



MODELAGEM DE TERMODINÂMICA MOLECULAR PARA SURFACTANTES COM APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Diulie Born

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Carla Luciane Manske Camargo

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2025

MODELAGEM DE TERMODINÂMICA MOLECULAR PARA
SURFACTANTES COM APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Diulie Born

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Carla Luciane Manske Camargo

Aprovada por: Prof. Frederico Wanderley Tavares
Prof. Carla Luciane Manske Camargo
Prof. Marcio Nele de Souza
Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2025

Born, Diulie

Modelagem de Termodinâmica Molecular para Surfactantes com Aplicação na Indústria Petrolífera/Diulie Born. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2025.

XIV, 108 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Carla Luciane Manske Camargo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2025.

Referências Bibliográficas: p. 100 – 105.

1. Surfactantes Não Iônicos. 2. Termodinâmica Molecular. 3. Concentração Micelar Crítica (CMC). 4. *Cloud Point*. 5. $C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$, $C_{12}E_{23}$, Tween 20, Tween 60, Tween 80. I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*"Por vezes sentimos que aquilo
que fazemos é apenas uma gota
no oceano. Mas, o oceano seria
menor se lhe faltasse uma gota."
- Madre Teresa de Calcutá*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço ao meu marido, Yuri, por embarcar comigo nessa aventura de deixar o Rio Grande do Sul e viver no Rio de Janeiro para que eu pudesse realizar este mestrado. Mais do que um companheiro, ele esteve ao meu lado em todos os momentos, oferecendo apoio incondicional e compartilhando essa jornada comigo, seja em conversas sobre programação em momentos aleatórios ou me ajudando a dar uma pausa no trabalho, e, no final, até se interessando por fenômenos interfaciais.

Aos meus pais, Erlete e Wilmar, sou imensamente grata pelo incentivo incondicional aos estudos, mesmo quando tudo parecia apontar para um caminho diferente. Hoje, além de ser a primeira da família a conquistar um diploma universitário, tenho a alegria de ser também a primeira a obter o título de mestre. Que minha trajetória continue a inspirar os mais jovens da família — meus sobrinhos, Inácio, Estevam e Joana — que seguem trilhando caminhos semelhantes aos que percorri. Embora a distância nos separe, fico contente em poder continuar acompanhando, incentivando e torcendo por cada um deles, sempre presente em pensamento e apoio.

Aos primeiros amigos que fiz no RJ — Mirian, Clarissa, Mariana, Abigail, Luis, Isaque, Carol, Cesar, Gabi, Juliana, Manoela, Matheus e Andressa —, sou grata por tornarem os primeiros períodos muito mais leves. Entre almoços, conversas e jogos, criamos memórias que levarei comigo. Também agradeço aos amigos que vieram depois, por meio do ATOMS e do LABEFIT. São muitos para nomear, e não quero correr o risco de esquecer alguém, mas saibam que cada um de vocês contribuiu para que minha estadia no Rio fosse mais acolhedora e jamais solitária.

Às minhas amigas de longa data, Suélem, Rafaela e Roberta, meu muito obrigada por sempre estarem presentes, mesmo de longe, me ouvindo e oferecendo apoio.

Agradeço aos meus orientadores, Fred e Carla, pela orientação e direcionamento ao longo deste trabalho, e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta dissertação.

Agradeço, por fim, ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP 3.1) e à Petrobras pelo suporte financeiro, que possibilitou a realização deste estudo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM DE TERMODINÂMICA MOLECULAR PARA SURFACTANTES COM APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Diulie Born

Fevereiro/2025

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Carla Luciane Manske Camargo

Programa: Engenharia Química

Este trabalho apresenta o aprimoramento e, também, o desenvolvimento de um modelo de termodinâmica molecular para surfactantes não iônicos, com potencial aplicação na indústria petrolífera. O estudo aborda a predição de propriedades fundamentais, como a Concentração Micelar Crítica (CMC) e o Ponto de Turvação (*Cloud Point*), por meio de modelagem e experimentação.

O modelo de termodinâmica molecular proposto baseia-se na minimização da energia de Gibbs do sistema, incorporando as contribuições energéticas associadas à micelização, otimizando variáveis micelares como o tamanho e o número de micelas, bem como a espessura da região hidrofílica. Parâmetros como temperatura do sistema, número de carbonos na cauda e quantidade de grupos etoxilados da cabeça do surfactante foram utilizados na descrição da formação e estabilidade das micelas. Além disso, um novo modelo para a predição do *Cloud Point* foi sugerido, expandindo uma abordagem já consolidada na literatura, incorporando os efeitos de aditivos, como NaCl, e a interação dos grupos etoxilados. Resultados experimentais, realizados em triplicata e analisados estatisticamente, mostraram boa concordância com os dados simulados.

Contribuições deste trabalho incluem a análise detalhada das energias de micelização e a validação experimental de modelos computacionais, fornecendo uma ferramenta preditiva promissora para aplicações industriais e otimização de processos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MOLECULAR THERMODYNAMICS MODELING FOR SURFACTANTS
WITH APPLICATIONS IN THE OIL INDUSTRY

Diulie Born

February/2025

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Carla Luciane Manske Camargo

Department: Chemical Engineering

This work presents the enhancement and development of a molecular thermodynamics model for nonionic surfactants, with potential applications in the petroleum industry. The study focuses on predicting key properties such as the Critical Micelle Concentration (CMC) and Cloud Point through modeling and experimentation.

The proposed molecular thermodynamics model is based on minimizing the Gibbs energy of the system, incorporating energetic contributions associated with micellization. It optimizes micellar variables, such as micelle size, number, and the thickness of the hydrophilic region. Parameters like system temperature, the number of carbons in the surfactant tail, and the number of ethoxylated groups in the head were utilized to describe micelle formation and stability. Furthermore, a novel model for Cloud Point prediction was proposed, expanding an established approach from the literature by incorporating the effects of additives, such as NaCl, and the interaction of ethoxylated groups. Experimental results, conducted in triplicate and statistically analyzed, showed good agreement with simulated data.

This work's contributions include a detailed analysis of micellization energies and the experimental validation of computational models, offering a promising predictive tool for industrial applications and process optimization.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivos Específicos	3
1.2 Estrutura da Dissertação	3
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Tensão Superficial e Tensão Interfacial	5
2.2 Surfactantes e Micelas	6
2.2.1 Concentração Micelar Crítica - CMC	8
2.2.2 <i>Cloud Point</i> - Ponto de Turvação	9
2.3 Efeito Hidrofóbico	12
2.4 Microemulsões	13
2.5 O Papel das Microemulsões na Indústria	14
2.6 Estado da Arte para o Modelo de Termodinâmica Molecular	16
2.7 Energia Livre de Micelização	20
2.7.1 Energia Livre de Transferência de Cauda - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}}$	21
2.7.2 Energia Livre de Deformação da Cauda - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{def_cau}}$	22
2.7.3 Energia Livre de Deformação de Cabeças de Surfactantes Eto- xilados - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{def_cab}}$	23
2.7.4 Energia Livre de Interação Iônica - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ion}}$	24
2.7.5 Energia Livre da Interação Estérica Entre Cabeças de Surfac- tantes - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ester}}$	25
2.7.6 Energia Livre de Formação da Interface Micelar - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{int}}$	26
2.7.7 Energia Livre de Mistura na Região Hidrofílica da Micela - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{mist}}$	28

3	Metodologia	29
3.1	Modelagem e Simulação	29
3.1.1	Determinação da CMC por Meio de Otimização	29
3.1.2	Determinação do <i>Cloud Point</i> por Meio de Otimização	32
3.1.3	Determinação do <i>Cloud Point</i> por Modelos Empíricos	33
3.1.4	Análise de Sensibilidade de Parâmetros no Comportamento de Micelização	34
3.2	Experimental	38
3.2.1	Determinação da CMC de Surfactantes Não Iônicos	38
3.2.2	Função de Regularização para Dados Experimentais	45
3.2.3	Determinação do <i>Cloud Point</i> em Soluções de Surfactantes Não Iônicos	46
4	Resultados e Discussão	51
4.1	Modelagem e Simulação	51
4.1.1	Determinação da CMC por Meio de Otimização	51
4.1.2	Análise de Sensibilidade de Parâmetros no Comportamento de Micelização	60
4.1.3	Determinação do <i>Cloud Point</i> por Meio de Otimização	69
4.1.4	Determinação do <i>Cloud Point</i> por Modelos Empíricos	74
4.2	Experimental	76
4.2.1	Determinação Experimental de CMC para Surfactantes Não Iônicos	76
4.2.2	Determinação do <i>Cloud Point</i> em Soluções de Surfactantes Não Iônicos	85
4.3	Análises Comparativas entre Modelagens e Ensaios Experimentais	90
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	97
	Referências Bibliográficas	100
A	Dados Experimentais e Análise Estatística de Surfactantes	106

Lista de Figuras

2.1	Representação das forças intermoleculares em um sistema contendo duas fases. A tensão superficial aparece como resultado da desigualdade das forças entre fases líquida e vapor.	5
2.2	Representação da tensão interfacial, que aparece devido a diferença de interações intermoleculares nas duas fases.	6
2.3	Representação dos diferentes tipos de surfactantes com suas respectivas cargas: (A) aniônico (carga negativa), (B) catiônico (carga positiva), (C) anfótero (ambas as cargas) e (D) não iônico (sem carga).	7
2.4	Tipos de micelas formadas em sistemas água-em-óleo e óleo-em-água.	8
2.5	Equilíbrio entre as diferentes configurações em que o surfactante pode se distribuir.	9
2.6	Ilustração do fenômeno de <i>Cloud Point</i>	10
2.7	Caminho termodinâmico para o cálculo de energia livre de formação de micelas normais a partir de tensoativos não iônicos.	20
3.1	Representação gráfica do conceito de Concentração Micelar Crítica.	30
3.2	Representação do funcionamento do modelo de termodinâmica molecular para determinar CMC e <i>Cloud Point</i>	33
3.3	Esquema do funcionamento do cálculo de índice total de sensibilidade do modelo aos parâmetros pelo método de Sobol.	37
3.4	Solução recém-preparada em repouso para redução de espuma.	42
3.5	Tensiômetro de Placa de Wilhelmy da marca Krüss (modelo K100), utilizado para a medição de tensão superficial. O destaque em vermelho evidencia a placa em contato com a solução de água e surfactante contida na cubeta	43
3.6	Tensiômetro de gota pendente utilizado para a medição de tensão interfacial. O primeiro destaque, em vermelho, evidencia a gota de decano em contato com a solução de água e surfactante na cubeta, enquanto o segundo destaca a imagem ampliada da gota no monitor do computador.	44

3.7	Esquema resumido do processo de preparação experimental das amostras para análise de CMC.	44
3.8	Fórmulas estruturais dos surfactantes: (a) Álcool etoxilado linear C_{12} , com o valor de "n" variando entre 7, 12 e 23, dependendo do número de etoxilação; (b) Tween 20; (c) Tween 60; e (d) Tween 80.	47
3.9	Esquema resumido do processo de análise do <i>Cloud Point</i> por inspeção visual.	48
3.10	Equipamento <i>Crystal16</i> , da marca <i>Technobis Crystallization Systems B.V.</i> , utilizado para a medição de <i>Cloud Point</i> . O detalhe em vermelho destaca a tampa superior aberta de um dos quatro reatores, evidenciando os quatro compartimentos internos.	49
3.11	Esquema resumido do processo de análise do <i>Cloud Point</i> pelo método de transmitância.	50
4.1	Número total de moléculas de surfactante em função do número de moléculas de surfactante livre, utilizando uma função de regularização para o surfactante SDS.	52
4.2	Comparação entre o modelo empregado por SANTOS (2014), o modelo implementado neste trabalho e os dados experimentais de MOROI <i>et al.</i> (1974) para o surfactante nc-álquil sulfato de sódio a 25 °C.	53
4.3	Número de moléculas de surfactantes total no sistema em função do número de moléculas de surfactante livre para o surfactante $C_{12}E_8$, utilizando-se também uma função de regularização para obtenção automatizada da CMC.	54
4.4	Redução do intervalo de g para o surfactante $C_{12}E_6$	56
4.5	Resultados obtidos antes e depois da modificação da faixa de busca de parâmetros para os surfactantes (a) $C_{12}E_4$ e (b) $C_{12}E_8$	58
4.6	Comparação entre os dados experimentais e as previsões dos três modelos analisados para a variação da CMC em função da temperatura em surfactantes do tipo álcool etoxilados.	59
4.7	Impacto das energias de micelização na função objetivo para surfactantes não iônicos.	61
4.8	Impacto das energias de micelização na função objetivo para surfactantes iônicos.	62
4.9	Contribuições da energia de micelização em diferentes números de agregação do sistema C_8E_6 em água à 298,15 K.	63

4.10	Comparação entre quatro modelos teóricos para a predição da CMC em função da temperatura para o surfactante $C_{12}E_8$. A análise inclui dois modelos da literatura e as versões modificada e não modificada da equação de transferência de caudas deste trabalho, com os respectivos dados experimentais da literatura para validação.	64
4.11	Comparação entre quatro modelos teóricos para a predição da CMC em função da temperatura para o surfactante $C_{12}E_8$. A análise inclui dois modelos da literatura e as versões modificada e não modificada da equação de interface micelar deste trabalho, com os respectivos dados experimentais da literatura para validação.	65
4.12	Comparação entre os cinco modelos e os dados experimentais, mostrando a dependência da CMC com a temperatura para o surfactante $C_{12}E_8$	66
4.13	Relação entre o número de etoxilação e a CMC para surfactantes com 12 átomos de carbono na cauda, considerando diferentes valores para o parâmetro χ_{we} , e comparações com dados experimentais e modelos teóricos.	67
4.14	Resultados para o tamanho das micelas (g) e número de micelas (N_g) em função da temperatura. A subfigura (a) apresenta o sistema com 10% p/p de sal avaliado pelo tamanho das micelas, enquanto (b) representa o sistema com 10% p/p de sal pelo número de micelas. Já as subfiguras (c) e (d) correspondem aos sistemas sem sal, avaliados pelo tamanho das micelas e pelo número de micelas, respectivamente.	70
4.15	Parâmetros simulados do surfactante $C_{12}E_{12}$ em função da temperatura. (a) Comportamento do parâmetro N_{1A} , evidenciando sua variação ao longo da faixa de temperatura analisada; (b) Evolução do parâmetro $N_g g$, destacando alterações não lineares.	74
4.16	Correlação entre os dados experimentais de <i>Cloud Point</i> deste trabalho e os modelos: (a) de HUIBERS <i>et al.</i> (1997), sem a presença de sal, e (b) de HUIBERS <i>et al.</i> (1997) modificado neste trabalho, considerando a inclusão de sal.	75
4.17	Tensão superficial ao longo do tempo para uma concentração de surfactante, ilustrando o comportamento típico.	77
4.18	Envelope de probabilidades dos dados experimentais realizados em triplicata com 95% de confiança para os surfactantes: (a) $C_{12}E_7$, (b) $C_{12}E_{12}$ e (c) $C_{12}E_{23}$	78

4.19	Dados experimentais para a determinação da concentração micelar crítica com a aplicação de uma função de regularização para destacar o ponto de inflexão. As análises foram realizadas em triplicata, sendo os gráficos (a), (b) e (c) para o surfactante $C_{12}E_7$, os gráficos (d), (e) e (f) para o surfactante $C_{12}E_{12}$ e os gráficos (g), (h) e (i) para o surfactante $C_{12}E_{23}$	81
4.20	Envelope de probabilidades dos dados de CMC, obtidos em triplicata com 95% de confiança para os surfactantes: (a) $C_{12}E_7$, (b) $C_{12}E_{12}$ e (c) $C_{12}E_{23}$	82
4.21	Dados experimentais para determinação da CMC com aplicação de função de regularização para destacar o ponto de inflexão. Gráficos (a) e (b) representam a análise de tensão interfacial pelo método de gota pendente, enquanto o gráfico (c) mostra a análise de tensão superficial pelo método de placa de Wilhelmy, para o surfactante Tween 80.	84
4.22	Comparação <i>Cloud Point</i> sem sal e com sal respectivamente.	85
4.23	Gráfico obtido no equipamento <i>Crystal16</i>	86
4.24	Gráfico reproduzido em <i>Python</i> com os dados do <i>Crystal16</i>	86
4.25	Comportamento dos surfactantes (a) $C_{12}E_7$, (b) $C_{12}E_{12}$ e (c) $C_{12}E_{23}$: variação da transmitância em função da temperatura.	87
4.26	Comportamento dos surfactantes (a) Tween 20, (b) Tween 60 e (c) Tween 80: variação da transmitância em função da temperatura.	89
4.27	Comparação visual da amostra de Tween 80 antes e após a submissão à temperatura no equipamento <i>Crystal16</i> , durante a determinação do <i>Cloud Point</i>	90
4.28	Comparação entre resultados experimentais e computacionais para o <i>Cloud Point</i> de diferentes surfactantes.	92
4.29	Comparação entre resultados experimentais e computacionais para a CMC de diferentes surfactantes.	95

Lista de Tabelas

3.1	Compostos utilizados na determinação experimental da CMC.	38
3.2	Informações para o preparo de soluções do surfactante $C_{12}E_{12}$	39
3.3	Informações para o preparo de soluções do surfactante $C_{12}E_{23}$	40
3.4	Informações para o preparo de soluções do surfactante $C_{12}E_7$	41
3.5	Informações para o preparo de soluções do surfactante Tween 80.	42
3.6	Compostos empregados na determinação do <i>Cloud Point</i>	46
4.1	Comparação dos dados obtidos neste trabalho pelo modelo de termodinâmica molecular com os parâmetros Ng e g.	72
4.2	Comparação entre resultados experimentais e computacionais para o <i>Cloud Point</i> de diferentes surfactantes.	91
4.3	Comparação do raio do agregado na concentração micelar crítica e no <i>Cloud Point</i> para alcoóis etoxilados nas temperaturas de 58°C, 45°C e 78,6°C, respectivamente.	94
4.4	Comparação entre resultados de CMC em mM para diferentes surfactantes.	95
A.1	Dados experimentais e análise estatística para o surfactante $C_{12}E_7$	106
A.2	Dados experimentais e análise estatística para o surfactante $C_{12}E_{12}$	107
A.3	Dados experimentais e análise estatística para o surfactante $C_{12}E_{23}$	108

Capítulo 1

Introdução

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis que compreendem duas fases imiscíveis ou parcialmente imiscíveis, como óleo e água. Nestes arranjos, a agitação das fases na presença de um ou mais surfactantes resulta na dispersão de uma das fases em pequenas gotículas dentro da fase contínua adjacente. Este processo é essencial para a formação e estabilização de emulsões, desempenhando um papel fundamental em uma variedade de aplicações industriais e tecnológicas. As emulsões podem ser do tipo A/O, no qual a água é a fase dispersa e o óleo, a fase contínua, e o tipo O/A, no qual o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua (SCHRAMM, 1992).

Já as microemulsões são sistemas isotrópicos compostos por uma mistura de surfactante, fase oleosa e fase aquosa. Os surfactantes se auto-organizam, formando estruturas ordenadas caracterizadas por regiões hidrofóbicas e hidrofílicas alternadas. Assim, as microemulsões caracterizam-se como sistemas termodinamicamente estáveis, que macroscopicamente apresentam apenas uma fase fluida e translúcida (SANTOS *et al.*, 2017).

Compreender a estabilidade desses sistemas é de extrema importância para uma ampla gama de processos industriais, com destaque para a indústria petrolífera. Nesse contexto, as moléculas de surfactantes, sejam aquelas naturalmente presentes no óleo ou introduzidas durante a produção, desempenham um papel crucial na redução da tensão interfacial, na formação e na estabilidade das emulsões. A complexidade intrínseca à formulação de emulsões, caracterizada por um grande número de variáveis, torna os estudos experimentais desafiadores. Essa realidade impulsiona o desenvolvimento e a aplicação de modelos teóricos e simulações, que permitem correlacionar a estabilidade das emulsões com propriedades moleculares dos componentes do sistema, oferecendo informações fundamentais para a otimização desses sistemas.

Os modelos termodinâmicos moleculares permitem o cálculo de propriedades termodinâmicas de microemulsões com base na minimização da energia livre de Gibbs.

Essa abordagem preditiva utiliza informações das propriedades físico-químicas do sistema e das propriedades moleculares dos surfactantes para prever as características estruturais e composicionais das microemulsões. Esse tipo de modelagem proporciona o cálculo de propriedade do equilíbrio, como a concentração micelar crítica (CMC). Por meio de uma estimativa não linear, utilizando uma função de regularização, é possível descrever com precisão o ponto de inflexão em duas relações principais: no caso da CMC, entre o número de surfactantes livres e o número total de surfactantes no sistema (SANTOS, 2014).

Portanto, um modelo capaz de comparar o comportamento termodinâmico de sistemas complexos, como emulsões, sem depender de dados experimentais específicos sobre o sistema em estudo, é o objetivo da termodinâmica molecular. Tal abordagem baseia-se nas características moleculares dos surfactantes e nas condições da solução estudada, como temperatura e concentração de surfactante (GOLDSIPE e BLANKSCHTEIN, 2007). Essa perspectiva busca calcular as propriedades de sistemas com surfactantes de forma completamente preditiva.

A importância desse modelo vai além da pesquisa científica. A capacidade de prever o comportamento de micelização de surfactantes com base nas características moleculares dos surfactantes pode ter significativas implicações práticas. Ela pode contribuir com a otimização de formulações e *design* de produtos em indústrias como a química, farmacêutica, cosmética e, especialmente, na indústria do petróleo. Essa predição pode impulsionar a inovação de produtos e aprimorar processos, reduzindo custos e maximizando a eficiência dos produtos finais utilizados nessas áreas industriais.

Os dados experimentais obtidos em soluções simples de surfactantes corroboram as predições do modelo matemático proposto, conforme apresentado em NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991). Contudo, apesar de suas promessas, a modelagem de termodinâmica molecular enfrenta desafios significativos, visto que o modelo prediz com acurácia resultados para surfactantes iônicos com caudas alquílicas lineares em temperatura ambiente, mas mostra desvios significativos em relação aos dados experimentais de surfactantes mais complexos, como surfactantes não iônicos com caudas não lineares.

Vale destacar que a qualidade das predições depende não apenas da qualidade dos modelos moleculares empregados, mas também da exatidão e confiabilidade das informações disponíveis acerca das propriedades das moléculas envolvidas. Nesse sentido, torna-se fundamental avançar no entendimento dos fenômenos de micelização e da termodinâmica molecular, tanto por meio do aprimoramento contínuo de modelos mais acurados quanto pela expansão de suas capacidades, de forma a permitir o cálculo de outras propriedades relevantes. Além disso, é imprescindível a obtenção de um conjunto amplo e robusto de dados experimentais que descrevam

as propriedades moleculares e seus comportamentos em condições específicas.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é abordar os desafios relacionados à termodinâmica molecular de surfactantes não iônicos aplicados à indústria do petróleo, com foco na implementação e aprimoramento do modelo atual de cálculo da Concentração Micelar Crítica (CMC) para surfactantes não iônicos, além do desenvolvimento de modelos para predição do *Cloud Point*.

1.1.1 Objetivos Específicos

Com base no objetivo geral, este estudo se desdobra nos seguintes objetivos específicos:

- Implementar e aprimorar o modelo de cálculo da CMC baseado em KHOSHNOOD *et al.* (2016), que, por sua vez, tem como base NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991), para surfactantes não iônicos do tipo álcoois etoxilados.
- Identificar faixas de otimização que possibilitem maior precisão nos resultados sem comprometer a eficiência computacional do código.
- Analisar os pontos sensíveis do modelo atual e explorar novas abordagens tanto na literatura quanto na estrutura do código, visando seu aperfeiçoamento.
- Desenvolver modelos para a predição do *Cloud Point* de surfactantes não iônicos do tipo álcoois etoxilados:
 - Por meio da termodinâmica molecular com ajustes no código da CMC;
 - Pela estimação de parâmetros de um modelo empírico estabelecido por HUIBERS *et al.* (1997).
- Realizar análise experimental das propriedades de CMC e *Cloud Point* para estabelecer correlações entre os dados experimentais e os valores calculados pelos modelos, contribuindo para a validação das predições.

1.2 Estrutura da Dissertação

A estrutura desta dissertação está organizada em cinco capítulos, visando facilitar a compreensão e o desenvolvimento do tema abordado.

O **Capítulo 1** apresenta uma introdução geral ao trabalho, contextualizando o estudo, os objetivos principais e a motivação para o trabalho. O capítulo destaca a

relevância do tema no campo da termodinâmica molecular aplicada a surfactantes e discute sua importância para aplicações industriais.

O **Capítulo 2** apresenta uma fundamentação teórica, explorando conceitos fundamentais sobre surfactantes, micelas e microemulsões, além de suas diversas aplicações industriais. São discutidos, com detalhes, os principais aspectos do modelo de termodinâmica molecular e fundamentos importantes, incluindo a energia livre de micelização, tensão superficial e interfacial, e o efeito hidrofóbico. Adicionalmente, são abordadas informações relevantes sobre os parâmetros que serão investigados, como a Concentração Micelar Crítica e o *Cloud Point*.

O **Capítulo 3** apresenta a metodologia adotada neste estudo, organizada em duas partes: modelagem e experimentação. A modelagem foca na otimização da energia livre de Gibbs, abordando tanto o cálculo da CMC quanto o *Cloud Point*, além de explorar um modelo alternativo para o *Cloud Point* por meio da estimação de parâmetros. Também são contemplados a análise de sensibilidade, a avaliação das contribuições energéticas em diferentes números de agregação e o uso de uma função de regularização, com o objetivo de facilitar a coleta precisa de dados experimentais no ponto de inflexão. A seção experimental detalha os procedimentos empregados para a determinação da CMC e do *Cloud Point*, com ênfase no uso de triplicatas para análise estatística, no caso da CMC.

No **Capítulo 4** são apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho. Na modelagem e simulação, são analisados o comportamento de surfactantes iônicos e não iônicos, a influência de aditivos, como NaCl, e ajustes no modelo para predição de propriedades. Na parte experimental, os dados de CMC e *Cloud Point* são apresentados, destacando a comparação entre os valores experimentais e teóricos, bem como a validação estatística das medições realizadas.

Por fim, o **Capítulo 5** reúne as conclusões do trabalho, sintetizando as contribuições mais relevantes, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. São discutidas as implicações dos resultados obtidos, destacando-se o avanço no entendimento dos mecanismos moleculares de surfactantes e as limitações identificadas no modelo atual. Além disso, são apresentadas sugestões para estudos futuros na área de surfactantes e microemulsões.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Tensão Superficial e Tensão Interfacial

A tensão superficial é uma propriedade física que se manifesta na superfície de um líquido. É causada pela coesão das moléculas do líquido, ou seja, as moléculas na superfície do líquido estão em uma situação de desbalanceamento de forças em relação às moléculas no interior do líquido. Como resultado, as moléculas na superfície tendem a criar uma "pele" que age como se fosse uma membrana elástica. A tensão superficial pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície de uma unidade de área em um processo isotérmico e reversível (DA LUZ e LIMA, 2007).

Essa propriedade é responsável por vários fenômenos observados na natureza e na vida cotidiana, como a formação de gotas esféricas, a capacidade de alguns insetos caminharem sobre a água e a ascensão da água em capilares estreitos. A tensão superficial é medida em unidades de força por unidade de comprimento, como por exemplo, Newtons por metro (N/m). Na Figura 2.1 pode-se visualizar uma representação desta propriedade.

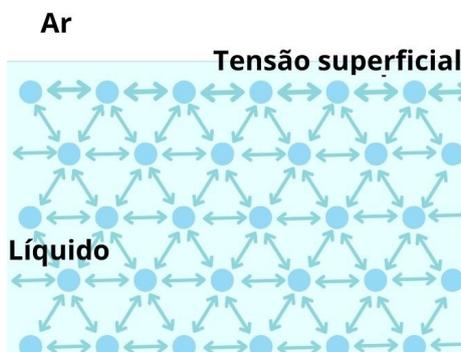


Figura 2.1: Representação das forças intermoleculares em um sistema contendo duas fases. A tensão superficial aparece como resultado da desigualdade das forças entre fases líquida e vapor.

A tensão interfacial, por sua vez, refere-se à tensão existente na interface entre duas fases imiscíveis, como a superfície de um líquido em contato com um sólido ou a interface entre dois líquidos que não se misturam ou possuem miscibilidade limitada.

Um exemplo ilustrativo é a tensão interfacial entre água e óleo, que é responsável pela formação de gotas esféricas de óleo dispersas na água, devido à busca pela minimização da área interfacial, ou o mínimo de energia livre do sistema.

