

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Exame de Qualificação para Doutorado

Mesofases de Tensoativos e Detergência

Daisy de Fátima Scarparo de Sanctis

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

1. Sumário

2. Introdução

2.1. Tensoativos e seu comportamento em solução aquosa

Rosen [1], define um tensoativo ou surfactante como uma substância que possui atividade de superfície, ou seja, uma substância que, mesmo presente em pequenas concentrações no sistema, adsorve na superfície e interfaces, e altera significativamente as energias livres superficial e interfacial. O entendimento desta propriedade é obtido pelo exame da estrutura molecular da substância.

A estrutura molecular característica de um agente tensoativo é formada por um grupo que tem forte atração pelo solvente, chamado líofilo, e por outro que possui muito pouca atração pelo solvente, chamado líofobo. Estas moléculas são chamadas de heteropolares ou anfipáticas ou ainda de anfífilas. Em relação a água, seu caráter heteropolar é devido a sua estrutura molecular formada de uma parte polar ou hidrófila e outra parte apolar ou hidrófoba. A parte hidrófila é solúvel em água e é formada geralmente por grupos ácidos ou básicos. A parte hidrófoba é insolúvel em água e solúvel em óleos, sendo constituída freqüentemente por cadeias de hidrocarbonetos alifáticos, lineares ou ramificados e radicais aromáticos - alifáticos. Esquemáticamente, a parte hidrófoba é representada por um bastão e a parte hidrófila por um círculo como na figura I [1, 2].

Figura I: Representação gráfica da molécula de tensoativo quando está solubilizada na água.



Ref. Del Nunzio, M. J. [2]

A classificação dos compostos tensoativos considera a natureza dos seus grupos polares [2, 3, 4, 5]:

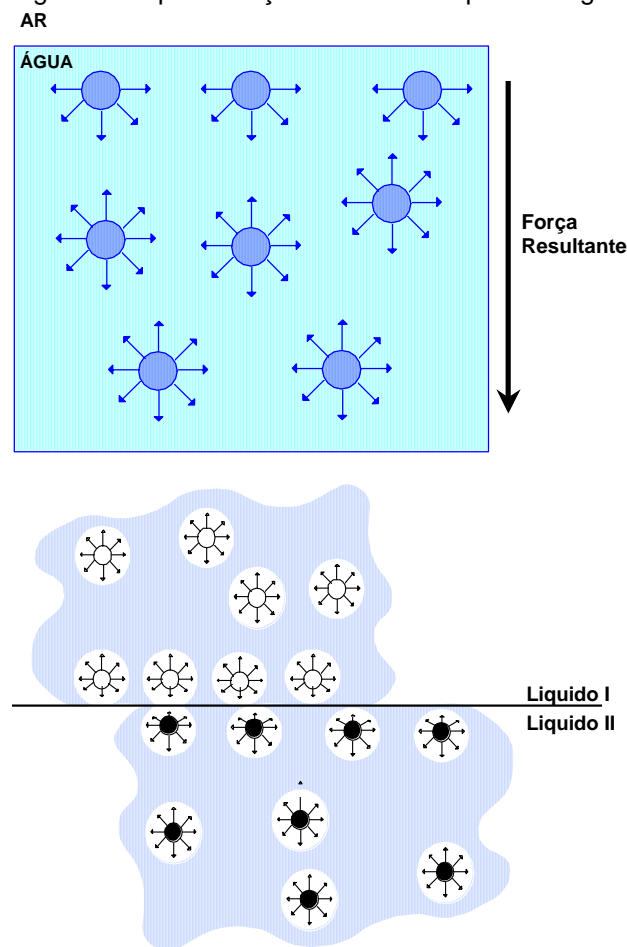
- aniônicos: quando em solução aquosa sofrem dissociação, onde a parte hidrófila da molécula é aniônica. Os cátions geralmente são íons inorgânicos como sódio e cálcio, íon amônio e alcanolaminas. São exemplos: sabões, alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alquil aril sulfonatos, etc.
- catiônicos: quando em solução aquosa sofrem dissociação, onde a parte hidrófila da molécula é catiônica. São exemplos os sais de aminas, sais quaternários de amônio e imidazolinias.
- não iônicos: quando em solução aquosa não sofrem ionização e, portanto, não apresentam carga. Sua solubilidade em água é devida à hidratação dos grupos hidrófilos, via pontes de hidrogênio. São exemplos os alquilaril e álcoois etoxilados e etoxilados-propoxilados, ésteres de álcoois poli-hídricos, as alcanolamidas e aminas etoxiladas.
- anfóteros: quando em solução aquosa ionizam-se para produzirem ânions ou cátions, dependendo do pH. Em meio básico comportam-se como tensoativos aniônicos e em meio ácido, como catiônicos. São exemplos as betaínas e os amino ácidos.

A atividade de superfície dos tensoativos é devida à adsorção, concentração e orientação de suas moléculas nas interfaces e à aglomeração e orientação destas no interior da solução, formando as micelas. A magnitude destes efeitos depende do balanço de solubilidade entre as partes fílica e fóbica das suas moléculas ou íons, trazendo como consequência as propriedades funcionais em solução aquosa, tais como: redução de tensão superficial e interfacial, emulsionante, dispersante, umectante, espumante, antiespumante, solubilizante, etc. São estas propriedades que proporcionam a aplicação dos Tensoativos em formulações detergentes, têxteis, agroquímicas, cosméticas, farmacêuticas, de tintas e vernizes, processamento e tratamento de papéis, metais, petróleo, etc. [6,7]. Neste trabalho será dada atenção às propriedades de redução da tensão superficial e interfacial, concentração micelar crítica e capacidade de emulsificação, solubilização e dispersão de partículas.

2.1. 1. Tensão superficial, interfacial e concentração micelar crítica (cmc)

Segundo Adamson [8], a orientação molecular é um fenômeno muito importante que ocorre nas interfaces líquido - ar e líquido - líquido. Isto depende primariamente das forças intermoleculares, as quais são tipo de van der Waals, exceto no caso em que estão envolvidos íons. As moléculas no interior do líquido sofrem a ação de forças de atração iguais em todas as direções, ao passo que aquelas situadas na superfície de separação líquido - ar ou líquido - líquido estão submetidas à ação de forças não balanceadas. Assim, a tensão superficial de um líquido é definida como a força resultante do desequilíbrio das forças de atração na superfície, entre as moléculas do líquido e as do ar, sendo voltada para o interior da solução e perpendicular à superfície. Do mesmo modo, a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis é resultante do desequilíbrio, na interface, das forças de atração entre suas moléculas. Como estas forças são maiores que as do ar, a tensão interfacial líquido - líquido é em geral menor que a tensão superficial líquido - ar, conforme mostrado na figura 2 [2, 7, 9].

Figura 2: Representação da tensão superficial água/ ar e interfacial líquido I/ líquido II.



Ref. Del Nunzio, M. J. [2]

Segundo Rosen [1], a tensão superficial de um líquido é a medida da energia livre interfacial por unidade de área da interface limite entre o líquido e o ar. A energia livre interfacial é a quantidade mínima de trabalho requerido para criar uma interface. Assim, a tensão interfacial pode ser definida como a quantidade mínima de trabalho requerido para criar uma unidade de área de interface ou para expandi-la por unidade de área. Embora referenciada como energia por unidade de área, a tensão superficial pode ser expressada como força por unidade de comprimento. As unidades típicas são erg/cm^2 ou dyna/cm que são dimensionalmente idênticas. As correspondentes em unidades SI são J/m^2 ou mN/m [1, 8, 10]. Considerando a água como o líquido, a adição de um tensoativo provoca modificações profundas na superfície. Com a dissolução de moléculas de tensoativo em água, os seus grupos hidrófobos alteram a estrutura da água de tal forma que contribuem para o aumento da energia livre do sistema. Como resultado, as moléculas de tensoativo migram para a superfície da água com grande velocidade,

acumulam-se e orientam-se nesta, com a parte hidrófoba voltada para o ar, e reduzem a tensão superficial da solução, pois a atração mútua entre as moléculas de tensoativo é menor que a da água. O grupo hidrófilo das moléculas de tensoativo, entretanto, as mantém em contato com o líquido e previnem a separação de fases. Quando é atingida a concentração limite de moléculas de tensoativo na superfície tem-se a formação de agregados moleculares, de dimensões coloidais, no interior da solução, chamados de micelas. A concentração do início de formação das micelas é definida como a concentração micelar crítica (cmc), determinada pelo ponto de inflexão na curva de abaixamento da tensão superficial em função da concentração da solução. Qualquer quantidade de tensoativo adicionada acima da cmc será utilizada na formação de micelas [1, 2, 10, 11].

Möhle et al [12] mostram a definição de tensão superficial em função da concentração do tensoativo, a partir da relação quantitativa entre o grau de adsorção de um tensoativo nas interfaces líquido-ar e líquido-líquido e a redução da energia livre superficial, deduzida por Gibbs. A equação resultante, conhecida como isoterma de adsorção de Gibbs, é uma forma de cálculo da tensão superficial de soluções binárias diluídas para um raio de curvatura da superfície não muito grande:

Para Tensoativos não iônicos:
$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\delta \sigma}{\delta \ln a} \right)$$

Para Tensoativos iônicos:
$$\Gamma = - \frac{1}{2RT} \left(\frac{\delta \sigma}{\delta \ln a} \right)$$

Onde: Γ = excesso de adsorção do soluto na superfície,

σ = variação da energia livre superficial,

a = atividade do soluto (tensoativo) na solução. Para soluções diluídas, a = concentração = c .

R = constante dos gases perfeitos,

T = temperatura constante, na isoterma.

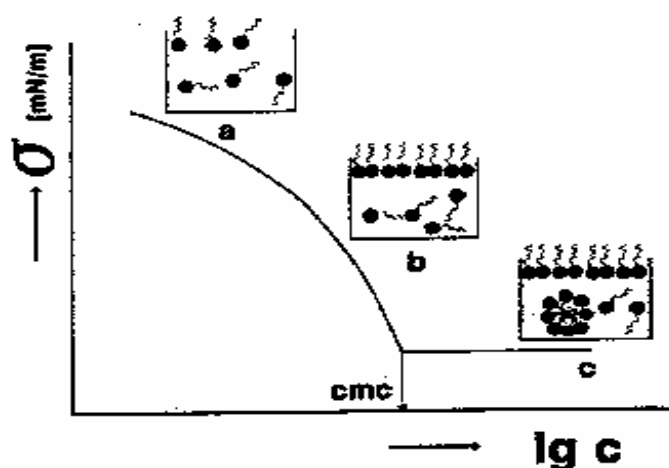
Plotando a tensão superficial contra o logaritmo da concentração de tensoativo, observa-se o comportamento do tensoativo em solução aquosa e a quebra da linha descendente para um segmento reto paralelo ao eixo das abcissas, conforme a figura 3, onde:

(a) muito baixa concentração de tensoativo, na qual algumas moléculas de tensoativo estão adsorvidas na superfície, mantendo um mínimo de moléculas dissolvidas na solução, com conseqüente redução da tensão superficial;

(b) concentração de saturação da superfície com moléculas de tensoativo. Com o aumento de concentração, as moléculas não encontram mais lugar livre no limite da fase e são empurradas para o interior da solução. A redução da tensão superficial atinge seu máximo;

(c) domínio de formação da micela no interior da solução, marcado pelo ponto de inflexão na curva de tensão superficial. Qualquer aumento na concentração de tensoativo não mais altera esta tensão.

Figura 3: Curva de tensão superficial.



Ref. Möhle, L et al [12]

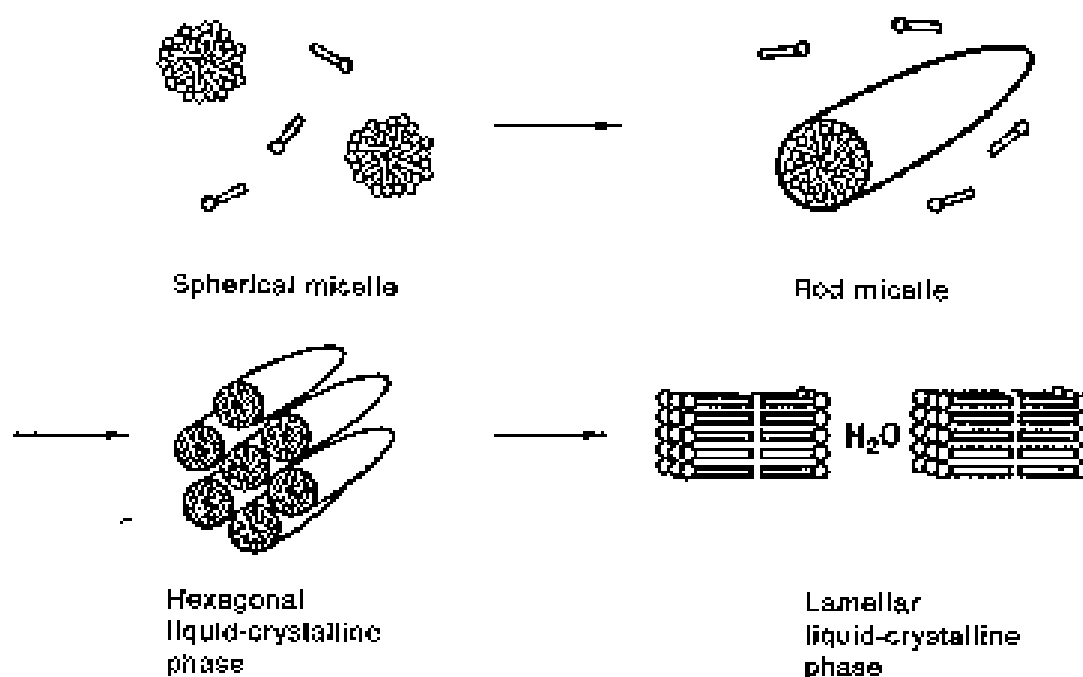
Nas micelas as moléculas estão orientadas com a parte hidrófila voltada para a solução aquosa, formando um núcleo hidrófobo. São, pois, micelas coloidais hidrófilas e geram uma nova e grande interface na solução. As moléculas de tensoativo adsorvidas nas demais interfaces estão em equilíbrio com as das micelas, através da relativamente pequena concentração de moléculas individuais mantidas no interior da solução. Esta é uma propriedade fundamental na detergência, onde as micelas atuam como uma reserva de moléculas de tensoativo para adsorver e emulsionar a sujeira, durante a lavagem.

