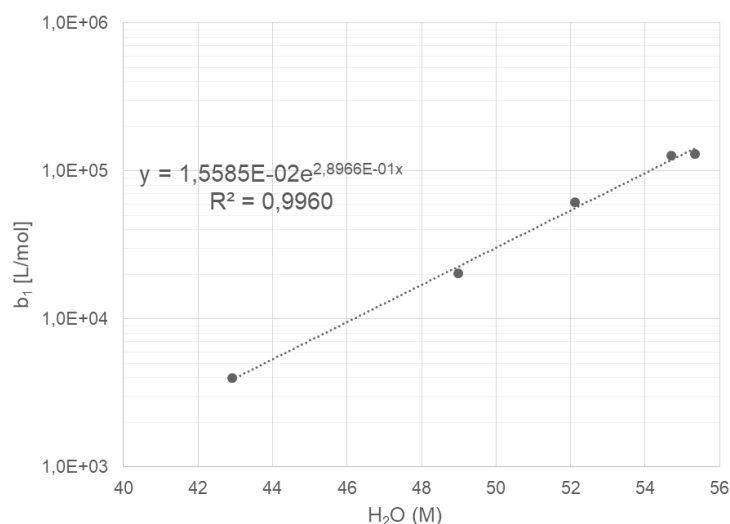


Fig. 38. Ajuste do parâmetro b para o Plantaren 1200 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

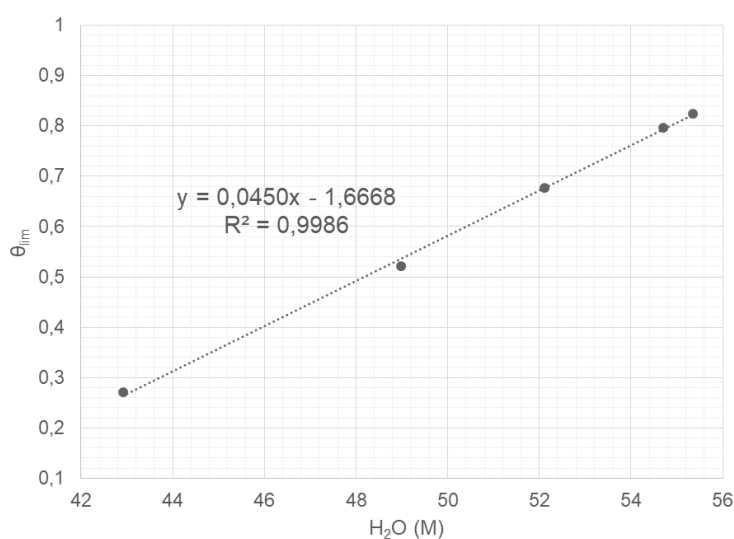


Fig. 39. Ajuste do parâmetro θ_{lim} para o Plantaren 1200 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

Por fim, através dos ajustes linear e exponencial para as variáveis b e θ_{lim} , estimaram-se os valores de tensão superficial para cada um dos sistemas ternários (fig.40-43). Os resultados foram em geral bastante satisfatórios, exceto para os tensoativos Pluronic F38 e F68 em menores concentrações de etanol, produto da presença de faixas de transição nas isotermas de σ .