A tensão interfacial é influenciada pelas propriedades das substâncias envolvidas e pode ser afetada por fatores como temperatura, pressão e presença de surfactantes (substâncias que diminuem a tensão superficial ou interfacial). É medida nas mesmas unidades que a tensão superficial. A Figura 2.2 apresenta uma representação desta propriedade, destacando sua manifestação na região interfacial.

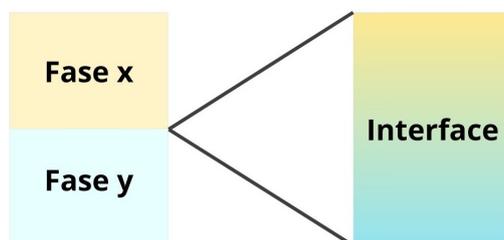


Figura 2.2: Representação da tensão interfacial, que aparece devido a diferença de interações intermoleculares nas duas fases.

Na indústria petrolífera, tanto a tensão superficial quanto a interfacial desempenham papéis importantes em várias etapas do processo de produção, refino e transporte de petróleo e seus derivados.

Durante a perfuração de poços de petróleo, fluidos de perfuração são utilizados para lubrificação e resfriamento da broca. A tensão superficial desses fluidos é fundamental para manter a integridade das colunas de perfuração, prevenindo a formação de bolhas e melhorando a eficiência do processo.

Já a tensão interfacial é vital em processos de extração, como a separação de óleo e água. É possível utilizar surfactantes para diminuir essa tensão, facilitando a separação eficiente dos componentes desejados. Também influencia a eficácia dos processos de destilação e separação, ajudando a obter produtos finais com maior pureza e qualidade, visto que durante o refino diferentes frações de petróleo são separadas e processadas.

2.2 Surfactantes e Micelas

Os tensoativos são compostos com uma estrutura molecular que possui uma parte polar e outra apolar. A parte apolar, chamada de cauda, consiste em uma ou duas

cadeias de carbono, flúor ou silício. Enquanto a parte polar, conhecida como cabeça, pode conter grupos iônicos, não iônicos ou anfóteros (que agem como ácido ou base dependendo do pH do meio) (DALTIM, 2011). Entre os iônicos, temos sulfatos, sulfonatos, carboxilatos e fosfatos como exemplos anfílicos, por outro lado, as aminas e cátions trimetilamônio são exemplos de surfactantes catiônicos (SANTOS, 2014). Já os surfactantes não iônicos podem incluir álcoois longos, alquil éteres e copolímeros de blocos. Os surfactantes anfóteros possuem grupos catiônicos e aniônicos na mesma molécula, com a parte catiônica formada por aminas e cátions quaternários, e a parte aniônica variando entre sulfonados, sultainas, betainas e fosfatos (SANTOS, 2014). Pode-se visualizar exemplos da estrutura de surfactantes na Figura 2.3.

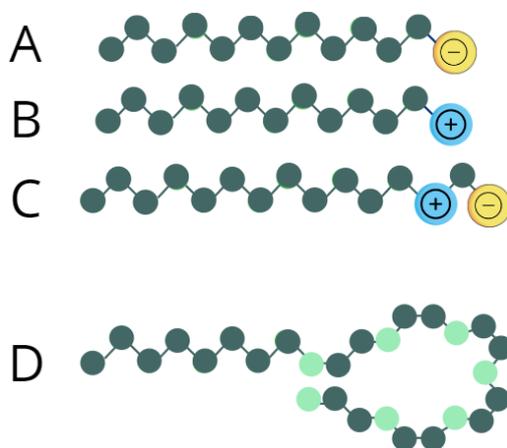


Figura 2.3: Representação dos diferentes tipos de surfactantes com suas respectivas cargas: (A) aniônico (carga negativa), (B) catiônico (carga positiva), (C) anfótero (ambas as cargas) e (D) não iônico (sem carga).

A auto-organização de surfactantes em micelas ocorre espontaneamente dependendo das condições do meio em que se encontram, sendo este fenômeno conhecido como micelização (SANTOS, 2014). Nas soluções aquosas, as micelas são estruturas formadas por surfactantes. Em micelas de fase normal, as cabeças dos surfactantes ficam na superfície da estrutura, em contato com o solvente (normalmente, água), enquanto as caudas ficam no interior da micela. Já as micelas reversas têm as cabeças dos surfactantes no interior da estrutura, e as caudas se estendem para fora dela, sendo também chamadas de micelas água-em-óleo. Uma representação pode ser visualizada na Figura 2.4.

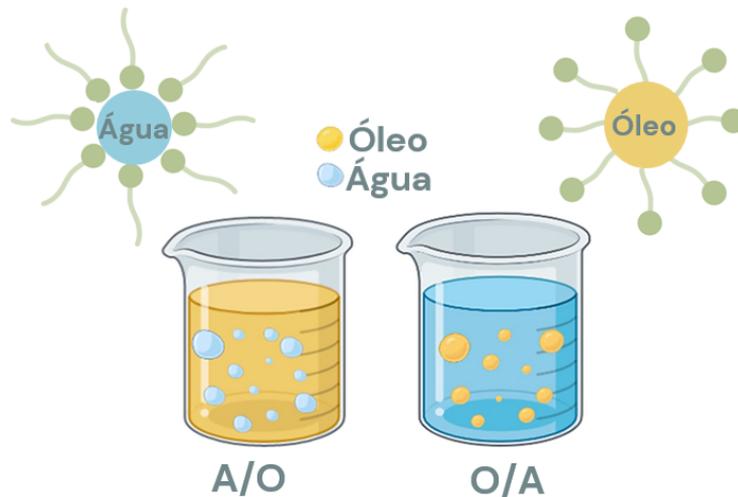


Figura 2.4: Tipos de micelas formadas em sistemas água-em-óleo e óleo-em-água.

Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de dispersar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis. A quantidade de soluto "solubilizada" é em geral diretamente proporcional à concentração do tensoativo, desde que a concentração do tensoativo seja igual ou superior que a CMC e que existam várias possibilidades de solubilização no sistema micelar (DURHAM, 1961).

Essas estruturas e as soluções formadas - também conhecidas como fluidos complexos se diferenciam das partículas coloidais convencionais em um aspecto muito importante: são macias e flexíveis. Tais aspectos são justificados pela intensidade das ligações existentes entre as moléculas anfílicas das micelas, que são menos fortes que as ligações covalentes ou iônicas (SANTOS, 2014).

2.2.1 Concentração Micelar Crítica - CMC

Micelas são agregados moleculares compostos por regiões hidrofílicas e hidrofóbicas que, em solução aquosa, se organizam espontaneamente a partir de uma concentração crítica, denominada Concentração Micelar Crítica (CMC). Esses agregados possuem dimensões coloidais e resultam de interações moleculares que minimizam a energia do sistema (HINZE, 1979).

Abaixo da CMC, o tensoativo encontra-se predominantemente na forma de monômeros adsorvidos na interface. Contudo, quando a concentração se aproxima da CMC, estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas, conforme ilustrado na Figura 2.5.

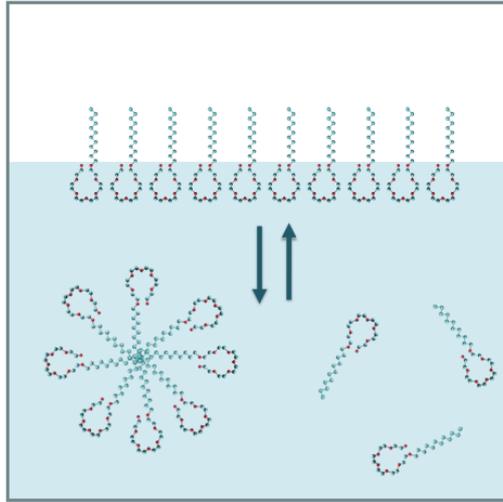


Figura 2.5: Equilíbrio entre as diferentes configurações em que o surfactante pode se distribuir.

Portanto, a CMC é o ponto em que os agregados micelares começam a se formar, marcando uma transição significativa no sistema, acompanhada por mudanças abruptas em suas propriedades. Na prática, esse valor é fundamental para determinar a quantidade adequada de surfactante a ser utilizada, dependendo do efeito desejado.

A determinação experimental da CMC geralmente envolve a adição gradual de surfactante à solução, enquanto se monitoram propriedades físico-químicas características do sistema. Entre as propriedades comumente analisadas estão a tensão superficial, a condutividade elétrica e a viscosidade (SANTOS, 2014).

2.2.2 *Cloud Point* - Ponto de Turvação

O ponto de turvação, também conhecido como *Cloud Point*, é um fenômeno característico de surfactantes não iônicos. À medida que a temperatura do sistema aumenta, ocorre a formação de turbidez, devido à separação em fases distintas em uma temperatura bem definida. Essa temperatura, na qual a turbidez se manifesta, é denominada *Cloud Point* do surfactante (MACLAY, 1956).

Pode-se visualizar uma imagem ilustrativa desse fenômeno por meio da Figura 2.6, com a comparação entre um tubo de ensaio antes e após o aquecimento. Antes do aquecimento, a solução permanece límpida, permitindo que o feixe de laser passe diretamente. Após o aquecimento, a solução torna-se turva, espalhando a luz e dificultando que o feixe de laser atravesse completamente o tubo.

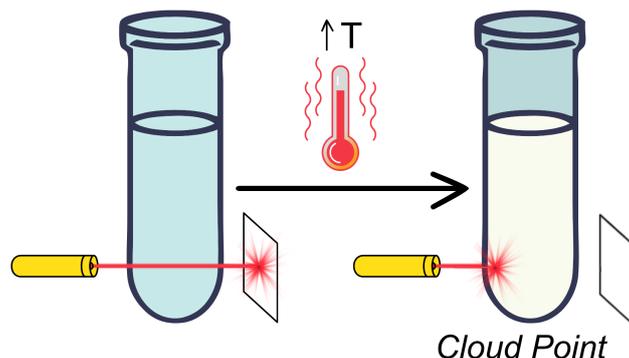


Figura 2.6: Ilustração do fenômeno de *Cloud Point*.

O *Cloud Point* é uma propriedade importante de surfactantes não iônicos; abaixo dessa temperatura, existe uma única fase de solução molecular ou micelar, enquanto acima dela, o surfactante fica menos solúvel no solvente utilizado, resultando em uma dispersão turva (MYERS, 1992). Os agregados na dispersão turva são muito maiores que as micelas e, em algumas situações, a fase da solução se separa em uma macrofase rica em surfactante e outra fase pobre em surfactante (HUIBERS *et al.*, 1997). Acima do ponto de turvação, o surfactante deixa de desempenhar algumas ou todas as suas funções normais como surfactante (HUIBERS *et al.*, 1997). Isso pode limitar o uso de surfactantes não iônicos aplicados a certos processos.

Durante muitos anos, esse fenômeno foi atribuído à formação de micelas gigantes. No entanto, estudos mais recentes sugerem que o ponto de turvação também está relacionado à separação de fases de uma solução concentrada de surfactante, contendo micelas pequenas, de uma solução mais diluída (MITCHELL *et al.*, 1983). Esse comportamento pode ser explicado pela presença de atrações significativas entre as micelas. Além disso, alguns surfactantes apresentam um fenômeno conhecido como "duplo ponto de turvação", no qual uma solução aquosa a 1% inicialmente se turva, depois clareia e volta a se tornar turva à medida que a temperatura aumenta (MITCHELL *et al.*, 1983).

Na temperatura correspondente ao *Cloud Point*, ocorre uma transição de uma solução micelar homogênea para a formação de duas fases distintas: uma rica e outra pobre em surfactante. Por outro lado, abaixo da temperatura do *Cloud Point*, o excesso de surfactante organiza-se em micelas, partículas formadas por dezenas de moléculas. Devido às suas dimensões serem significativamente menores que o comprimento de onda da luz, a solução mantém-se transparente (CHAWLA e MAHAJAN, 2011).

Diversos fatores são considerados responsáveis pelo fenômeno de *Cloud Point*, incluindo a estrutura molecular, a concentração do surfactante, a temperatura e a presença de um terceiro componente ou aditivo (CHAWLA e MAHAJAN, 2011). Essa separação de fases é atribuída, presumivelmente, à redução da hidratação dos

grupos cabeça do surfactante, que adquirem uma conformação menos polar em temperaturas mais elevadas.

A temperatura do *Cloud Point* é um parâmetro crítico em aplicações como mobilidade, limpeza e formação de espuma (ROSEN, 2000), além de desempenhar um papel essencial em processos de extração de compostos orgânicos e proteínas baseados em surfactantes (BERTHOD *et al.*, 2001; DELGADO *et al.*, 2004; SCHAMEHORN e HARWELL, 1989). Ademais, os surfactantes não iônicos encontram ampla utilização em diversas indústrias, incluindo cosmética, farmacêutica, alimentícia e petrolífera. Nessas aplicações, uma temperatura de *Cloud Point* mais elevada é particularmente desejável para evitar a separação de fases e garantir a estabilidade das formulações.

2.2.2.1 Efeito da Adição de Sal no *Cloud Point*

Os aditivos modificam as interações surfactante-solvente, alteram a CMC, o tamanho das micelas e o comportamento de fase das soluções de surfactantes (CHAWLA e MAHAJAN, 2011).

O estudo de ARAÚJO *et al.* (2015) analisou o impacto do cloreto de sódio (NaCl) em surfactantes polietoxilados das famílias do álcool laurílico ($C_{12}EO_n$) e do nonilfenol ($NPEO_n$), considerando concentrações de NaCl variando entre 4,9% e 12,1% em peso. O método experimental consistiu na determinação visual do ponto de turvação e na modelagem dos dados utilizando o modelo termodinâmico de Flory-Huggins. Os resultados demonstraram que a adição de NaCl exerce um efeito de relargagem (*salting-out*), reduzindo a solubilidade dos surfactantes no meio aquoso e, conseqüentemente, diminuindo a temperatura de *Cloud Point*. Para concentrações de 4,9% e 12,1% de NaCl, foi observada uma redução de aproximadamente 12 °C e 23,4 °C no *Cloud Point*, respectivamente.

Esse fenômeno ocorre porque os íons de NaCl interagem com as moléculas de água, diminuindo sua disponibilidade para hidratar os grupos hidrofílicos dos surfactantes. Esse processo promove a formação de duas fases líquidas distintas: uma rica em água e outra rica em surfactante. Essa mudança é particularmente relevante para aplicações industriais que requerem temperaturas mais baixas para a separação de fases, contribuindo para a economia de energia e eficiência dos processos.

A análise termodinâmica de ARAÚJO *et al.* (2015), utilizando o modelo de Flory-Huggins revelou que o aumento da concentração de NaCl no sistema eleva tanto a entalpia quanto a entropia das interações entre surfactantes, água e NaCl. O aumento na entalpia reflete a intensificação das interações entre os íons de NaCl e as moléculas de água, enquanto o crescimento da entropia está associado à maior desordem molecular durante a separação de fases. Esses fatores tornam a separação de fases mais fácil, reduzindo a temperatura de *Cloud Point*.

Esses achados têm implicações práticas significativas, especialmente em processos industriais que envolvem extração e purificação. A redução do *Cloud Point* pela adição de NaCl permite otimizar a eficiência desses processos, garantindo maior controle sobre as condições de operação e reduzindo custos energéticos. A possibilidade de modular o *Cloud Point* com precisão aumenta a flexibilidade no *design* de processos e potencializa sua aplicação em larga escala.

2.2.2.2 Predição do *Cloud Point* de Surfactantes Não Iônicos: Abordagens e Limitações

A hidrofobicidade dos surfactantes não iônicos alquil-etoxilados é evidenciada no comportamento de seus pontos de turvação. Surfactantes com cadeias alquílicas mais longas e um pequeno número de grupos etoxilados (EO) são mais hidrofóbicos, apresentando valores de *Cloud Point* mais baixos (MUNOZ, 2017).

Diversas abordagens têm sido empregadas para prever o *Cloud Point* - (*CP*) de surfactantes não iônicos alquil etoxilados puros. Entre elas, destaca-se a correlação proposta por GU e SJÖBLOM (1992), bem como a versão modificada por HUIBERS *et al.* (1997), que relaciona as contribuições da estrutura molecular do surfactante no *Cloud Point*. A equação proposta pode ser observada na Equação 2.1.

$$CP (^{\circ}C) = 87,1 \ln(E_x) - 5,78n_c - 40,7 \quad (2.1)$$

Em que E_x representa o número de grupos etoxilados e n_c o número de carbonos na cadeia alquílica.

Porém, nenhuma das abordagens mencionadas até o momento é capaz de prever o efeito de sais no *Cloud Point*. Esse aspecto é particularmente relevante em sistemas de interesse industrial, onde a presença de sais e outros aditivos pode alterar significativamente o comportamento dos surfactantes, promovendo mudanças que não podem ser explicadas apenas com base na estrutura molecular destes. Assim, o desenvolvimento de modelos mais abrangentes e aplicáveis a condições complexas permanece um desafio para a compreensão e predição precisa desse fenômeno em sistemas multicomponentes.

2.3 Efeito Hidrofóbico

O efeito hidrofóbico desempenha um papel fundamental na organização de moléculas em estruturas complexas, como membranas celulares. Quando as moléculas, como os surfactantes, são anfífilas, possuindo uma parte solúvel em água e outra repelente, elas se orientam de maneira incomum em relação ao meio aquoso, formando estruturas convenientes (TANFORD, 1974).

Essa propriedade está intimamente ligada à migração dos surfactantes para interfaces e à sua capacidade de autoagregação em soluções aquosas. Isso ocorre quando várias moléculas de surfactantes se organizam de forma a minimizar a exposição de suas partes hidrofóbicas à água, formando estruturas chamadas micelas. Nessas micelas, normais, as partes hidrofóbicas ficam no centro, protegidas da água, enquanto as partes hidrofílicas ficam na superfície, em contato com a água.

Essa capacidade de autoagregação é essencial para diversas aplicações dos surfactantes, como emulsificação de óleos em água ou água em óleos, redução da tensão superficial e estabilização de coloides. Em sistemas com excesso de surfactantes, as micelas podem se formar espontaneamente para minimizar a energia do sistema, contribuindo para a estabilidade das soluções.

2.4 Microemulsões

O termo “microemulsão” foi introduzido na literatura em 1959 (SCHULMAN *et al.*, 1959), sendo amplamente aceito como referência a sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes e isotrópicos, compostos por água, óleo, surfactante e, ocasionalmente, co-surfactantes (DANIELSSON e LINDMAN, 1981). Esses sistemas têm se mostrado soluções eficazes para diversos desafios técnicos na indústria do petróleo (FONTE *et al.*, 2021), graças à capacidade de reduzir a tensão interfacial entre fases polares e apolares, sua alta estabilidade e a flexibilidade na escolha de sua composição (SILVA *et al.*, 2020).

Apesar do avanço no campo, ainda existem ambiguidades no uso do termo “microemulsão”, especialmente devido à associação equivocada do prefixo “micro” com o tamanho das partículas e à crescente substituição por “nano” na terminologia científica (MCCLEMENTS, 2012). Assim, é crucial distinguir claramente microemulsões, nanoemulsões e emulsões para evitar confusões conceituais e promover o uso apropriado desses sistemas em aplicações industriais e de pesquisa. Essa diferenciação baseia-se em critérios como estabilidade termodinâmica, métodos de preparação e dimensões das partículas.

No caso das microemulsões, embora o nome sugira dimensões micrométricas, as partículas estão na escala nanométrica (SOLANS e ARAMAKI, 2008). Essas estruturas são termodinamicamente estáveis e se formam espontaneamente devido à autoagregação dos surfactantes. Em contrapartida, as nanoemulsões são sistemas cineticamente estáveis e demandam energia para sua formação. Além disso, a proporção de surfactantes é geralmente maior nas microemulsões, e sua estrutura pode variar dependendo das condições de preparação (BRUXEL *et al.*, 2012; MCCLEMENTS, 2012).

Outro aspecto distintivo é o impacto da ordem de mistura dos componentes.

Enquanto as propriedades das microemulsões independem da sequência de adição, nas nanoemulsões, a ordem de mistura do surfactante e do óleo influencia diretamente o tamanho das partículas formadas (ANTON e VANDAMME, 2011). Já as emulsões, diferentemente, não apresentam de estabilidade termodinâmica, necessitando de energia cinética para se formarem. Apesar disso, podem apresentar estabilidade cinética prolongada, persistindo por períodos que podem variar de dias a anos (BURGUERA e BURGUERA, 2012).

Embora distintos, os sistemas emulsionados e microemulsionados compartilham características inter-relacionadas. A compreensão dos mecanismos fundamentais das microemulsões fornece informações sobre os fatores que influenciam a estabilidade das emulsões. Explorar as condições termodinâmicas e interações moleculares que promovem a formação de microemulsões é essencial para otimizar as propriedades e a funcionalidade desses sistemas. Esse conhecimento não apenas contribui para o desenvolvimento de emulsões mais estáveis, mas também expande suas possibilidades de aplicação em diversas áreas industriais.

Por fim, os modelos de termodinâmica molecular desempenham um papel fundamental no estudo das microemulsões, permitindo prever o equilíbrio de fases sob diferentes condições (BARBOSA *et al.*, 2021). Essas ferramentas teóricas têm o potencial de guiar o *design* e a formulação de sistemas mais eficazes e adaptados a aplicações específicas.

2.5 O Papel das Microemulsões na Indústria

A investigação da dinâmica complexa dos surfactantes em ambientes aquosos é um campo de estudo em constante evolução, oferecendo uma compreensão cada vez mais profunda das interações moleculares e suas aplicações práticas. A relevância desses sistemas se reflete em sua ampla utilização, desde a indústria química até os setores de petróleo e gás, evidenciando sua versatilidade. Para uma compreensão detalhada do comportamento dos surfactantes em microemulsões, podem ser usadas simulações baseadas na termodinâmica molecular. Essas simulações proporcionam informações precisas sobre as interações intermoleculares e as propriedades estruturais dos sistemas, tornando-se fundamentais para o aprimoramento dos processos industriais.

Os surfactantes desempenham um papel essencial na formação e estabilização das microemulsões, contribuindo para a criação de sistemas termodinamicamente estáveis nos quais pequenas gotículas de óleo são dispersas em meio aquoso (SILVA *et al.*, 2020). Esses sistemas apresentam grande relevância em diversas indústrias, sendo fundamentais, por exemplo, na recuperação de metais de minérios complexos. Em processos de extração, as microemulsões favorecem a separação eficiente

dos componentes desejados, o que aumenta a pureza e reduz a geração de resíduos. Além disso, em setores como a fabricação de tintas, revestimentos e cosméticos, as microemulsões são imprescindíveis para a dispersão homogênea de componentes imiscíveis, garantindo a estabilidade e a qualidade dos produtos finais. Na indústria farmacêutica, por sua vez, essas microemulsões são usadas para a formulação de medicamentos de liberação controlada, permitindo a administração gradual e direcionada de substâncias ativas, o que melhora a eficácia terapêutica e reduz os efeitos colaterais. Dessa forma, as microemulsões são sistemas versáteis essenciais em processos de separação, formulação e controle de liberação de substâncias ativas, impulsionando significativos avanços nas mais diversas áreas industriais. No setor petrolífero, as microemulsões também têm sido amplamente aplicadas em atividades como fluido de perfuração, quebra de emulsões água-óleo, recuperação avançada e no tratamento da água produzida (FONTE *et al.*, 2021).

Particularmente, na indústria de petróleo e gás, as microemulsões desempenham um papel crucial na otimização da produção. Elas facilitam a recuperação de petróleo de reservatórios antigos ao reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água. Além disso, na perfuração de poços, as microemulsões garantem a estabilidade dos fluidos e previnem a corrosão. No refino, essas microemulsões removem impurezas, como enxofre e nitrogênio, o que eleva a qualidade dos produtos finais e atende a normas ambientais mais rigorosas. Assim, as microemulsões são essenciais em várias etapas da indústria de petróleo e gás, contribuindo para a eficiência operacional e a melhoria da qualidade dos produtos.

Para entender de forma mais aprofundada o comportamento dos surfactantes em microemulsões e otimizar o desempenho desses sistemas, as simulações baseadas na termodinâmica molecular se mostram bastante úteis. Elas oferecem informações detalhadas sobre a dinâmica das moléculas de surfactante dentro das microemulsões, permitindo prever propriedades como a CMC e a estabilidade das microemulsões, além de analisar como mudanças nas condições ambientais podem afetar essas estruturas. O entendimento do comportamento dos surfactantes em diversas formulações é particularmente importante na recuperação avançada de petróleo, onde sua presença facilita a mobilização do óleo residual. Ajustes nas formulações podem ser feitos com base nas simulações para otimizar a produção em reservatórios antigos. Além disso, nas operações de perfuração de poços, as simulações que modelam a interação entre surfactantes e fluidos aprimoram a eficiência dos fluidos de perfuração, assegurando estabilidade e prevenindo problemas como a corrosão.

2.6 Estado da Arte para o Modelo de Termodinâmica Molecular

A explicação da auto-organização de surfactantes em micelas por meio da termodinâmica molecular tem suas raízes nos trabalhos de NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991), NAGARAJAN (1993) e NAGARAJAN (2002). Essas contribuições pioneiras focaram principalmente na análise de micelas pequenas e monodispersas, considerando especialmente a transição entre duas geometrias principais, a esférica e a esferocilíndrica. No entanto, é relevante destacar que nos estudos mencionados, a ênfase foi colocada na aplicação da condição necessária para o equilíbrio, sem levar em consideração a minimização da energia de Gibbs como critério de otimização.

Uma melhoria significativa na abordagem da termodinâmica molecular de micelização foi posteriormente apresentada por MOREIRA e FIROOZABADI (2009). Nesta pesquisa, o mínimo da energia de Gibbs foi adotada como condição essencial para o equilíbrio termodinâmico das micelas. No entanto, é importante observar que MOREIRA e FIROOZABADI (2009) optaram pela abordagem do máximo termo, que considera apenas um tamanho característico para as micelas formadas, deixando de lado a possível distribuição de tamanhos das micelas. Esta abordagem será também adotada neste trabalho, visando explorar suas implicações no contexto da micelização.

Em estudos posteriores conduzidos por MOREIRA e FIROOZABADI (2012, 2010), a ênfase continuou na utilização de apenas um tamanho característico para as micelas geradas como parte fundamental de sua abordagem de pesquisa.

Apesar da abrangência das considerações anteriores, o modelo atual exibe um desempenho satisfatório com surfactantes iônicos, porém revela limitações no contexto dos surfactantes não iônicos. Portanto, aprimorar esse modelo é uma das metas centrais deste estudo.

O método utilizado para a determinação da energia de Gibbs neste trabalho segue uma formulação semelhante àquela proposta por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991), e também por MOREIRA e FIROOZABADI (2009). Nas seções subsequentes, serão abordadas e elucidadas as equações pertinentes aos modelos mencionados.

A energia de Gibbs (G) é obtida como a soma de duas contribuições: a energia de formação (G_f) e a energia de mistura (G_m), como pode ser observado na Equação 2.2.

$$G = G_f + G_m \quad (2.2)$$

A energia de formação é calculada conforme a Equação 2.3. Neste contexto, são levadas em consideração as propriedades fundamentais do sistema, tais como

a temperatura (T) e a pressão (P). Adicionalmente, variáveis específicas, como o número de moléculas de surfactante (N_{1A}), a presença do co-surfactante (N_{1B}), quando aplicável, e a quantidade de água (N_w), exercem influências na determinação desse valor crítico.

$$G_f = N_w\mu_w^0 + N_{1A}\mu_{1A}^0 + N_{1B}\mu_{1B}^0 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g\mu_g^0 \quad (2.3)$$

Sendo " μ_w^0 ", " μ_{1A}^0 ", " μ_{1B}^0 " e " μ_g^0 " os potenciais químicos no estado de referência (compostos puros nas condições especificadas) para a água, o surfactante "A" livre, o co-surfactante "B" livre e para as micelas de tamanho "g", respectivamente. Também pode-se destacar que " N_g " é o número de micelas contendo "g" moléculas de surfactante e/ou co-surfactante.