Quanto menor a cmc, maior é a velocidade de adsorção das moléculas na superfície ou interface sujeira-substrato, e mais eficiente será o tensoativo em menores concentrações [11, 13]. Este tema será melhor abordado no capítulo 4.

A adição de eletrólitos neutros (por exemplo, NaCl) e de STPP nas soluções aquosas de tensoativos aniônicos e não-iônicos reduz a tensão superficial e concentração micelar crítica destes [10, 11, 14]. Rosen [1], relaciona alguns dos principais fatores referentes às estruturas dos tensoativos, que inibem a micelização, tais como: diminuição da cadeia carbônica, ramificação e insaturação no grupo hidrófobo; grupo hidrófilo na posição central da molécula; grupo hidrófilo ionizado.

As micelas em solução aquosa assumem diferentes formas geométricas, como esferas, cilindros (bastões) e discos. Formam fases mesomórficas complexas do tipo líquido-cristalinas lamelares e tubulares, dependendo da natureza dos grupos hidrófobo e hidrófilo do tensoativo, da concentração, da presença e quantidade de eletrólitos, solventes e co-tensoativos e da temperatura. A figura 4 descreve algumas dessas formas micelares que causam um impacto direto sobre as propriedades físicas dos tensoativos, como a viscosidade, o ponto de turvação e a solubilização. O tamanho das formas micelares pode ser medido pelo número de agregação, isto é, número de monômeros por micela [15].

Figura 4: Formas micelares de tensoativos em solução aquosa.



A presença de tensoativo reduz a energia livre superficial ou interfacial de sistemas nos quais as superfícies ou interfaces são grandemente expandidas e pode reduzir a quantidade do trabalho necessário, por exemplo, para umectação de tecidos, emulsificação de óleos e sujeiras oleosas em água, formação de espuma e dispersão de sólidos, facilitando o processo [1].

3. Tensoativos e a formação de cristais líquidos e mesofases

3.1. Cristais líquidos: definição e classificação

Paralelamente aos estados sólido, líquido e gasoso, existem outros estados menos conhecidos da matéria. Vidros, polímeros e cristais líquidos possuem estrutura entre líquidos isotrópicos (limitada ordenação e alta mobilidade das moléculas) e cristais ordenados (anisotrópicos). Os estados da matéria estão relacionados ao movimento das moléculas na sua estrutura. Para descrever a posição de um átomo são necessárias 3 coordenadas. Para uma molécula de N átomos são necessárias 3N coordenadas para descrever a posição de cada átomo e como consequência, há 3N graus de liberdade para o movimento. No estado sólido, as moléculas fazem parte de uma estrutura rígida e portanto os 3N graus de liberdade para cada molécula são de natureza vibracional. No caso de destruição dessa estrutura, seja por efeito de temperatura, pressão ou concentração, as moléculas passam a ter também, liberdade rotacional e translacional. Havendo interação entre essas moléculas, elas passam para o estado líquido. Havendo movimentos independentes, elas estarão no estado gasoso. Esses três estados não são as únicas possibilidades. Podem ocorrer também as mesofases [16].

Uma mesofase é o estado da matéria próprio de algumas substâncias, cujas moléculas exibem apenas graus de liberdade translacional ou rotacional parciais sob certas condições, como por exemplo, sob efeito de temperatura, gerando um fluido cujas moléculas possuem estrutura ordenada, chamado de cristal líquido [16].

Propriedades dependentes de direção (anisotropia) são observadas somente para estruturas que possuem um arranjo ordenado de suas moléculas, independente do estado de agregação. Se a ordem é tridimensional, então a substância é um sólido cristalino, enquanto que ordens uni ou bidimensionais são características de líquido-cristalinos ou cristais líquidos [17].

Os cristais líquidos fluem como líquidos isotrópicos, mas suas propriedades mecânicas e óticas são anisotrópicas como nos cristais, sendo estruturas extremamente ordenadas que apresentam temperatura de fusão e birrefringência. São detectados quando observados em luz polarizada ou outras técnicas tais como análise térmica diferencial, difração de raio X e NMR (Nuclear Magnetic Resonance) e diagramas de solubilidade. Soluções isotrópicas aparecem escuras na luz polarizada [5, 10, 16, 17, 18].

A classificação dos cristais líquidos é baseada no método de sua formação ou destruição [17]:

Cristais líquidos cristalinos termotrópicos são fases pelas quais passam líquidos orgânicos puros dentro de determinada faixa de temperatura.

Cristais líquidos cristalinos liotrópicos são sistemas binários ou de multicomponentes de substâncias orgânicas dispersadas num solvente, cuja formação depende da concentração, sendo formados principalmente por moléculas anfifílicas como os tensoativos, fosfolípidos ou glicerídeos. Para sua formação e estrutura é muito importante o tipo de solvente, visto que o líquido será parte integral da estrutura líquida cristalina. Geralmente o solvente é a água.

Aproximadamente 5% dos compostos orgânicos são transformados em cristais líquidos no seu ponto de fusão, sendo líquidos anisotrópicos termodinamicamente estáveis e também conhecidos como mesofases. Dependendo do arranjo molecular, as estruturas das fases líquido-cristalinas podem ser classificadas em esmélicas, nemáticas e colestéricas.

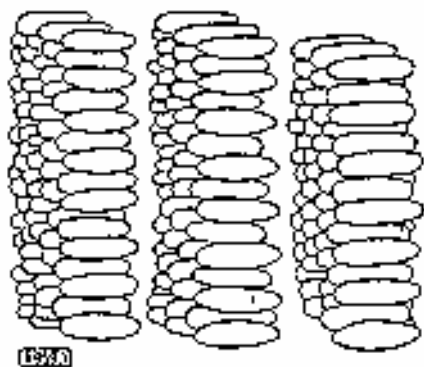
3.1.1. Estrutura e Propriedades das fases líquido-cristalinas

Fases líquido-cristalinas esmélicas, nemáticas e colestéricas podem ser distinguidos com base nas suas propriedades ópticas, reológicas e termodinâmicas.

3.1.1.1. Fases líquido-cristalinas esmélicas

A estrutura característica das fases esmélicas (figura 5) é do tipo bidimensional, com suas moléculas arranjadas em camadas altamente ordenadas, o que confere alta viscosidade e tensão superficial ao sistema. Foi observada primeiro em sabões sob luz polarizada.

Figura 5: Modelo da estrutura da fase esmélica.



Dependendo do arranjo molecular é possível distinguir pelo menos 5 estados esmélicos diferentes nomeados pelos símbolos A até E. As estruturas dessas fases podem ser detectadas preferencialmente por análise térmica diferencial, microscopia, análise de difração de raios-X e diagramas de solubilidade.

3.1.1.2. Fases líquido-cristalinas nemáticas

As fases nemáticas (figura 6) exibem uma estrutura orientada numa direção preferencial ao longo de um eixo molecular com seus centros de massa randomicamente orientados dentro de regiões relativamente pequenas, o que confere menor viscosidade ao sistema do que as fases esmélicas. Em cristais líquidos

nemáticos, a orientação molecular preferencial é sujeita a contínuas mudanças com ângulos não definidos, sendo fortemente dependente da temperatura. O longo eixo molecular é também a direção de máxima polarizabilidade e então a birrefringência e a anisotropia diamagnética são positivas. A anisotropia dielétrica pode ser positiva ou negativa e depende da variação da polarização de mudança e orientação em diferentes direções axiais que são determinadas pela estrutura molecular.

Figura 6: Modelo da estrutura da fase nemática.

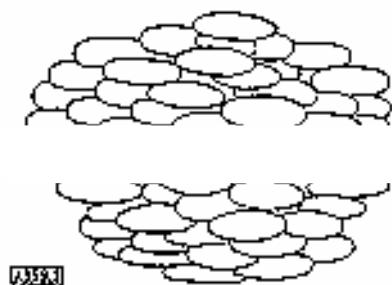
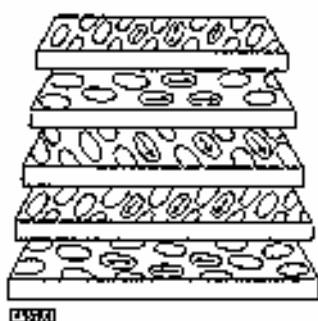


Fig. 3. Structural model of a nematic phase.

3.1.1.3. Fases líquido-cristalinas nemáticas

Mesofases colestéricas (figura 7) representam um caso especial das estruturas nemáticas, sendo também caracterizada por orientação paralela dos eixos longos das moléculas, mas que variam regularmente de lugar para lugar, com ângulos definidos. Devido a forma quiral das moléculas, há uma direção preferida uniforme dentro de uma dada camada que sofre rotação em uma direção uniforme com um ângulo constante relativo àquele na camada adjacente, formando uma estrutura torcida helicoidal. Derivados de colesterol foram os primeiros compostos onde foram observadas fases colestéricas. As transições de fases colestéricas-nemáticas podem ser induzidas termicamente ou por aplicação de campo elétrico e magnético. A maioria das suas propriedades óticas resultam da estrutura torcida.

Figura 7: Modelo da estrutura da fase colestérica.



3.1.1. Importância e campo de aplicação

Em cosméticos os cristais liotrópicos são os mais comuns. Uma das vantagens do uso deste tipo de estrutura é a proteção de materiais lipofílicos da degradação térmica e fotodegradação e um transporte mais lento para o estrato córneo dos componentes que estão envolvidos na fase líquida cristalina.

Alguns compostos orgânicos utilizados em cosméticos favorecem a formação de cristais líquidos tais como lauril sulfato de sódio em xampus e álcoois graxos de cadeia carbônica longa (cetoestearílico), alquilpoliglicosídeos, PPG-15 estearil éter em emulsões. Estes componentes formam estruturas mistas com o tensoativo não iônico etoxilado altamente empacotadas. Quanto maior o comprimento de cadeia etoxilada, maior a capacidade de reter água intermolecularmente. Na emulsão O/ W estas estruturas são imaginadas como pequenos pedaços ou glóbulos dispersos na fase aquosa, que auxiliam na hidratação da pele liberando água lentamente, pois a água intermolecular está menos disponível à evaporação. Sabões de TEA (estearatos, palmitatos) também podem formar estas estruturas, porém retem muito menos água intermolecularmente devido ao menor tamanho do grupo hidrofílico. Em investigações in vivo, foi observado que fases líquido cristalinas podem incrementar até três vezes o tempo que a pele pode reter umidade, comparando com emulsões que não possuem tais fases [10].

3.1.2. Tenssoativos: de soluções micelares até a formação de mesofases líquido-cristalinas

A origem do processo de agregação dos monômeros de tenssoativos (micelas) reside no fato de que a energia de interação entre a água e os grupos hidrófobos das moléculas do tenssoativo, é energeticamente desfavorável e o sistema tende a reduzir essa interface o quanto possível. Os grupos hidrófilos ou os grupos iônicos e seus contraíons não cobrem completamente a superfície micelar.

Entre os grupos hidrófilos existe uma interface energeticamente desfavorável em que as cadeias de hidrocarbonetos estão em contato direto com a fase aquosa. Assim, as micelas globulares apresentam tendência de aumentar a estruturação para reduzir esta interface e finalmente atingem o estado de fases lamelares em que a parte hidrocarbônica do interior micelar está totalmente coberta pelos grupos hidrófilos. A formação da fase lamelar em muitos sistemas ou em baixas concentrações é evitada pela repulsão entre as cabeças hidrófilas dos tenssoativos, que são mantidas a uma distância mútua tão grande quanto possível. Esta repulsão é sobreposta em altas concentrações de tenssoativos em água pela energia de interação intermicelar que é grande e onde são formadas as fases líquido-cristalinas.

Com o aumento da concentração do tenssoativo na solução aquosa são obtidas diferentes formas micelares na seqüência de esféricas, bastões e discos. Em altas concentrações de tenssoativo são obtidas mesofases líquido-cristalinas com diferentes aparências sendo a ordem em função da concentração dada por: cúbica, hexagonal, isotrópica, lamelar e hexagonal inversa (figura 4).