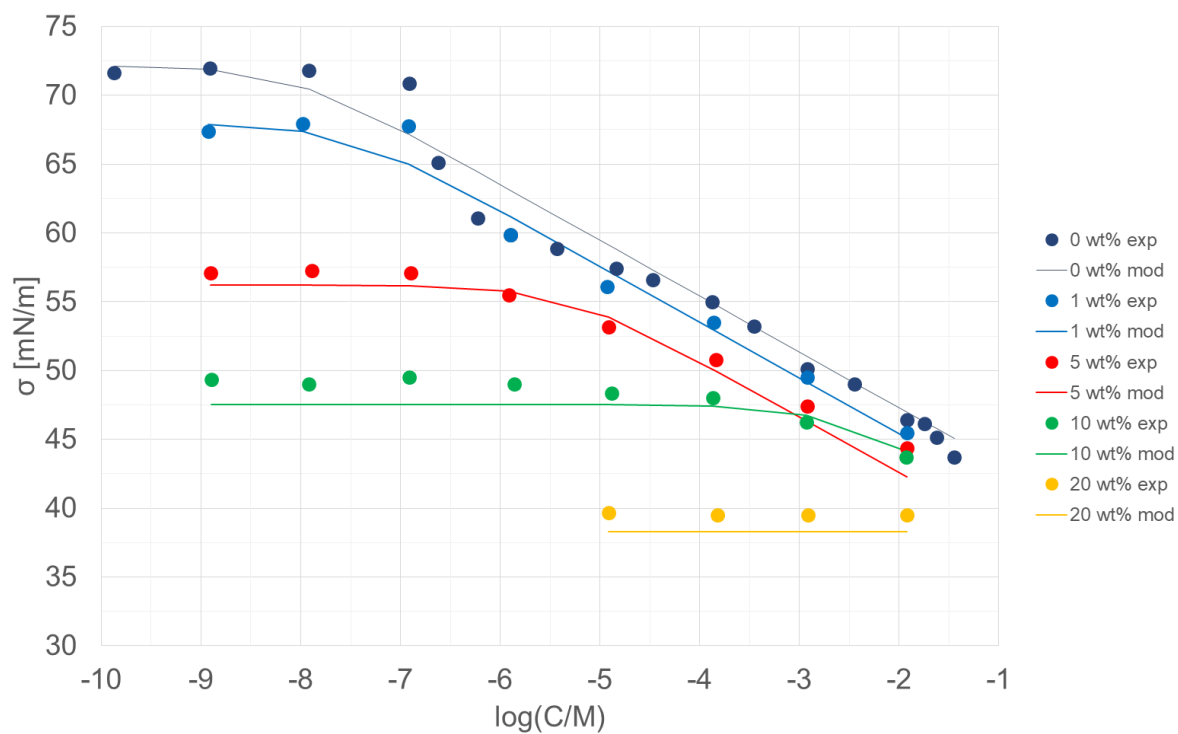


Fig. 40. Sistema ternário água-etanol-F38 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