O modelo está sujeito às restrições de balanço de massa dos componentes do sistema, que podem ser vistas nas Equações 2.4 e 2.5, em que " N_{sA} " e " N_{sB} " são o número de moléculas adicionadas ao sistema do surfactante "A" e do co-surfactante "B", respectivamente, assim como " g_A " e " g_B " são o número de moléculas do surfactante "A" e do co-surfactante "B" nas micelas de tamanho "g".

$$N_{1A} = N_{sA} - \sum_{g=2}^{\infty} g_A N_g \quad (2.4)$$

$$N_{1B} = N_{sB} - \sum_{g=2}^{\infty} g_B N_g \quad (2.5)$$

Substituindo as Equações 2.4 e 2.5 na Equação 2.3, fica-se com a Equação 2.6.

$$G_f = N_w\mu_w^0 + N_{sA}\mu_{1A}^0 + N_{sB}\mu_{1B}^0 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \Delta\mu_g^0 \quad (2.6)$$

Sendo que " $g\Delta\mu_g^0$ " é definido pela Equação 2.7.

$$g\Delta\mu_g^0 = \mu_g^0 - g_A\mu_{1A}^0 - g_B\mu_{1B}^0 \quad (2.7)$$

Por outro lado, a energia de mistura é calculada pela Equação 2.8, considerando a mistura como ideal, ou seja, levando em conta apenas os efeitos entrópicos.

$$G_m = kT(N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g) \quad (2.8)$$

Nesta equação, aparecem as variáveis " X_w ", " X_{1A} ", " X_{1B} " e " X_g ", estas que são as respectivas frações molares, calculadas conforme as Equações 2.9, 2.10, 2.11, e 2.12. Além disso, destaca-se a presença da constante de Boltzmann, denotada por " k ".

$$X_w = \frac{N_w}{N_w + N_{1A} + N_{1B} + N_g} \quad (2.9)$$

$$X_{1A} = \frac{N_{1A}}{N_w + N_{1A} + N_{1B} + N_g} \quad (2.10)$$

$$X_{1B} = \frac{N_{1B}}{N_w + N_{1A} + N_{1B} + N_g} \quad (2.11)$$

$$X_g = \frac{N_g}{N_w + N_{1A} + N_{1B} + N_g} \quad (2.12)$$

Substituindo as Equações 2.8 e 2.6 na Equação 2.2, fica-se com a Equação 2.13.

$$G' = G - N_w\mu_w^0 - N_{sA}\mu_{1A}^0 - N_{sB}\mu_{1B}^0 = \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \Delta\mu_g^0 + kT(N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g) \quad (2.13)$$

A reorganização dos termos e a divisão de toda a expressão por " kT ", mantendo do lado esquerdo da equação os termos dependentes da especificação do sistema, permite a obtenção da Equação 2.14.

$$\frac{G'}{kT} = \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} + N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g \quad (2.14)$$

Quando surfactantes formam micelas, estas podem apresentar uma distribuição de tamanho muito estreita. Dessa forma, o conjunto de micelas pode ser representado por um tamanho médio, o que facilita a descrição do sistema. Essa técnica é conhecida como "aproximação do máximo termo" (VASQUEZ *et al.*, 2011), e permite que a energia de Gibbs seja expressa pela Equação 2.15.

$$\frac{G'}{kT} = N_g g \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} + N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + N_g \ln X_g \quad (2.15)$$

Esse modelo permite descrever a energia de Gibbs associada ao processo de micelização em diferentes condições termodinâmicas e em variados sistemas envolvendo surfactantes.

O modelo apresentado aborda em um dos seus termos a energia livre de micelização ($\Delta\mu_g^0/kT$), uma propriedade termodinâmica fundamental, que é calculada por meio de uma sequência de etapas. A energia livre é uma propriedade de estado (independe do caminho) e, portanto, pode ser obtida pelo caminho mais conveniente escolhido entre os dois estados relevantes. O caminho utilizado no trabalho de PUVVADA e BLANKSCHTEIN (1990) inicia-se com a quebra da ligação entre a cauda e a cabeça do surfactante. Em seguida, a cauda é transferida do meio aquoso para um meio com características semelhantes a um hidrocarboneto líquido de tamanho equivalente à cauda $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}}$. Nesse ponto, ocorre a reorganização das caudas no núcleo da micela, sendo necessária a colocação de uma das extremidades na superfície do agregado $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{def_cau}}$. Após a organização das caudas, ocorre uma formação de interface entre o núcleo da micela e o meio aquoso, e então é possível reconectar as cabeças às extremidades localizadas na interface entre água e núcleo do agregado micelar $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{int}}$. No entanto, devido à limitação da interface, surgem efeitos de repulsão entre as cabeças dos surfactantes, que constituem a última etapa do caminho para descrever a energia envolvida no processo de micelização $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ester}}$. Vale ressaltar que podem ocorrer interações iônicas entre as cabeças no caso de surfactantes iônicos $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ion}}$. Considerando essas etapas, a energia livre de micelização de surfactantes iônicos pode ser expressa pela Equação 2.16.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right) = & \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{def_cau}} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{int}} + \\ & + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ester}} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ion}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Conforme discutido por KHOSHNOOD *et al.* (2016), no caso dos surfactantes não iônicos, são introduzidas algumas modificações específicas. Nesse contexto, torna-se viável avaliar a energia livre de micelização utilizando a Equação 2.17.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right) = & \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{def_cau}} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{def_cab}} + \\ & + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{int}} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ester}} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{mist}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

As contribuições de cada termo incluem a energia livre de transferência da cauda

do surfactante $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}}$, as energias livres de deformação para a cauda $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{def_cau}}$ e a cabeça do surfactante $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{def_cab}}$, a energia livre de formação da interface micelar $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{int}}$, a energia livre de interação estérica entre grupos cabeça do surfactante $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ester}}$ e a energia livre de mistura na região hidrofílica da micela $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{mist}}$. A abordagem detalhada do processo de micelização e a determinação da energia livre associada são essenciais para uma compreensão mais completa das propriedades das micelas e para o desenvolvimento de estratégias eficazes na área de engenharia química.

A ilustração da energia livre de micelização e seus termos para surfactantes não iônicos pode ser observada na Figura 2.7. Em seguida, o texto será estruturado em seções distintas, cada uma abordando informações específicas e equações relevantes relacionadas a cada termo presente na energia livre de micelização. Essa abordagem segmentada visa proporcionar uma análise minuciosa e organizada dos fatores que influenciam esse fenômeno em sistemas de surfactantes.

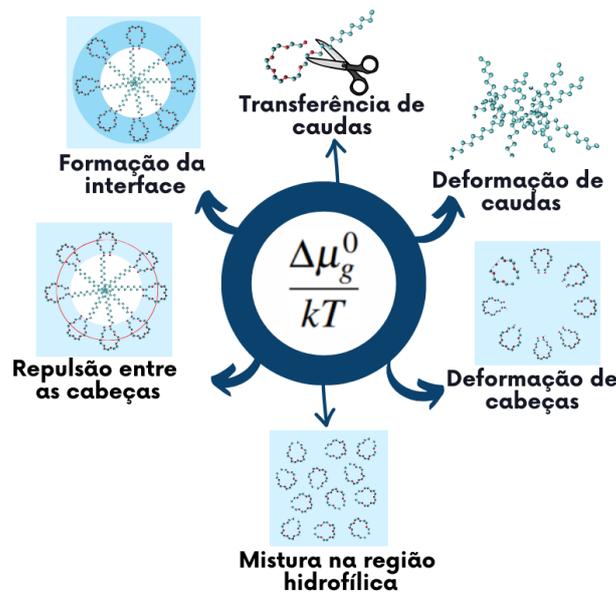


Figura 2.7: Caminho termodinâmico para o cálculo de energia livre de formação de micelas normais a partir de tensoativos não iônicos.

2.7 Energia Livre de Micelização

Neste trabalho, serão consideradas exclusivamente micelas esféricas do tipo óleo em água (O/A). Dessa forma, as equações apresentadas nos subtópicos a seguir foram selecionadas da literatura, abrangendo apenas essa configuração específica, com o objetivo de concentrar a análise nos aspectos diretamente relevantes para o estudo.

2.7.1 Energia Livre de Transferência de Cauda - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}}$

A contribuição da transferência da cauda de uma estrutura ramificada para a energia livre de micelização pode ser calculada como a soma das contribuições da cadeia principal e das ramificações. A energia livre de transferência da cauda do surfactante tem uma forte contribuição para a formação da micela. A transferência da cauda hidrofóbica do surfactante da fase aquosa para a fase de óleo (onde a micela se forma) é um passo importante no processo de micelização. Quando essa transferência é favorável, ou seja, quando a energia associada é negativa, significa que a formação da micela é mais provável e termodinamicamente favorável, já os outros termos presentes na equação, podem penalizar ou favorecer a formação da micela, dependendo de seus valores e da contribuição relativa para a energia total de transferência.

Para os surfactantes com caudas alquílicas, considera-se que a cauda livre migra do meio aquoso para uma fase composta por alcanos lineares, com o mesmo número de carbonos presente na cauda. Esse processo é regido pelas expressões fundamentadas na solubilidade de hidrocarbonetos em água (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991). As contribuições individuais de cada grupo CH_2 e CH_3 são minuciosamente estimadas com base em dados experimentais da constante de Henry e pressão de vapor de alcanos, conforme explicitado nas Equações 2.18, 2.19 e 2.20, em que a temperatura (T) é expressa em Kelvin e " nc " representa o número de carbonos na cauda do surfactante.

Em uma cadeia alquílica linear composta por " nc " carbonos, " $nc - 1$ " estão dispostos em conformação CH_2 , enquanto um único carbono, situado na extremidade, assume a conformação CH_3 . Dessa forma, a energia associada à transferência de uma cauda alquílica do meio aquoso para um meio de hidrocarbonetos análogos pode ser expressa pela Equação 2.20.

Este estudo revela não apenas a complexidade envolvida na interação entre surfactantes e solventes, mas também destaca a importância das características estruturais das cadeias hidrocarbonetos na determinação das propriedades desses sistemas.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans},CH_2} = 5,85 \ln T + \frac{896}{T} - 36,15 - 0,0056T \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans},CH_3} = 3,38 \ln T + \frac{4064}{T} - 44,13 + 0,02595T \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}} = (nc - 1) \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans},CH_2} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans},CH_3} \quad (2.20)$$

Esse é um modelo para a energia livre de transferência da cauda de surfactantes do tipo alcanos, proposto por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991).

2.7.2 Energia Livre de Deformação da Cauda - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def_cau}$

Depois que a cauda é transferida para a fase hidrocarboneto, essa sofre uma restrição devido à necessidade de uma de suas pontas estar localizada na interface núcleo do agregado-água. Para isso a cauda se deforma tendo também como restrição manter constante a densidade dentro do núcleo do agregado micelar. A expressão para essa contribuição é definida com base em restrições geométricas (entrópicas) e é uma contribuição positiva para a energia livre de micelização (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991). Para micelas esféricas do tipo O/A, a contribuição de energia decorrente dessa restrição conformacional pode ser vista na Equação 2.21.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def_cau} = \frac{9P\pi^2}{80} \left(\frac{R_s^2}{NL^2}\right) \quad (2.21)$$

No contexto da equação em consideração, diversas variáveis são fundamentais para compreender as propriedades das micelas esféricas. O símbolo " R_s " representa o raio dessas micelas, que pode ser obtido pela Equação 2.24. Por sua vez, " N " (calculado pela Equação 2.22), denota o número de segmentos na cadeia do surfactante, uma medida fundamental para caracterizar a estrutura molecular dos surfactantes. Além disso, " P " representa o empacotamento molecular médio nos agregados, fornecendo informações sobre a organização espacial das moléculas dentro das micelas. Por fim, o símbolo " L " representa o comprimento do segmento característico, geralmente considerado como 0,46 nanômetros. É relevante notar que, para micelas esféricas do tipo O/A, o parâmetro " P " tem um valor específico, equivalente a 1/3 (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).

$$N = \frac{l_s}{L} \quad (2.22)$$

A constante molecular associada à cauda do surfactante, que representa seu comprimento estendido " l_s ", é determinada pela Equação 2.23, em que é considerada uma cauda constituída apenas por grupos alquil com dado número de carbonos " nc ". Os comprimentos estendidos foram calculados por TANFORD (1974), sendo o comprimento estendido do grupo CH_3 equivalente a $l_{CH_3} = 0,2765$ nm e do grupo CH_2 a $l_{CH_2} = 0,1265$ nm, estes dados são os valores experimentais a 298 K e são aplicados para uma ampla faixa de temperaturas devido à pequena expansão da cauda com a temperatura.

$$l_s = l_{CH_3} + (nc - 1)l_{CH_2} \quad (2.23)$$

Cada tipo de micela apresenta relações importantes para obtenção de parâmetros como dimensões e número de moléculas de surfactantes. As relações geométricas das micelas esféricas podem se visualizadas nas Equações 2.24 e 2.25, em que V_g representa o volume da micela e A_g a área da micela.

$$V_g = \frac{4\pi R_s^3}{3} = g\nu_s \quad (2.24)$$

$$A_g = 4\pi R_s^2 = ga \quad (2.25)$$

Por meio da aplicação da Equação 2.25, é possível obter o parâmetro "a", representando a área superficial do núcleo hidrofóbico por molécula de surfactante.

Outra constante molecular associada à cauda do surfactante é o volume molecular dado pela Equação 2.26, para caudas alquílicas lineares.

$$\nu_s = \nu_{CH_3} + (nc - 1)\nu_{CH_2} \quad (2.26)$$

O volume dos grupos CH_3 e CH_2 em nm^3 (com as temperaturas em K) são representados pelas Equações 2.27 e 2.28.

$$\nu_{CH_3} = 0,0546 + 1,24 \times 10^{-4}(T - 298) \quad (2.27)$$

$$\nu_{CH_2} = 0,0269 + 1,46 \times 10^{-5}(T - 298) \quad (2.28)$$

2.7.3 Energia Livre de Deformação de Cabeças de Surfactantes Etoxilados - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def_cab}$

Neste termo, foca-se na compreensão da energia livre de deformação das cabeças dos surfactantes etoxilados. Isso é relevante para entender como esses compostos interagem em soluções aquosas.

Supondo que a cabeça do surfactante deforme de maneira uniforme com concentração espacialmente não uniforme, NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) demonstraram que a deformação do grupo cabeça no núcleo aquoso é dada pela Equação 2.29.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def_cab} = \frac{1}{2} \left(\frac{D^2L}{E_x\nu_e} + \frac{2(E_x\nu_e)^{1/2}}{DL^{1/2}} - 3 \right) \quad (2.29)$$

Em que " E_x "o é o número de unidades de oxietileno, que depende da molécula do surfactante utilizada, " D "é a espessura da região interfacial hidrofílica, que é um parâmetro a ser otimizado no modelo e " ν_e "é o volume de uma unidade de oxietileno,

que equivale a $0,063 \text{ nm}^3$ a 298 K (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).

2.7.4 Energia Livre de Interação Iônica - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ion}}$

É importante ressaltar que o termo em questão, que aparece na equação da energia livre de micelização, trata-se de uma interação eletrostática; essas interações tornam-se pertinentes quando os surfactantes presentes no meio são iônicos ou zwitteriônicos. No contexto dos surfactantes não iônicos, esse termo é negligenciado.

Nos surfactantes iônicos, considera-se que contra-íons associados às cabeças do surfactante e aos eletrólitos adicionados ao sistema podem ser depositados na superfície carregada da micela. O termo de interação iônica $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ion}}$ representa, então, o trabalho necessário para montar a carga da superfície da micela, juntamente com a formação de uma dupla camada elétrica ao seu redor, conforme mencionado por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) ao considerar a solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann. O cálculo para esta energia pode ser visualizado por meio da Equação 2.30.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ion}} = 2 \ln \left(\frac{s}{2} + \sqrt{1 + \frac{s^2}{4}} \right) - \frac{4}{s} \left(\sqrt{1 + \frac{s^2}{4}} - 1 \right) - \frac{4C}{\kappa s} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{s^2}{4}} \right) \quad (2.30)$$

As variáveis " s " e " C " da Equação 2.30 são os efeitos de curvatura, definidos pelas Equações 2.31 e 2.32, respectivamente, em que κ é o inverso do comprimento de Debye, definido pela Equação 2.33.

$$s = \frac{e^2 z}{a \kappa \epsilon \epsilon_0 k T} \quad (2.31)$$

$$C = \frac{2}{R_s + \delta} \quad (2.32)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n_0 e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T}} \quad (2.33)$$

Nesta equação, " e " é a carga elementar, " ϵ_0 " a permissividade do vácuo, " ϵ " a constante dielétrica do meio, " δ " a distância da superfície do agregado até o local em que o dipolo está localizado e " n_0 " o número de íons e surfactantes na fase aquosa definido pela Equação 2.34, em que " C_{tot} " é a soma da concentração molar de sal adicionado ao sistema com a concentração molar de surfactante iônico livre e " N_{av} " representa o número de Avogadro.

$$n_0 = C_{tot} N_{av} \quad (2.34)$$

2.7.5 Energia Livre da Interação Estérica Entre Cabeças de Surfactantes - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ester}}$

De acordo com o modelo, quando um surfactante transita de um estado disperso em um meio para formar uma micela, a configuração de sua cabeça é restringida a um espaço limitado. Isso resulta em uma proximidade íntima entre as cabeças de todos os surfactantes na micela, desencadeando efeitos de repulsão estérica. Para surfactantes iônicos ou zwitteriônicos, também podem surgir efeitos de interações iônicas. À medida que a micela cresce em tamanho, as cabeças dos surfactantes se aproximam cada vez mais, aumentando assim a repulsão entre elas. No caso de surfactantes não iônicos, a repulsão entre as cabeças é principalmente devido ao efeito estérico, embora este efeito também esteja presente em surfactantes iônicos, mas em menor intensidade do que os efeitos das interações iônicas (TANFORD, 1974).

Assim, as cabeças são reconectadas às pontas das caudas que estão na interface água-núcleo do agregado. Repulsões estéricas são geradas pela aglomeração entre os grupos cabeça, sendo a energia desse processo representada pela abordagem de van der Waals vista na Equação 2.35 (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{ester}} = -\ln\left(1 - \frac{a_s}{a}\right) \quad (2.35)$$

Para surfactantes iônicos, " a_s " representa um valor constante único para cada surfactante. Todavia, essa equação pode ser aplicada também para calcular a energia associada à repulsão estérica entre as cabeças de surfactantes não iônicos. Para os surfactantes do tipo n-alkilpolioxiétileno (C_nE_x), o tamanho da cabeça está intrinsecamente relacionado ao número de unidades dos grupos oxietileno (E_x), conforme descrito na Equação 2.36. Nessa equação, o parâmetro " l " denota o comprimento da cadeia alquílica, que é determinado pela Equação 2.37 (DALVIN, 2011).

$$a_s = \frac{E_x\nu_E}{l}[1 - H(T - 298)] \quad (2.36)$$

$$l = 0,503(E_x - 1)^{0,5} \quad (2.37)$$

As variações no tamanho da cabeça do surfactante com a temperatura, ocasionadas pelo aumento no número de hidratação, já foram incorporadas ao modelo e o valor de " H " é estimado como $0,0075K^{-1}$ (KHOSHNOOD *et al.*, 2016).

2.7.6 Energia Livre de Formação da Interface Micelar -

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{int}$$

O processo de micelização envolve a formação de uma interface; essa contribuição para a energia também foi avaliada por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991), que ressaltam que a formação do núcleo de hidrocarboneto na micela cria uma interface entre o núcleo e o meio aquoso circundante. Eles afirmam que essa interface desempenha um papel crucial na energia de formação da micela, representando a segunda maior contribuição em magnitude, logo após a energia livre de transferência da cauda. Além disso, essa interface promove a aglomeração de agregados maiores, uma vez que sua influência diminui conforme o parâmetro " g " aumenta. A energia livre de formação da interface pode ser obtida pela Equação 2.38.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{int} = \left(\frac{\sigma_{agg}}{kT}\right) (a - a_0) \quad (2.38)$$

Se a área superficial da cabeça do surfactante " a_s " for maior que a área da seção transversal da cauda do surfactante, a seção transversal da cauda é totalmente blindada do contato com a água e $a_0 = L^2$. Por outro lado, se " a_s " for menor que L^2 , o grupo da cabeça do surfactante blinda apenas uma parte da área da seção transversal da cauda e $a_0 = a_s$. Ou seja, " a_0 " é igual ao menor valor entre os parâmetros " a_s " e " L^2 ". O cálculo de " a_s " pode ser visto anteriormente na Equação 2.36 caso o surfactante seja não iônico.

A Equação 2.38 é uma ferramenta versátil que se aplica tanto à energia livre de formação de interface de surfactantes iônicos quanto não iônicos. No entanto, é essencial ajustar o valor de " σ_{agg} " de acordo com o tipo específico de surfactante em análise.

A tensão interfacial núcleo-água (σ_{agg}) é conceituada como a tensão interfacial entre a água e a fase oleosa que constitui a micela em questão. A determinação precisa desta tensão para surfactantes iônicos baseia-se nas tensões superficiais da água e do alcano de cadeia alifática correspondente, conforme expresso na Equação 2.39. Esse cálculo emprega as Equações 2.40 e 2.41 como referência para sua realização, em que " M " é a massa molar do surfactante, calculado pela Equação 2.42.

$$\sigma_{agg} = \sigma_S + \sigma_W - 2 \times 0,55(\sigma_S\sigma_W)^{1/2} \quad (2.39)$$

$$\sigma_s = 35,0 - 325M^{-2/3} - 0,098(T - 298) \quad (2.40)$$

$$\sigma_W = 72,0 - 0,16(T - 298) \quad (2.41)$$

$$M = 12nc + 2nc + 1 \quad (2.42)$$

Para surfactantes não iônicos com cabeça constituída por polioxietileno (POE), uma adaptação se faz necessária. Tal ajuste é necessário porque a interface se forma entre uma fase contendo caudas de hidrocarboneto e outra composta por polioxietileno e água. Nesse cenário, a composição da região hidrofílica na interface desempenha um papel crucial na determinação da tensão interfacial, trabalhando em conjunto com outros parâmetros. A tensão interfacial do núcleo agregado " σ_{agg} ", no entanto, se refere à interface formada entre as caudas de hidrocarbonetos e a fase formada entre as cabeças poliméricas e a água. Assim, esta variável é calculada pela Equação 2.43.

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{agg} - \sigma_{SW}}{k_B T} \nu_S^{2/3} = \ln \frac{1 - \phi_S}{1 - \phi} + \left(1 - \frac{L^3}{Ex\nu_E}\right) (\phi_S - \phi) + \\ + \chi_{WE} \left(\frac{1}{2}\phi_S^2 - \frac{3}{4}\phi^2\right) \end{aligned} \quad (2.43)$$

A Equação implícita 2.44 é empregada para calcular a concentração dos segmentos de polímero na interface, " ϕ_S ".

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{\left(\frac{\phi_S}{\phi}\right)^{\frac{L^3}{Ex\nu_E}}}{\frac{1 - \phi_S}{1 - \phi}} \right) = \frac{(\sigma_{SW} - \sigma_{SE}) \nu_S^{2/3}}{k_B T} + \\ + \frac{3}{4}\chi_{we}(1 - 2\phi) - \frac{1}{2}\chi_{we}(1 - 2\phi_S) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Para encontrar os termos embutidos dentro dessa equação implícita, além das mencionadas anteriormente, tem-se também as Equações 2.45, 2.46, 2.48, 2.47 e 2.49.

$$\phi = \frac{Ex\nu_E}{Da} \quad (2.45)$$

$$\sigma_{SW} = \sigma_S + \sigma_W - 2,0\psi(\sigma_S\sigma_W)^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

$$\sigma_{SE} = \sigma_S + \sigma_E - 2,0\psi(\sigma_S\sigma_E)^{\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

$$\sigma_E = 42,5 - 19Ex^{-\frac{2}{3}} - 0,098(T - 293) \quad (2.48)$$

$$\chi_{we} = 1,2056 - \frac{260,69}{T} \quad (2.49)$$

Em que " σ_{SW} " é a tensão interfacial entre o hidrocarboneto alifático de mesmo peso molecular que a superfície cauda (s) e a água circundante (w), " σ_{SE} " é a tensão interfacial entre polioxietileno (POE) e as caudas do surfactante, " χ_{we} " é o parâmetro de interação água-POE de Flory-Huggins. Usou-se a expressão desenvolvida por FISCHER e BORCHARD (2000) para o parâmetro de interação água-oxietileno " χ_{we} ". Vale ressaltar que este parâmetro de interação entre polioxietileno e água pode, em princípio, ser obtido a partir das propriedades termodinâmicas de soluções de polioxietileno-água (como dados de atividade ou diagrama de fases). Os dados de atividade para soluções de polioxietileno-água, representados no contexto da teoria de Flory-Huggins, indicam que a magnitude do parâmetro de interação depende da composição da solução de polímero (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991). A variável " D " é a espessura da região hidrofílica, que é utilizada para estimar, pela Equação 2.45 a concentração de cabeças na região hidrofílica " ϕ ", assumindo deformação uniforme das cadeias de polioxietileno da cabeça. A constante " ψ " depende da natureza das interações entre os dois componentes e está próxima da unidade se os tipos de auto-interações forem muito semelhantes, no caso do sistema de cauda de poli(oxietileno)-surfactante, o valor de ψ equivale a 0,55 (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).

2.7.7 Energia Livre de Mistura na Região Hidrofílica da Micela - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{mist}}$

Seguindo a mesma hipótese de deformação uniforme das cabeças de surfactantes na região hidrofílica, NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) propuseram uma expressão para a mistura das cabeças poliméricas com as moléculas de água na região hidrofílica da micela, que pode ser visualizada na Equação 2.50.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{mist}} = \frac{\phi Ex\nu_e}{L^3} \left(\frac{0,5 - \chi_{we}}{1 + D/R_s}\right) \quad (2.50)$$

É importante ressaltar que essa expressão é aplicável apenas para surfactantes não iônicos, nos quais a cabeça é constituída por polioxietileno. Para tais surfactantes, a composição da região hidrofílica na interface desempenha um papel importante na determinação da energia livre de mistura, trabalhando em conjunto com outros parâmetros. Este termo adicional é importante para uma análise precisa das propriedades de interface em sistemas contendo surfactantes não iônicos.

Capítulo 3

Metodologia

Para atingir os objetivos propostos, esta pesquisa será conduzida em duas fases metodológicas distintas: uma centrada em modelagem e simulação, seguida por uma fase experimental.

3.1 Modelagem e Simulação

3.1.1 Determinação da CMC por Meio de Otimização

A metodologia adotada neste estudo visa analisar e otimizar uma função para a energia de Gibbs em sistemas de surfactante. Destaca-se que o sistema em análise é composto por água, surfactante e co-surfactante, sendo este último desconsiderado neste trabalho, resultando na ausência do termo de variáveis com índice "1B".

A análise da energia de Gibbs modificada exige a definição de variáveis de otimização específicas. Para surfactantes iônicos, estas variáveis incluem o número de surfactantes em cada micela (g) e o número total de micelas (N_g). Por outro lado, para surfactantes não iônicos, além das variáveis mencionadas anteriormente, também é necessário considerar a espessura da região hidrofílica (D).

É importante destacar que o problema em questão requer a aplicação de determinadas restrições. Em particular, é obrigatório que o número de micelas, o tamanho das micelas e a espessura da região hidrofílica sejam valores positivos. Ademais, é imprescindível atentar-se às imposições geométricas: no caso das micelas esféricas, o raio não pode exceder o comprimento estendido da cauda e por último, o número total de surfactantes livres deve ser positivo. Essas restrições são fundamentais para garantir a validade e a coerência das análises e dos resultados obtidos.

Tendo isso em vista, apresenta-se a função objetivo por meio da Equação 3.1.

$$\frac{G'}{kT} = N_g g \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} + N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_g \ln X_g \quad (3.1)$$

E as restrições podem ser visualizadas pelas Equações 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6.

$$g \geq 0 \quad (3.2)$$

$$Ng \geq 0 \quad (3.3)$$

$$D \geq 0 \quad (3.4)$$

$$l_s - \left(\frac{3g\nu_s}{4\pi}\right)^{1/3} \geq 0 \quad (3.5)$$

$$N_{sA} - Ng \geq 0 \quad (3.6)$$

Para o cálculo da CMC é usual utilizar o método de observar o ponto de inflexão na curva de alguma propriedade a partir da adição de surfactantes no meio, como mostrado na Figura 3.1.

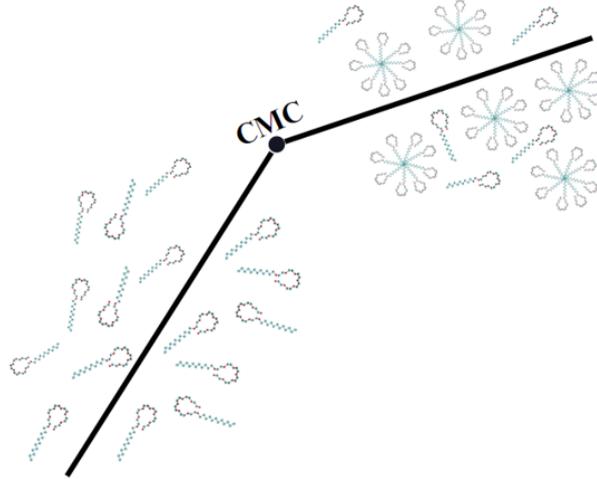


Figura 3.1: Representação gráfica do conceito de Concentração Micelar Crítica.