As fases liotrópicas normalmente observadas são a cúbica, a hexagonal e a lamelar, que são óticamente anisotrópicas e apresentam birrefringência. A existência dessas fases depende da estrutura do tenssoativo, dos seus grupos hidrófilos e seus contraíons. Em geral, são formadas por tenssoativos contendo grupos hidrófilos volumosos ou por compostos com contraíons fortemente solvatados [20].

Fases cúbicas como primeira fase líquido cristalina são formadas a partir de micelas esféricas e são observadas em compostos iônicos com contraíons fortemente solvatados (tenssoativos catiônicos com contraíons F^- , Cl^- , OH^- e aniônicos com contraíons Li^+) e em não iônicos com longos grupos polietoxi. Aplicando regras geométricas para micelas globulares, obtém-se a área de superfície “a” por molécula de tenssoativo na micela ($a = 3v/r$, onde “v” é o volume da cadeia hidrófoba e “r” é o raio da micela) [20].

Fases hexagonais como primeira fase líquido-cristalina são formadas a partir de micelas tipo bastões e são observadas em soluções aquosas de tenssoativos com contraíons fracamente solvatados, que por conseqüência, estão fortemente ligados na interface micelar. A carga micelar e a repulsão mútua dos grupos hidrófilos, são muito reduzidas, favorecendo o seu empacotamento e mudando a forma das micelas para bastões, que acomodados para reduzir a energia requerida pelas forças repulsivas, formam as fases hexagonais. A área requerida por cada molécula de tenssoativo, neste caso, é dada por $2v / r$. Exemplos são as soluções aquosas de sabões e de tenssoativos catiônicos do tipo alquilpiridino e cloreto de alquiltrimetilamônio. Essa transição de micelas esféricas para bastões pode ser determinada por medidas de condutividade [20].

Soluções aquosas de baixa concentração de tenssoativos com contraíons fracamente solvatados, podem também passar de micelas esféricas a bastões através da adição de pequeno excesso de sal (por exemplo, cloreto de sódio) para reduzir a repulsão mútua entre os grupos hidrófilos e então permitir a formação de micelas na forma de bastões [20].

Fases lamelares como primeira fase líquido-cristalina são formadas a partir de micelas tipo disco e são geralmente observadas para tenssoativos com dupla cadeia carbônica na porção hidrófoba da molécula, como por exemplo, haletos de dialquildimetilamônio e bis-2-etilhexilsulfossuccinato de sódio. Lipídeos formam micelas lamelares, mesmo em concentrações muito baixas. Para tenssoativos com baixa cmc, a concentração limite para formação de fases lamelares pode ser muito baixa. Por exemplo, cloreto de dihexadecildimetilamônio forma uma fase líquido-cristalina em solução aquosa na concentração de aproximadamente 3%. Isto evidencia que as lamelas de tenssoativo estão muito distantes uma das outras devido a forte repulsão de carga entre as camadas. A área requerida por cada molécula de tenssoativo, no caso de micelas na forma de disco, é dada por v / r .

As diferentes fases lamelares podem ser determinadas por técnicas de espalhamento de raios-X de pequeno ângulo (SAXS), espalhamento de neutrons de pequeno ângulo (SANS) e por microscópio de polarização (observa-se as texturas birrefringentes das fases hexagonais e lamelares (figuras 8 e 9)).

Fases líquido-cristalinas nemáticas podem surgir em pequena faixa de concentração para alguns tenssoativos em solução, em especial, os iônicos, ao redor da transição de fase isotrópica para lamelar ou hexagonal. Fases termotrópicas nemáticas são formadas quando as fases líquido-cristalinas, compostas de micelas na forma de bastões ou discos são fundidas. A quebra da ordem cristalina ocorre em diversas etapas. A última fase líquido-cristalina formada antes da solução isotrópica é a nemática, na qual as moléculas perdem sua ordenação e seus centros de massa, mas matém certa direção ao longo dos longos eixos das moléculas. Nas fases nemáticas liotrópicas, as micelas não isométricas são formadas também por micelas tipo discos e bastões, que, entretanto, são compostas por sistemas ternários ou quaternários de composto orgânico (n-álcoois, etc), eletrólitos e tenssoativo. Essas fases nemáticas

liotrópicas podem ser orientadas em campo magnético. Os sistemas são diamagnéticos, mas a anisotropia da suscetibilidade diamagnética ao longo e perpendicular a cadeia do hidrocarboneto é grande o bastante para resultar em uma força de magnitude suficiente para orientar as micelas. Se anéis aromáticos forem incorporados a cadeia do hidrocarboneto, estes se orientarão paralelo ao campo magnético. A textura da fase é reconhecida no microscópio de polarização (figuras 10 e 11).

As fases nemáticas liotrópicas ou termotrópicas podem ser transformadas em colestéricas pela adição de compostos com centro assimétrico.

Dessa forma, muitas soluções de tensoativo/ água ou tensoativo/ água/ composto orgânico (por exemplo hidrocarboneto) podem apresentar fases líquidas cristalinas em função do balanço de solubilidade da água e/ ou hidrocarboneto no tensoativo (5, 10, 18, 19).

Em médias concentrações, é formada uma fase intermediária viscosa com formato hexagonal que consiste de um arranjo de micelas com forma de bastões de modo a obter uma fase hexagonal. Esta fase é irregular e possui estrutura de líquido isotrópico.

Em mais altas concentrações de tensoativo são formadas estruturas extremamente ordenadas e empacotadas como uma fase lamelar. Esta fase é consideravelmente menos viscosa que a hexagonal e consiste de duplas camadas de moléculas tensoativos (ou tensoativo/ composto orgânico) arranjadas paralelas umas as outras, onde a água é empacotada entre as camadas. A dupla camada de tensoativos se comporta como um cristal. A água presente entre as camadas é responsável pela menor viscosidade e fluidez. Assim são unidades estruturais grandes muito organizadas, rígidas, com pouca flutuação na composição, termodinamicamente estáveis e com propriedades físicas de líquidos (fluidez, mobilidade) e de sólidos (ordenação das moléculas, anisotropia ótica e birrefringência), sendo por isso denominadas de mesofases ou fases mesomórficas. A fase líquido cristalina apresenta tensões interfaciais extremamente baixas tanto em relação ao óleo, como à água, reduzindo a energia do sistema.

3.1.2. Métodos de análise e alguns resultados

Cristais líquidos são detectados por diferentes técnicas, as quais serão comentadas a seguir.

3.1.2.1. Tensão superficial

A partir da equação para micelas globulares de $a=3v/r$ e tomando o caso da situação extrema em que “r” pode ser igual ao comprimento da cadeia carbônica “l”, o volume “v” é dado pela secção transversal “a⁰” e “l” e, então, $a \geq 3 a^0$. Nesse caso, o sistema pode formar somente micelas esféricas com raio “r” menor que o comprimento da cadeia de hidrocarboneto estirada e o tamanho micelar na solução isotrópica muda pouco com o aumento da concentração a partir da concentração micelar crítica (cmc) até a faixa líquido cristalina. O parâmetro “a” pode ser calculado a partir de medidas de tensão superficial aplicando a equação da isoterma de adsorção de Gibbs, assumindo que “a” na monocamada é igual aquele na superfície micelar. [20].

Illner [21] comenta que os valores das tensões superficial e interfacial são determinados pela fração de área interfacial hidrocarboneto/ água que não está coberta pelos grupos hidrofílicos dos tensoativos. Se esta área tende a zero, a tensão interfacial se aproxima de zero e a tensão superficial atinge o menor valor. Há também a contribuição do empacotamento das moléculas de tensoativo na interface. Tensões interfaciais da solução de tensoativo acima de 1 mN/m indicam a presença de micelas globulares, valores entre 0,1 e 1,0 mN/m indicam a presença de micelas tipo bastões e valores abaixo de 0,15 mN/m corresponde a estruturas de bicamadas. A presença de hidrocarbonetos na solução aquosa de tensoativo, faz a tensão superficial diminuir em função da solubilização micelar do hidrocarboneto.

3.1.2.2. Diagrams de solubilidade (diagramas de fase).

Os diagramas de fase das misturas de substâncias em concentrações e temperaturas pré-estipuladas, podem ser construídos com base na inspeção visual, com e sem luz polarizada, após homogeneização e estabilização por um período de tempo (suficiente para visualização da completa separação de fases) das amostras colocadas em tubos de vidro calibrado. A estrutura das fases líquido cristalinas no diagrama de fases pode ser determinada por microscopia de transmissão de eletron e a textura característica das fases pode ser identificada por microscópio de polarização [21].

Por exemplo, o tensoativo catiônico cloreto de dodeciltrimetil amônio forma fases cúbicas em concentrações ao redor de 40% em água. Os diagramas de fase para cadeias carbônicas maiores que dodecil, também são similares. A fase líquido-cristalina é separada da solução isotrópica através de uma região de 2 fases, o que evidencia que a transição de fases é de primeira ordem, onde as forças atrativas e repulsivas são importantes para a formação da fase líquido-cristalina. No caso da presença de somente forças repulsivas, o número de moléculas de tensoativo aumentaria continuamente em função do aumento da concentração e a ordenação do sistema seria cada vez maior. Entretanto, o sistema

permanece em uma solução isotrópica, sendo que, com o aumento da concentração, ocorre separação de 2 fases (uma fase líquido-cristalina densa, viscosa e uma solução menos densa isotrópica) e o sistema se contrai devido a presença de forças atrativas. A fase líquida cristalina cúbica assim formada possui uma temperatura de fusão, acima da qual essa fase não se forma [20].

Quando a concentração de micelas é aumentada em temperatura acima da temperatura de fusão, sistema se aproxima fase hexagonal, sendo esta transição novamente de primeira ordem indicada pela presença de 2 regiões de fases. A fase anterior a hexagonal é a mudança de micelas esféricas para bastões que, em solução aquosa, são mais densamente empacotados para reduzir a energia requerida pelas forças repulsivas [20].

Fases lamelares como primeira fase líquido-cristalina são geralmente observadas para tensoativos com dupla cadeia carbônica na porção hidrófoba da molécula, onde as 2 regiões de fase são geralmente mais largas que para tensoativos com cadeia carbônica simples. Nestes sistemas micelas na forma de discos e bastões estão em equilíbrio na região do diagrama de fases da forma hexagonal até a lamelar, o que pode ser acompanhado por mudanças de concentração e temperatura ou por adição de sal. A fase lamelar para tensoativos com dupla cadeia carbônica estão confinadas sobre uma fase isotrópica de baixa viscosidade. Esta fase pode existir numa grande área ou até estar confinada sobre fases micelares inversas. O mesmo não acontece para tensoativos com uma única cadeia carbônica, cujas fases lamelares são restritas a pequenas faixas de concentração próxima ao eixo das abscissa, com composto hidratado fundido preenchendo o restante do diagrama de fases [20].

3.1.2.3. Viscosidade

As viscosidades devem ser determinadas em equipamentos que permitam a leitura de baixas viscosidades, geralmente entre a viscosidade da água e 30mPas (viscosímetro capilar) e em equipamentos que permitam leitura de altas viscosidades (reômetros).

Soluções aquosas com micelas esféricas possuem baixa viscosidade, devido a alta rotação de suas moléculas. A magnitude é dada pela Lei de Stokes-Einstein: $\eta = \eta_s (1 + 2,5 \phi)$ onde η_s = viscosidade do solvente e ϕ = fração de volume do tensoativo solvatado. Soluções aquosas com fases cúbicas possuem viscosidade muito mais alta, geralmente são géis, o que confere a característica de elasticidade [20].

Micelas na forma de bastões giram livremente no campo de cisalhamento devido a forte interação mútua entre elas (provavelmente devido a ligações hidrogênio que estão envolvidas na energia de contato entre dois bastões), favorecendo o aumento de viscosidade acima da concentração de sobreposição dos seus volumes rotacionais. A energia de interação entre as micelas pode aumentar muito sob cisalhamento e com isto aumentar a viscosidade. Por exemplo soluções diluídas de tensoativos catiônicos com pequenas micelas glogulares tornam-se viscoelásticas sob cisalhamento [20, 21].

3.1.2.4. Espalhamento de luz.

A formação da fase líquido-cristalina pode ser determinada pela forma do potencial ao redor das partículas. A existência de uma pequena depressão na curva de potencial de repulsão evidencia a formação da fase líquido-cristalina [20].

Micelas esféricas de tensoativos iônicos são sempre fortemente carregadas. Sistemas com tensoativos de baixa cmc e portanto baixa força iônica mostram longas faixas de forças eletrostáticas e as micelas se formam uma muito próxima da outra devido a mútua repulsão. Essa ordem de proximidade pode ser determinada por medidas de espalhamento de raios-X de pequeno ângulo (SAXS) e espalhamento de neutrons de pequeno ângulo (SANS) [20].

Na faixa de comprimento de onda de neutrons, as dimensões das micelas podem ser determinadas em função da dependência angular da radiação espalhada. O espalhamento máximo pode ser entendido como uma banda máxima de Debye-Scherrer e a distância média entre as micelas pode ser diretamente obtida da posição de máximo espalhamento de acordo com a equação de Bragg [20]:

$$d = \lambda n / 2\pi (1 / \sin(\Theta / 2))$$

onde:

d = distância média entre as micelas; n = índice de refração; λ = comprimento de onda e Θ = ângulo de espalhamento entre a luz incidente e espalhada.