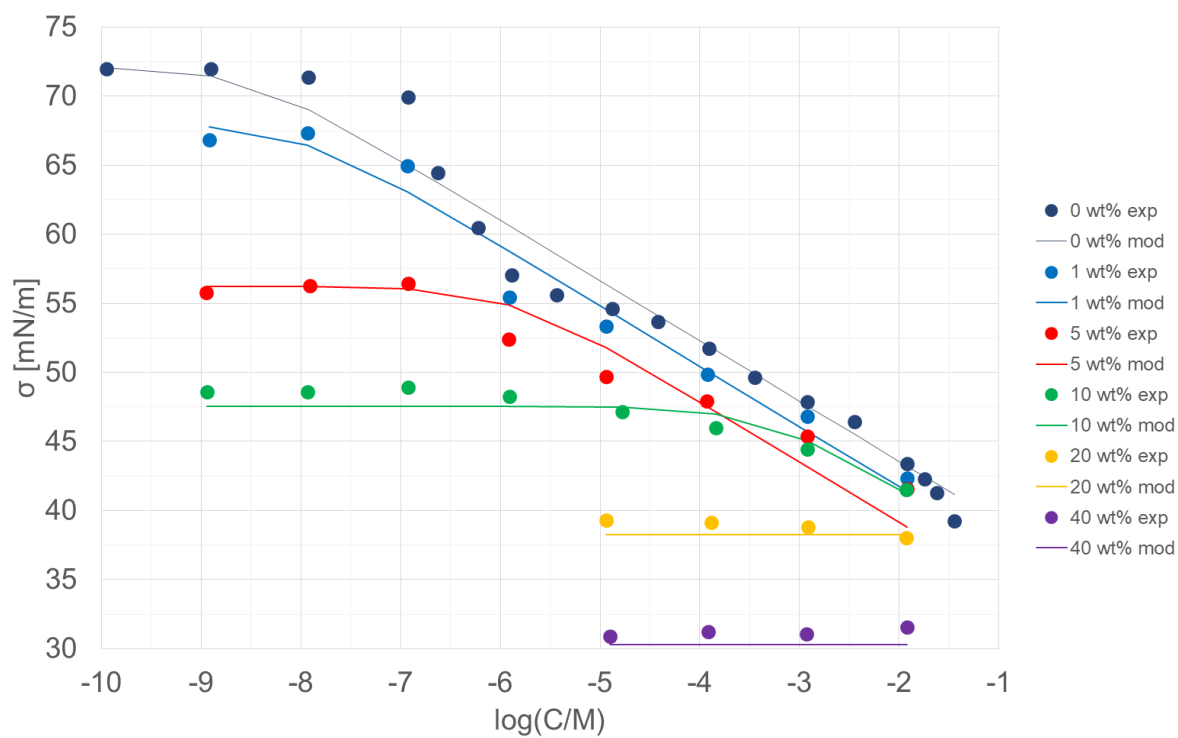


Fig. 41. Sistema ternário água-etanol-F68 – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

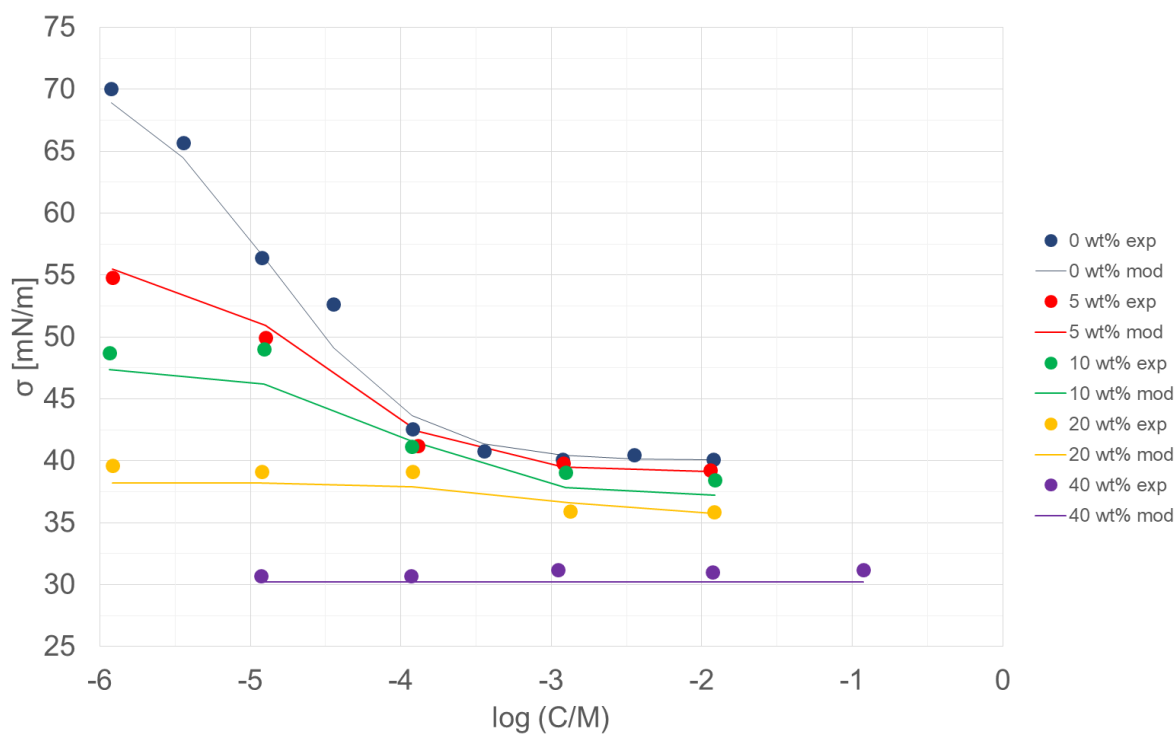


Fig. 42. Sistema ternário água-etanol-Lutensol – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