Para a obtenção dos dados otimizados, foi utilizada a linguagem Python e foi empregado um método estocástico, conhecido como Otimização por Enxame de Partículas (*PSO*, *Particle Swarm Optimization*), disponível na biblioteca *pymoo*, o qual tem seu mecanismo de busca influenciado pela forma em que grupos de animais se movimentam em busca de alimento. O *PSO* oferece uma abordagem mais exploratória e global, permitindo que o algoritmo alcance regiões mais amplas do espaço de busca e minimize as chances de ficar preso em mínimos locais. Segundo

SCHWAAB *et al.* (2008), esse método dispensa o uso de derivadas da função objetivo e é capaz de realizar otimização global por meio de cálculos extensivos da função objetivo no espaço dos parâmetros, o que o torna uma boa escolha para problemas complexos.

Nesse método, a função objetivo é avaliada para cada partícula da população, sendo o menor valor identificado e armazenado como referência. Essa abordagem permite que as partículas compartilhem informações entre si, de modo a orientar o movimento coletivo em direção à solução ótima. Essa troca de informações promove uma "decisão" colaborativa sobre a melhor direção a ser seguida pelo grupo, garantindo que a busca seja conduzida de maneira eficiente e adaptativa (PRATA *et al.*, 2009).

No caso estudado, a condição em que o número de surfactantes adicionados (N_{SA}) é maior do que o número de surfactante livre (N_{1A}) corresponde ao atingimento da CMC. Pode ser visualizada na Equação 3.7 mencionada por SANTOS (2014), uma função de regularização, que permite o cálculo da CMC neste modelo matemático.

$$N_{1A} = aN_{SA} + b - c(N_{SA} - N_{SA}^*)(1 + \frac{N_{SA} - N_{SA}^*}{\sqrt{(N_{SA} - N_{SA}^*)^2 + \epsilon^2}}) \quad (3.7)$$

O parâmetro de regularização, ϵ , foi definido como $\epsilon = 10^{-6}$. O valor de N_{SA}^* corresponde ao número de moléculas de surfactante na CMC e é determinado por meio da otimização dos parâmetros " a ", " b ", " c " e N_{SA}^* , sendo este último equivalente à CMC.

O método *PSO* foi também utilizado para otimização dos parâmetros da função de regularização para o cálculo da Concentração Micelar Crítica.

A determinação da CMC é realizada a partir do valor da variável N_{SA}^* , obtida por meio do processo de otimização. Para isso, considera-se uma equação que integra a massa específica da água (ρ), o número de moléculas de água no sistema (N_w) e a massa molar da água (M_w). A Equação 3.8 abaixo é a utilizada para o cálculo da CMC.

$$C_{CMC} = \frac{N_{SA}^* \rho}{N_w M_w} \quad (3.8)$$

O valor calculado de C_{CMC} é, então, convertido para unidades de milimolar (mM) mediante a multiplicação por 1000. Essa abordagem, em mM, facilita a comparação direta com dados reportados na literatura e em experimentos que serão realizados neste trabalho.

Para os surfactantes iônicos, a mesma função objetivo e as restrições previamente descritas foram empregadas. Contudo, a otimização do parâmetro " D " não

foi realizada, uma vez que esse termo não está presente na energia de micelização para esse tipo de surfactante, resultando em um parâmetro a menos no processo de otimização.

Adicionalmente, destaca-se que, no caso dos surfactantes iônicos, a energia de micelização inclui um termo específico relacionado às interações iônicas, o que difere dos surfactantes não iônicos. Detalhes mais aprofundados sobre as equações presentes no modelo utilizado podem ser encontrados na Seção 2.6, que comenta sobre o modelo de termodinâmica molecular, na fundamentação teórica deste trabalho.

3.1.2 Determinação do *Cloud Point* por Meio de Otimização

Adotando uma abordagem metodológica similar àquela apresentada no tópico anterior, é possível determinar o *Cloud Point* do sistema utilizando a mesma equação base, porém com adaptações na estrutura do *loop*. Essas adaptações permitem explorar as alterações necessárias para capturar o comportamento térmico associado ao fenômeno de agregação de surfactantes.

A Equação 3.1 permanece como função objetivo para a avaliação na ausência de sal, com os mesmos parâmetros otimizados: g (tamanho da micela), N_g (número de micelas) e D (espessura da região hidrofílica). As restrições descritas previamente também são mantidas. Contudo, a definição do ponto de inflexão apresenta uma modificação importante. Para o *Cloud Point*, não se considera mais o ponto em que o número de surfactantes adicionados (N_{SA}) supera o número de surfactantes livres (N_{1A}). Em vez disso, adota-se uma concentração fixa de surfactante para o *Cloud Point*, conforme recomendação do fornecedor, que é então convertida para o número de moléculas como referência.

Dessa forma, o ponto de inflexão é identificado com base em variações de temperatura, utilizando gráficos que relacionam o número de micelas (N_g) ou o tamanho das micelas (g) com a temperatura. O *Cloud Point* é definido como a temperatura em que se observa uma inflexão evidente nesses gráficos, indicando uma alteração significativa no comportamento do sistema. Na Figura 3.2, é possível visualizar uma representação esquemática do funcionamento do modelo. Para a determinação da CMC, a temperatura e o número de moléculas de água são mantidos constantes, enquanto a quantidade de moléculas de surfactante adicionadas varia. Por outro lado, na análise do *Cloud Point*, tanto o número de moléculas de água quanto o de surfactante permanecem fixos, sendo a temperatura o parâmetro variável a cada iteração.

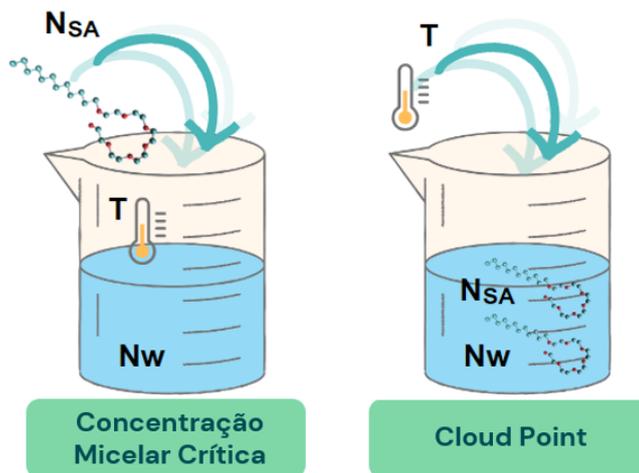


Figura 3.2: Representação do funcionamento do modelo de termodinâmica molecular para determinar CMC e *Cloud Point*.

O modelo também é aplicado considerando a presença de sal, cujas contribuições são incorporadas à Energia Livre de Mistura conforme descrito na Equação 3.9. No caso de eletrólitos como o NaCl, a dissociação completa em solução resulta na formação de dois íons distintos: o cátion (Na^+) e o ânion (Cl^-). Como cada um desses íons interage separadamente com o meio, suas contribuições devem ser tratadas de forma independente na formulação termodinâmica. Dessa forma, tanto o número total de partículas (N_{sal}) quanto a fração molar (X_{sal}) precisam ser contabilizados para ambos os íons. Isso implica que, para um mol de NaCl dissolvido, há um mol de Na^+ e um mol de Cl^- , dobrando o número total de espécies que interagem com o sistema. Conseqüentemente, os termos $N_{\text{sal}} \ln X_{\text{sal}}$ aparecem duas vezes na equação, pois refletem as contribuições individuais de cada íon para a Energia Livre de Mistura. Essa duplicação é essencial para capturar corretamente os efeitos das interações iônicas, como a modificação da estabilidade micelar e a variação do *Cloud Point* em função da presença de eletrólitos.

Essa abordagem abrangente permite avaliar de forma detalhada os fatores que influenciam o *Cloud Point*, oferecendo subsídios para o aprimoramento do modelo termodinâmico proposto.

$$\frac{G'}{kT} = N_g g \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} + N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_g \ln X_g + 2(N_{\text{sal}} \ln X_{\text{sal}}) \quad (3.9)$$

3.1.3 Determinação do *Cloud Point* por Modelos Empíricos

Além da determinação do *Cloud Point* por otimização do modelo de Termodinâmica Molecular, conforme discutido anteriormente, este trabalho também tem como

objetivo avaliar o desempenho do modelo proposto por HUIBERS *et al.* (1997) em relação aos dados experimentais de *Cloud Point* que serão obtidos neste estudo. O modelo original, apresentado na Equação 3.10, foi desenvolvido especificamente para surfactantes alquílicos lineares etoxilados e não leva em consideração a presença de sal. Portanto, ao comparar os resultados do modelo com os dados experimentais, foi possível realizar uma análise crítica sobre sua precisão e aplicabilidade, especialmente em sistemas que envolvem o efeito do sal.

$$CP = 87,1 \ln(E_x) - 5,78nc - 40,7 \quad (3.10)$$

Os testes experimentais realizados neste estudo consideram a presença de sal, conforme a metodologia especificada pela empresa fornecedora dos surfactantes, que inclui o uso de NaCl na determinação do *Cloud Point*. Diante disso, propõe-se uma modificação no modelo de HUIBERS *et al.* (1997) para incorporar a influência do NaCl, visando aprimorar a precisão da predição do *Cloud Point* para álcoois etoxilados, alinhando-a às condições experimentais observadas.

Assim, a equação original de HUIBERS *et al.* (1997) foi utilizada como base para o desenvolvimento do modelo ajustado, com ajustes nos parâmetros para incluir o efeito do sal na determinação do *Cloud Point*.

Para isso, foi feita uma estimacão de parâmetros que inclua um termo relacionado à concentração de sal (C_{sal}), cuja contribuição deve ser ajustada de acordo com o grau de etoxilação (E_x). Tal abordagem é justificada pela relevância do efeito combinado do sal e dos grupos etoxilados sobre a solubilidade e o comportamento termodinâmico dos surfactantes, como observado experimentalmente e mencionado pela empresa fornecedora dos surfactantes, que utiliza NaCl como componente padrão em sua metodologia para determinação do *Cloud Point* dos surfactantes que foram utilizados.

Assim, o modelo proposto contendo a inclusão de C_{sal} permite explorar como variações na concentração de sal impactam a estabilidade das micelas e a separação de fases, fornecendo uma descrição mais completa e ajustada às condições experimentais. Dessa forma, espera-se não apenas validar a aplicabilidade da equação original, mas também estender sua utilidade para cenários que envolvam a presença de sal no meio.

3.1.4 Análise de Sensibilidade de Parâmetros no Comportamento de Micelização

Uma das análises de sensibilidade a ser realizada foca na contribuição do parâmetro de interação água-oxietileno (χ_{we}), importante na modelagem de sistemas envolvendo surfactantes não iônicos. O parâmetro χ_{we} descreve a interação entre a

água e a parte hidrofílica do surfactante, composta pela cadeia de oxietileno (EO), e tem um impacto direto nas propriedades termodinâmicas do sistema, como a CMC. Esse parâmetro é crucial para a modelagem precisa de sistemas micelares e emulsões, já que afeta a solubilidade do surfactante e sua capacidade de formar micelas.

Em sua análise, KHOSHNOOD *et al.* (2016) sugere que χ_{we} seja tratado como uma função da temperatura, refletindo a variação das interações água-oxietileno com o aumento da temperatura. A relação entre χ_{we} e a temperatura pode ser expressa por um modelo empírico ou teórico, em que a interação se torna mais forte ou mais fraca à medida que as condições do sistema variam. Por outro lado, o método clássico proposto por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) utiliza valores fixos para χ_{we} , comumente adotados como 0,1 e 0,3, para representar cenários distintos de interação.

Ao realizar essas variações no parâmetro χ_{we} , o objetivo é avaliar a sensibilidade do modelo em relação a diferentes abordagens para descrever as interações entre a água e a cadeia de oxietileno. A análise busca explorar como essas variações influenciam os resultados de CMC, e identificar a abordagem que melhor descreve o comportamento termodinâmico do sistema em questão. Além disso, essa análise pode fornecer informações sobre a adequação de modelos termodinâmicos para sistemas complexos, como aqueles contendo surfactantes não iônicos em diferentes condições de temperatura e concentração.

Outro aspecto relevante que será avaliado é a contribuição do termo de transferência de cauda, representado por $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}}$. Foi proposta uma modificação no modelo tradicional, por KHOSHNOOD *et al.* (2016), questionando qual seria a contribuição efetiva do grupo CH₂ diretamente ligado à cabeça polar do surfactante para a energia de transferência. Os autores mencionaram que por estar associado ao grupo polar, o grupo CH₂ pode apresentar propriedades distintas em relação aos demais grupos CH₂ que compõem a cauda hidrofóbica, sugerindo, portanto, que a contribuição do grupo CH₂ ligado à cabeça é equivalente à metade da contribuição de um grupo CH₃. Essa premissa conduz a uma modificação na formulação tradicional, transformando a Equação 2.20 mencionada anteriormente na Equação 3.11, descrita a seguir:

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans}} = (n_c - 2) \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans,CH}_2} + 1,5 \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{trans,CH}_3} \quad (3.11)$$

Uma análise comparativa entre as equações foi realizada para avaliar as implicações teóricas e os impactos nos cálculos da energia de transferência, verificando a aplicabilidade da modificação proposta e sua consistência com os dados experimentais de CMC.

Além disso, a influência do parâmetro de energia de formação da interface miche-

lar, $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{int}}$, também foi avaliada. Para tal, utilizou-se tanto as equações clássicas (2.40 e 2.41) de NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) citadas anteriormente como as equações propostas por MOREIRA e FIROOZABADI (2009), em que as tensões interfaciais da água (σ_w) e da cauda alifática do surfactante (σ_s) são calculadas pela Equação 3.12 e pela Equação 3.13.

$$\sigma_w = 235,8 \left(1 - \frac{T}{647,15}\right)^{1,256} \left(1 - 0,625 \left(1 - \frac{T}{647,15}\right)\right) \quad (3.12)$$

$$\sigma_s = 29,7003 (1 - e^{-0,1532nc}) - 0,0896(T - 298,15) \quad (3.13)$$

Para avaliar a influência das contribuições das diferentes energias presentes no termo de energia de micelização em diferentes números de agregação, foi realizado um estudo sistemático. Nesse estudo, foram mantidas as outras variáveis de otimização, como a espessura da região hidrofílica (D) e o número total de micelas (Ng), constantes. Em contrapartida, aumentou-se gradualmente o valor de "g", representando o número de agregação. Essa abordagem permite analisar como a energia de micelização varia em resposta às mudanças no número de agregação, fornecendo informações sobre a influência dessa variável na formação e estabilidade de micelas.

Por fim, foi realizada uma análise de sensibilidade das energias associadas à micelização na energia de Gibbs. Para essa avaliação, foi utilizado o método de índice de Sobol, utilizando a biblioteca *SALib*, desenvolvida por SALTELLI *et al.* (2008) como uma ferramenta de análise de sensibilidade. Este índice é reconhecido por sua capacidade de identificar quais variáveis de entrada exercem maior impacto nos resultados de um modelo. Assim, sua utilização permitirá visualizar de forma clara e quantitativa o impacto relativo de cada uma das energias associadas ao processo de micelização na energia de Gibbs.

As energias consideradas são as descritas pela Equação 2.16 para surfactantes iônicos e pela Equação 2.17 para surfactantes não iônicos.

Essa ferramenta de código aberto, implementada em Python, é amplamente utilizada para análise de sensibilidade em modelos computacionais. A *SALib*, que significa "*Sensitivity Analysis Library*", disponibiliza uma gama de métodos para avaliar a importância relativa das variáveis de entrada no modelo, utilizando técnicas como a geração de amostras de Monte Carlo para posterior análise dos resultados.

Entre os métodos oferecidos pela *SALib*, destaca-se o índice de Sobol, uma ferramenta estatística fundamental para a análise de sensibilidade em modelos matemáticos e computacionais. Desenvolvido pelo matemático russo Ilya M. Sobol, o índice é amplamente aplicado em diversas áreas, como engenharia, ciências ambientais e finanças, devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a influência das variáveis de entrada na saída do modelo.

O principal objetivo do índice de Sobol é quantificar a contribuição de cada variável de entrada para a variabilidade dos resultados do modelo. Em outras palavras, ele permite avaliar a importância relativa das variáveis no desempenho do sistema analisado (SALTELLI *et al.*, 2008). Essa abordagem é particularmente valiosa em contextos onde é necessário priorizar recursos, otimizar processos ou compreender as interações entre variáveis em sistemas complexos.

A Figura 3.3 apresenta um esquema ilustrativo do funcionamento do método, com o objetivo de facilitar sua compreensão. No entanto, é importante destacar que, neste trabalho, nem todos esses passos foram seguidos, uma vez que foi utilizada a biblioteca *SALib*, desenvolvida por SALTELLI *et al.* (2008), que já realiza esses cálculos de forma automatizada.

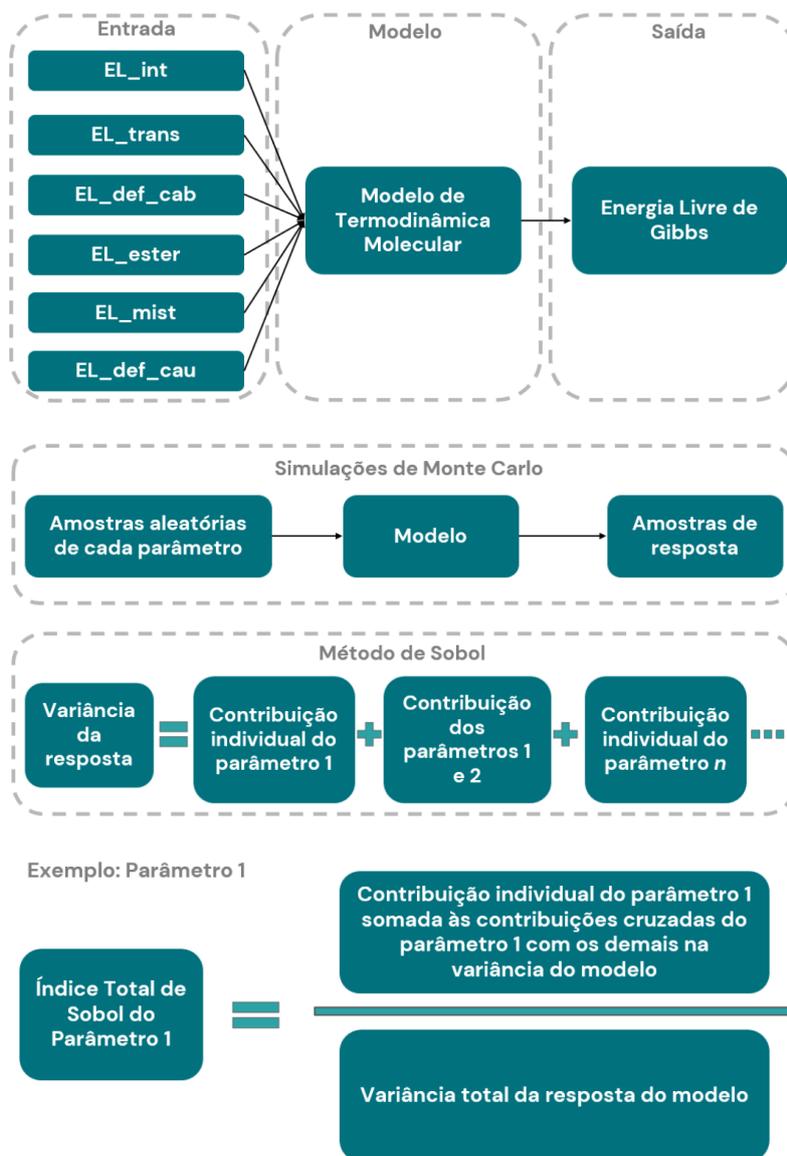


Figura 3.3: Esquema do funcionamento do cálculo de índice total de sensibilidade do modelo aos parâmetros pelo método de Sobol.

Na indústria, por exemplo, o índice de Sobol pode ser aplicado para identificar os fatores mais significativos que influenciam o desempenho de um processo de fabricação. Com essas informações, engenheiros e gestores podem concentrar esforços na otimização dos aspectos mais relevantes, promovendo melhorias no desempenho e na eficiência do sistema. Assim, a utilização integrada da *SALib* e do índice de Sobol nesta pesquisa permitirá uma análise de qual energia presente na micelização tem maior ou menor contribuição para o sistema.

3.2 Experimental

Os experimentos foram realizados nos laboratórios ATOMS, LABEFIT, LAB-CADS e ENGECOL, da COPPE/UFRJ. Cada laboratório ofereceu as condições necessárias para a execução das pesquisas, com equipamentos e infraestrutura adequados para o desenvolvimento dos trabalhos. A colaboração entre os diferentes espaços de pesquisa foi fundamental para a obtenção dos resultados apresentados nesta dissertação.

3.2.1 Determinação da CMC de Surfactantes Não Iônicos

Os compostos empregados na determinação da CMC, juntamente com suas respectivas nomenclaturas genéricas, números de CAS, densidades relativas e massas moleculares, estão detalhadamente apresentados na Tabela 3.1. Os surfactantes utilizados neste estudo foram fornecidos pela empresa Oxiteno, enquanto o decano foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Vale ressaltar que para o preparo das soluções utilizou-se água Milli-Q[®] como solvente.

Tabela 3.1: Compostos utilizados na determinação experimental da CMC.

Composto	Nomenclatura Genérica	N ^o CAS	Densidade Relativa (g/cm ³) (água=1)	Massa Molar (g/mol)
$C_{12}E_7$	Álcool laurílico miristílico 7 EO	68439-50-9	0,95 - 60 ^o C	478,69
$C_{12}E_{12}$	Álcool laurílico 12 EO	68439-50-9	0,998 - 45 ^o C	698,95
$C_{12}E_{23}$	Álcool laurílico 23 EO	68439-50-9	N/A	1183,52
Tween 80	Monooleato de Sorbitan 20 EO	9005-65-6	1,06 - 25 ^o C	1310,00
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Decano	124-18-5	0,7271 - 25 ^o C	142,28

Os surfactantes $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$ foram pesados utilizando uma balança analítica da marca Marte, modelo AUW220D. Essa balança possui capacidade máxima de

220 g, resolução de 0,1 mg em condições padrão, podendo alcançar 0,01 mg em configurações otimizadas, e peso mínimo recomendado de 1 mg.

As pesagens foram realizadas diretamente em béqueres previamente limpos e secos, e os valores obtidos foram registrados em triplicata para garantir maior confiabilidade nos resultados. Vale mencionar que, para concentrações muito baixas, foi necessário recorrer a uma solução mãe previamente preparada, que foi posteriormente diluída com o auxílio de uma pipeta volumétrica. As massas e/ou volumes dos surfactantes para o preparo das soluções encontram-se apresentadas nas Tabelas 3.2 e 3.3. Durante todo o procedimento, cuidados foram tomados para minimizar possíveis interferências externas, como vibrações ou mudanças na temperatura ambiente, assegurando a estabilidade e a precisão das medições.

Tabela 3.2: Informações para o preparo de soluções do surfactante $C_{12}E_{12}$.

$C_{12}E_{12}$	Balões de 250 mL		Balões de 200 mL	
Ponto	Concentração de surfactante (mM)	Massa de surfactante (g)	Concentração da solução mãe (mM)	Volume da solução mãe (mL)
1	0,0040	N/A	0,0800	10
2	0,0060	N/A	0,1200	10
3	0,0080	N/A	0,1600	10
4	0,0100	0,0017	N/A	N/A
5	0,0200	0,0035	N/A	N/A
6	0,0270	0,0047	N/A	N/A
7	0,0350	0,0061	N/A	N/A
8	0,0600	0,0105	N/A	N/A
9	0,0800	0,0140	N/A	N/A
10	0,1000	0,0175	N/A	N/A
11	0,1200	0,0210	N/A	N/A
12	0,1400	0,0245	N/A	N/A
13	0,1600	0,0280	N/A	N/A

Tabela 3.3: Informações para o preparo de soluções do surfactante $C_{12}E_{23}$.

$C_{12}E_{23}$		
Balões de 250 mL		
Ponto	Concentração de surfactante (mM)	Massa de surfactante (g)
1	0,0080	0,0024
2	0,0280	0,0083
3	0,0480	0,0142
4	0,0550	0,0163
5	0,0610	0,0180
6	0,0680	0,0201
7	0,0780	0,0210
8	0,0880	0,0260
9	0,1080	0,0320
10	0,1280	0,0379
11	0,1480	0,0438
12	0,1980	0,0586

As soluções do surfactante $C_{12}E_7$ foram preparadas utilizando uma micropipeta monocanal ajustável Kasvi, modelo K1-20B, com faixa de volume de 2 a 20 μL . Os volumes correspondentes a cada concentração estão descritos na Tabela 3.4. Vale mencionar que, para concentrações inferiores ao limite das micropipetas, foi necessário recorrer a uma solução mãe previamente preparada, que foi posteriormente diluída com o auxílio de uma pipeta volumétrica. As informações sobre as concentrações da solução mãe e os volumes utilizados com a pipeta volumétrica também estão detalhadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Informações para o preparo de soluções do surfactante $C_{12}E_7$.

$C_{12}E_7$	Balões de 250 mL		Balões de 100 mL	
	Concentração de surfactante (mM)	Volume de surfactante (μ L)	Concentração da solução mãe (mM)	Volume da solução mãe (mL)
1	0,0089	N/A	0,089	10
2	0,0099	N/A	0,099	10
3	0,0178	N/A	0,089	20
4	0,0190	2,4	N/A	N/A
5	0,0198	N/A	0,079	25
6	0,0223	N/A	0,089	25
7	0,0290	3,7	N/A	N/A
8	0,0390	4,9	N/A	N/A
9	0,0490	6,2	N/A	N/A
10	0,0590	7,4	N/A	N/A
11	0,0690	8,7	N/A	N/A
12	0,0790	10,0	N/A	N/A
13	0,0890	11,2	N/A	N/A
14	0,0990	12,5	N/A	N/A

As soluções do surfactante Tween 80 foram preparadas com o auxílio de micropipetas monocal HLT, com as seguintes especificações: Micropipeta HLT, Identificação FI-PIP002, faixa de volume de 2 a 20 μ L, e Micropipeta HLT, Identificação FI-PIP001, faixa de volume de 10 a 100 μ L. Os volumes utilizados para cada concentração estão apresentados na Tabela 3.5.

É importante destacar que, para algumas concentrações abaixo do limite das micropipetas, foi necessário utilizar uma solução mãe previamente preparada e diluí-la com o auxílio de uma pipeta volumétrica. As informações referentes às concentrações da solução mãe e aos volumes utilizados com a pipeta volumétrica também estão disponíveis na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Informações para o preparo de soluções do surfactante Tween 80.

Tween 80		Balões de 250 mL		Balões de 100 mL	
Ponto	Concentração de surfactante (mM)	Volume de surfactante (μL)	Concentração da solução mãe (mM)	Volume da solução mãe (mL)	
1	0,00024	N/A	0,024	1	
2	0,0012	N/A	0,024	5	
3	0,0024	N/A	0,024	10	
4	0,0048	N/A	0,024	20	
5	0,010	3,1	N/A	N/A	
6	0,024	7,4	N/A	N/A	
7	0,038	11,7	N/A	N/A	
8	0,052	16,1	N/A	N/A	
9	0,065	20,0	N/A	N/A	
10	0,081	25,0	N/A	N/A	
11	0,094	29,0	N/A	N/A	
12	0,107	33,0	N/A	N/A	

Após o preparo, as soluções foram deixadas em repouso por aproximadamente 36 horas, a fim de permitir o ajuste adequado dos balões volumétricos. Esse intervalo foi necessário devido à formação de espuma, que dificultava a visualização do menisco, conforme ilustrado na Figura 3.4.



Figura 3.4: Solução recém-preparada em repouso para redução de espuma.

Os experimentos de CMC para os surfactantes $C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$ foram conduzidos à temperatura ambiente (25°C), utilizando um tensiômetro de placa de

Wilhelmy da marca Krüss (modelo K100). A análise dos dados foi realizada com o auxílio do software KRUSS Laboratory Desktop. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 3.5. O tensiômetro de placa de Wilhelmy é utilizado para medir a tensão superficial de líquidos, empregando uma placa retangular de platina. A placa é imersa na superfície do líquido, e, ao ser retirada, a força que o líquido exerce sobre ela é proporcional à tensão superficial do líquido. A força medida depende do perímetro da placa que está em contato com o líquido (BRASEQ, 2024).