A função de correlação das curvas de espalhamento, o raio da parte hidrófoba e o potencial ao redor da micela podem ser obtidos da teoria de Hayter [20]. O fator de estrutura "S" para $(\Theta=0)$ pode ser obtido dos valores extrapolado e medido da compressibilidade osmótica do sistema:

$$S = I_{sc}(\Theta=0)_{exp} / I_{sc}(\Theta=0)_{extrapol.}$$

Este valor sendo conhecido, pode ser usado na interpretação dos dados de espalhamento de luz:

$$R = k \cdot P \cdot S, \text{ onde}$$

P = fator de espalhamento que contém o volume de espalhamento das partículas de razão Rayleigh R.

Resultados dessa técnica mostram que micelas esféricas possuem raio hidrófobo semelhante ao comprimento da cadeia carbônica estendida do tensoativo.

Hoffmann [20], comenta as medidas de espalhamento de luz para tensoativos catiônicos com cadeias carbônicas, concentração micelar crítica e concentração de sal similares (cloreto de hexadecilpiridino (micelas esféricas), sal de hexadecilpiridino (micelas na forma de bastões) e brometo de hexadecil octildimetilamônio (micelas na forma de discos), todos em solução com 0,01M de NaCl). Os dados mostram que a concentração de sobreposição das micelas do tensoativo com dupla cadeia carbônica, é atingida em concentrações de solução maiores que para os tensoativos com cadeia carbônica simples. Isto é explicado pelo fato que micelas na forma de disco, podem acomodar muito mais moléculas de tensoativos que as formas esférica e bastão. A intensidade de luz passa por um máximo com o aumento da concentração, o que sinaliza que o tamanho dos discos passa por um máximo.

A técnica SANS também pode mostrar o alinhamento das micelas tipo disco na fase nemática. Tais medidas são facilitadas pelo fato que a amostra é orientada na fase nemática num campo magnético mantendo sua orientação com a redução da temperatura até aquela da fase lamelar.

3.1.2.5. ^1H -NMR-linewidth

NMR-linewidth de protons da cadeia de hidrocarboneto é uma medida que é pouco afetada pela forte repulsão eletrostática entre as micelas dos tensoativos iônicos. Praticamente não há mudança no sinal na faixa de diluída até alta concentração, devido a rápida rotação das micelas isométricas [20].

Hoffmann [20], reporta dados de NMR para o crescimento de micelas na forma de discos com o aumento da concentração até a concentração de sobreposição de suas estruturas, para tensoativos com dupla cadeia carbônica (cloreto de hexadecilpiridino com e sem 10mM de NaCl e brometo de hexadecil octildimetilamônio). As bandas dos sinais de proton em função da concentração primeiro aumentam e atingem um patamar depois da concentração de sobreposição.

3.1.2.6. NMR-Quadrupolo

A orientação da fase nemática em um campo magnético pode ser mostrada por medidas de NMR-quadrupolo em D_2O . Uma fase lamelar não orientada possui característica de "Pake-spectrum" (bandas largas), enquanto uma fase orientada fornece 2 linhas pontiagudas. A partir do tamanho da fenda é possível obter o parâmetro de ordem média para as moléculas D_2O orientadas. O gráfico do tamanho da fenda contra a temperatura não mostra nenhuma descontinuidade na temperatura de transição de fase de nemática para fase lamelar. Este resultado é uma forte indicação que as micelas tipo disco não mudam seu tamanho na concentração de transição, mas perdem seu grau de liberdade translacional para movimentarem-se.

3.1.2.7. Microscopia ótica

As texturas birrefringentes das fases hexagonais e lamelares típicas de soluções aquosas de tensoativos podem ser observadas por microscópio de polarização (figuras 8 e 9) [20].

Figura 8: Micrografia polarizada: textura da fase líquido cristalina hexagonal.

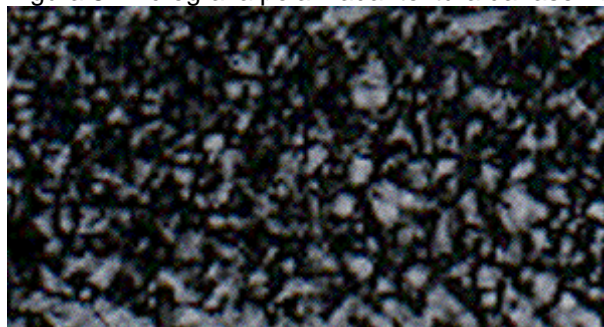
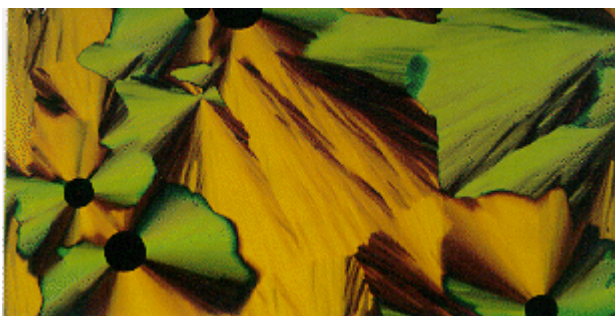


Figura 9: Micrografia polarizada: textura da fase líquido cristalina lamelar.



Fases nemáticas também podem ser observadas no microscópio de polarização, com texturas variando de estruturas periódicas de listas (periodicidade uni-dimensional) a texturas de pontos de superfície bi-dimensional.

Figura 10: filme nemático unidimensional colocado sobre substrato isotrópico

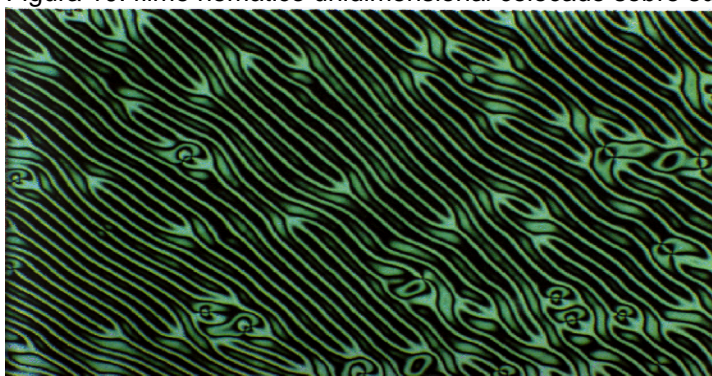
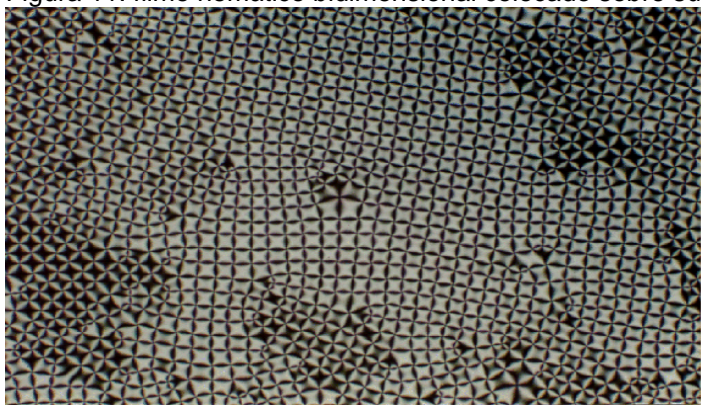


Figura 11: filme nemático bidimensional colocado sobre substrato isotrópico



Yatagai [23], realizou observações em microscópio de polarização de fases líquido-cristalinas de misturas ternárias, recém preparadas, de tensoativo aniônico, substâncias oleosas líquidas e água. A cela de caminho ótico de 1 mm foi colocada no microscópio na posição horizontal, sendo que foi observado o fenômeno diâmico que ocorreu na interface da mistura do óleo/ solução de tensoativo na relação 50/ 50 a 20°C. As soluções aquosas dos tensoativos foram preparadas em concentrações variando de 0 a 0,3 mol/l. A presença e as texturas das fases líquido-cristalinas também foram analisadas sobre uma lâmina de vidro colocada na luz polarizada. Foi observado que dodecil sulfato de sódio (SDS) e dodecilbenzeno sulfonato de sódio (LAS) não formaram fases líquido-cristalinas com n-alcenos de diferentes comprimentos de cadeia carbônica (6 a 12). Entretanto foram observadas fases líquido-cristalinas para soluções aquosas de determinadas concentrações desses tensoativos com compostos polares do tipo álcoois graxos com comprimento de cadeia carbônica de 5 a 10 e ácidos graxos com cadeia carbônica de 6 a 9. A presença de fases líquido-cristalinas está associada a formação de um filme misto de tensoativo e óleo na interface. Óleos polares possuem alguma atividade de superfície e podem adsorver na interface, formando esse filme misto, que pode crescer até a formação de multicamadas e finalmente compor a fase líquido-cristalina em concentrações acima da concentração micelar crítica. Para misturas de SDS/ fase oleosa, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica da fase oleosa, menor foi a concentração de formação de fases líquido-cristalinas. Para LAS, o comportamento foi oposto ao SDS. Tensoativo com cadeia carbônica ramificada (alquilbenzeno sulfonato de sódio ramificado - DBS) não formou fases líquido-cristalinas com nenhuma das fases oleosas estudadas. Tanto no caso de LAS,

como no caso de DBS foi observado a formação espontânea de emulsão próxima a interface. As observações microscópicas da mistura octanol/ solução 0,05 mol/l de SDS, revelaram que a fase líquido-cristalina é dispersada na solução externa de SDS, desaparecendo sem haver crescimento. Em mais altas concentrações de SDS, foi possível observar após 4 horas a formação de pequenas esferas (gotas anisotrópicas) e estruturas tipo tubos mielínicos na solução de SDS próximo do limite com fase líquido-cristalina. Após 24 horas de estabilidade, foi observado texturas de listras e mosaicos características de cristal líquido liotrópico de estrutura lamelar, similar ao sabão. Quando as fases líquido-cristalinas foram depositadas em camadas, houve espessamento em direção a solução aquosa que aumentou com a elevação da concentração de SDS. A formação de fase lamelar é mais evidente com o aumento da cadeia carbônica do álcool graxo que compõe a fase oleosa. O mesmo comportamento foi observado para o ácido graxo em contato com a solução de SDS. Com LAS/ octanol foi observada a formação de fase líquido-cristalina estável em baixas concentrações de LAS (0,25 mol/l), que após 4 e 24 horas de estabilidade, apresentam-se ao microscópio como estruturas de leque, características de cristal líquido de estrutura hexagonal. Assim foi concluído que as estruturas que compõem o cristal líquido (lamelar ou hexagonal) e portanto o empacotamento das moléculas na interface, são dependentes da estrutura molecular do tensoativo. LAS apresenta um menor empacotamento das moléculas que o SDS, devido a presença do anel benzeno.

Lim [24] utilizou video microscopia para fazer observações diretas do mecanismo dinâmico de contato e formação de fases intermediárias da solução aquosa 1% de tensoativo não iônico (álcool dodecil etoxilado com 5 moles de óxido de eteno) com fase oleosa polar (álcool oleico) à 30 °C, que é próxima a temperatura de turvação do tensoativo na solução. O equipamento consiste de um microscópio convencional e um termostatizador. O método consiste de colocar em contato uma única gota de óleo (diâmetro de 30 a 150 μm) com grande volume da solução de tensoativo em uma cela de vidro verticalmente orientada tendo uma seção transversal retangular. Também realizou observações para um filme fino de óleo sobre uma superfície sólida imerso na solução de tensoativo agitada. Os resultados foram muito próximos aqueles obtidos por Yatagai [23] com relação a formação da fase líquido-cristalina e para a sua interpretação, foi utilizada a teoria de difusão das moléculas entre as duas fases para estimar o tempo requerido para a formação de cristais líquidos. Através desta técnica é possível observar o inchamento da gota de óleo com água e tensoativo, a formação de fase lamelar e o crescimento de estruturas tipo cristais mielínicos e finalmente a transformação da fase oleosa em cristal líquido, com quebra das estruturas mielínicas que são lançadas na solução.

3.1.2.6. Condutividade

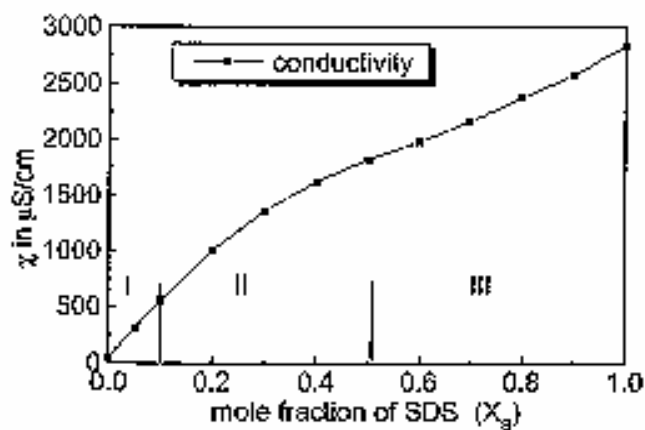
Medidas de condutividade fornecem informações sobre a concentração dos carregadores de carga elétrica e sua mobilidade. Para misturas de tensoativos, também fornecem informações sobre a densidade de carga das micelas e seu grau de dissociação [21].