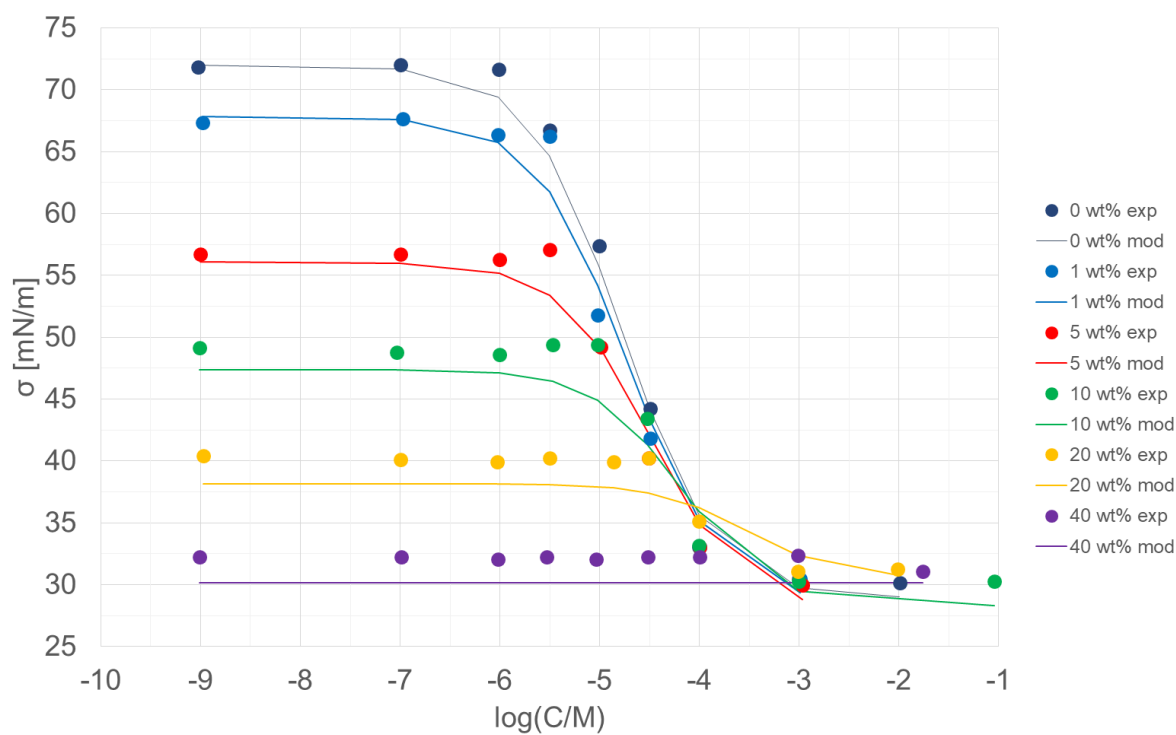


Fig. 43. Sistema ternário água-etanol-Plantaren – Szyszkowski-(Langmuir modificado)

7. CONCLUSÃO

Apesar do desvio experimental relatado para valores menores de tensão superficial, o tensiômetro utilizado permite a verificação de tendências de variação da tensão superficial, necessária para a determinação de parâmetros termodinâmicos importantes, a exemplo da concentração micelar crítica (CMC). O procedimento de limpeza adequado é fundamental para a medição da tensão superficial, como se observou para a água “pura”, que provavelmente continha quantidade apreciável de tensoativo, evidenciada pela formação de bolha no anel.