Figura 3.5: Tensiômetro de Placa de Wilhelmy da marca Krüss (modelo K100), utilizado para a medição de tensão superficial. O destaque em vermelho evidencia a placa em contato com a solução de água e surfactante contida na cubeta

Portanto, após o período de repouso das soluções, as amostras com diferentes concentrações dos álcoois etoxilados foram transferidas individualmente para a cubeta de medição do tensiômetro. Para garantir a precisão das medições e a remoção de possíveis impurezas, a placa do equipamento foi higienizada entre cada medição utilizando um massarico, com uma mistura composta por 3% de propano, 34% de iso-butano e 63% de nor-butano.

Para cada solução, a análise de tensão superficial foi realizada por um período de 2 horas, durante o qual o equipamento registrou continuamente os valores de tensão superficial dinâmica, permitindo garantir a estabilização e a obtenção de dados confiáveis.

Já para o surfactante Tween 80, foram realizadas duas medições de tensão interfacial entre decano e solução de água com surfactante, utilizando o tensiômetro de gota pendente - *Dataphysics Goniometer OCA 15 EC (Optical Contact Angle Measuring and Contour Analysis System)* apresentado na Figura 3.6 e uma medição de

tensão superficial no tensiômetro de placa mencionado anteriormente. O tensiômetro de gota pendente, em particular, baseia-se no princípio de determinar a tensão superficial de um fluido a partir da configuração assumida por uma gota. Este método requer a formação de gotas em um ambiente controlado e livre de perturbações, seguida pela medição precisa de suas dimensões por meio de instrumentação óptica (BRASEQ, 2024).

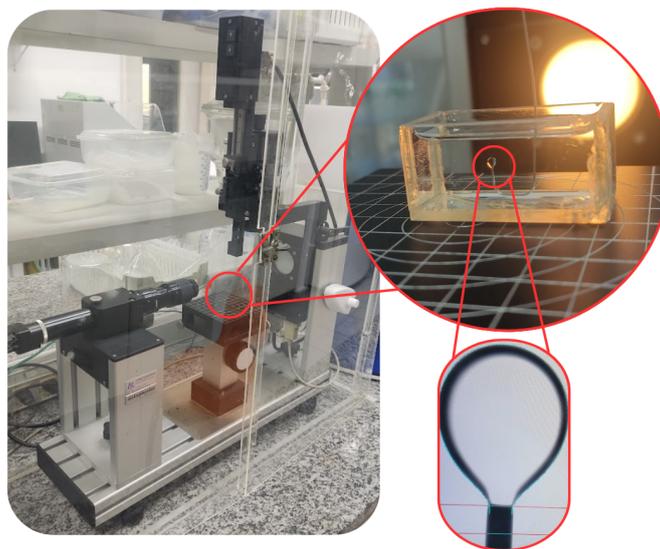


Figura 3.6: Tensiômetro de gota pendente utilizado para a medição de tensão interfacial. O primeiro destaque, em vermelho, evidencia a gota de decano em contato com a solução de água e surfactante na cubeta, enquanto o segundo destaca a imagem ampliada da gota no monitor do computador.

A Figura 3.7 apresenta um esquema resumido do processo de preparação experimental das amostras, desde as etapas iniciais até o momento da adição das soluções nas cubetas dos equipamentos.



Figura 3.7: Esquema resumido do processo de preparação experimental das amostras para análise de CMC.

3.2.2 Função de Regularização para Dados Experimentais

A metodologia adotada para a análise da tensão superficial de uma solução de surfactante baseia-se na utilização do algoritmo de otimização por enxame de partículas (*PSO*) para ajustar um modelo matemático aos dados experimentais. A modelagem foca na determinação da CMC, ponto no qual ocorre uma mudança na declividade da curva de tensão superficial versus concentração devido à formação de micelas, marcando uma transição fundamental no comportamento do sistema.

Inicialmente, os dados de concentração do surfactante foram convertidos para uma escala logarítmica (base 10), visando facilitar tanto o ajuste do modelo quanto a visualização gráfica dos resultados. O modelo proposto descreve a tensão superficial como duas retas que se encontram no ponto da CMC. Para assegurar que essa transição seja suave, foi empregada uma função sigmoide, que permite uma regularização adequada entre os regimes antes e após a CMC.

A função de regularização é definida pela Equação 3.14:

$$R(x, x_{\text{CMC}}) = \frac{1}{1 + \exp(-k(x - x_{\text{CMC}}))}, \quad (3.14)$$

Em que $R(x, x_{\text{CMC}})$ é uma função sigmoide que assegura uma transição suave entre os regimes linear inferior e superior ao redor de x_{CMC} . O parâmetro k controla a inclinação da transição.

A função completa é apresentada na Equação 3.15:

$$f(x) = (ax + b)(1 - R(x, x_{\text{CMC}})) + (cx + d)R(x, x_{\text{CMC}}), \quad (3.15)$$

Em que a e b são os parâmetros da reta inferior, e c e d correspondem à reta superior. Para garantir a continuidade no ponto x_{CMC} , o parâmetro d é ajustado automaticamente pela Equação 3.16:

$$d = (ax_{\text{CMC}} + b) - (cx_{\text{CMC}}). \quad (3.16)$$

Os parâmetros a , b , c e x_{CMC} são ajustados utilizando um método de otimização baseado em enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization, PSO*), minimizando o erro quadrático entre os valores experimentais de tensão superficial e os valores preditos pela função. A função de erro é responsável por calcular a discrepância entre os valores observados e os preditos, e o *PSO* ajusta os parâmetros de forma a reduzir essa diferença ao mínimo possível.

Os limites inferiores e superiores dos parâmetros foram previamente definidos, e o *PSO* foi configurado para operar com um enxame composto por 200 partículas e até 300 iterações. Ao término do processo de otimização, os parâmetros ajustados possibilitaram a determinação precisa do valor da CMC, capturando de maneira

eficaz o comportamento do sistema, sem a necessidade de recorrer a análises visuais ou à construção de retas para obtenção do resultado.

3.2.3 Determinação do *Cloud Point* em Soluções de Surfactantes Não Iônicos

Os compostos empregados na determinação do *Cloud Point*, juntamente com suas respectivas nomenclaturas genéricas, números de CAS, densidades relativas (água=1) e massas moleculares, estão detalhadamente apresentados na Tabela 3.6. Além disso, para uma melhor compreensão da estrutura química dos surfactantes empregados, suas fórmulas estruturais estão ilustradas na Figura 3.8.

Tabela 3.6: Compostos empregados na determinação do *Cloud Point*.

Composto	Nome Químico Genérico	Nº CAS	Densidade relativa (g/cm ³)	Massa Molar (g/mol)
$C_{12}E_7$	Álcool laurílico miristílico 7 EO	68439-50-9	0,95 - 60 ^o C	478,69
$C_{12}E_{12}$	Álcool laurílico 12 EO	68439-50-9	0,998 - 45 ^o C	698,95
$C_{12}E_{23}$	Álcool laurílico 23 EO	68439-50-9	N/A	1183,52
Tween 20	Monolaurato de sorbitan etoxilado	9005-64-5	1,1 - 25 ^o C	1226,00
Tween 60	Monoestearato de sorbitan 20 EO	9005-67-8	1,1 - 25 ^o C	1311,70
Tween 80	Monooleato de sorbitan 20 EO	9005-65-6	1,06 - 25 ^o C	1310,00
NaCl	Cloreto de sódio	7647-14-5	2,16 - 20 ^o C	58,44

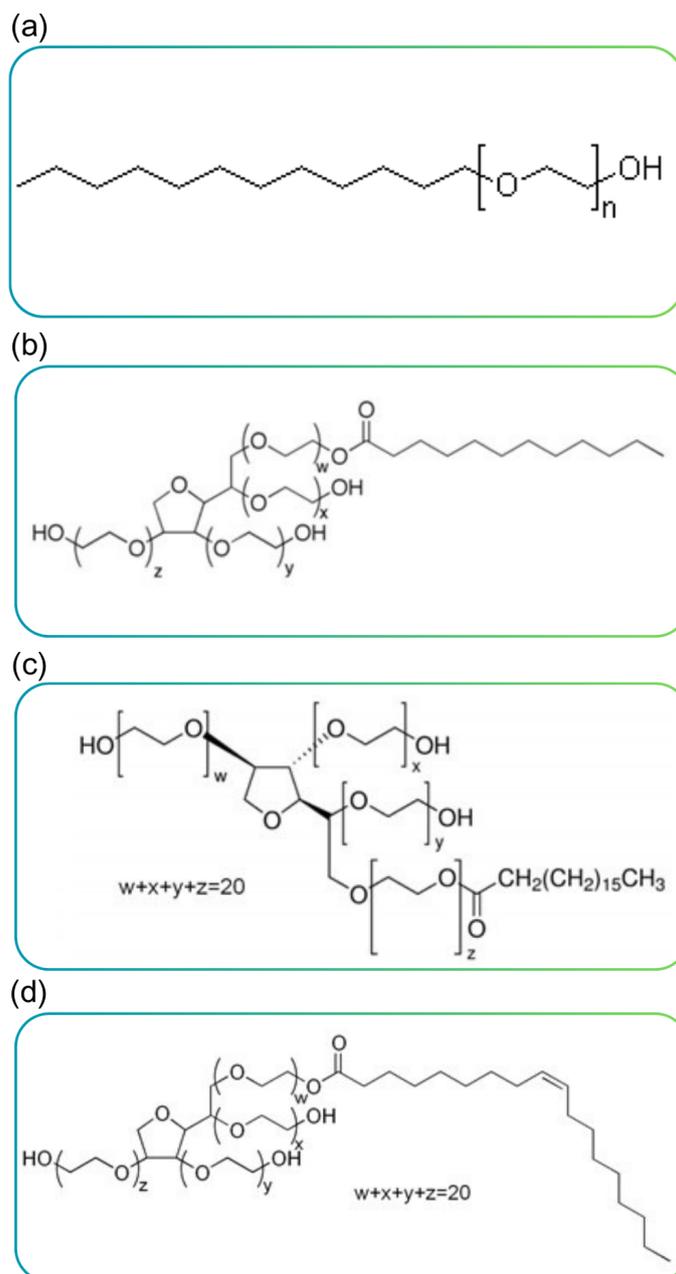


Figura 3.8: Fórmulas estruturais dos surfactantes: (a) Álcool etoxilado linear C_{12} , com o valor de "n" variando entre 7, 12 e 23, dependendo do número de etoxilação; (b) Tween 20; (c) Tween 60; e (d) Tween 80.

Para a análise do *Cloud Point* dos surfactantes, foram preparadas primeiramente duas soluções de Tween 80, de acordo com os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D2024-65 (Reaprovada em 1997). A primeira solução seguiu as diretrizes da norma, consistindo em 1% de surfactante, ou seja, 1 g de Tween 80 dissolvido em 100 mL de água Milli-Q[®] à temperatura ambiente. A segunda solução foi preparada com a adição de 5 g de NaCl, conforme recomendação da empresa fornecedora do surfactante, resultando em uma mistura contendo 1 g de surfactante e 5 g de sal dissolvidos em 100 mL de água Milli-Q[®], também à temperatura am-

biente. Em ambos os casos, as soluções foram cuidadosamente homogeneizadas até a completa dissolução dos componentes.

Após o preparo, uma alíquota de cada solução foi transferida para tubos de ensaio de vidro, que foram submetidos a aquecimento em banho-maria. Durante o aquecimento, a solução foi agitada lentamente. O aquecimento prosseguiu até a solução atingir turvação visível ou até a temperatura máxima de 95°C, para evitar a evaporação excessiva da água, que poderia comprometer a precisão dos resultados. Caso a turvação não fosse observada até essa temperatura, o experimento era interrompido para prevenir a perda de solvente.

Quando a turvação era observada ou o limite de 95°C era alcançado, os tubos eram retirados do banho-maria e mantidos sob agitação lenta até o resfriamento gradual da solução, permitindo que ela recuperasse sua transparência inicial. As temperaturas correspondentes aos pontos de turvação foram registradas para análise posterior.

A Figura 3.9 apresenta um esquema resumido do processo de análise do *Cloud Point* pelo método de inspeção visual.

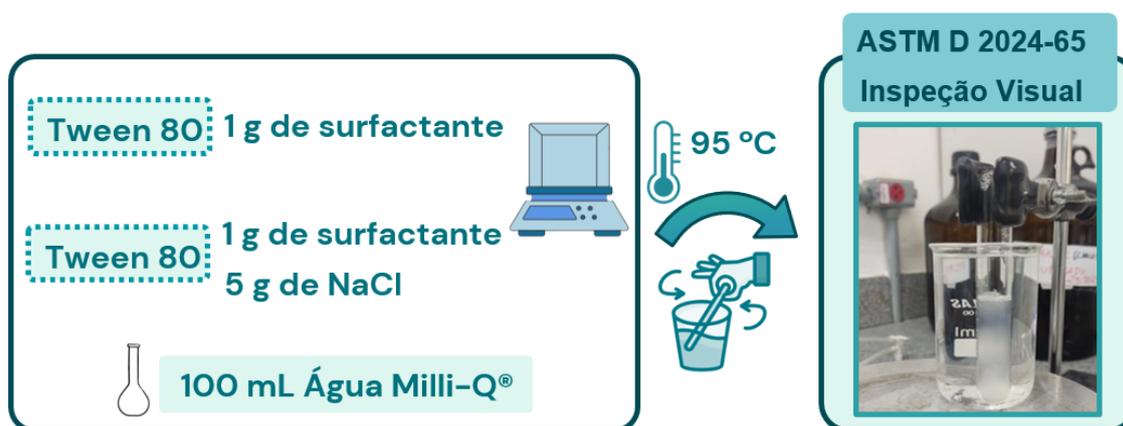


Figura 3.9: Esquema resumido do processo de análise do *Cloud Point* por inspeção visual.

Após essa análise preliminar visual, foi utilizada a tecnologia do equipamento *Crystal16* para uma análise mais precisa do (*Cloud Point*), eliminando a subjetividade da observação visual. O *Crystal16* é uma estação de múltiplos reatores desenvolvida pela *Technobis Crystallization Systems B.V.*, capaz de acomodar até 16 frascos de vidro padrão de 1,5 mL. O sistema é composto por 4 blocos de reatores com controle de temperatura independente, cada um contendo 4 frascos, sendo aquecidos e resfriados eletricamente por meio de uma combinação de elementos Peltier, aquecedores e resfriamento a ar (TECHNOBIS, 2022). Pode-se visualizar o equipamento na Figura 3.10. Para evitar a condensação de água nos blocos dos reatores e nos componentes eletrônicos durante operações a temperaturas abaixo de 10°C,

o sistema inclui uma entrada para gás de purga seco, neste caso, ar comprimido (TECHNOBIS, 2022).



Figura 3.10: Equipamento *Crystal16*, da marca *Technobis Crystallization Systems B.V.*, utilizado para a medição de *Cloud Point*. O detalhe em vermelho destaca a tampa superior aberta de um dos quatro reatores, evidenciando os quatro compartimentos internos.

O sistema *Crystal16* possui a capacidade de realizar análises de turbidez em tempo real, com um detector e uma fonte de luz (LED) posicionados fora do frasco de reação. A medição de turbidez pode ser ajustada para soluções claras, o que aumenta sua sensibilidade. O intervalo de amostragem pode ser configurado de 1 a 3600 segundos no software operacional do sistema de cristalização, e todos os dados gerados são armazenados no banco de dados para análise posterior. Assim que partículas começam a aparecer na solução, o sinal de transmitância muda, notificando o usuário sobre uma alteração no estado do reator (TECHNOBIS, 2022).

A análise com este equipamento foi realizada para os surfactantes $C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$, $C_{12}E_{23}$, Tween 20, Tween 60 e Tween 80, para determinar com precisão o *Cloud Point* de cada um.

As soluções foram preparadas seguindo as recomendações da empresa fornecedora dos surfactantes para o *Cloud Point*. Para os surfactantes Tween 20, Tween 60 e Tween 80, foram utilizadas concentrações de 1% de surfactante e 5% de NaCl. Para o surfactante $C_{12}E_7$, foi utilizada uma solução de 1% de surfactante, enquanto para os surfactantes $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$, as soluções continham 1% de surfactante e 10% de NaCl. Para a análise no *Crystal16*, uma alíquota de cada solução preparada foi transferida para os frascos de vidro, e um agitador magnético (peixinho) foi adicionado para garantir a agitação da solução a 100 rpm. Utilizando o *software Crystallization Systems*, o processo foi iniciado a 20°C (padrão do equipamento), com uma rampa linear de resfriamento até 5°C, a uma taxa de -1°C/min, para ga-

rantir que todos os componentes estivessem completamente dissolvidos. A solução permaneceu a 5°C por 10 minutos, em razão das limitações do equipamento (para evitar aquecimento ou resfriamento brusco, o que poderia comprometer as curvas de turbidez). Em seguida, a temperatura foi aumentada linearmente até 90°C, com uma taxa de 1°C/min, e a solução foi mantida a 90°C por 10 minutos. Finalmente, a solução foi resfriada até 20°C com a mesma taxa de -1°C/min e o ciclo foi repetido três vezes consecutivas em cada amostra para verificar a reprodutibilidade dos resultados.

A Figura 3.11 apresenta um esquema resumido do processo de análise do *Cloud Point* pelo método de transmitância, utilizando-se o equipamento *Crystal16*.

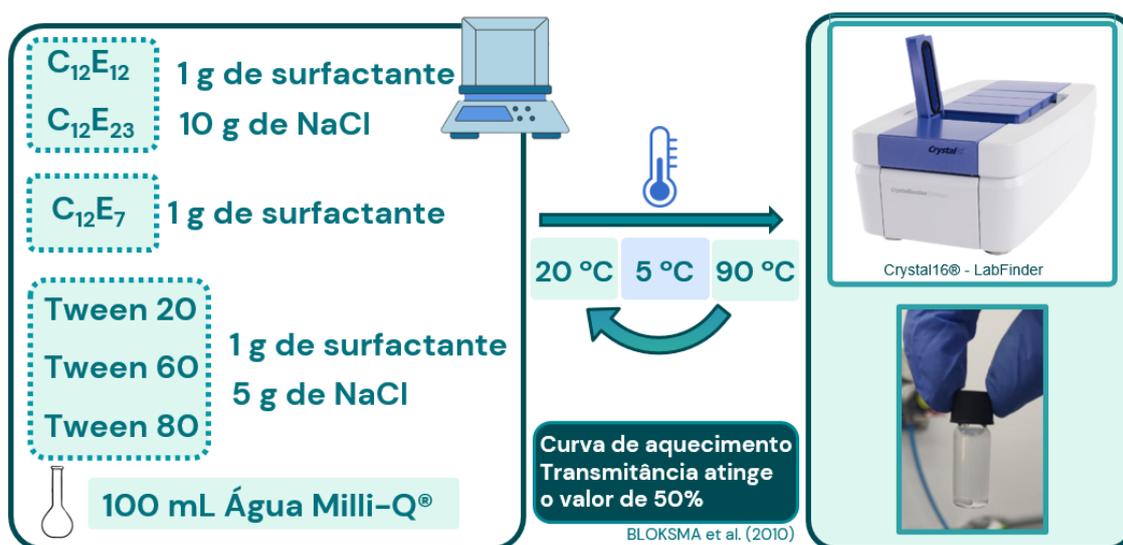


Figura 3.11: Esquema resumido do processo de análise do *Cloud Point* pelo método de transmitância.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Modelagem e Simulação

4.1.1 Determinação da CMC por Meio de Otimização

4.1.1.1 Surfactantes Iônicos

Para validar a implementação do modelo de termodinâmica molecular, optou-se por iniciar a análise com surfactantes iônicos, uma vez que estes compostos são amplamente estudados e possuem um conjunto substancial de dados experimentais na literatura. Além disso, a literatura demonstra que o modelo descreve de forma precisa os dados experimentais para surfactantes iônicos, fornecendo uma base confiável para a comparação dos resultados obtidos. Exemplos que corroboram essa abordagem incluem NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991), KHOSHNOOD *et al.* (2016) e SANTOS (2014).

O dodecilsulfato de sódio (SDS) foi selecionado como o primeiro surfactante a ser analisado devido à sua ampla utilização em diversas aplicações industriais, como detergência, emulsificação e sistemas farmacêuticos. O SDS também é um surfactante amplamente caracterizado na literatura, o que facilita a validação do modelo, uma vez que existem dados experimentais bem documentados sobre o seu comportamento, como a CMC e outras propriedades termodinâmicas relevantes.

A otimização do modelo para o SDS foi conduzida a uma temperatura de 298,15 K. No método *PSO*, adotou-se uma população de 100, enquanto os valores de busca foram definidos de forma arbitrária, considerando "Ng" no intervalo de 0 a "Ns" e "g" variando entre 10 e 500. A Figura 4.1 mostra o ponto de inflexão da curva gerada pelo modelo, representando a CMC do SDS. Esse ponto é de extrema importância, pois está relacionado à transição da fase dispersa para a formação de micelas no sistema, uma característica fundamental para o comportamento dos surfactantes.

Embora a figura mostre apenas o ponto de inflexão gerado pelo modelo, a sua

escolha reflete a capacidade do modelo de prever esse comportamento crítico. A CMC, predita a partir da otimização dos parâmetros do modelo, fornece informações sobre a concentração à qual o surfactante começa a formar micelas em solução, o que é essencial para diversas aplicações industriais. Dessa forma, o resultado obtido para o SDS, mesmo sem a comparação direta com dados experimentais, já serve como uma validação preliminar da implementação do modelo, demonstrando que ele consegue capturar aspectos importantes do comportamento termodinâmico de surfactantes iônicos.

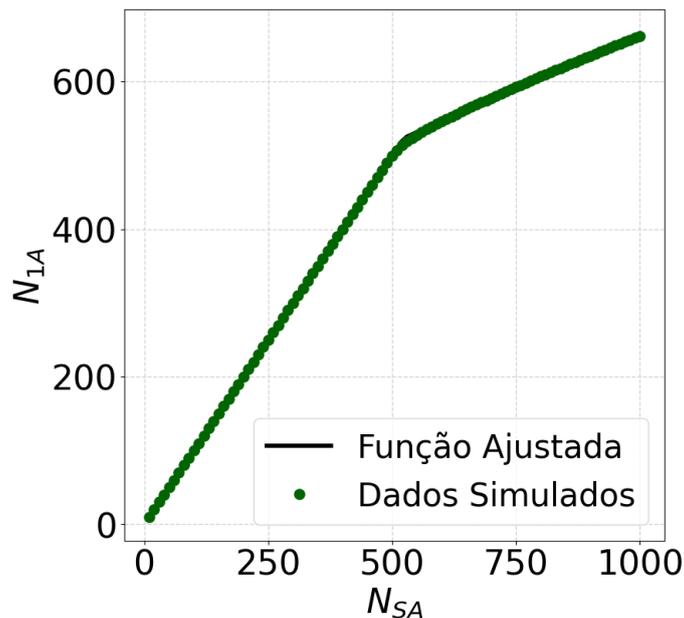


Figura 4.1: Número total de moléculas de surfactante em função do número de moléculas de surfactante livre, utilizando uma função de regularização para o surfactante SDS.

Portanto, ao se analisar o resultado obtido, constata-se que o código foi implementado e executado corretamente, apresentando informações consistentes e coerentes. Com base nesse cenário, deu-se continuidade ao estudo, avançando para a etapa subsequente, que envolveu a comparação do modelo calculado com o modelo implementado por SANTOS (2014) e os dados experimentais de MOROI *et al.* (1974) em temperatura de 25 °C. Essa comparação foi conduzida considerando diferentes valores de CMC, variando o número de carbonos na cauda do surfactante iônico nc-alkil sulfato de sódio, conforme ilustrado na Figura 4.2.

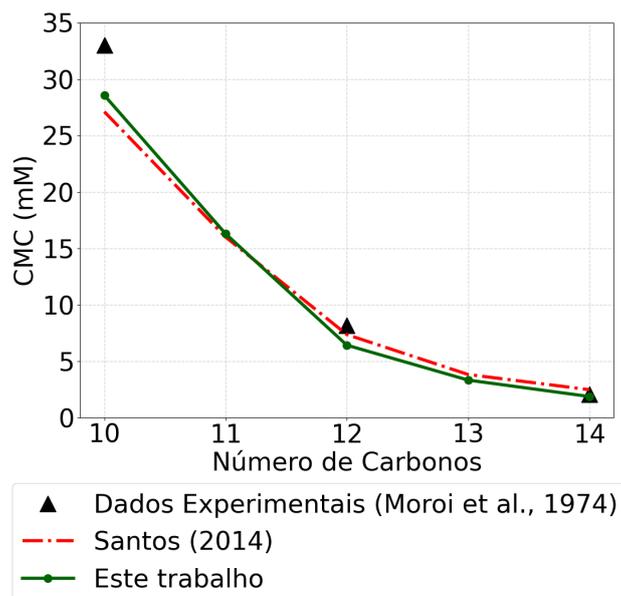


Figura 4.2: Comparação entre o modelo empregado por SANTOS (2014), o modelo implementado neste trabalho e os dados experimentais de MOROI *et al.* (1974) para o surfactante nc-alkil sulfato de sódio a 25 °C.

A comparação mostra que os resultados obtidos foram similares aos dados experimentais fornecidos por MOROI *et al.* (1974), o que indica que a implementação do código foi realizada de forma correta e que o método de otimização utilizado se mostrou eficiente para resolver o problema em questão.

A concordância entre os resultados deste trabalho com os obtidos por SANTOS (2014) sugere uma consistência na abordagem adotada neste estudo. Essa consistência é fundamental para garantir a confiabilidade e a precisão das previsões feitas pelo modelo implementado. Além disso, a boa concordância com os dados experimentais de MOROI *et al.* (1974) fortalece a validade do modelo, indicando sua capacidade de descrever adequadamente o comportamento dos surfactantes em análise.

4.1.1.2 Surfactantes Não Iônicos

Prosseguindo com a análise dos surfactantes de interesse deste trabalho, focados nos surfactantes não iônicos, foi realizada uma investigação computacional com o objetivo de minimizar a energia de Gibbs e determinar a CMC para surfactantes do tipo álcool etoxilado. Esses surfactantes, de grande relevância em diversas aplicações industriais, apresentam características distintas das dos surfactantes iônicos, o que demanda uma abordagem específica para a modelagem de seu comportamento termodinâmico.

A análise incluiu surfactantes com 6 unidades de oxietileno, sendo avaliadas três variações nas cadeias alquílicas: uma com 8 carbonos, outra com 10 carbonos e uma

terceira com 12 carbonos. Essa abordagem permitiu explorar como a variação no tamanho da cadeia alquílica influencia o comportamento termodinâmico e a formação de micelas.

Adicionalmente, foram considerados surfactantes com cadeias alquílicas fixas em 12 carbonos, variando-se o número de unidades de etoxilação nas cabeças hidrofílicas para 4, 6 e 8 unidades de etoxila. Essa estratégia possibilitou uma análise comparativa detalhada dos efeitos das diferentes composições moleculares na formação de micelas e na determinação da CMC. Com isso, obteve-se uma compreensão mais aprofundada dos impactos das modificações estruturais na termodinâmica desses sistemas.

Para surfactantes não iônicos, de maneira análoga ao comportamento observado para surfactantes iônicos, o código gera, ao final do processo, um gráfico que apresenta um ponto de inflexão. Este ponto de inflexão corresponde ao valor da CMC, permitindo uma determinação clara deste parâmetro fundamental. A Figura 4.3 ilustra um exemplo desse comportamento, utilizando como referência o surfactante $C_{12}E_8$.

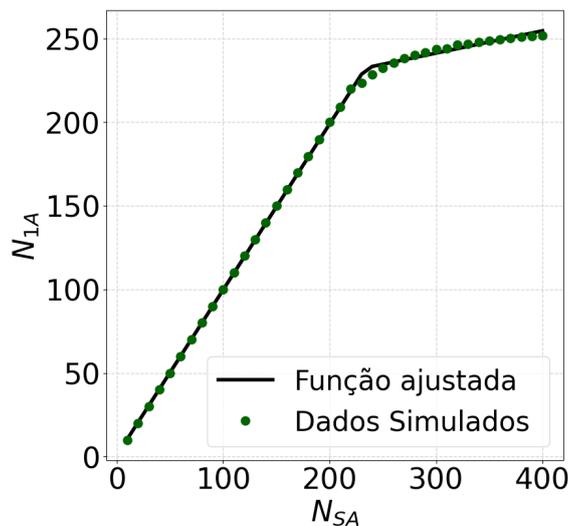


Figura 4.3: Número de moléculas de surfactantes total no sistema em função do número de moléculas de surfactante livre para o surfactante $C_{12}E_8$, utilizando-se também uma função de regularização para obtenção automatizada da CMC.

No que se refere aos intervalos de busca do método de otimização por enxame de partículas (*PSO*), estes desempenham um papel crucial na obtenção de resultados precisos e confiáveis. Inicialmente, os intervalos de busca foram definidos com valores arbitrários para as variáveis N_g , g e D , sendo importante ressaltar que a escolha dos limites inferiores e superiores dessas variáveis impacta diretamente o desempenho e a eficácia de convergência do modelo.