A transição de micelas esféricas para bastões para tensoativos com uma única cadeia carbônica pode ser determinada por medidas de condutividade. Devido ao alto empacotamento dos grupos hidrófilos e a mais alta densidade de carga da superfície das micelas, o grau de dissociação das micelas com formato de bastões é menor que para as micelas esféricas. Assim a condutividade para micelas tipo bastões é baixa. A concentração de transição de micelas esféricas para bastões é mostrada como uma segunda quebra na curva do gráfico de condutividade versus concentração [20].

Illner [21] realizou medidas de condutividade de soluções aquosas contendo tensoativo anfótero óxido de tetradecildimetil amino (C_{14}DMAO), tensoativo aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) e hexanol como um co-tensoativo não iônico. Verificou que para pequenos valores da fração molar de SDS ($0 < X_{\text{SDS}} < 0,4$), a condutividade permanece quase que constante com o aumento da concentração de hexanol, visto que as micelas estão na forma de bastões com nenhuma ou fraca dupla camada elétrica fixa e a adição de hexanol não pode deslocar os contraíons. Para $X_{\text{SDS}} < 0,3$ é formada a fase transparente birrefringente, cujos valores de condutividade dependem muito pouco do aumento da concentração de hexanol e são cerca de 15 vezes menores que os valores da fase transparente isotrópica. Para altos valores ($0,5 < X_{\text{SDS}} < 1,0$), a condutividade aumenta e passa por um máximo, o que foi relacionado ao desprendimento dos contraíons da superfície micelar. Explicou que, micelas com X_{SDS} aproximadamente de 0,5 são globulares ou bastões muito pequenos, tendo uma forte dupla camada elétrica fixa. A adição de hexanol, que possui grupos hidrófilos não carregados, diminui a densidade de carga sobre a superfície micelar, visto que separa os grupos hidrófilos SDS, o que leva ao desprendimento dos contraíons da dupla camada fixa. Também para $X_{\text{SDS}} > 0,5$ há a contribuição da transição de micelas globulares em esféricas com o aumento da concentração de hexanol. Há grande interação repulsiva entre as micelas esféricas, o que justifica um máximo de condutividade em misturas altamente carregadas. Dessa forma diminui a contribuição das micelas globulares para a condutividade devido ao desprendimento dos contraíons. Na ausência de hexanol (figura 12), pode-se verificar 3 regiões na curva de condutividade das misturas

C₁₄DMAO/ SDS, explicada em termos das mudanças na densidade de carga na interface micelar. Na região I, a condutividade aumenta linearmente com o aumento da densidade de carga, já que todos os contraíons estão livres e contribuem para a condutividade, enquanto que micelas bastões não contribuem para a condutividade. Na região II, com mais alta densidade de carga, o aumento na condutividade é menos íngreme e não linear, visto que mais e mais contraíons são fixados na superfície micelar. Na região III, estão presentes micelas esféricas e a condutividade deveria ser constante, visto que essas micelas regulam a densidade de carga, aumentando o número de agregação. Na realidade foi observado um pequeno aumento da condutividade, explicado em função da pequena variação do número de agregação nas micelas esféricas.

Figura 12: Condutividades de soluções aquosas de concentração total 100mM de C₁₄DMAO/ SDS como função da razão molar de SDS ($X_a=X_{SDS}$).



Para tensoativos com dupla cadeia carbônica, que formam fases lamelares, a transição de fase de micelas esféricas para não isométricas pode ser determinada por medidas de condutividade. Neste caso também a interação intermicelar é responsável pela transição de fase. Entretanto, enquanto que para micelas bastões, o seu comprimento aumenta muito com o aumento da concentração, no caso das estruturas não isométricas, o crescimento é muito mais lento [20].

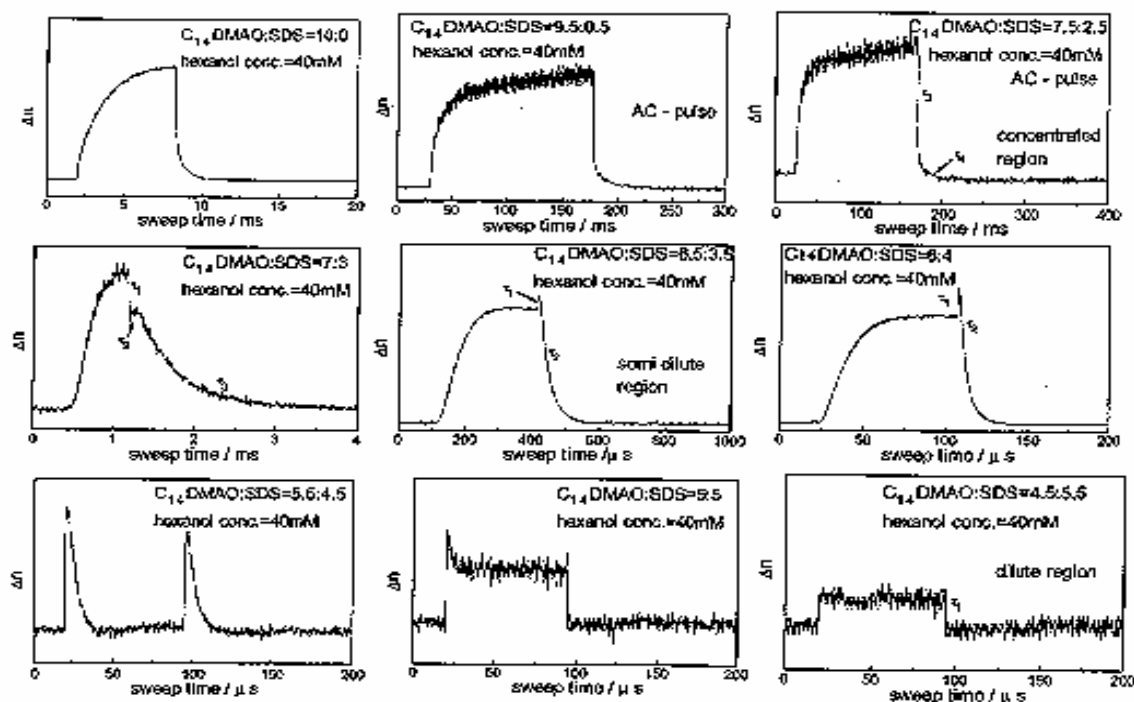
3.1.2.7. Birrefringência elétrica

Medidas de birrefringência elétrica podem ser obtidas usando apparatus equipado com pulsos AC e DC. Birrefringência elétrica transiente pode ser obtida com voltagens acima de 2500V. Illner [21], utilizou um equipamento gerador de pulso de alta potência P606 Cober com voltagens acima de 2500V. O equipamento consiste de um gravador transiente Datalab DL920, um laser de He/ Ne com comprimento de onda de 632,8 nm, dois polarizadores, uma cela de quartzo dois eletrodos de aço e um fotomultiplicador.

Determinações de birrefringência elétrica dinâmica podem utilizar o apparatus equipado com pulsos DC e um amplificador de potência.

Medida de birrefringência elétrica pode ser utilizada para identificar a existência de micela bastão e medir o seu comprimento acima da concentração e temperatura de sua formação. Micelas na forma de bastões podem ser alinhadas com o campo elétrico e conseqüentemente, aumentar a birrefringência induzida [20]. Isso porquê essa análise mostra diferenças típicas na forma do sinal de birrefringência entre as micelas com alta e baixa densidade de carga. Illner [21] reporta medidas de birrefringência para o sistema C₁₄DMAO/ SDS (figura 13). Em regiões de alta concentração de C₁₄DMAO ($X_{SDS} < 0,3$) há nenhuma ou pouca carga nas micelas, as quais são do tipo de longos bastões sobrepostos, formando uma estrutura de rede. As micelas são grandes e os tempos de relaxação são longos. Para frações molares $0,3 < X_{SDS} < 0,45$, as soluções possuem característica de semi-diluídas, as micelas possuem uma carga maior vinda do tensoativo aniônico (SDS) e o sinal de birrefringência característico é o aparecimento de um segundo sinal oposto aos anteriores. Isto ocorre em regiões semi-diluídas, onde as micelas tipo bastões são tão longas que as núvens iônicas dos bastões se interagem. Para frações molares $0,45 < X_{SDS} < 0,55$ é observada uma região diluída, onde o comprimento das micelas tipo bastões são tão curtos que a interação eletrostática entre as micelas não é relevante para a rotação. O sinal então é característico para qualquer tipo de solução com alta densidade de carga. Para $X_{SDS} > 0,55$, as micelas são globulares e o sinal também é característico (tende a desaparecer).

Figura 13: Desenvolvimento de sinais de birrefringência elétrica com o aumento da densidade de carga em misturas 100mM de C_{14} DMAO/ SDS (aumento da concentração de dodecilsulfato de sódio sobre a solução aquosa de óxido de tetradecil dimetilamino na presença de 40mM de hexanol a 25°C).



Hoffmann [20], reporta medidas de medidas de birrefringência elétrica para salicilato de cetilpiridino e calcula a energia eletrostática intermicelar para uma concentração do tensoativo em água de 10mM que é colocada em gráfico contra o comprimento (L) das micelas na forma de bastões. Os resultados mostram um mínimo de energia de interação para um comprimento de micela específico (aproximadamente 400 \AA), que é o tamanho de micela mais estável. Para uma dada concentração de tensoativo é favorecido um determinado comprimento das micelas bastões devido às interações intermicelares. Em altas concentrações, o comprimento dos bastões aumentam até atingir a sobreposição dos seus volumes rotacionais, quando então o comprimento diminui, ocorrendo forte interação entre as micelas e complicando muito a avaliação dos resultados experimentais. O início da sobreposição das micelas bastões é especialmente significativo nas medidas de viscosidade. O comprimento das micelas também pode ser monitorado por outros métodos tais como SANS, espalhamento de luz e NMR.

Medidas de birrefringência elétrica para tensoativos com dupla cadeia carbônica, que formam micelas na forma de discos, mostram que a amplitude para o sinal de birrefringência torna-se significativa em concentrações de tensoativo acima da concentração de sobreposição das micelas. Geralmente o sinal de birrefringência é duplo com amplitudes diferentes, o que diferencia das micelas em bastões que podem até apresenta duplo sinal, porém de mesma amplitude [20].

4. Detergência

Kissa [22, 25, 26] define detergência como sendo o processo de remoção de uma substância indesejável (sujeira líquida ou sólida) de um substrato imerso em meio aquoso ou não aquoso, geralmente com aplicação de uma força mecânica, na presença de uma substância química (tensoativo) com poder de diminuir a adesão da sujeira ao substrato. O processo se completa quando a sujeira é mantida em suspensão e removida através do enxágüe.

Segundo Schambil et al [19], os resultados de lavagem são afetados pelas propriedades e tipos dos substratos, tipo de sujeira, composição da água, técnica de lavagem (ação mecânica, tempo e temperatura) e pela composição detergente. Para dada temperatura e técnica de lavagem, a eficiência de limpeza depende da interação entre o substrato, sujeira e componentes do detergente. As interações entre os vários componentes da sujeira também devem ser consideradas.

Sendo a água o solvente do sistema de lavagem, a sujeira pode ser solúvel ou insolúvel neste meio. A dissolução e remoção da sujeira solúvel em água é direta. A remoção de sujeiras especiais da superfície

dos tecidos por detergentes pode ser acompanhada por uma reação química. Exemplos são o processo redox, no qual substâncias oxidáveis tais como corantes de manchas de chá, vinho ou suco de frutas são hidrolizadas ou decompostas por agentes branqueadores como o perborato de sódio. Outro exemplo é a degradação enzimática da sujeira de proteína.

Entretanto, em muitos casos, a sujeira consiste de componentes que não podem ser quimicamente convertidos e na sua maioria são insolúveis em água. Nestes casos, os processos interfaciais e coloidais são de extrema importância. Isto é refletido na composição dos detergentes onde tensoativos, seqüestrantes solúveis em água, como o tripolifosfato de sódio, e trocadores de íons, como os zeólitos, são os principais componentes. Suas propriedades interfaciais determinam a efetividade da etapa primária de remoção da sujeira do tecido e também a estabilização dos componentes da sujeira por dispersão no líquido de lavagem, evitando sua redeposição sobre o tecido [19, 22].

Segundo Kissa [22], a remoção da sujeira insolúvel é complexa, pois esta pode ser líquida oleosa, cerosa, sólida particulada (poeira) ou mistura destas, de dimensões coloidais. As sujeiras oleosa e cerosa presentes no tecido sujo, são provenientes principalmente da exsudação da pele humana, conhecida como sebo, e pequenas quantidades de gordura dos alimentos e hidrocarbonetos. O sebo é constituído em sua maioria por substâncias anfífilas, ou seja, misturas de ácidos graxos livres, glicerídeos e ésteres graxos (esteróis de natureza apolar). Devido a característica de líquido deformável da sujeira oleosa - cerosa e a de sólido indeformável da sujeira particulada, os respectivos mecanismos de detergentência, como, a remoção da sujeira, a sua suspensão (peptização), a estabilização de sua dispersão na solução e a sua redeposição (aglomeração das partículas), são diferentes. Entretanto ambos os mecanismos são baseados em fenômenos de adsorção do tensoativo nas interfaces entre as partículas sólidas, óleo - solução e tecido - solução, reduzindo as respectivas energias livres interfaciais e fazendo com que a água da solução passe a molhar essas interfaces.