Ainda que possuam a mesma proporção mássica entre as partes hidrofílica e hidrofóbica (80% em massa da primeira), o Pluronic F68 devido a uma maior cadeia hidrofóbica apresentou um melhor desempenho frente ao F38. O grande intervalo de valores de CMC reportados pelos artigos no caso dos Pluronic pode ser produto de diferenças nas amostras do tensoativo por parte dos diversos fornecedores, além de aplicação de distintos procedimentos no preparo e medição das soluções.

Para os surfactantes não-iônicos, o etanol em menores concentrações pode auxiliar a micelização, reduzindo a CMC. Entretanto, o impacto do etanol em maiores proporções no mecanismo de adsorção e micelização dos tensoativos é em geral negativo, diminuindo consideravelmente o tamanho das micelas, a partir do ponto que em muitos casos impede qualquer formação dessas, essenciais teoricamente para a solubilização de substâncias insolúveis no solvente. Já para os tensoativos iônicos, o efeito do etanol é sempre o aumento da CMC.

A modelagem empregando os modelos de Szyszkowski-Langmuir e Szyszkowski-Frumkin apresentaram menor acurácia na previsão da tensão superficial, não sendo apropriados para altas concentrações de etanol e tensoativo, enquanto o modelo de Szyszkowski-(Langmuir modificado) se adequou aos dados experimentais para todo o espectro de concentrações. No entanto, uma desvantagem do último é a necessidade de realizar medições de tensão superficial para algumas concentrações de etanol, para permitir a obtenção das funções dos parâmetros b e ω .

Devido à ausência do processo de micelização para os Pluronic F38 e F68 em temperatura ambiente, é recomendado o uso de copolímeros de maior cadeia hidrofóbica, seja pelo aumento da proporção entre os grupos PPO (hidrofóbico) e PEO (hidrofílico), seja pelo emprego de um copolímero maior. Também é interessante testar os efeitos de temperatura nos

Plurronics testados, a fim de se determinar os efeitos do etanol na CMT, temperatura a partir da qual o tensoativo passaria a formar micelas, devido à desidratação do grupo hidrofóbico, PPO. No caso dos tensoativos F38 e F68, é necessário um modelo capaz de explicar as transições intermediárias nas curvas de tensão superficial. Já para o CTAB, há razoável discordância entre os resultados obtidos na literatura, o que pode exigir novos testes e reformulação e criação de procedimentos e métodos.

Por fim, para efeitos de comparação e confirmação dos resultados, sugere-se a utilização de outros métodos, como a condutividade, no caso de surfactantes iônicos, e a fluorimetria. Se possível, também pode ser relevante a realização de medições de tensão interfacial entre hidrocarbonetos e as soluções de surfactante para se verificar o efeito do álcool na solubilização dos hidrocarbonetos de modo mais direto.

8. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Etanol - Produção e fornecimento de biocombustíveis**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 15 Nov. 2023.
- ALEXANDRIDIS, P. et al. **Surface Activity of Poly(ethylene oxide)-block-Poly(propylene oxide)-block-Poly(ethylene oxide) Copolymers**, *Langmuir*, n. 10, p. 2604-2612, 1994.
- ALEXANDRIDIS, P.; HOLZWARTH, J. F.; HATTON, T. A. **Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association**, *Macromolecules*, n. 27, p. 2414, 1994.
- BASF. **Products - Lutensol FA 12 K**. Disponível em: <<https://www.homecare-and-i-and-i.basf.com/products/products-detail/Lutensol-FA%2012%20K/30150914>>. Acesso em: 8 Dez. 2022.
- BAUER et al., United States Patent Application Publication (2015). **Method for removal of residual monomers from water-absorbing polymer particles**. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/01/15/83/882bb4af5789b3/US20150322188A1.pdf>>. Acesso em: 14 Dez. 2022.
- BIELAWSKA, M. et al. **Determination of CTAB CMC in mixed water+short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 424, p. 81-88, 2013.
- CAPONETTI, D. et al. **Localization of n-Alcohols and Structural Effects in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate**, n. 13, p. 3277-3283, 1997.
- CHEN, H. et al. **Studying on the properties of Mixed Surfactant Systems**, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, n. 565, 012049, 2020.
- CHODZIŃSKA, A.; ZDZIENNICKA, A.; JAŃCZUK, B. **Volumetric and Surface Properties of Short Chain Alcohols in Aqueous Solution–Air Systems at 293 K**, *J Solution Chem*, n. 41, p. 2226–2245, 2012.