Para as variáveis N_g , g e D os limites inferiores foram estabelecidos como

$[0; 10; 0, 2LEx]$, e os limites superiores foram definidos por $[N_s; 800; 2LEx]$, em que N_s é o número de moléculas de surfactantes adicionados. O terceiro intervalo, relativo à espessura da região hidrofílica D , foi determinado com base em expressões que consideram o grau de etoxilação Ex do surfactante e o comprimento do segmento hidrofílico L . Essa formulação foi cuidadosamente escolhida para assegurar que os valores de D permaneçam dentro dos limites físicos da micela dada a estrutura molecular do surfactante.

A escolha cuidadosa desses intervalos de busca é essencial para o sucesso da otimização, pois garante que o algoritmo de *PSO* explore de forma eficiente o espaço de soluções, sem perder a capacidade de encontrar resultados representativos e próximos da solução global. A definição adequada dos limites inferiores e superiores permite que o algoritmo leve em consideração as características específicas dos surfactantes em questão.

Para este conjunto de intervalos, o número de partículas no *PSO* foi definido como 100. No entanto, com essa configuração, o código apresentava um tempo de execução elevado, em torno de 10 minutos por simulação, além de problemas associados a alguns surfactantes, como a convergência para mínimos locais ou resultados de baixa acurácia. Assim, realizou-se uma análise detalhada baseada nas restrições previamente estabelecidas para otimizar os intervalos de busca.

A restrição associada ao número de moléculas de surfactante na micela, g , foi derivada da Equação 3.5. Essa equação depende de variáveis como a temperatura e o número de carbonos na cadeia do surfactante. Por meio de manipulações algébricas, determinou-se o valor máximo admissível para g , denominado $g_{\text{máx}}$, expresso na forma da Equação 4.1. Em que l_s representa o comprimento da cadeia do surfactante, calculada pela Equação 2.23 e ν_s corresponde ao volume molecular referente à cauda do surfactante, determinado pela Equação 2.26.

$$g_{\text{máx}} = \frac{(l_s)^3 4\pi}{3\nu_s} \quad (4.1)$$

Com base nessa análise, o intervalo de busca para a variável g foi ajustado, passando de um intervalo amplo de $[10; 800]$ para um intervalo mais restrito, definido por $[10; g_{\text{máx}}]$. Esse ajuste reflete as limitações impostas pelas características físico-químicas específicas do surfactante em questão. Na Figura 4.4, é ilustrada essa redução no intervalo de busca para o surfactante $C_{12}E_6$, em que o limite superior foi substancialmente reduzido, passando de 800 para 55,45. Essa modificação permite uma busca mais restrita e condizente com as propriedades reais do surfactante, garantindo maior eficiência no processo de otimização.

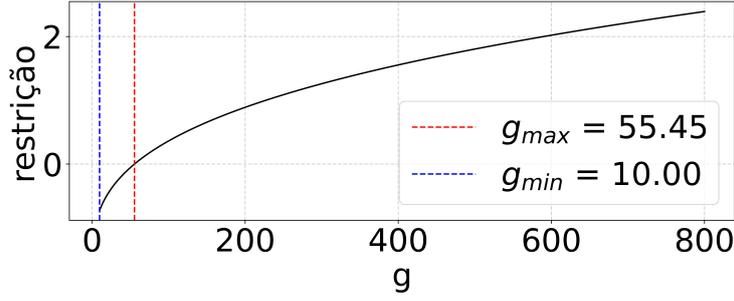


Figura 4.4: Redução do intervalo de g para o surfactante $C_{12}E_6$.

Assim, a inclusão dessa restrição no intervalo de g no método *PSO* levou a uma abordagem mais eficiente e ajustada às condições específicas de cada surfactante. Essa modificação depende tanto do número de carbonos na cadeia, devido a l_s e ν_s , quanto da temperatura, que afeta ν_s , sendo ambas variáveis diretamente relacionadas à restrição imposta.

Aproveitou-se a oportunidade para realizar a análise de outro parâmetro relevante, o número de micelas formadas, N_g . Para isso, utilizou-se a restrição descrita pela Equação 3.6. Por meio de manipulações algébricas, obteve-se a Equação 4.2, que define o valor máximo de N_g em função do número de moléculas de surfactante adicionadas, N_s , e do número mínimo de moléculas por micela, $g_{\text{mín}}$:

$$N_{g_{\text{máx}}} = \frac{N_s}{g_{\text{mín}}} \quad (4.2)$$

Essa relação impõe um limite superior para N_g , assegurando que o número de micelas formadas esteja em conformidade com as condições físico-químicas do sistema. Inicialmente, o intervalo de busca para N_g foi estabelecido de 0 a N_s . No entanto, ao incorporar a restrição derivada, esse intervalo foi ajustado para 0 a $N_{g_{\text{máx}}}$ nos casos em que $N_s > N_{g_{\text{máx}}}$. Essa modificação garante que o intervalo de busca esteja alinhado com os limites físicos e químicos do sistema, promovendo uma melhoria no desempenho do método *PSO*.

Como resultado das modificações implementadas, foi possível reduzir o número de partículas utilizado na otimização, passando de 100 para 30. Tal ajuste demonstrou-se extremamente vantajoso, uma vez que resultou em uma redução significativa no tempo de execução do código, que passou de 10 minutos para 4 minutos, proporcionando uma economia considerável de tempo.

A análise e a redefinição das faixas de busca dos parâmetros otimizados no método *PSO* trouxeram diversos benefícios, como a prevenção da seleção de valores sem significado físico, assegurando que os resultados estejam alinhados com as condições reais do sistema; maior acurácia nos resultados obtidos, devido à delimitação mais criteriosa dos intervalos de busca e enxames menores, que levaram à redução

do tempo de execução em aproximadamente 60%.

Essas melhorias destacam a importância de uma análise criteriosa das restrições e faixas de busca no contexto de algoritmos de otimização, especialmente em sistemas complexos como o estudado.

Na Figura 4.5, são apresentados os resultados da CMC em função da temperatura, comparando os valores obtidos antes e depois da redefinição das faixas de busca do *PSO*, considerando as restrições impostas. Os dados calculados foram confrontados com os valores experimentais reportados por MUKERJEE e MYSELS (1972) e KROLL *et al.* (2022), além das previsões do modelo de KHOSHNOOD *et al.* (2016) e da versão modificada do modelo de NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991). Como NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) não avaliaram o efeito da temperatura na micelização de surfactantes não iônicos, KHOSHNOOD *et al.* (2016) incorporou a Equação 2.49 ao modelo original de NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) para permitir o cálculo da CMC em função da temperatura.

Observa-se que, para o surfactante $C_{12}E_4$, na Figura 4.5(a), os resultados iniciais (à esquerda) já demonstravam um desempenho satisfatório em comparação aos resultados de outros modelos e aos dados experimentais. No entanto, com o ajuste realizado, como mostrado no gráfico à direita, observou-se uma melhora significativa, aproximando-se ainda mais dos dados experimentais.

Para o surfactante $C_{12}E_8$ (Figura 4.5(b)), os resultados iniciais (à esquerda) foram afetados pela convergência para mínimos locais. No entanto, após a análise detalhada e a redefinição das faixas de busca, esses problemas foram resolvidos, resultando em uma maior precisão e consistência nos dados obtidos, como mostrado no gráfico à direita.

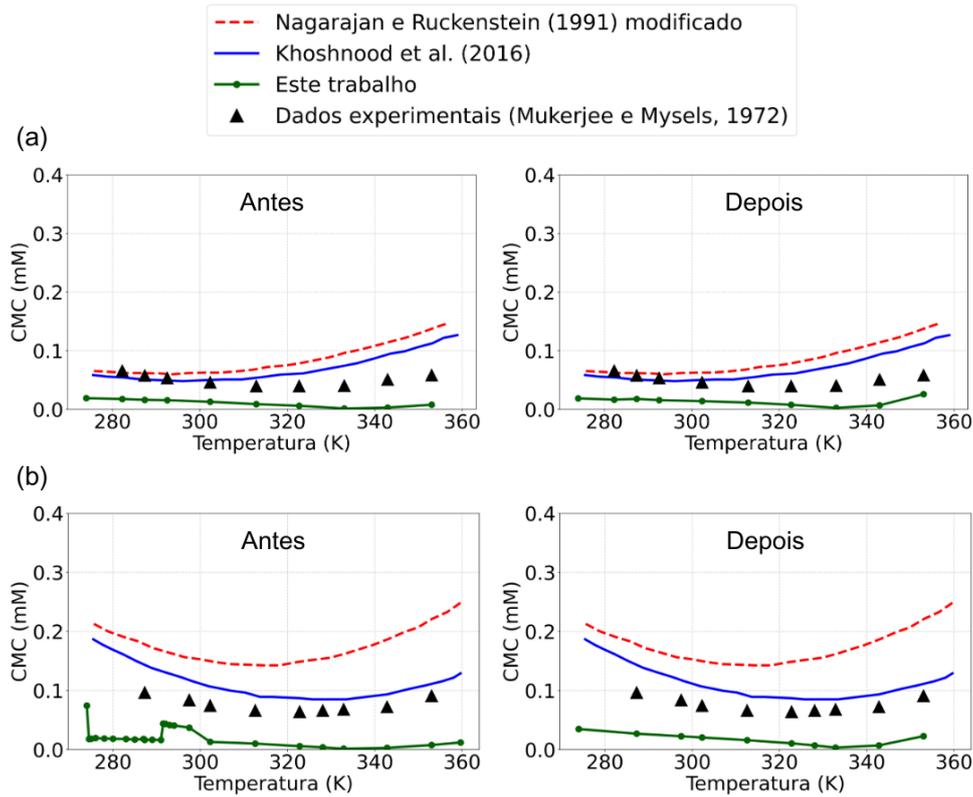


Figura 4.5: Resultados obtidos antes e depois da modificação da faixa de busca de parâmetros para os surfactantes (a) $C_{12}E_4$ e (b) $C_{12}E_8$.

Com as melhorias implementadas no código, foi possível realizar análises detalhadas e comparações para os surfactantes $C_{12}E_4$, $C_{12}E_6$, $C_{12}E_8$, $C_{10}E_6$ e C_8E_6 , permitindo o cálculo da CMC para cada um deles em diferentes temperaturas. Os valores obtidos foram comparados com os dados experimentais de MUKERJEE e MYSELS (1972) e KROLL *et al.* (2022), além das previsões do modelo modificado de NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) e do modelo de KHOSHNOOD *et al.* (2016). A Figura 4.6 apresenta essa comparação de forma clara, possibilitando uma avaliação detalhada das semelhanças e diferenças nos valores de CMC entre os compostos analisados.

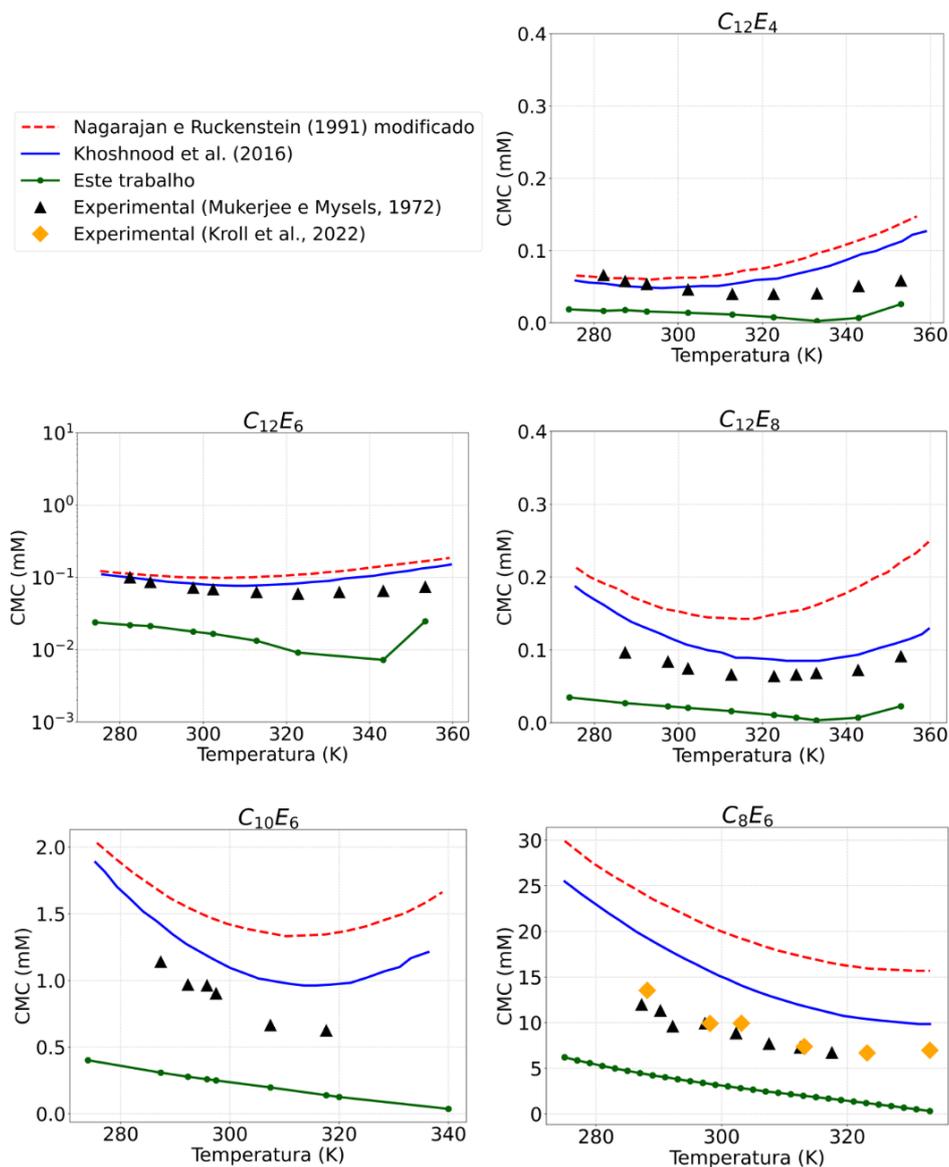


Figura 4.6: Comparação entre os dados experimentais e as previsões dos três modelos analisados para a variação da CMC em função da temperatura em surfactantes do tipo álcool etoxilados.

Estes resultados mostram claramente como a variação na estrutura da cauda do surfactante influencia significativamente o equilíbrio do sistema, resultando em valores distintos de CMC para as configurações examinadas. Essa divergência nos valores otimizados para diferentes configurações pode ser atribuída à influência da composição molecular na interação entre as moléculas de surfactante e a água circundante, afetando propriedades como hidrofobicidade, polaridade e capacidade de solubilização. Aumentando a hidrofobicidade, ou seja, utilizando-se um surfactante com maior número de carbonos em sua cauda, se antecipa o processo de formação de micelas.

Observa-se que os dados de CMC obtidos pelo modelo, embora apresentem boa

concordância geral, ainda não coincidem exatamente com os valores experimentais relatados na literatura. No entanto, é importante destacar que os valores experimentais de CMC frequentemente apresentam uma dispersão significativa e não incluem informações sobre erros experimentais, o que pode ter impactado na precisão das comparações. Além disso, a quantidade limitada de dados experimentais, aliada à dispersão desses dados, contribui para a complexidade na análise e interpretação dos resultados.

Essas disparidades, fundamentais para uma compreensão mais profunda dos fenômenos em estudo, demandam uma investigação minuciosa dos pontos sensíveis presentes no modelo calculado. Também evidenciam que é crucial a presença de informações sobre os erros experimentais, a fim de determinar com precisão se os modelos podem descrever os dados observados.

Assim, para validar e refinar os resultados, é essencial realizar testes experimentais de CMC em condições controladas, idealmente com réplicas, permitindo uma avaliação dos erros envolvidos. Neste estudo, tais experimentos serão conduzidos para os surfactantes $C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$, possibilitando uma comparação fiel entre os dados experimentais obtidos e os resultados preditos pelo modelo. Esta abordagem visa não apenas avaliar a precisão do modelo, mas também contribuir para o aprimoramento da metodologia de comparação.

É importante ressaltar que essa variação na CMC pode ter implicações significativas no desempenho do surfactante em aplicações práticas, como formulações de produtos químicos. Portanto, a compreensão detalhada das relações entre a estrutura molecular do surfactante e seus efeitos sobre a CMC é crucial para a formulação eficaz de produtos que dependem das propriedades de solubilização e dispersão desses compostos em soluções aquosas.

4.1.2 Análise de Sensibilidade de Parâmetros no Comportamento de Micelização

4.1.2.1 Sensibilidade das Energias de Micelização em Relação à Função Objetivo

Para aprofundar a compreensão do comportamento dos surfactantes não iônicos e aprimorar o desempenho do modelo, foi realizada uma análise de sensibilidade das energias de micelização em relação à função objetivo. Essa análise permite identificar os termos que exercem maior influência no desempenho geral do modelo.

Com a identificação dos termos de maior impacto, torna-se possível aplicar modificações específicas, focadas na otimização do modelo. O ajuste desses termos visa uma descrição mais precisa do comportamento dos surfactantes não iônicos, aprimorando, assim, a capacidade preditiva do modelo e sua adequação aos dados

experimentais.

Ao empregar o índice de Sobol como uma ferramenta de análise de sensibilidade para as energias envolvidas na micelização de surfactantes não iônicos, obteve-se o resultado apresentado na Figura 4.7.

É evidente pelo resultado obtido que a energia de transferência de caudas emerge como o principal fator de influência sobre a energia de Gibbs, a função objetivo do problema. A formação da interface micelar também desempenha um papel relevante, enquanto os efeitos das demais energias são mais discretos.

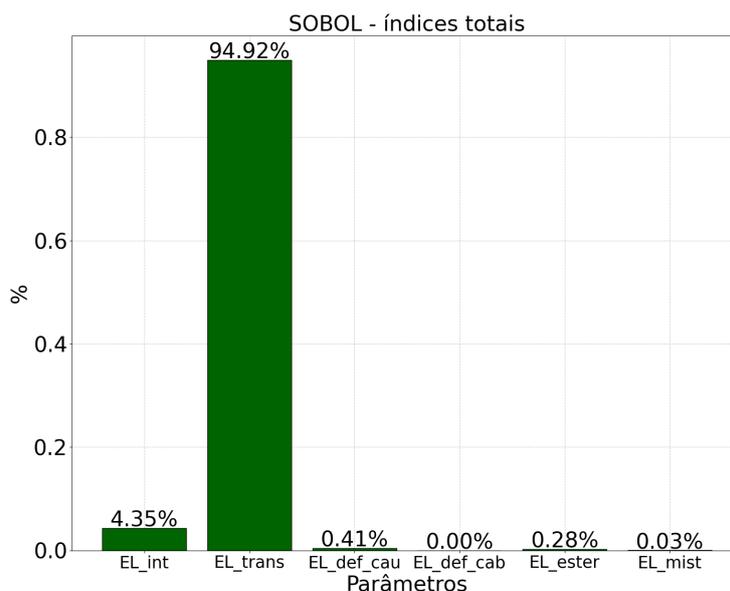


Figura 4.7: Impacto das energias de micelização na função objetivo para surfactantes não iônicos.

Portanto, foi conduzida uma análise de sensibilidade utilizando diferentes equações propostas na literatura para os termos de maior influência, a fim de avaliar possíveis melhorias no modelo, que podem ser vistas nas seções a seguir.

A investigação de sensibilidade das energias foi estendida para surfactantes iônicos, fornecendo uma visão mais abrangente do fenômeno de micelização. Os resultados obtidos, conforme ilustrado na Figura 4.8.

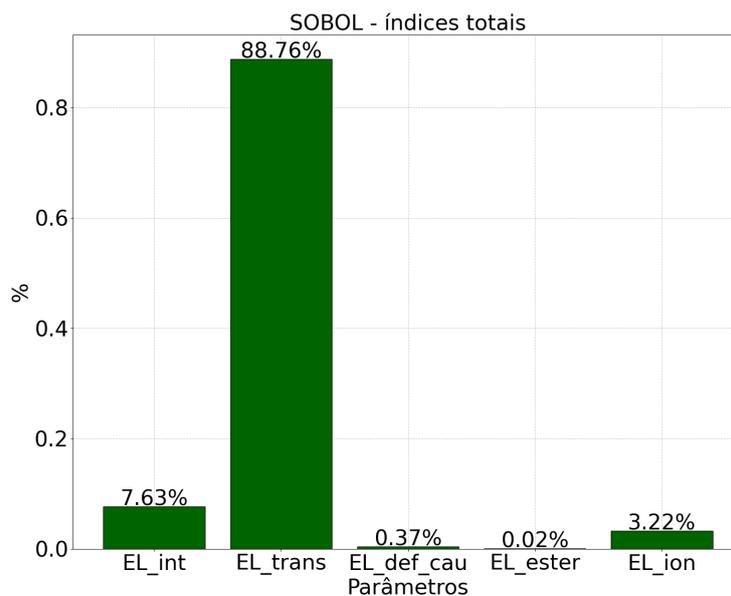


Figura 4.8: Impacto das energias de micelização na função objetivo para surfactantes iônicos.

Uma conclusão relevante que se destaca é que, assim como observado nos surfactantes não iônicos, a energia de transferência de caudas se estabelece como o principal fator de influência no comportamento micelar. Isso se deve ao efeito hidrofóbico, que torna energeticamente favorável a formação de micelas. Além disso, a energia de formação da interface micelar se revela de grande importância, ressaltando o papel da organização molecular na superfície da micela. Nos surfactantes iônicos, a energia de interação iônica também se mostra significativa, refletindo a importância das interações eletrostáticas na estabilização da estrutura micelar.

4.1.2.2 Influência das Contribuições da Energia de Micelização para Diferentes Números de Agregação

A Figura 4.9 ilustra de forma detalhada as contribuições individuais das diferentes energias envolvidas no processo de micelização do surfactante não iônico C_8E_6 em solução aquosa. Esses valores foram analisados para diferentes números de agregação (g), assumindo-se a formação de micelas com geometria esférica. Essa abordagem permite compreender como cada termo energético afeta o equilíbrio termodinâmico e contribui para a estabilidade estrutural das micelas, oferecendo uma visão abrangente sobre o comportamento do sistema.

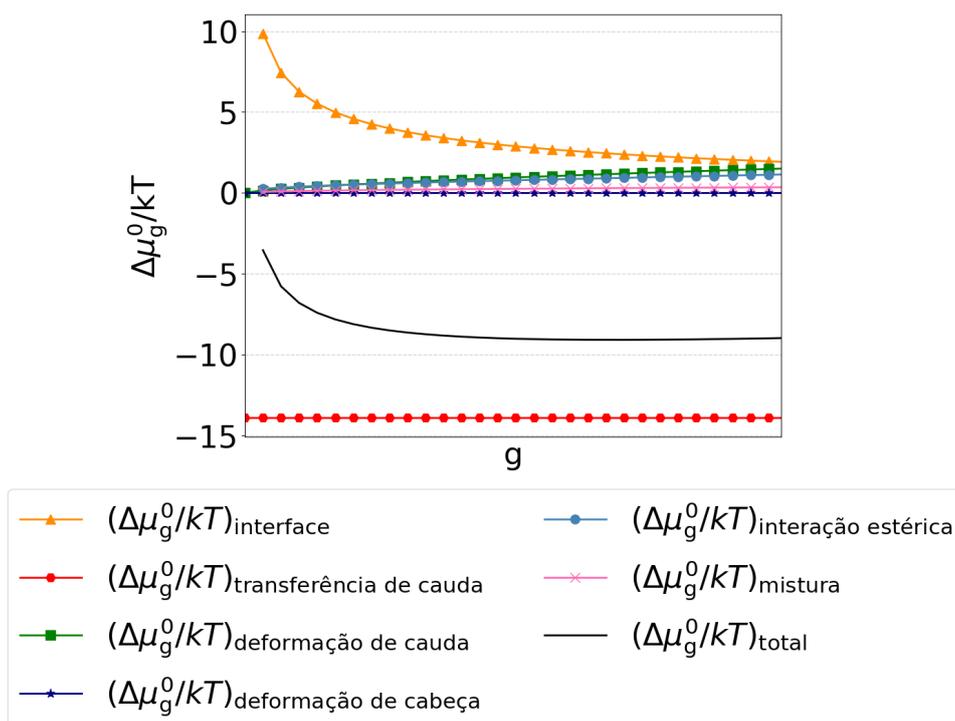


Figura 4.9: Contribuições da energia de micelização em diferentes números de agregação do sistema C_8E_6 em água à 298,15 K.

Fazendo-se uma avaliação dos valores das energias no processo de otimização, percebe-se que dentre as diversas contribuições energéticas apenas a energia de transferência da cauda do surfactante apresenta um valor negativo, destacando-se como o termo preponderante no favorecimento da agregação em relação ao estado disperso. Vale ressaltar que a "agregação" ocorre quando as moléculas de surfactante se unem para formar estruturas maiores e organizadas, como micelas, vesículas ou outras estruturas coloidais. Nesse estado, as moléculas de surfactante se organizam de forma a minimizar a energia do sistema.

A contribuição de transferência de caudas é independente do tamanho "g" da micela, mantendo-se constante nesta análise, mas por ser negativa, esta contribuição favorece a formação de agregados em relação ao estado disperso. Essencialmente, isso significa que essa contribuição fornece uma vantagem termodinâmica para a formação de agregados, mesmo que não varie conforme o tamanho destes. Assim, embora sua magnitude possa permanecer constante, sua influência na formação e estabilidade dos agregados é substancial.

Por outro lado, é possível observar que a energia de formação da interface água-núcleo do agregado decresce à medida que o tamanho "g" aumenta. Este fenômeno se justifica pela diminuição da área por molécula de surfactante à medida que o valor de "g" aumenta, resultando em um favorecimento do crescimento do agregado.

Contudo, as demais contribuições da energia de micelização demonstram um

comportamento inverso, aumentando concomitantemente com o aumento de "g". Este cenário sugere que tais contribuições atuam desfavoravelmente no crescimento do agregado, impondo limites que resultam em um tamanho final finito para o agregado. Assim, a energia de transferência da cauda do surfactante e a energia de formação da interface água-núcleo emergem como fatores fundamentais na agregação de surfactantes, enquanto as demais contribuições de energia apresentam-se como reguladoras do tamanho final do agregado.

4.1.2.3 Sensibilidade da Equação de Energia de Transferência de Cauda

Ao analisar a influência da modificação na equação de energia de transferência de caudas, utilizando-se a modificação proposta por KHOSHNOOD *et al.* (2016) mencionada anteriormente na Seção 3.1.4, observam-se os resultados apresentados na Figura 4.10.

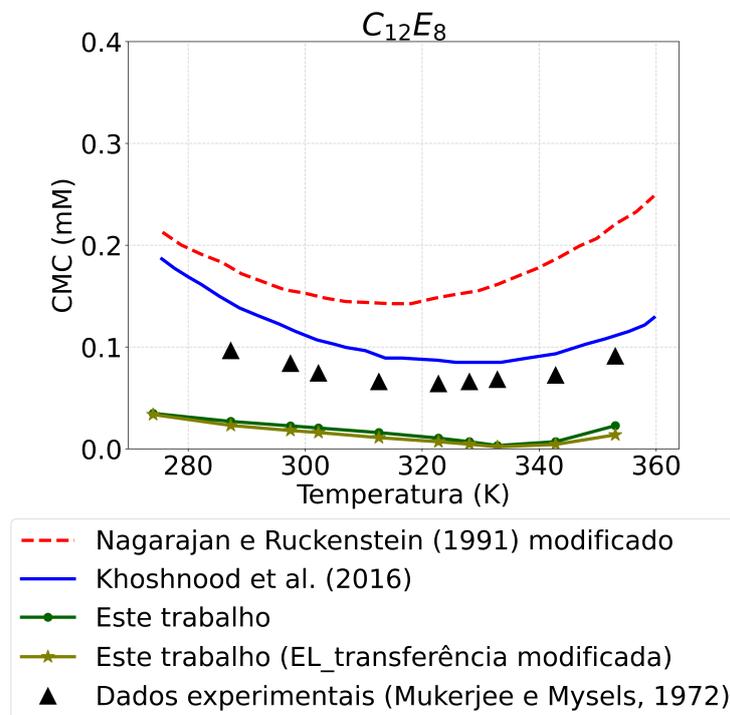


Figura 4.10: Comparação entre quatro modelos teóricos para a predição da CMC em função da temperatura para o surfactante $C_{12}E_8$. A análise inclui dois modelos da literatura e as versões modificada e não modificada da equação de transferência de caudas deste trabalho, com os respectivos dados experimentais da literatura para validação.