Neste trabalho será dado mais atenção a detergentência das sujeiras oleosa-cerosa em função da importância das mesofases nesse processo

4.1. Detergentência da sujeira sólida particulada.

Segundo Kissa [22] a detergentência de sujeiras sólidas particuladas envolve a adsorção das moléculas de tensoativos na interface sujeira - tecido, o molhamento de ambas as superfícies pela água e o transporte destas partículas a uma distância que excede a das forças atrativas entre as suas superfícies e a do tecido. A pressão de espalhamento das moléculas de tensoativo adsorvidas, geralmente não é suficiente para superar as forças adesivas da sujeira particulada ao tecido, sendo necessária a aplicação de uma força mecânica para deslocar a partícula da superfície da fibra. A força mecânica, a localização, a área de contato e a adesão da sujeira ao substrato são muito importantes para o processo de detergentência, que não mais depende da molhabilidade do substrato sólido.

Segundo Wingrave et al [27], quando a sujeira é sólida, a medida das tensões interfaciais são experimentalmente difíceis e o valor do ângulo de contato da sujeira com o substrato perde o seu valor. Assim, o trabalho de adesão é determinado pela aplicação da teoria DLVO de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek que considera os potenciais de interação eletrostática e o de atração de London - Van der Waals. Segundo Schick [25], a teoria DLVO explica a ação de tensoativos iônicos, mas não a dos não-iônicos na remoção de sujeira particulada, a qual está relacionada a estabilização estérica.

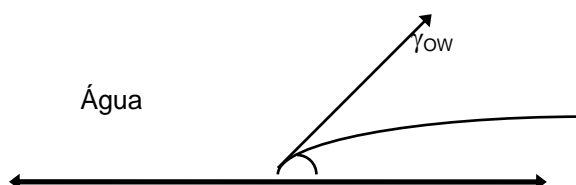
4.2. Detergentência da sujeira oleosa - cerosa: A importância da formação de mesofases.

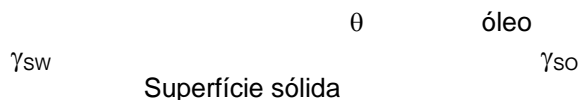
A detergentência da sujeira oleosa - cerosa envolve diversos mecanismos: (1) “rolling up”, (2) penetração, (3) solubilização e (4) emulsificação da sujeira [10, 22, 25, 26].

4.2.1. Remoção da sujeira via mecanismo “rolling up”

O mais importante dos mecanismos citados, é o “rolling up”, primeiramente postulado por Adam, que envolve a difusão da água, molhamento da interface sujeira - tecido e o deslocamento desta sujeira, aumentando, assim, o seu ângulo de contato com a superfície (figura 14) [22].

Figura 14: Ângulo de contato de equilíbrio entre os componentes do sistema solução aquosa (W), superfície sólida (S) e sujeira oleosa (O). γ é a tensão interfacial (considerada numericamente como a energia superficial por unidade de área) e θ é o ângulo de contato da sujeira com a superfície.





Para a sujeira ser deslocada da superfície espontaneamente, a variação da energia livre antes da lavagem e depois da lavagem ($\Delta G = G_2 - G_1$) deve ser negativa.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (A_{sw} \gamma_{sw} + A_o \gamma_{ow}) - (A_{so} \gamma_{so} + A_{ow} \gamma_{ow}) = A_{so} (\gamma_{sw} - \gamma_{so}) + \gamma_{ow} (A_o - A_{ow})$$

A = área interfacial

Da mesma forma, a força para remoção da sujeira (F) deve ser positiva e resulta das tensões nas interfaces entre sujeira oleosa, superfície e solução aquosa.

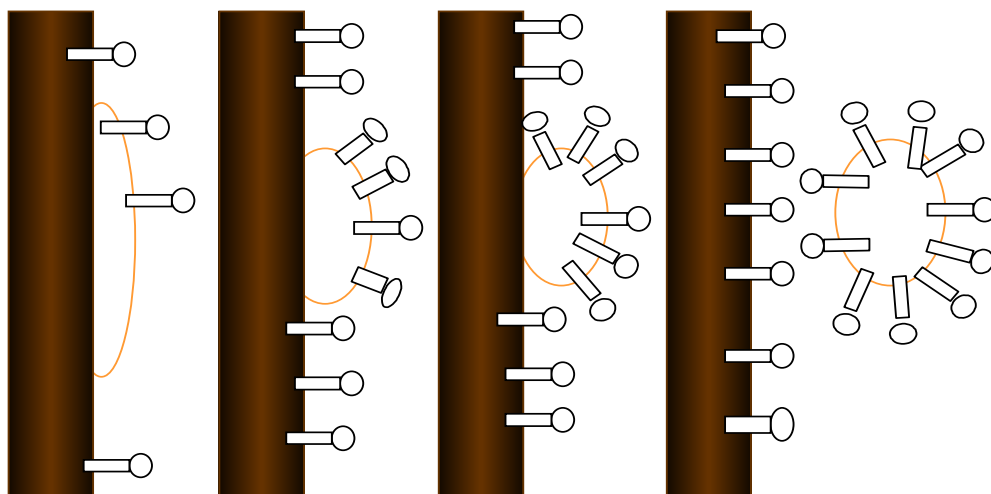
$$F = \gamma_{so} - \gamma_{sw} + \gamma_{ow} \cos \theta$$

Isto significa que as condições para remoção da sujeira oleosa - cerosa são favoráveis quando as tensões interfaciais superfície - solução (γ_{sw}) é pequena, sujeira - superfície (γ_{so}) é grande e sujeira - solução (γ_{ow}) é mínima. Também a área de superfície A_o da sujeira removida da fibra deve ser pequena, o que significa que a forma deve ser esférica e grande (pois a área de superfície/ volume de muitas gotas pequenas é grande). Em outras palavras, a superfície do tecido deve ser oleófoba e hidrófila. Entretanto o fato de F ser positivo não é suficiente para a separação da sujeira oleosa da superfície. Este processo é mais importante em temperaturas mais altas e depende da viscosidade da sujeira líquida oleosa. Se a viscosidade é muito alta e supera as forças interfaciais, é necessário a aplicação de uma força externa (agitação, tensoativo, por exemplo) para deslocar a sujeira [8, 10, 22].

A adição de tensoativo em sistemas contendo sujeira não polar (hidrocarboneto) reduz a tensão superficial da água e diminui γ_{sw} e γ_{ow} , fazendo com que o rolling up seja o principal mecanismo de remoção dessa sujeira. Micelas de tensoativo podem até solubilizar hidrocarbonetos, mas este processo é menos importante que o rolling up. A completa remoção da sujeira oleosa pode envolver (1) penetração do detergente (moléculas de tensoativo) e da água na sujeira, quando esta contém componentes polares, reduzindo γ_{ow} e até modificando a sua forma; (2) difusão da água e do tensoativo através da interface sujeira/ água e ao longo da interface sujeira/ fibra, deslocando a sujeira. Esta contribuição para o processo rolling up será melhor discutida no item 4.1.3 (emulsificação). A figura 15 representa o processo de deslocamento da sujeira pelo mecanismo de rolling up.

Lim [24], reporta que o mecanismo de rolling up é mais importante para remoção de sujeira oleosa polar, por tensoativos aniônicos, da superfície de tecidos de algodão que também é polar, enquanto que outros mecanismos como solubilização e emulsificação estão envolvidos na remoção dessa sujeira de tecidos sintéticos, onde misturas de tensoativos aniônicos e não iônicos são mais indicados, provavelmente porque a adesão da sujeira nesse tecido é maior que em tecido de algodão.

Figura 15: Processo de deslocamento da sujeira pelo mecanismo de rolling up.



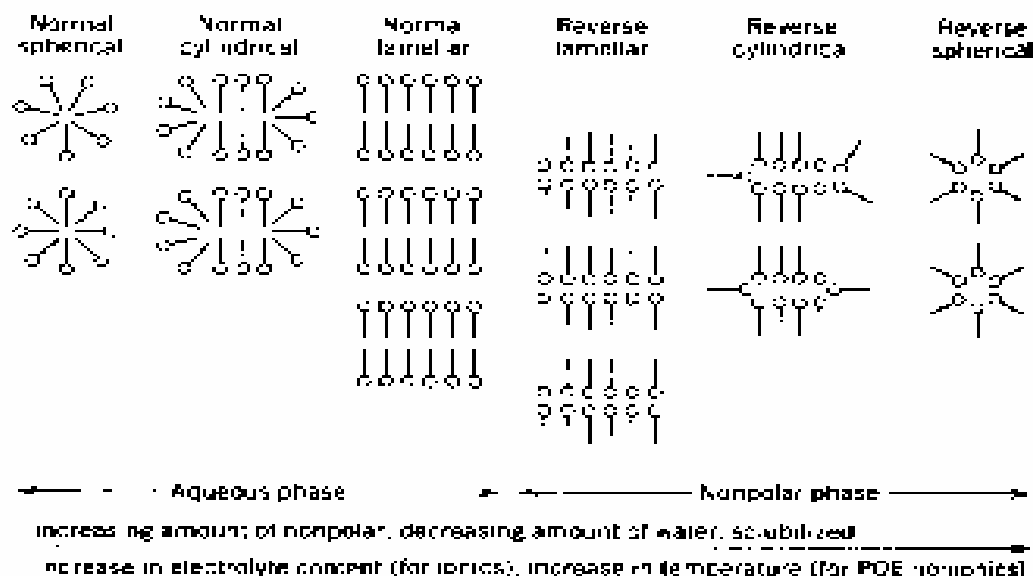
4.2..2. Solubilização e a formação de mesofases líquido-cristalinas

Um mecanismo secundário de detergentência da sujeira oleosa - cerosa [22], geralmente ocorrendo simultaneamente ao “rolling up”, é resultante da solubilização dos componentes insolúveis apolares no interior das micelas de tensoativos ou fazendo parte delas quando a substância insolúvel é polar.

A solubilização micelar pode ser definida como a dissolução espontânea de uma substância por interação com as micelas do tensoativo no solvente para formar uma solução isotrópica termodinamicamente estável com reduzida atividade termodinâmica do material solubilizado. A solubilidade da substância insolúvel é muito lenta até ser atingida uma concentração crítica de tensoativo (cmc do tensoativo na presença do material solubilizado) e então a solubilidade aumenta linearmente com o aumento da concentração de tensoativo. Isto significa que a solubilização é um fenômeno micelar. Neste sentido tensoativos não iônicos, dependendo de sua concentração e temperatura de lavagem, podem formar suficiente quantidade de micelas para solubilizar a sujeira oleosa. As estruturas podem ser estudadas por difração de raio-X (medem mudanças nas dimensões das micelas), espectroscopia de ultravioleta e espectrometria de NMR (indicam mudanças no ambiente do material solubilizado) [10, 18, 25, 26, 28].

A solubilização micelar pode mudar a natureza e a forma das micelas da solução aquosa do tensoativo desde esféricas, estruturas assimétricas até estruturas altamente organizadas (fase lamelar) e micelas esféricas invertidas em meio não polar, em função do aumento da concentração da substância a ser solubilizada e dependendo das estruturas da substância não polar e do tensoativo. A figura 16 mostra essas estruturas [10].

Figura 16: Efeito da solubilização sobre as estruturas micelares.



A solubilização pode ocorrer em diferentes sítios: (1) na superfície da micela, na interface micela-solvente, como no caso de solubilização de compostos aromáticos em solução de quaternário de amônio, (2) entre as cabeças hidrofílicas, como por exemplo solubilização de substâncias polares utilizando tensoativos polioxietileno, (3) na camada que compreende os grupos hidrofílicos e os primeiros átomos de carbono dos grupos hidrofóbicos do tensoativo, como no caso de solubilização de álcoois de cadeia longa, onde a interação é via ligações-H ou atração dipolo-dipolo entre os grupos polares da substância e do tensoativo, (4) no interior da micela, na maior parte ocorrendo na solubilização de substâncias apolares. Fatores que promovem a formação de micelas, como por exemplo adição de eletrólitos em soluções de tensoativos iônicos, aumentam a capacidade de solubilização [10, 18, 27].

Para tensoativos iônicos, um aumento da temperatura geralmente resulta em aumento da solubilização de substâncias polares e apolares, provavelmente porque a agitação térmica aumenta o espaço entre as moléculas de tensoativo na micela para a solubilização. Para tensoativos não iônicos com cadeia de polioxietileno, o efeito da temperatura é dependente da natureza da substância a ser solubilizada. Materiais não polares (hidrocarbonetos) são mais solubilizados com o aumento da temperatura, principalmente próximo ao ponto de turvação do tensoativo não iônico, visto que a solubilização ocorre no interior da micela, ocorrendo transição de micelas esféricas para assimétricas. Entretanto a solubilização de materiais polares, principalmente de cadeia curta, que ocorre próximo da superfície da micela, pode ser reduzida próximo ao ponto de turvação dos tensoativos não iônicos. Para materiais

polares de cadeia longa, que são solubilizados próximo ao interior da micela, a solubilização é máxima nas proximidades do ponto de turvação do tensoativo, mas cai sensivelmente acima deste ponto. Quando há forte interação entre as moléculas de tensoativo, devido a alta linearidade na cadeia carbônica e grupos hidrofílicos empacotados, pode ocorrer formação de estruturas líquido-cristalinas com substâncias não polares. Isto limita a solubilização devido ao alto empacotamento e organização das moléculas de tensoativos. A adição de hidrótropos, reduz esta tendência e aumenta a solubilização. [10]. Substâncias polares de cadeia carbônica longa (ácidos graxos), em baixas temperaturas, são solubilizadas na micela e estas estruturas dispersam na solução aquosa. Em mais altas temperaturas (30 a 40°C), formam-se fases líquido-cristalinas na interface entre o ácido graxo e a solução de tensoativo aniônico (dodecil sulfato de sódio), aumentando a solubilização na temperatura em que a solução aquosa começa a penetrar no ácido graxo sólido e o material líquido-cristalino formado na interface foi dissolvido na solução de tensoativo.