CHU, K. H.; TAN, B. C. **Is the Frumkin (Fowler–Guggenheim) adsorption isotherm a two- or three-parameter equation?**, *Colloid and Interface Science Communications*, 45, 100519, 2021.

EL-DOSSOKI, F. I.; GOMMA, E.A.; HAMZA, O.K. **Solvation thermodynamic parameters for sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium lauryl ether sulfate (SLES) surfactants in aqueous and alcoholic-aqueous solvents.** *SN Appl. Sci.*, n. 1, p. 933, 2019).

FAINERMAN, V. B.; MILLER, R.; AKSENENKO, E.V. **Simple model for prediction of surface tension of mixed surfactant solutions**, *Advances in Colloid and Interface Science*, n. 96, p. 339-359, 2002.

HUANG, J. B.; MAO, M.; ZHU, B.Y. **The surface physico-chemical properties of surfactants in ethanol–water mixtures**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 155, p. 339-348, 1999.

KABANOV, A. V. et al. **Micelle Formation and Solubilization of Fluorescent Probes in Poly(oxyethylene-b-oxypropylene-b-oxyethylene) Solutions**, *Macromolecules*, n. 28, p. 2303-2314, 1995.

KABANOV, A. V.; BATRAKOVA, E. V.; ALAKHOV, V. Y. **Pluronic® block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery**, *Journal of Controlled Release*, n. 82, p. 189-212, 2002.

KHANDOOZI, S. et al. **Enhanced oil recovery using surfactants**, *Chemical Methods*, p. 95-139, 2022

KHATTAB, I.S. *et al.* **Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K.** *Korean J. Chem. Eng.*, n. 29, p. 812–817, 2012.

KUMAR, B. et al. **Effect of short chain length alcohols on micellization behavior of cationic gemini and monomeric surfactants**, *Journal of Molecular Liquids*, n. 172, p. 81-87, 2012.

LI, W. et al. **Effect of ethanol on the aggregation properties of cetyltrimethylammonium bromide surfactant.** *Colloid J*, n. 67, p. 159–163, 2005.

LI, W., et al. **Thermodynamic modeling of CTAB aggregation in water-ethanol mixed solvents.** *Colloid J*, n. 68, p. 304–310, 2006.

LÓPEZ, O. et al. **Influence of the alkyl chain length of alkyl glucosides on their ability to solubilize phosphatidylcholine liposomes**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, n. 193, p. 221-229, 2001.

LU, H. et al. **Non-equilibrium micelles formed by sugar-based surfactants under their Krafft temperature**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, n. 540, p. 167-176, 2018.

MAHLE, J. J. **An adsorption equilibrium model for Type 5 isotherms**, Carbon, n. 40, p. 2753-2759, 2002.

NAZIR, M.; AHANGER, S.; AKBAR, A. **Micellization of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in mixed water–alcohol media**, J. Dispersion Sci. Technol., n. 30, p. 51–55, 2009.

PATEL, K. et al. **Salt induced micellization of very hydrophilic PEO–PPO–PEO block copolymers in aqueous solutions**, European Polymer Journal, n. 43, p. 1699-1708, 2007.

PHAN, C. M. **The surface tension and interfacial composition of water/ethanol mixture**, Journal of Molecular Liquids, n. 342, 117505, 2021.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J.P. **The properties of gases and liquids**, 5th edition, McGraw-Hill, 2001.