O modelo que incorpora a modificação na energia de transferência de caudas (linha com estrelas) apresenta um comportamento muito semelhante ao modelo original (linha com círculos). Dessa forma, a modificação proposta não demonstra ganhos significativos em relação ao modelo base.

4.1.2.4 Sensibilidade da Equação de Energia de Interface Micelar

Ao modificar as equações que descrevem a tensão interfacial entre a água e o alcano correspondente à cauda do surfactante, com base nas equações propostas por MOREIRA e FIROOZABADI (2009), conforme detalhado na metodologia, obteve-se o resultado mostrado na Figura 4.11.

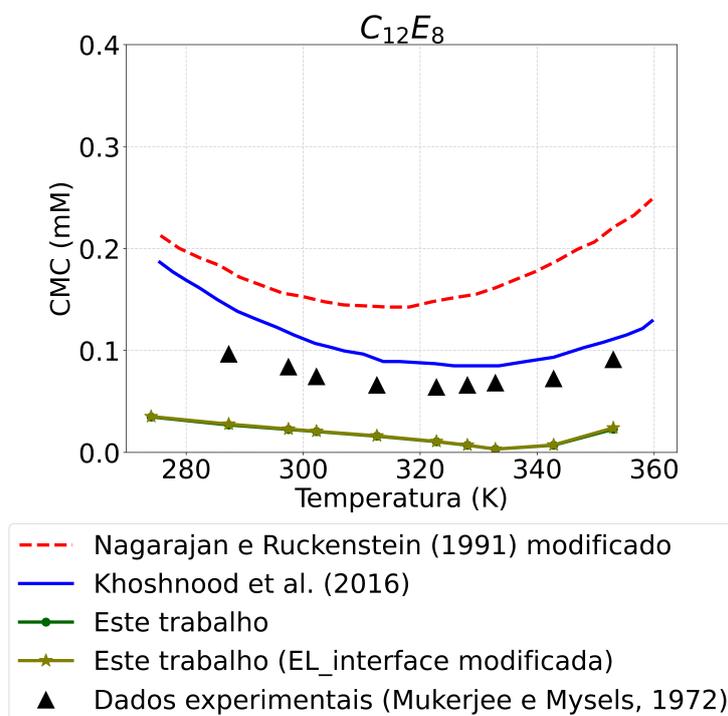


Figura 4.11: Comparação entre quatro modelos teóricos para a previsão da CMC em função da temperatura para o surfactante $C_{12}E_8$. A análise inclui dois modelos da literatura e as versões modificada e não modificada da equação de interface micelar deste trabalho, com os respectivos dados experimentais da literatura para validação.

O modelo com a modificação na energia de interface (linha com estrelas) apresenta um comportamento semelhante ao modelo original (linha com círculos), a ponto de praticamente se sobreporem. Assim, a modificação introduzida também não evidencia uma melhoria significativa em relação ao modelo base.

4.1.2.5 Sensibilidade do Parâmetro de Interação Água-Oxietileno

Inicialmente, foi realizada uma análise de sensibilidade do parâmetro de interação água-oxietileno (χ_{we}), através de cálculos que variaram os valores desse parâmetro. No resultado apresentado anteriormente (Figura 4.6), o modelo adotado neste trabalho considerava esse parâmetro como uma função da temperatura, conforme definido pela Equação 2.49 e sugerido por KHOSHNOOD *et al.* (2016). No entanto, optou-se por avaliar também o método proposto por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN

(1991), utilizando valores fixos de 0,1 e 0,3 para esse parâmetro. Os resultados obtidos com essa abordagem estão apresentados e detalhados na Figura 4.12.

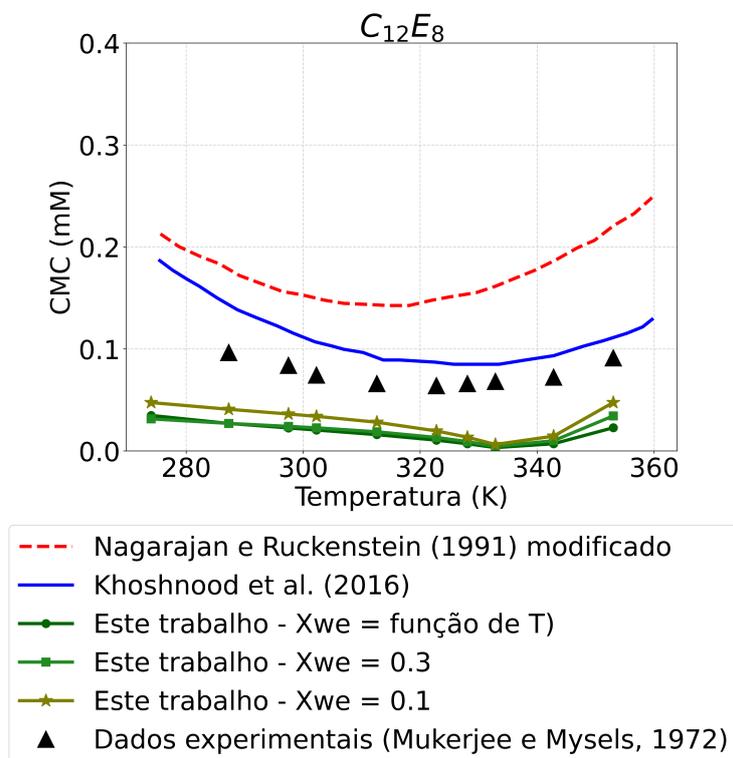


Figura 4.12: Comparação entre os cinco modelos e os dados experimentais, mostrando a dependência da CMC com a temperatura para o surfactante $C_{12}E_8$.

Essa abordagem exploratória visou entender melhor o impacto dos diferentes valores de χ_{we} nos resultados obtidos. Ao fixar esse parâmetro em valores específicos, foi possível analisar de forma mais precisa como ele influencia o comportamento do sistema em questão. Essa análise comparativa oferece informações para a compreensão e o aprimoramento do modelo em estudo.

Ao realizar esses testes, observou-se uma variedade de respostas do sistema, evidenciando a sensibilidade do modelo às variações de χ_{we} . Essa abordagem metodológica ressalta a importância de considerar diferentes variáveis e parâmetros na construção de modelos precisos e representativos da realidade. Pode-se perceber que considerando o parâmetro com o valor fixo de 0,1, os dados do modelo se aproximaram mais dos resultados experimentais.

De acordo com NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991), o grupo funcional presente nos surfactantes não se limita aos grupos oxietileno; ele também inclui outro grupo funcional que encerra a cadeia polimérica (grupo -OH). A presença desse grupo terminal pode ocasionar uma leve alteração na magnitude do parâmetro de interação quando comparado aos sistemas de polioxietileno-água de alto peso molecular. Esta variação pode ser especialmente relevante para surfactantes que contêm apenas um

pequeno número de unidades oxietileno (4-10), como no caso deste estudo, com 8 unidades. A polaridade do grupo funcional contribui para uma maior afinidade com a água, o que se reflete em um valor menor de χ_{we} . Espera-se que valores ligeiramente maiores desse parâmetro sejam observados em concentrações mais elevadas de polímero, conforme indicado por dados experimentais de atividade. Portanto, a escolha do intervalo de 0,1 a 0,3 é crucial para investigar a influência de χ_{we} nas propriedades de agregação calculadas. É digno de nota que o valor de 0,1 se mostrou mais apropriado, dada a quantidade reduzida de unidades de oxietileno envolvidas.

Em seguida, realizaram-se simulações com o número de carbonos na cauda fixado em 12, enquanto os valores de etoxilação das cabeças foram variados entre 4 e 29 unidades. O modelo proposto foi utilizado para três casos distintos: o primeiro com $\chi_{we} = 0,1$, o segundo com $\chi_{we} = 0,3$, e o terceiro em que χ_{we} foi modelado como uma função da temperatura, conforme abordado anteriormente. Além disso, foram realizadas comparações com os resultados de NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991), utilizando também os valores de χ_{we} iguais a 0,1 e 0,3. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.13.

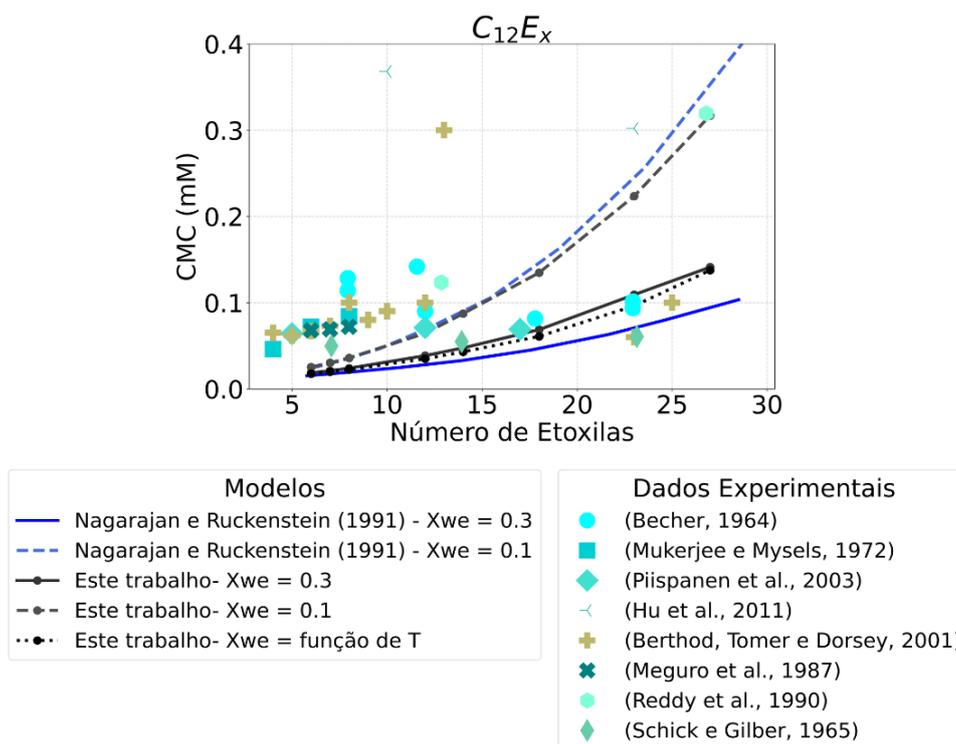


Figura 4.13: Relação entre o número de etoxilação e a CMC para surfactantes com 12 átomos de carbono na cauda, considerando diferentes valores para o parâmetro χ_{we} , e comparações com dados experimentais e modelos teóricos.

Observa-se, como tendência geral, que à medida que o número de etoxilação aumenta, a CMC também cresce, refletindo o aumento da hidrofiliicidade da molécula.

Esse comportamento está alinhado com a expectativa teórica, pois a presença de um maior número de grupos etoxilas intensifica a interação da molécula com a água, aumentando sua afinidade por este meio. Conseqüentemente, é necessário alcançar uma maior concentração de surfactante para que a molécula se organize em micelas, dado que ela se torna mais solúvel na fase aquosa.

Os pontos experimentais da literatura, representados por diferentes marcadores e cores, apresentam uma dispersão considerável, o que reflete a variabilidade nas condições experimentais ou nos métodos empregados para a determinação da CMC. Apesar disso, os dados provenientes de diferentes autores estão razoavelmente bem representados pelos modelos para moléculas com número de etoxilação até 15. No entanto, à medida que o número de etoxilação aumenta, observa-se uma divergência mais acentuada entre os dados experimentais e os modelos, sugerindo limitações na abordagem teórica ou desafios inerentes à medição experimental para estas moléculas.

Os modelos propostos por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) (representados pelas linhas sólida e tracejada em azul) revelam uma variação mais acentuada da CMC em função do parâmetro χ_{we} , especialmente para moléculas com um número elevado de etoxilação. Em contraste, os modelos desenvolvidos neste trabalho (representados pelas linhas sólida, tracejada e pontilhada em preto) apresentam comportamentos mais próximos comparando os resultados para valores $\chi_{we} = 0, 3$ e $\chi_{we} = 0, 1$. No entanto, o ajuste em que χ_{we} é tratado como uma função da temperatura (T) aproxima-se de forma significativa do comportamento observado para $\chi_{we} = 0, 3$.

O parâmetro χ_{we} exerce um papel crucial na predição da CMC. Para $\chi_{we} = 0, 3$, os valores calculados são mais baixos, especialmente para moléculas com menor número de etoxilas, sugerindo uma interação mais intensa entre a água e o polióxido de etileno. Em contraste, para $\chi_{we} = 0, 1$, os valores preditos são mais elevados, refletindo uma interação mais fraca entre a água e os grupos etoxilados. Quando χ_{we} é tratado como uma função da temperatura, o modelo apresenta maior flexibilidade, aproximando-se de alguns dados experimentais enquanto se distanciam de outros. Embora nenhum dos valores de χ_{we} tenha reproduzido exatamente o comportamento observado nos dados experimentais, essa análise sugere que o parâmetro χ_{we} deve ser tratado como dinâmico, sensível a condições externas, como a temperatura.

Os dados experimentais de diferentes autores mostram uma concordância qualitativa satisfatória com os modelos, especialmente para números baixos de etoxilação. Entretanto, a dispersão observada ressalta a complexidade intrínseca do sistema e a variabilidade dos dados experimentais, sublinhando a necessidade de avanços tanto na modelagem teórica quanto na padronização dos procedimentos experimentais.

No entanto, como observado nas análises anteriores, as equações propostas na

literatura não demonstraram melhorias substanciais em relação ao modelo base. Nesse sentido, uma estratégia interessante a ser explorada é realizar ajustes nas equações das energias de maior contribuição, com base em dados experimentais, dado que a literatura não proporcionou avanços significativos. Esta abordagem visa aprimorar o desempenho do modelo, com o objetivo de obter uma descrição mais precisa e detalhada do comportamento dos surfactantes não iônicos, o que contribuirá para a evolução e maior aplicabilidade do modelo em contextos práticos.

4.1.3 Determinação do *Cloud Point* por Meio de Otimização

De forma análoga à investigação realizada para a CMC, foi conduzida uma análise computacional detalhada para surfactantes não iônicos do tipo álcoois etoxilados, com o objetivo de minimizar a energia de Gibbs e, conseqüentemente, determinar o *Cloud Point* desses sistemas. Essa abordagem busca compreender melhor o comportamento termodinâmico desses compostos em função de suas estruturas moleculares.

A investigação focou em surfactantes com cadeias alquílicas fixas contendo 12 carbonos, variando-se o número de unidades de etoxilação nas cabeças hidrofílicas para 7, 12 e 23 unidades de etoxila. Essa seleção foi fundamentada na disponibilidade experimental, garantindo que as análises realizadas pudessem ser comparadas diretamente com resultados experimentais correspondentes, aumentando a relevância dos resultados obtidos.

Para determinar o *Cloud Point*, o código computacional desenvolvido permite a obtenção da curva com pontos de inflexão característicos ao final do processo. Neste estudo, foram analisados dois gráficos: um mostrando o tamanho médio das micelas em função da temperatura e outro, o número de micelas também em relação à temperatura. O ponto de inflexão em ambos os gráficos indica a temperatura correspondente ao *Cloud Point*, evidenciando o comportamento do sistema e facilitando sua identificação. A Figura 4.14 ilustra esse fenômeno utilizando o surfactante $C_{12}E_{12}$ como referência. Vale ressaltar que analisou-se o sistema na presença e na ausência de sal (NaCl).

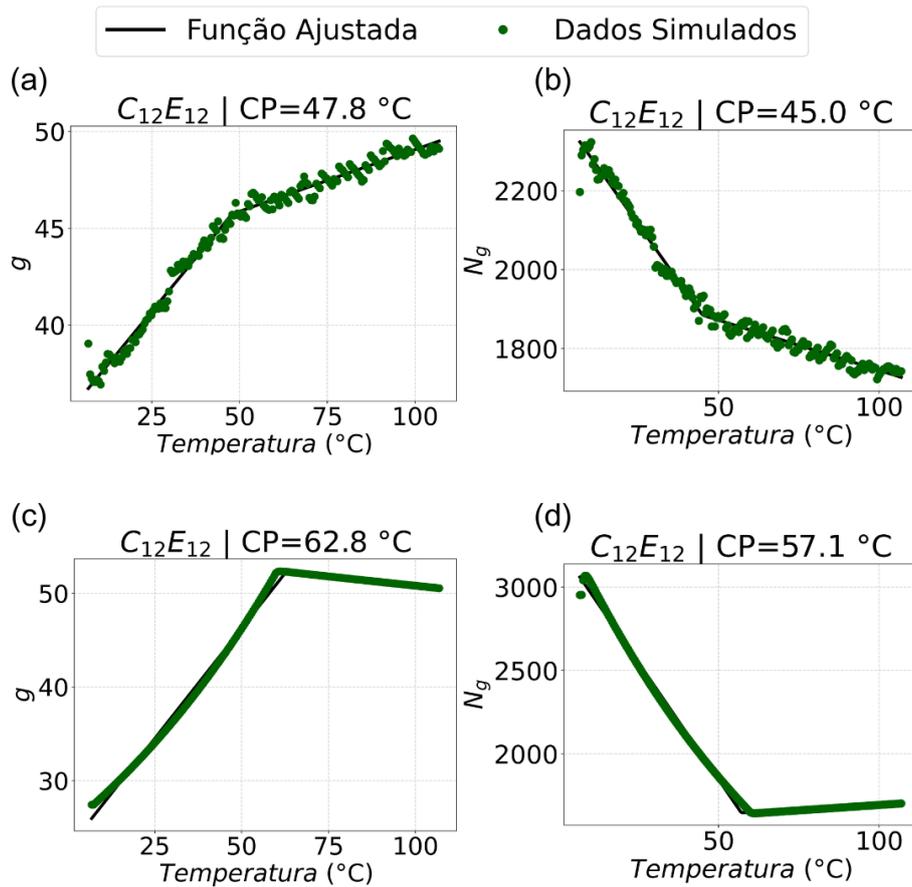


Figura 4.14: Resultados para o tamanho das micelas (g) e número de micelas (N_g) em função da temperatura. A subfigura (a) apresenta o sistema com 10% p/p de sal avaliado pelo tamanho das micelas, enquanto (b) representa o sistema com 10% p/p de sal pelo número de micelas. Já as subfiguras (c) e (d) correspondem aos sistemas sem sal, avaliados pelo tamanho das micelas e pelo número de micelas, respectivamente.

O estudo de ARAÚJO *et al.* (2015) demonstrou que a adição de sais, como o NaCl, promove a redução do *Cloud Point* de surfactantes não iônicos, influenciando sua solubilidade e estabilidade em solução aquosa. O *Cloud Point* marca a temperatura em que esses surfactantes se tornam menos solúveis em água devido à diminuição da hidratação das cadeias EO, levando à separação de fases. O efeito do NaCl é significativo, pois seus íons Na^+ e Cl^- competem pelas moléculas de água, reduzindo a solvatação dos grupos EO e antecipando a separação de fases em temperaturas mais baixas.

O impacto do sal também depende das características do surfactante. Surfactantes com maior número de unidades de óxido de etileno, como $C_{12}E_{23}$, são menos afetados pela adição de NaCl, devido à sua maior capacidade inicial de hidratação. Por outro lado, surfactantes com cadeias hidrofílicas menores, como $C_{12}E_7$, apresentam maior sensibilidade, resultando em um crescimento micelar mais acentuado

e uma redução mais significativa no *Cloud Point*.

Esse efeito, conhecido como *salting-out*, desempenha um papel crucial ao favorecer interações hidrofóbicas entre as cadeias do surfactante. A competição dos íons pelas moléculas de água desestabiliza a camada de solvatação dos grupos EO e, simultaneamente, fortalece as interações entre as cadeias hidrofóbicas. Isso reduz a energia do sistema, promovendo a formação de micelas maiores e a transição para estruturas mais agregadas (ARAÚJO *et al.*, 2015).

Enquanto nos tensoativos iônicos as cargas responsáveis pela solubilidade em água estão concentradas em poucos átomos, nos tensoativos não iônicos essas cargas estão dispersas por vários átomos de oxigênio espalhados por uma cadeia polimérica. Isso faz com que os tensoativos aniônicos e catiônicos atraiam as moléculas de água com bastante força (carga intensa e concentrada) e os tensoativos não iônicos as atraiam de uma forma muito mais tênue (já que cada carga sozinha é pequena) (DALTIM, 2014). Quando se aquece uma solução aquosa de um tensoativo aniônico, o aumento de energia de agitação das moléculas de água não é suficiente para superar a força de atração entre a parte polar do tensoativo e a água, mantendo-o estável e a sua solução límpida. No entanto, caso a solução aquosa seja de um tensoativo não iônico, como as forças de atração são fracas, a agitação provocada pelo aquecimento consegue vencer a força de atração do tensoativo com as moléculas de água (DALTIM, 2014). Quanto mais se aquece a solução, mais moléculas de água deixam de estabilizar o tensoativo, até o ponto em que ele se torna insolúvel e precipita na forma de uma névoa ou turvação. Essa temperatura é conhecida como *Cloud Point* e é uma característica dos tensoativos não iônicos derivados de óxido de eteno (DALTIM, 2014).

Os resultados das análises com e sem sal, para o $C_{12}E_{12}$ e para os outros surfactantes mencionados podem ser vistos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Comparação dos dados obtidos neste trabalho pelo modelo de termodinâmica molecular com os parâmetros N_g e g .

Surfactante	Valores de <i>Cloud Point</i> ($^{\circ}\text{C}$) obtidos neste trabalho			
	Ng - sem sal	Ng - com sal	g - sem sal	g - com sal
$C_{12}E_7$	58,0	23,3	62,4	20,7
$C_{12}E_{12}$	57,1	45,0	62,8	47,8
$C_{12}E_{23}$	57,2	78,6	63,3	99,7

Os resultados obtidos destacam a sensibilidade do modelo desenvolvido para prever o comportamento do *Cloud Point* (CP) de surfactantes na presença de sal, evidenciando a influência do efeito *salting-out*. Para surfactantes como $C_{12}E_7$, o modelo reflete com acurácia a redução significativa do CP quando há adição de sal. Nesse caso, o CP é reduzido de 58,0 $^{\circ}\text{C}$ para 23,3 $^{\circ}\text{C}$ (considerando N_g) e de 62,4 $^{\circ}\text{C}$ para 20,7 $^{\circ}\text{C}$ (considerando g).

Por outro lado, para surfactantes com cadeias hidrofílicas maiores, como $C_{12}E_{12}$, o impacto do sal é menos expressivo. O modelo prevê uma redução do CP de 57,1 $^{\circ}\text{C}$ para 45 $^{\circ}\text{C}$ na condição N_g , indicando que a maior capacidade de hidratação inicial dessas cadeias dificulta a desidratação promovida pelo sal. Esse comportamento reflete a resistência relativa de surfactantes com cadeias mais longas ao efeito *salting-out*, o que demonstra a menor sensibilidade do modelo a alterações no CP para sistemas mais hidratados.

No entanto, para o surfactante $C_{12}E_{23}$, o modelo indicou um aumento do *Cloud Point* (CP) na presença de sal, o que contradiz as previsões teóricas e os resultados experimentais. Essa comparação pode ser analisada com mais detalhes no Capítulo 4.3. Esse resultado sugere uma limitação no modelo para representar adequadamente o comportamento de surfactantes altamente hidratados em sistemas salinos. A discrepância pode estar associada à necessidade de ajustes adicionais no modelo para capturar fenômenos específicos em surfactantes com cadeias hidrofílicas extensas no termo de energia livre de micelização. Esses pontos devem ser investigados em estudos futuros para aprimorar a precisão do modelo.

Outro ponto relevante é que, na ausência de sal, os valores de CP preditos para diferentes surfactantes apresentam pouca variação, sugerindo que o modelo é menos sensível às características estruturais dos surfactantes quando o efeito do sal está ausente. Isso pode estar relacionado à maior predominância de fatores intrínsecos à estrutura molecular, como o número de unidades EO, que influenciam o CP de forma semelhante.

Também geraram-se outros gráficos, que refletem o comportamento dos parâmetros N_{1A} e N_g simulados para o surfactante $C_{12}E_{12}$ em função da temperatura.

A relação entre os dois parâmetros é descrita pela equação $N_{1A} = N_s - N_g g$, em que N_s é um valor constante de (número de surfactantes adicionados). Isso implica que as variações observadas em N_{1A} e $N_g g$ são interdependentes e apresentam comportamentos opostos: quando N_{1A} aumenta, $N_g g$ tende a diminuir, e vice-versa.

O termo $N_g g$ descreve o número total de surfactantes que estão organizados em micelas, enquanto N_{1A} indica os surfactantes que permanecem livres na solução. Assim, a equação reflete o balanço entre essas duas populações: surfactantes livres e surfactantes agregados. Nos gráficos apresentados, a relação inversa entre esses parâmetros evidencia como a temperatura altera o equilíbrio entre essas duas populações. Próximo ao *Cloud Point*, em que ocorre uma transição significativa nas propriedades do sistema, o número total de surfactantes em micelas ($N_g g$) atinge seu valor máximo, enquanto o número de surfactantes livres (N_{1A}) atinge um mínimo, indicando uma reorganização estrutural das moléculas de surfactante.

Na Figura 4.15, o gráfico (a) revela que N_{1A} atinge um mínimo em torno de 327 K, seguido por um aumento em temperaturas superiores. Em contraste, o gráfico (b) mostra que $N_g g$ alcança um máximo na mesma faixa de temperatura. Esse comportamento inverso reflete uma redistribuição das propriedades do sistema com o aumento da temperatura, sugerindo mudanças estruturais nas micelas e nas interações moleculares do surfactante.

A inflexão observada em ambos os gráficos, próximo a 327 K (ou 54 °C), é característico do *Cloud Point*, a temperatura na qual ocorrem mudanças significativas no sistema. Esse valor está em proximidade com os pontos de inflexão dos dois parâmetros analisados anteriormente. Nesse ponto, as moléculas de surfactante passam por uma transição notável, marcada pelo aumento da agregação e pela conseqüente separação de fases, o que provoca uma alteração expressiva nas propriedades da solução.

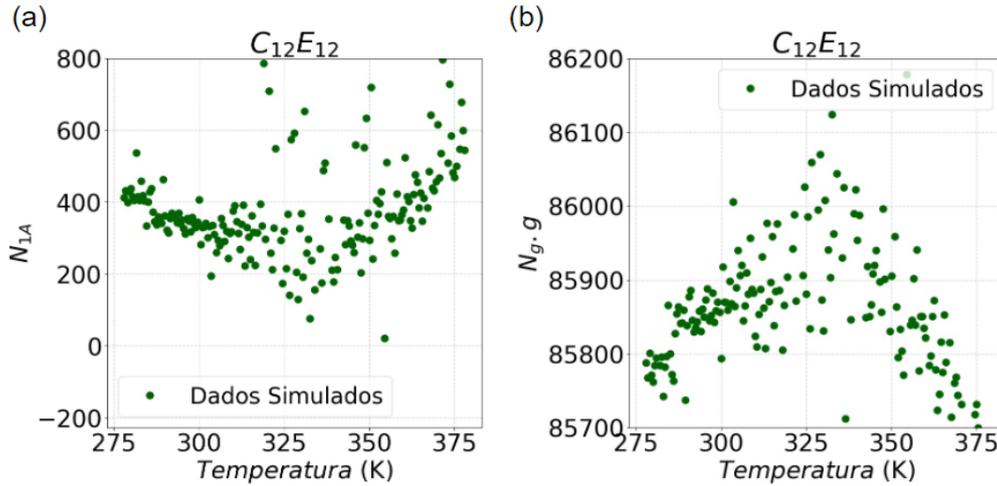


Figura 4.15: Parâmetros simulados do surfactante $C_{12}E_{12}$ em função da temperatura. (a) Comportamento do parâmetro N_{1A} , evidenciando sua variação ao longo da faixa de temperatura analisada; (b) Evolução do parâmetro $N_{g,g}$, destacando alterações não lineares.

4.1.4 Determinação do *Cloud Point* por Modelos Empíricos

Utilizando a equação original de HUIBERS *et al.* (1997) como base para o desenvolvimento do modelo ajustado, foram feitos ajustes nos parâmetros para incorporar o efeito do sal na determinação do *Cloud Point*. O modelo resultante é expresso pela Equação 4.3, com o valor de "a" estimado em 0,3763. Nesse processo, foi realizada uma estimação de parâmetros, incluindo um termo relacionado à concentração de sal (C_{sal}), cuja contribuição é ajustada conforme o grau de etoxilação (E_x).

$$CP (^{\circ}C) = 87,1 \ln(E_x) - 5,78nc - 40,7 - (aC_{sal}E_x) \quad (4.3)$$

Os gráficos apresentados na Figura 4.16 comparam os valores experimentais de *Cloud Point* - CP obtidos neste trabalho e que serão comentados posteriormente, na seção Experimental, com os valores preditos utilizando o modelo original de HUIBERS *et al.* (1997) e o modelo modificado proposto neste trabalho, estabelecendo uma correlação entre os dados experimentais e os modelos. É importante destacar que os experimentos de *Cloud Point* para os surfactantes $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$ foram realizados na presença de sal (NaCl), seguindo a metodologia recomendada pelo fornecedor. Já para o surfactante $C_{12}E_7$, os experimentos foram conduzidos na ausência de sal, de acordo com a mesma metodologia.