4.2.3. Emulsificação da sujeira e a contribuição da formação de fases líquido-cristalinas

Emulsificação pode ser definida como a dispersão de uma fase líquida insolúvel na outra, ou seja, formação de emulsão de fases líquidas insolúveis. É um sistema heterogêneo, consistindo de pelo menos um líquido imiscível disperso em outro na forma de gotas (glóbulos), formando muitas interfaces e produzindo um grande aumento de área interfacial total.. Esse sistema possui um mínimo de estabilidade que deve ser acentuada pela adição de aditivos como os emulsificantes (tensoativos) ou até mesmo com sólidos finamente divididos. Macroemulsões (tamanho de partícula maior que maior que 100nm) são opacas e termodinamicamente instáveis e microemulsões (tamanho de partícula menor que 100nm são transparentes e termodinamicamente estáveis.

Solubilização difere da emulsificação pelo fato que o material solubilizado está na mesma fase que a solução solubilizante e o sistema é por consequência, termodinamicamente estável.

Sujeiras oleosas e graxas contendo compostos polares podem interagir com o tensoativo ou detergente na interface sujeira/ água. Assim, o rolling up da sujeira pode ser acompanhado ou mesmo superado pela penetração e quebra da sujeira pelo tensoativo, dependendo da estrutura química de ambos.

Segundo Schambil et al [19], a minimização da tensão interfacial entre a sujeira e a água, pela adsorção do tensoativo nesta interface, melhora a emulsificação e estabilização da sujeira no processo de lavagem de tecidos. Quando a sujeira graxa é sólida, a adsorção do tensoativo na interface sujeira - água, com sua consequente penetração e interação com os componentes polares anfifílicos, reduz o seu ponto de fusão pela formação de fases mielínicas as quais são expulsas para a solução. Há uma certa seletividade na remoção do anfifílico . Ácidos graxos de cadeia curta, mono e diglicerídeos e esteróis são mais facilmente removíveis da sujeira do que os demais componentes. A elevação da temperatura favorece a etapa da extrusão mielínica. A incorporação de eletrólitos favorece a formação de fases líquidas cristalinas, promovendo a remoção da sujeira.

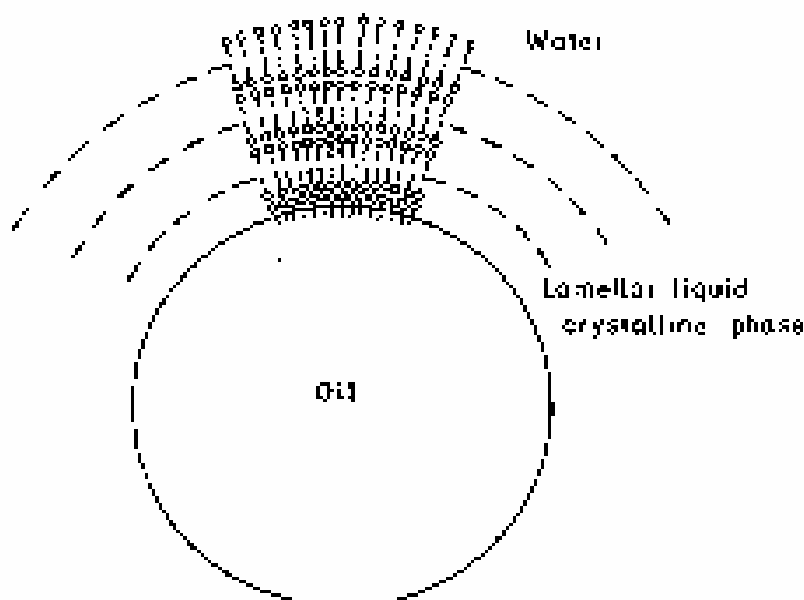
Yatagai [23], na tentativa de explicar o comportamento de misturas de dodecil sulfato de sódio (SDS) e octanol, estudou a incorporação de corantes solúveis em água (benzopurpurina) e em óleo (sudan I) no sistema (já descrito no item 3.1.2.7). Na solução aquosa de 0,02 mol/l de SDS e 0,01% de benzopurpurina foi incorporado gentilmente a fase oleosa. No caso inverso, à mistura de octanol/ sudan I foi incorporada gentilmente a solução aquosa de SDS. Logo após a preparação das misturas foi observado que a fase líquido-cristalina foi colorida pelo corante solúvel em água, o que não ocorreu com o corante solúvel em água. Isto mostra que o corante solúvel em água pode penetrar na fase líquido-cristalina, cuja fase contínua da emulsão foi suposta ser água e portanto a fase líquido-cristalina é hidrófila neste estágio. O mecanismo foi explicado como ocorrendo penetração de monômeros de álcool graxo na micela formando a fase líquido-cristalina com o tensoativo. A emulsão foi deixada em estabilidade a 20°C por 24 horas, sendo observado que ambas as fases líquido-cristalinas foram coloridas pelos respectivos corantes. Também, no sistema contendo corante solúvel em água, a fase octanol foi colorida por esse corante com o tempo de contato com a fase líquido-cristalina colorida. Isto sugere que a penetração do óleo na fase líquido-cristalina é facilitada durante a sua formação, onde fase oleosa separada, na qual o corante foi dissolvido, parece ser incorporada dentro da fase líquido-cristalina. Foi proposto o seguinte mecanismo para formação de fase líquido-cristalina: (1) no início do contato entre as fases, é formado um filme misto de adsorvido na interface que consiste de moléculas de SDS e octanol; (2) como as moléculas de octanol são anfifílicas, ocorre difusão delas na solução aquosa de SDS, o que causa a orientação das moléculas de SDS; (3) acima de certa concentração de SDS, é formada uma camada espessa de fase líquido-cristalina entre a solução aquosa e o octanol (fase oleosa). Neste estágio a orientação molecular é paralela à interface e existem camadas de água entre os grupos hidrófilos das camadas lamelares; (4) na sequência de formação da fase líquido-cristalina, sua estrutura mostra ser constituída por pilhas de camadas lamelares de SDS e octanol, com camadas de água entre os grupos hidrófilos das lamelas e fases separadas de óleo entre os grupos hidrófobos das

lamelas. Ao mesmo tempo, próximo ao limite da fase líquido cristalina e a solução aquosa, octanol é emulsionado ou solubilizado por micelas de tensoativo; (5) conforme prossegue a formação da fase líquido-cristalina, o arranjo molecular da estrutura lamelar torna-se desordenado devido a difusão das moléculas. Perto do limite de contato com a solução aquosa, partes da fase líquido cristalina na forma de glóbulos ou esféricas ou ainda tubos mielínicos, são lançados na solução. Isto é possível pois a fase contínua da fase líquido-cristalina é água e então pode ser dispersada na solução. Assim o processo descreve a incorporação de óleo na fase líquido-cristalina e subsequente desprendimento do óleo na fase aquosa externa. Este mecanismo tem sido associado a remoção da sujeira oleosa dos tecidos durante a lavagem, o que sugere que a formação de fases líquido-cristalinas contribuem para a detergência.

A formação de cristais líquidos de fase lamelar pode estabilizar a emulsão da sujeira oleosa presente na lavagem de tecidos, visto que geralmente são estruturas constituídas de água, micelas de tensoativos e monômeros de moléculas de tensoativos ou outras anfifílicas como ácidos e álcoois graxos. São unidades estruturais grandes extremamente organizadas, rígidas, com pouca flutuação na composição, termodinamicamente estáveis e com propriedades físicas de líquidos (fluidez, mobilidade) e de sólidos (ordenação das moléculas, anisotropia ótica e birrefringência), sendo por isso denominadas de mesofases ou fases mesomórficas.

Estas estruturas atuam contra a coalescência de gotas da emulsão e são influenciadas pela natureza do filme líquido separando as gotas. Quando ondulações produzem um afinamento local do filme, principalmente formação de micelas esféricas, há ruptura e conseqüentemente coalescência das gotas. A formação de fase líquido cristalina planar reforça a estrutura do filme e evita o afinamento local. Na realidade ocorre a formação de uma terceira fase que estabiliza a emulsão. A fase líquido cristalina apresenta tensões interfaciais extremamente baixas tanto em relação ao óleo, como à água, reduzindo a energia do sistema. Os filmes interfaciais constituídos de cristais líquidos nas emulsões O/ A comportam-se como uma região (terceira fase) de mais alta viscosidade, rígida que resiste a coalescência das gotas e também atuam como uma barreira estérica impedindo a aproximação das partículas por forças de van der Waals. A figura 17 mostra o comportamento das fases líquido cristalinas na interface O/ A. A formação de cristais líquidos depende principalmente da proporção entre tensoativo/ composto orgânico. Em mais altas ou baixas relações tensoativo/ composto orgânico, não há formação de cristais líquidos e os agregados moleculares possuem a forma esférica. Em relações intermediárias formam estruturas em camadas (lamelas líquido cristalinas). Esse mecanismo pode auxiliar o mecanismo de rolling-up e a evitar a redeposição da sujeira sobre o tecido.

Figura 17: Estabilização da gota de óleo na interface O/ A por das fases líquido cristalinas.



Wingrave et al [26], afirmaram existir controvérsia com relação ao conceito clássico de remoção da sujeira oleosa por solubilização no interior hidrófobo das micelas hidrofílicas. O processo de detergência se inicia em baixas concentrações de tensoativo, inferiores a concentração micelar crítica (cmc), com a adsorção deste nas interfaces do sistema. Com o tempo aparecem as micelas, mas a capacidade de detergência já atingiu o seu máximo. Assim as micelas podem não contribuir positivamente com a detergência, competindo com a sujeira pelos monômeros de tensoativo. A formação de fases

mesomórficas entre os monômeros de tensoativo e componentes da sujeira contribuem significativamente para o processo de detergência. No processo de imersão do substrato sujo na solução aquosa são destruídas as interfaces sujeira - ar e substrato - ar e surgem duas outras interfaces sujeira - solução aquosa e substrato - solução aquosa. O processo de detergência de sujeiras oleosas pode ser resumido por solubilização e emulsificação quando a tensão interfacial sujeira oleosa - água tende a ser zero e por “roll-up”, quando o ângulo de contato da sujeira com o substrato tende a ser zero. Entretanto esses parâmetros não são mutuamente independentes.

Kissa [22], mostrou que a detergência de sujeiras oleosas - cerosas é um processo cinético que envolve 3 etapas: (1) um período de tempo durante o qual a solução detergente difunde sobre a superfície do tecido sujo. Este pode variar de segundos até horas, dependendo do tipo de tecido e sujeira e da agitação. Uma cobertura hidrofílica do tecido permite uma maior velocidade de difusão da água na interface sujeira - tecido; (2) um período de tempo para a separação da sujeira do tecido, principalmente pelo mecanismo “roll-up” e (3) um período final durante o qual a remoção da sujeira é muito pequena ou negligenciável.

Em condições práticas, o ciclo de lavagem é de duração limitada, restando sobre o tecido, uma sujeira não removida completamente. A sujeira residual é deixada sobre o tecido quando o período de difusão da solução excede o tempo de lavagem ou a velocidade de remoção da sujeira é lenta ou quando não é completamente removida nas condições de lavagem estabelecidas.

Rosen [10] afirma que um ótimo de detergência para sujeira oleosa é obtido com a temperatura de lavagem 15 a 30 °C acima do ponto de névoa de tensoativos não iônicos. O mecanismo para remoção de sujeira é baseado no rolamento das gotas de óleo emulsionadas e na solubilização do óleo na fase separada da solução, a qual é rica em tensoativo. A solubilização é ótima acima do ponto de névoa na fase intermediária em que micelas e micelas reversas estão em equilíbrio. Isto ocorre perto da temperatura de inversão de fase (PIT) para emulsões óleo/ água ou água/ óleo. Na PIT, as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas da emulsão estão em equilíbrio e a tensão superficial e interfacial estão num mínimo. Este balanço pode ser fortemente afetado pela presença de eletrólitos ou outros aditivos em formulações detergentes ou solução de lavagem. Então um excesso de tensoativo não iônico é geralmente necessário para solubilizar sujeiras oleosas e prevenir redeposição.