PRASAD, K. N. et al. **Surface activity and association of ABA polyoxyethylene—polyoxypropylene block copolymers in aqueous solution**, Journal of Colloid and Interface Science, n. 69, p. 225-232, 1979.

RAFATI, A. A.; GHARIBI, H.; SAMETI, M. R. **Investigation of the aggregation number, degree of alcohol attachment and premicellar aggregation of sodium dodecyl sulfate in alcohol–water mixtures**, Journal of Molecular Liquids, n. 111, p. 109-116, 2004.

REKIEL, E.; ZDZIENNICKA, A.; JAŃCZUK, B. **Adsorption of surfactin at water with ethanol mixture-air interface**, Journal of Molecular Liquids, n. 300, 112240, 2020a.

REKIEL, E.; ZDZIENNICKA, A.; JAŃCZUK, B. **Adsorption properties of rhamnolipid and ethanol at water/ethanol solution-air interface**, Journal of Molecular Liquids, n. 308, 113080, 2020b.

ROEBUCK, K.; TREMBLAY, A.Y. **The self-assembly of twinned boehmite nanosheets into porous 3D structures in ethanol–water mixtures**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 495, p. 238-247, 2016.

ROSEN, J.M., **Surfactants and Interfacial Phenomena**, 3rd ed. Wiley Interscience, Nova Iorque, 2004.

SARKAR, B.; RAVI, V.; ALEXANDRIDIS, P. **Micellization of amphiphilic block copolymers in binary and ternary solvent mixtures**, *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 390, p. 137-146, 2013.

SASKI, W.; SHAH, S.G. **Availability of Drugs in the Presence of Surface-Active Agents I: Critical Micelle Concentrations of Some Oxyethylene Oxypropylene Polymers**, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, n. 54, p. 71-74, 1965.

SCHOLZ, N.; BEHNKE, T.; GINGER, U. R. **Determination of the Critical Micelle Concentration of Neutral and Ionic Surfactants with Fluorometry, Conductometry, and Surface Tension—A Method Comparison**. *J Fluoresc*, n. 28, p. 465–476, 2018.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 4th ed., Butterworth-Heinemann, 1992.

SHAH, S. K.; CHATTERJEE, S. K.; BHATTARAI, A. **Micellization of cationic surfactants in alcohol — water mixed solvent media**, *Journal of Molecular Liquids*, n. 222, p. 906-914, 2016.

SHINODA, K.; YAMAGUCHI, T.; HORI, R. **The Surface Tension and the Critical Micelle Concentration in Aqueous Solution of β -D-Alkyl Glucosides and their Mixtures**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, n. 34, p. 237–241, 1961.

SHIRAHAMA, K.; KASHIWABARA, T. **The CMC-decreasing effects of some added alcohols on the aqueous sodium dodecyl sulfate solutions**, *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 36, p. 65-70, 1971.

SZYSZKOWSKI, B. von. **Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Fettsäuren**, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, n. 64U, p. 385-414, 1908.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Produção e uso do etanol combustível no Brasil**, 2007. Disponível em: http://arquivos.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/producao_etanol_unica.pdf. Acesso em: 15 Nov. 2023.

YASUI, K. **On Some Aspects of Nanobubble-Containing Systems**. *Nanomaterials*, n. 12, p. 2175, 2022

VAZQUEZ, G.; ALVAREZ, E.; NAVAZA, J. M. **Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50°C**, *Journal of Chemical & Engineering Data*, n. 40, p. 611-614, 1995.

VERBRAEKEN, M. C.; BRANDANI, S. (2020). **A priori predictions of type I and type V isotherms by the rigid adsorbent lattice fluid**, *Adsorption*, n. 26, p. 989–1000, 2020.

ZANA, R.; ELJEBARI, M.J. **Fluorescence probing of self-association of alcohols in aqueous solution**, *J. Phys. Chem.*, n. 97, p. 11134–11136, 1993.