Schambil et al [19], estudaram o comportamento de fases de álcool laurílico e cetosteárilico etoxilados com 3, 5, 6, 7 e 9 moles de EO e sua relação com detergência de tecidos com sujeira oleosa (óleo de oliva e mineral) na concentração de lavagem de 2.0 g/l. Concluíram que para mais altos graus de etoxilação (9 moles), a detergência aumenta linearmente com a temperatura, até a proximidade do ponto de névoa, devido a redução na viscosidade do óleo e aumento da adsorção de tensoativo com o aumento da temperatura, onde toda a solução está na forma micelar isotrópica. Para graus de etoxilação entre 4 a 5 moles, o ótimo de remoção de sujeira ocorre 15 °C acima da temperatura do ponto de névoa, explicado em termos de separação de fases do sistema ternário onde a fase rica em tensoativo, com presença de cristais líquidos, formada acima do ponto de névoa, mostra alta capacidade de solubilização de óleo. Quando ocorre um aumento na temperatura muito acima da separação de fases, ocorre coalescência da fase rica em tensoativo, levando a redução na remoção do óleo. Assim, para álcoois graxos com baixos graus de etoxilação, o ótimo de detergência obtido é em temperaturas de lavagem acima do ponto de névoa e está relacionado a formação de fases líquidas cristalinas e não ao processo de adsorção nas interfaces. A concentração de tensoativo local na fase líquida cristalina é consideravelmente maior, comparada com a camada monomolecular formada durante o processo de adsorção.

Raney et al [29, 30], em dois trabalhos, reportaram que o ótimo de remoção da sujeira líquida não polar e de sebo, por álcoois graxos etoxilados (C12 variando quantidade de EO de 3 a 8), é obtido na temperatura de inversão de fase do sistema tensoativo/ óleo / água, identificado por turvação da solução. Sujeiras oleosas não polares requerem tensoativos com baixo grau de etoxilação enquanto que sujeiras polares anfifílicas (sebo) requerem tensoativos com mais alto grau de etoxilação, mais solúveis em água, para que seja atingido a detergência ótima. Quanto maior o grau de etoxilação, maior é a temperatura de inversão de fases e maior a temperatura onde um ótimo de detergência é atingido. A alta atividade de detergência na temperatura de inversão de fases do sistema é atribuída a uma tensão interfacial sujeira/ água muito baixa, que facilita a emulsificação do óleo na água, bem como os altos níveis de solubilização do óleo que ocorrem na temperatura de inversão de fases, onde a solução de lavagem está na forma de uma dispersão de uma fase líquida lamelar cristalina. A temperatura de inversão de fases ocorreu 20 °C acima do ponto de névoa. A mesma relação entre detergência e temperatura de inversão de fases foi observada para misturas de tensoativos não iônicos e aniônicos. Entretanto a temperatura de inversão de fase desta mistura foi maior que a do tensoativo não iônico puro. Também, a temperatura de inversão de fases deste sistema misto foi mais dependente da relação óleo/ tensoativo, sendo melhor determinar a composição da mistura para ótimo de detergência por medidas de

tensão interfacial ou por medidas de condutividade elétrica da solução, visto que emulsões água/ óleo são hidrofóbicas e possuem baixa condutividade e emulsões óleo/ água são hidrofílicas e possuem comportamento oposto.

4. 3. Detergência e estabilização da sujeira removida do tecido na solução utilizando tensoativos iônicos.

Tensoativos iônicos se dissociam em água e seus íons, fixados por adsorção na superfície do substrato e das partículas sólidas ou oleosas da sujeira, geram uma carga elétrica superficial concentrada que atrai os contra- íons da solução, formando duas camadas de polaridades elétricas opostas, conhecida como dupla camada elétrica. As superfícies das partículas e do substrato ficarão com cargas elétricas de mesmo sinal e se repelirão entre si.

No caso da sujeira sólida particulada, ocorre a formação da barreira de potencial de repulsão da dupla camada elétrica contra as atrações de Van der Waals entre as partículas de sujeira e entre estas e o substrato sólido. Este mecanismo é o responsável pela remoção da sujeira e pela manutenção das partículas em suspensão, sem floculação ou redeposição (que é uma transferência de partículas de sujeira da solução detergente para a superfície do substrato, pode ser considerada simplesmente como o efeito oposto ao da remoção da sujeira).

No caso da sujeira líquida oleosa, esta é dividida em glóbulos pelo efeito de agitação e adsorção do tensoativo, estabelecendo assim, barreiras de potencial da dupla camada elétrica que atuam contra a atração e a coalescência dos glóbulos de dimensões coloidais dispersos ou emulsionados na solução. Este potencial é influenciado pela natureza dos íons tensoativos (aniônicos ou catiônicos), pelo seu grau de adsorção e pela força iônica dos contra - íons na solução, os quais controlam a espessura da dupla camada elétrica. O alto potencial iônico dos contra-íons alumínio ou cálcio, causam o encolhimento da dupla camada elétrica, reduzindo o potencial de repulsão, promovendo a aglomeração das partículas, floculação e conseqüentemente permitindo a redeposição da sujeira sobre o substrato [8, 14, 26, 19, 31]. Por outro lado, geralmente, as superfícies das partículas de sujeira e do substrato, possuem carga negativa, e a adsorção de íons de tensoativo com carga negativa, aumenta a densidade de carga da superfície, aumentando o potencial de repulsão da dupla camada elétrica, mantendo, assim, a sujeira em suspensão. O aumento do pH, também favorece esta etapa devido ao incremento de carga negativa sobre as superfícies e melhora a performance de lavagem. Para os tensoativos catiônicos, os seus íons positivos decrescem o potencial negativo das partículas de sujeira e do substrato, reduzindo o potencial de repulsão com o aumento da concentração. Assim, os tensoativos catiônicos podem até apresentar menor detergência que a água pura [19].

4. 4. Detergência e estabilização da sujeira removida do tecido na solução utilizando tensoativos não-iônicos

Tensoativos não-iônicos não têm carga, não se dissociam em água e o potencial de repulsão não é afetado pela concentração dos íons adsorvidos. Os tensoativos não-iônicos adsorvidos sobre as partículas de sujeira sólida ou oleosa e sobre os substratos, possuem os grupos hidrofílicos de suas moléculas fortemente hidratados via pontes de hidrogênio, que estendem-se e orientam-se na solução, formando uma camada espessa, ou seja, uma barreira estérica que atua contra a atração de Van der Waals entre as partículas de sujeira e entre estas e o substrato. É um fator entrópico. Somente ocorrerá aglomeração das partículas sólidas ou oleosas e redeposição sobre o substrato, se, por algum meio, houver compressão ou encolhimento da barreira estérica, ou desolvatação (desidratação) dos grupos hidrofílicos do tensoativo [14, 26, 19, 32].

Os grupos hidrofílicos aniônicos hidratados também formam barreiras estéricas que são superadas pelo efeito da dupla camada elétrica. Assim os tensoativos não iônicos são em geral mais efetivos do que os aniônicos na remoção da sujeira sólida particulada [14, 19].

Assim, a natureza do tensoativo exerce uma importante função no processo de detergência e na estabilização das dispersões de partículas sólidas ou glóbulos coloidais da sujeira oleosa - cerosa. [19, 26, 27].

4.6. Métodos para medida de detergência em laboratório

O método mais utilizado, em laboratório, para determinação da detergência, é o da lavagem de tecidos sujos padrões, onde a sujeira está homogeneamente distribuída sobre o tecido, sendo acompanhado por medidas de reflectância antes e depois da lavagem [35, 36].

Segundo Krussmann [79], tecidos artificialmente sujos são aqueles onde foi aplicada homogeneamente, sob condições controladas, uma quantidade conhecida de uma sujeira definida, independente desta ser

natural ou artificial.

6. Bibliografia

1. Rosen, M. J. - The Relationship of Structure to Properties in Surfactants - JAOCS, 2: 293 (1972).
2. Del Nunzio, M.J. - Tensio-ativos e Suas Aplicações Práticas - Aerosol & Cosméticos, 10: 14 (1980).
3. Davidsohn, A. S., Milwidsky, B., Synthetic Detergents, Longman Scientific & Technical, 1987.
4. Hatch, L. F. - Synthetic Detergents: Chemistry - Hydrocarbon Processing, 54 (3): 79 (1975).
5. Myers, D. - Surfactants Science and Technology - VCH Publishers, Inc, 1988.
6. Schick, M. J. - "Introduction", Nonionic Surfactants, (M. J Schick. Ed.), Marcel Dekker, Inc, New York, 1966.
7. N.Schonfeldt, Ph. D., Surface Active Ethylene Oxide Adducts, Pergamon Press, Oxford 1966.
8. Adamson, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
9. ASTM D 1331 - 56 (1980) - Standards Test Methods for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface-Active Agents.
10. Rosen, M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena. 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N. Y., 1989.
11. Himpler, H. A. - Properties and Performance Characteristics of Linear, Branches and Aryl Nonionic Surfactants, Inform, 6 (1): 22 (1995).
12. Möhle L., Opitz, S., Ohlerich, V. - Zum Grenzflächenverhalten Von Alkansulfonaten - Tenside Surfactants Detergents, 30, (1993).
13. Attwood, D., Florence, A. T., Surfactant Systems, Their Chemistry, Pharmacy and Biology - Micellization, 1st Ed., Chapman and Hall Ltda. Ed., New York, 1983.
14. Coons, D., Dankowski, M., Diehl, M., Jacobi, G. Kuzel, P. Sung, E., Trabitzsch, U. - Performance in Detergents, Cleaning Agents and Personal Care Products - em Surfactants in Consumer Products, J. Falbe Ed., Springer-Verlag, Germany, 1987
15. Behler, A., Hensen, H., Raths, H. C., Tesmann, H., New Thickening Agents for Surfactants, Henkel-Referate, 27, 1991.
16. Bevacqua, A. J., Lahanas, K. M., Cohen, I. D., Cioca, G. - Liquid Crystals in Multiple Emulsions - Cosmetics & Toiletries, 106 (5): 53 (1991)
17. Steinsträsser, R., Pohl, L. - Chemistry and Applications of Liquid Crystals - Angewandte Chemie International Edition in English, 12 (8): 617 (1973).
18. Shinoda K., Friberg, S. - Emulsions and Solubilization - John Wiley & Sons, NY, 1986.
19. Schambil, F., Schwuger, M. J. - Interfacial and Colloidal Properties - em Surfactants in Consumer Products, J. Falbe Ed., Springer-Verlag, Germany, 1987.
20. H.Hoffmann - From Micellar Solutions to Liquid Crystalline Phases - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88: 1078 (1984).
21. Illner, J. C., Hoffmann, B. - Mesophases in Mixed Surfactant Systems - Tenside Surfactants Detergents **32**(4): 318 (1995).
22. Kissa, E. - Wetting and Detergency - Pure & Appl. Chem., **53**: 2255 (1981).
23. Yatagai, M., Komaki, M., Nakajima, T., Hashimoto T. - Formation of a Liquid Crystalline Phase Between Aqueous Surfactant Solutions and Oily Substances - JAOCS 67(3): 154 (1990).
24. Lim, j., Miller, C.A. - "Dynamic Behavior in Systems Containing Nonionic Surfactants and Polar Oils and its Relationship to Detergency" - Surfactants in Solution, V. 11, Mittal, K. L. and Shah D. O. Ed., Plenum Press, NY, 1991.
25. Kissa, E. - "Evaluation of Detergency", "Kinetics and Mechanisms of Soiling and Detergency", Detergency - Theory and Technology, Surfactants Science Series, V.20, W. Gale Cutler & Erik Kissa Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1987
26. Schick, M. J. - "Detergency", Nonionic Surfactants Physical Chemistry, V. 23, (M. J Schick., Ed.), Marcel Dekker, Inc, New York, 1987.
27. Wingrave, J. A., Matson, T. P., - Are Theoretical Surface Chemistry Measurements Really Practical - JAOCS, **58** (4): 347 (1981).
28. Mackay, R. A., "Solubilization", Nonionic Surfactants Physical Chemistry, Surfactants Science Series, V. 23, M. J. Schick Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.
29. Raney, K. H., Benson, H. L. - The Effect of Polar Soil Components on a Phase Inversion Temperature and Optimum Conditions of Detergency - JAOCS, **67** (11): 722 (1990).
30. Raney, K. H. - Optimization of Nonionic/ Anionic Surfactant Blends for Enhanced Oily Soil Removal - JAOCS, **68** (7): 525 (1991).
31. Hough, D. B., Rendall, H. M. - Adsorption of Ionic Surfactants - em Adsorption from Solution at the Solid/ Liquid Interface, G. D. Parfitt & C. H. Rochester Ed., Academic Press, London, 1983, p.p. 247-319.
32. Rosen, M.J. - Relationship of Structure to Proprieties in Surfactants III - Adsorption at the Solid-Liquid Interface from Aqueous Solution - JAOCS, **52**: 431 (1975).

33. Cox, M.F., Borys, N. F., Matson, T. P. - Interactions Between LAS and Nonionic Surfactants - JAOCS, **62** (7): 1139 (1985).
34. Cohen, L., Moreno, A, Berna, J. L.; Vergana, R., Detergency of Mixed Surfactant Systems, Proceedings of "3rd. Cesio International Surfactants, Congress & Exhibition - a World Market", 43-54, 1992.
35. Krüssmann, H. - Evaluation of Detergents for Washing Fabrics - JAOCS, **55**: 165 (1978).
36. Linfield, W. M., Jungermann, E., Sherril, J. C. - Establishment of a Standardized Detergency: Evaluation Method - JAOCS, **39**: 47 (1962).