No gráfico (a), é possível observar a correlação entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo original de HUIBERS *et al.* (1997). Desenvolvido para álcoois etoxilados lineares, esse modelo não leva em consideração a influência do sal

no meio. Para o surfactante $C_{12}E_7$, testado na ausência de sal conforme a recomendação do fabricante, os resultados do modelo mostram uma excelente concordância com os dados experimentais, sem discrepâncias significativas. Por outro lado, para os surfactantes $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$, cujos dados experimentais foram obtidos na presença de NaCl, observa-se uma discrepância considerável. Essa incompatibilidade é refletida no valor negativo de $R^2 = -22,267$, indicando claramente que o modelo original não é adequado para descrever sistemas influenciados pela presença de sal.

Já o gráfico (b), apresenta a correlação entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo modificado, proposto neste trabalho. O modelo incorpora um termo adicional que relaciona a concentração de sal (C_{sal}) ao grau de etoxilação (E_x), permitindo uma descrição mais acurada do *Cloud Point* em sistemas contendo NaCl.

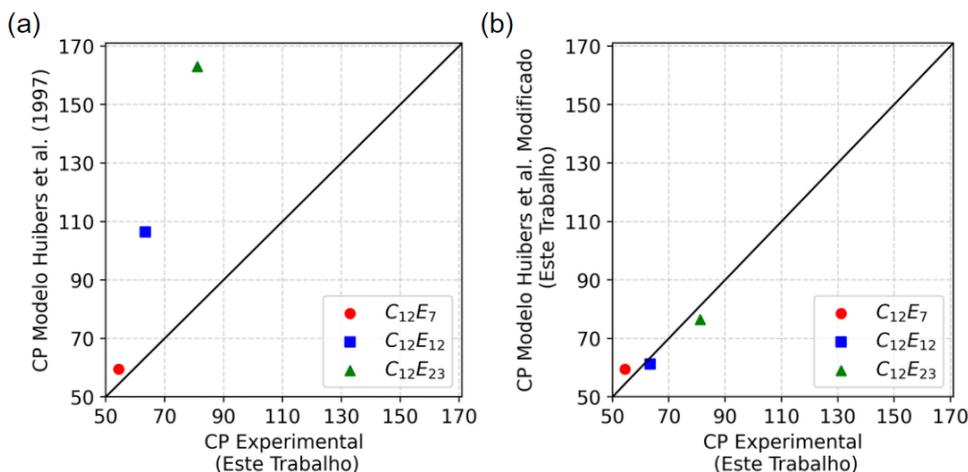


Figura 4.16: Correlação entre os dados experimentais de *Cloud Point* deste trabalho e os modelos: (a) de HUIBERS *et al.* (1997), sem a presença de sal, e (b) de HUIBERS *et al.* (1997) modificado neste trabalho, considerando a inclusão de sal.

Para os surfactantes $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$, testados na presença de sal, o modelo modificado apresentou um ajuste significativamente superior, com um coeficiente de determinação de $R^2 = 0,861$, evidenciando uma forte correlação entre os valores preditos e experimentais. No caso do $C_{12}E_7$, testado na ausência de sal, o modelo também demonstrou um desempenho satisfatório. Como o termo relacionado ao sal ($-aC_{\text{sal}}E_x$) não contribui em sistemas sem sal, as predições permanecem consistentes e equivalentes às do modelo original de HUIBERS *et al.* (1997), refletindo a ausência de influência do sal.

O valor estimado para o parâmetro $a = 0,3763$ confirma que a contribuição do sal para o *Cloud Point* é diretamente proporcional tanto à sua concentração quanto ao grau de etoxilação. Isso é consistente com o comportamento esperado, em que o aumento de C_{sal} reduz o *Cloud Point* devido ao efeito *salting-out*, que diminui a

solubilidade do surfactante e impacta a estabilidade das micelas.

A modificação do modelo de HUIBERS *et al.* (1997) mostrou-se eficaz ao ampliar sua aplicabilidade para sistemas contendo sal. Essa extensão é particularmente relevante em contextos industriais, como formulações de detergentes e processos petroquímicos, onde a presença de eletrólitos é comum. Ao incorporar o termo relacionado ao sal, o modelo proposto descreve com maior precisão o comportamento termodinâmico dos surfactantes, considerando as interações entre C_{sal} e E_x .

Além disso, o modelo modificado é capaz de prever com maior acurácia o *Cloud Point* em diferentes condições experimentais, possibilitando ajustes mais precisos em formulações e condições operacionais. A validação experimental apresentada evidencia a robustez do modelo e sua adequação para descrever tanto sistemas com quanto sem a presença de sal.

Apesar dos avanços, algumas limitações devem ser reconhecidas. Os ajustes do modelo foram baseados em um conjunto específico de surfactantes e concentrações de sal. Estudos futuros poderiam explorar outros tipos de surfactantes, incluindo ramificações na cadeia alquílica e diferentes eletrólitos. Além disso, investigações adicionais com maior amplitude de concentrações de sal e temperaturas poderiam refinar ainda mais os parâmetros estimados.

4.2 Experimental

4.2.1 Determinação Experimental de CMC para Surfactantes Não Iônicos

Seguindo a metodologia descrita na Seção 3.2.1, foi possível determinar a tensão superficial de maneira sistemática para cada concentração de surfactante. As medições foram realizadas dinamicamente, com 720 leituras ao longo do tempo, utilizando o *software KRUSS Laboratory Desktop*. Escolheu-se esta metodologia pois diferentemente dos dados dinâmicos, os valores estáticos, obtidos de forma instantânea, podem subestimar a representatividade dos resultados por não capturarem os efeitos do equilíbrio termodinâmico ao longo do tempo. Além disso, a variabilidade observada nos resultados é uma característica inerente às medições de tensão superficial, sendo influenciada por pequenas variações nas condições experimentais, na calibração dos equipamentos e nas propriedades intrínsecas dos surfactantes.

Um exemplo do gráfico gerado para a concentração de um surfactante específico é apresentado na Figura 4.17. A partir desses dados, foram selecionados os últimos 100 valores, já em regime estável, para os quais foi calculada a média. Este valor médio foi adotado como a tensão superficial correspondente àquela concentração de surfactante. Essa abordagem será aplicada de forma análoga para todas as

concentrações e surfactantes nas análises subsequentes.

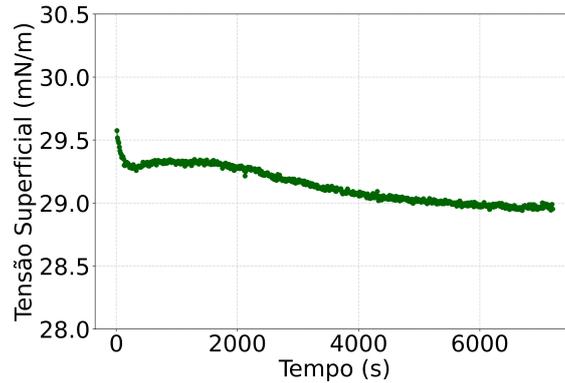


Figura 4.17: Tensão superficial ao longo do tempo para uma concentração de surfactante, ilustrando o comportamento típico.

Neste trabalho, irá supor-se que os erros experimentais estão normalmente distribuídos e admitir-se um intervalo de confiança de 95% para a análise estatística, a avaliação da flutuação dos sistemas será por meio do teste estatístico *t-Student*, uma ferramenta amplamente utilizada para comparar médias amostrais e determinar se as diferenças observadas são estatisticamente significativas.

O teste *t-Student* permite distinguir o intervalo de confiança da média amostral e realizar a comparação de valores obtidos a partir da interseção dos respectivos intervalos. A variável normalizada t é dada pela Equação 4.4 e pode ser diretamente obtida a partir da curva de distribuição *t-Student* para o grau de confiança adotado.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{N}}} \quad (4.4)$$

Sendo " \bar{x} " a média amostral, " μ " a média verdadeira, " s " o desvio padrão e " N " o número de medidas.

Para este estudo, considerando o intervalo de confiança de 95% e a realização de 3 réplicas experimentais, que resultam em 2 graus de liberdade, os valores críticos da distribuição *t-Student* são $t_1 = -4,303$ e $t_2 = +4,303$. Com base nisso, o intervalo em que se encontra a média verdadeira pode ser expresso pela Equação 4.5:

$$\bar{x} + \frac{t_1 s}{\sqrt{N}} < \mu < \bar{x} + \frac{t_2 s}{\sqrt{N}} \quad (4.5)$$

Este procedimento estatístico permitiu a obtenção de uma curva que representa o envelope de probabilidades para cada um dos três surfactantes avaliados. Tal envelope reflete a incerteza associada ao procedimento experimental. É importante destacar que o intervalo de confiança adotado de 95% fornece uma faixa de valores que engloba a maioria das possíveis variações experimentais.

O resultado da análise pode ser visualizado na Figura 4.18 a seguir, que apresenta o envelope de probabilidades para os surfactantes $C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$, fornecendo uma representação gráfica da faixa de variação esperada devido aos erros associados aos resultados experimentais. Adicionalmente, as Tabelas A.1, A.2, A.3, localizadas no apêndice deste documento, apresentam os valores numéricos detalhados das análises realizadas.

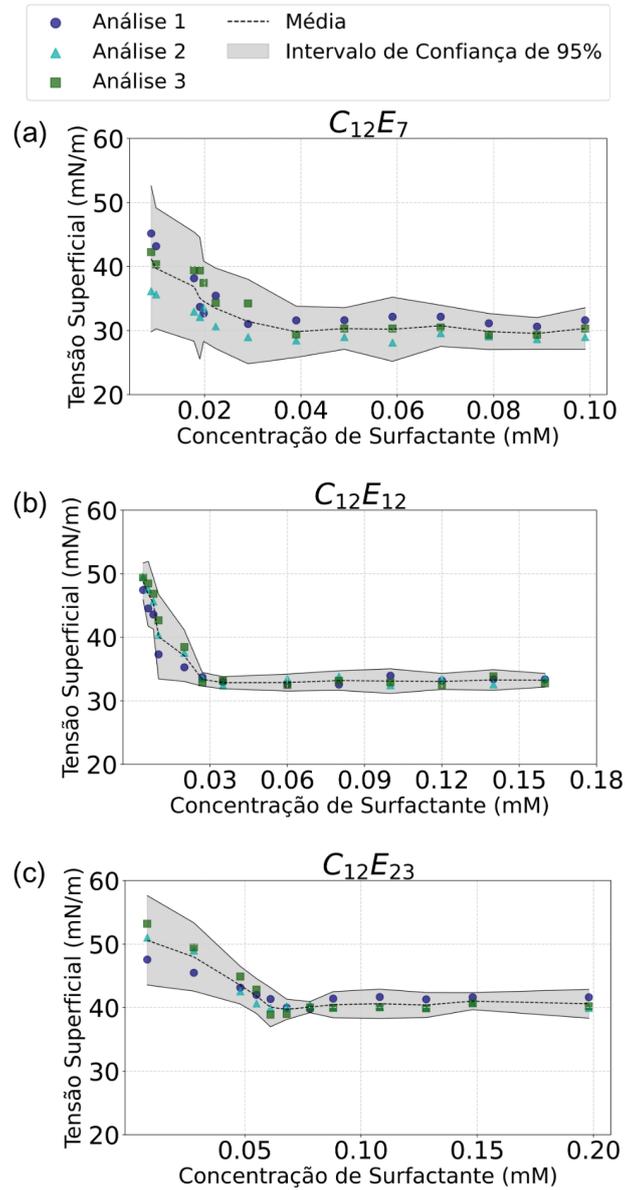


Figura 4.18: Envelope de probabilidades dos dados experimentais realizados em triplicata com 95% de confiança para os surfactantes: (a) $C_{12}E_7$, (b) $C_{12}E_{12}$ e (c) $C_{12}E_{23}$.

Os resultados obtidos demonstram que, à medida que a concentração do surfactante é incrementada, observa-se uma redução na tensão superficial, comportamento este esperado e característico dos surfactantes. Esse efeito pode ser atribuído

à estrutura anfífila do surfactante, que permite a inserção das suas moléculas na interface. As moléculas de surfactante deslocam as moléculas de solvente da interface, substituindo-as. Isso resulta em uma diminuição das forças de coesão entre as moléculas de solvente na interface, o que leva à redução da tensão superficial. Em concentrações mais altas, a tensão superficial tende a se estabilizar, o que sugere a formação de micelas, um fenômeno característico da adsorção de surfactantes em concentrações elevadas. Posteriormente, será realizada uma análise mais detalhada para determinar a concentração exata em que as micelas se formam para cada tipo de surfactante, o que pode fornecer informações relevantes sobre suas propriedades de agregação e a eficiência no processo de micelização.

No que tange ao erro experimental, observa-se que o intervalo de confiança varia ao longo do gráfico, sendo mais amplo em concentrações baixas e mais estreito nas concentrações mais altas. Esse comportamento sugere maior incerteza nos valores obtidos para baixas concentrações, possivelmente devido à maior sensibilidade do sistema às condições experimentais ou limitações no método de medição. A dificuldade em lidar com concentrações mais baixas pode ser atribuída a vários fatores. Em concentrações muito baixas, a precisão na medição de volumes ou massas torna-se crítica, uma vez que pequenas variações podem afetar significativamente os resultados.

A utilização de micropipetas para medir volumes extremamente baixos pode resultar em erros devido à sua imprecisão, especialmente quando os volumes são próximos à capacidade mínima do instrumento. Da mesma forma, quando se trata de uma solução-mãe para fazer diluições, também podem ocorrer erros. No caso do uso de pipeta volumétrica, os principais erros podem incluir imprecisão na leitura do menisco, falhas na transferência completa do líquido devido à aderência nas paredes internas do tubo, e variações na temperatura do líquido, que podem afetar o volume medido. De forma similar, a pesagem de quantidades muito pequenas, utilizando balanças de alta precisão, pode sofrer interferências de fatores como variações ambientais, como correntes de ar ou temperatura, que alteram os resultados. Além disso, em concentrações baixas de surfactante, a interação entre o surfactante e a solução torna-se mais sensível a variações experimentais. Aspectos como a homogeneidade da solução, que pode apresentar flutuações, tornam-se críticos, dificultando a obtenção de medições precisas e reprodutíveis.

Por outro lado, à medida que a concentração do surfactante aumenta, os desvios padrão diminuem gradativamente. Isso reflete uma maior estabilidade do sistema nas concentrações mais altas, onde as moléculas de surfactante se organizam de forma mais eficiente, reduzindo as flutuações experimentais.

A análise das variabilidades observadas nos surfactantes $C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$ revela que o $C_{12}E_7$ apresentou a maior variação. Essa diferença pode ser explicada

por uma combinação de propriedades físicas dos surfactantes e os desafios práticos associados ao seu manuseio e à preparação das soluções.

O $C_{12}E_7$, sendo um líquido, pode gerar dificuldades no processo de medição de volumes precisos, especialmente devido à sua tendência de aderir às paredes dos recipientes. Essas características podem levar a inconsistências na concentração, uma vez que a medição exata dos volumes é prejudicada pela aderência do líquido.

Por outro lado, o $C_{12}E_{23}$, que é um sólido duro e quebradiço, apresenta desafios distintos. Sua consistência dificulta o processo de manipulação e pesagem precisa, e a dissolução do surfactante no solvente, que no caso é a água tende a ser mais demorada.

Fragmentos maiores podem dissolver-se de maneira mais lenta, o que resulta em concentrações inconsistentes, especialmente em intervalos de tempo curtos. A dureza do $C_{12}E_{23}$ implica também em uma menor área superficial por unidade de massa, o que torna a dissolução homogênea mais difícil. Fragmentos não dissolvidos antes do uso podem afetar diretamente os resultados experimentais, pois contribuem para variações nas concentrações da solução.

Em contraste, o $C_{12}E_{12}$, devido à sua consistência mais pastosa, se comporta de maneira mais favorável em relação à medição, manipulação e pesagem, proporcionando maior precisão. Sua textura mais "macia" favorece uma dissolução mais eficiente e uniforme, o que minimiza a variabilidade nos resultados experimentais. Dessa forma, sua maior interação com o solvente acelera a dissolução e favorece uma homogeneização mais rápida da solução, reduzindo a variabilidade nos experimentos e minimizando possíveis erros.

Essas diferenças nos comportamentos de dissolução e manipulação de cada surfactante explicam a variabilidade observada e são cruciais para a interpretação dos resultados experimentais, sugerindo que a escolha do surfactante adequado deve considerar não apenas suas propriedades químicas, mas também os desafios operacionais associados ao seu uso em laboratório.

A determinação precisa da CMC é um aspecto essencial no estudo de surfactantes, dada sua importância em sistemas interfaciais. Para ajustar os dados experimentais e determinar a CMC, utilizou-se uma função de regularização que combina duas retas, forçadas a se cruzarem no ponto x_{CMC} , o qual corresponde à concentração micelar crítica em escala logarítmica, conforme mencionado anteriormente no Capítulo 3.2.2.

Cada surfactante foi analisado individualmente, com os três experimentos realizados tratados separadamente. As tensões superficiais medidas foram correlacionadas às diferentes concentrações de surfactante, representadas em escala logarítmica para facilitar a análise. Em seguida, a função de regularização proposta foi aplicada, permitindo identificar com precisão o ponto de inflexão que define a concentração

micelar crítica.

Com os parâmetros ajustados, a CMC é determinada ao converter o ponto correspondente da escala logarítmica para a escala linear, permitindo uma estimativa precisa desse parâmetro essencial.

Essa abordagem captura com precisão as transições entre os regimes linear inferior e superior, proporcionando uma determinação robusta da concentração micelar crítica.

O procedimento resultou em três valores distintos de CMC para cada surfactante, correspondentes aos três experimentos realizados, conforme ilustrado na Figura 4.19.

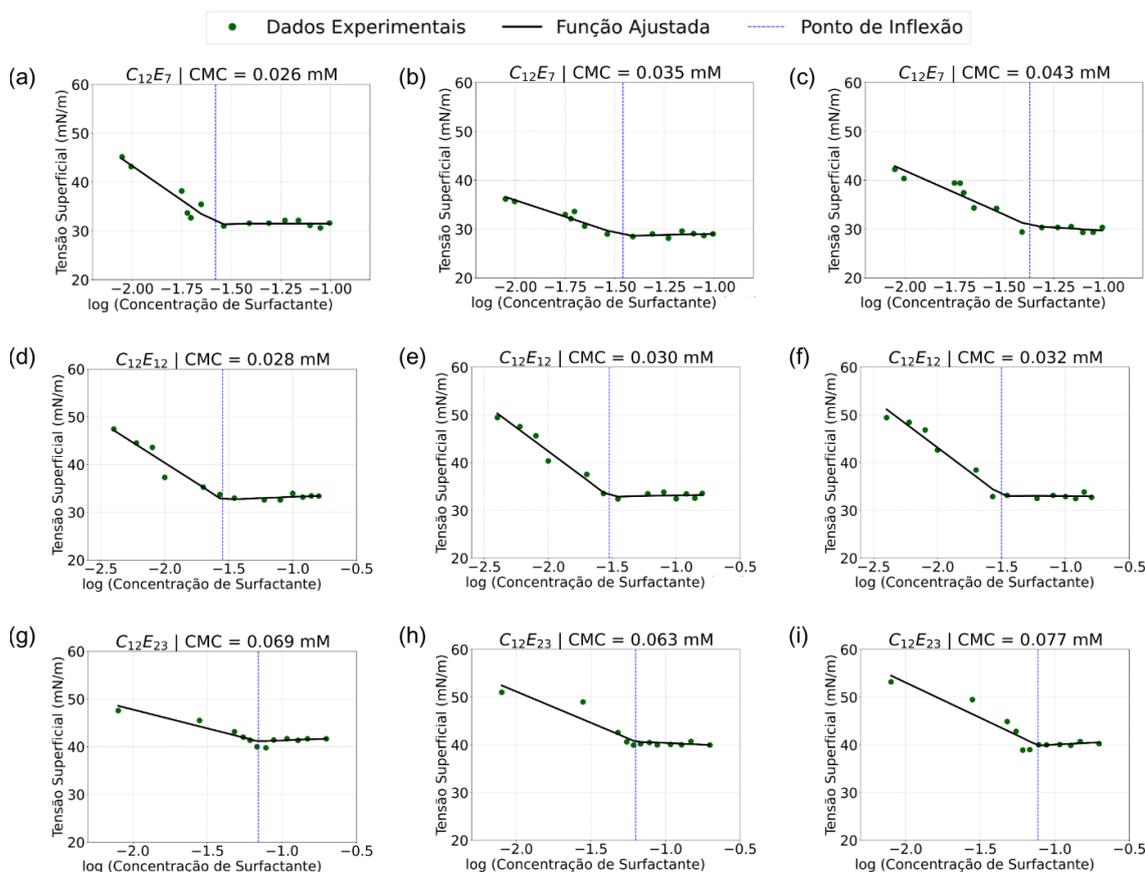


Figura 4.19: Dados experimentais para a determinação da concentração micelar crítica com a aplicação de uma função de regularização para destacar o ponto de inflexão. As análises foram realizadas em triplicata, sendo os gráficos (a), (b) e (c) para o surfactante $C_{12}E_7$, os gráficos (d), (e) e (f) para o surfactante $C_{12}E_{12}$ e os gráficos (g), (h) e (i) para o surfactante $C_{12}E_{23}$.

Após a análise individual dos valores de CMC em cada experimento, foi realizada a avaliação da variação da CMC em função do número de unidades de etoxilação dos surfactantes $C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$. Com base nos valores obtidos, determinou-se o intervalo de confiança de 95% utilizando novamente o método de *t-Student*,

conforme a Equação 4.5, permitindo a definição de um envelope de probabilidades que reflete a incerteza associada à CMC de cada número de etoxilação.

A partir desses cálculos, a análise foi representada graficamente, possibilitando uma visualização clara da distribuição dos dados obtidos em três repetições para cada surfactante. A Figura 4.20 ilustra o envelope gerado, evidenciando a faixa de variação esperada para os valores de CMC em função do número de etoxilação.

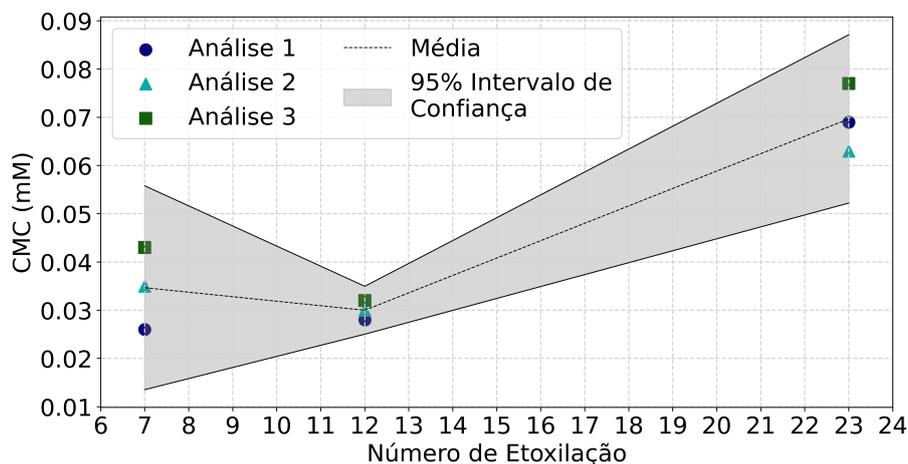


Figura 4.20: Envelope de probabilidades dos dados de CMC, obtidos em triplicata com 95% de confiança para os surfactantes: (a) $C_{12}E_7$, (b) $C_{12}E_{12}$ e (c) $C_{12}E_{23}$.

A Figura 4.20 apresenta a variação da CMC em função do número de unidades de etoxilação para os surfactantes estudados. Observa-se que o $C_{12}E_7$ apresenta a maior dispersão relativa entre os valores de CMC, refletida tanto pela amplitude do intervalo de confiança quanto pela maior variação entre as réplicas experimentais. Essa maior variabilidade pode estar associada a fatores já mencionados anteriormente, como a viscosidade do líquido e a uniformidade da dissolução.

O $C_{12}E_{12}$ apresenta uma distribuição mais uniforme, com menor dispersão nos valores de CMC. Esse resultado pode estar associado à consistência pastosa do surfactante, que facilita a manipulação e dissolução uniforme na solução.

Já o $C_{12}E_{23}$ apresenta um comportamento intermediário, com dispersão moderada nos valores de CMC. A dificuldade de manipulação e dissolução das partículas sólidas pode influenciar essa variabilidade, embora em menor grau que no caso do $C_{12}E_7$.

Esses resultados corroboram a relação esperada entre as propriedades físicas dos surfactantes e a precisão dos dados experimentais obtidos, demonstrando como características moleculares, como o número de unidades de etoxilação, influenciam diretamente a CMC e a consistência dos dados experimentais.

Cabe ressaltar que, embora a Figura 4.20 apresente um envelope cobrindo a faixa de 7 a 23 unidades de etoxilação, apenas os valores experimentais dos surfactantes

$C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$ foram obtidos diretamente. As demais regiões do gráfico resultam de uma interpolação entre os pontos medidos. Para determinar um envelope que descreva de fato o comportamento da CMC ao longo de toda a faixa de etoxilação, seria necessária a obtenção de dados experimentais adicionais para os demais valores de etoxilação.

Como resultado do teste e considerando o intervalo de confiança de 95%, para o surfactante $C_{12}E_7$, a média dos valores de CMC foi calculada como $0,035 \pm 0,021$ mM; para o surfactante $C_{12}E_{12}$, a média obtida foi $0,030 \pm 0,005$ mM; e para o surfactante $C_{12}E_{23}$, a média das CMCs foi $0,070 \pm 0,017$ mM. Esses valores refletem a variabilidade observada nos experimentos e podem ser utilizados como parâmetros de referência para os sistemas analisados, fornecendo subsídios para futuras investigações e comparações com dados disponíveis na literatura.

O presente trabalho concentra-se no estudo de álcoois etoxilados, surfactantes não iônicos amplamente utilizados devido à sua estrutura relativamente simples. Esses compostos apresentam propriedades que permitem modelagem e análise termodinâmica com maior facilidade. Contudo, para trabalhos futuros, pretende-se expandir o modelo desenvolvido para surfactantes mais complexos, como os tweens.

Os tweens, também conhecidos como polissorbatos, são surfactantes não iônicos mais estruturados, contendo uma combinação de grupos hidrofílicos derivados de poliéter e grupos hidrofóbicos derivados de ácidos graxos. Essa maior complexidade estrutural resulta em comportamentos interfaciais e micelares mais sofisticados, sendo um desafio adicional para a modelagem termodinâmica.

Para antecipar essa expansão e obter uma ideia preliminar sobre o comportamento desses surfactantes complexos, foi realizada a determinação experimental da CMC do Tween 80, por meio de medições de tensão interfacial e superficial, como apresentado na Figura 4.21. Para a tensão interfacial, foram realizadas duas medições utilizando o tensiômetro de gota, empregando soluções preparadas de forma independente (duplicatas experimentais). Já a tensão superficial foi medida com o tensiômetro de placa.

Na Figura 4.21(a), referente à primeira medição de tensão interfacial, a CMC foi determinada como 0,017 mM. A segunda medição, apresentada na Figura 4.21(b), resultou em um valor de CMC ligeiramente maior, 0,019 mM. Na Figura 4.21(c), referente à tensão superficial, o valor obtido para a CMC foi 0,010 mM.

Os resultados evidenciam que as duplicatas para a tensão interfacial apresentam valores muito próximos, indicando boa reprodutibilidade experimental para o método de tensiometria de gota. A diferença observada entre os valores de CMC determinados para a tensão interfacial e a tensão superficial embora seja pequena, já era esperada, dado que as técnicas avaliam aspectos ligeiramente distintos do comportamento do surfactante em solução.

Os gráficos ilustram a redução característica da tensão (interfacial ou superficial) com o aumento da concentração do surfactante, até alcançar um platô que indica a formação de micelas e a estabilização das propriedades do sistema. Os valores de CMC obtidos neste estudo estão em concordância com os reportados na literatura, como observado em BAK e PODGÓRSKA (2016), que determinou a CMC como 0,012 mM, validando o comportamento típico esperado para o Tween 80. Esses resultados reforçam a consistência das medições realizadas e a confiabilidade das metodologias empregadas na determinação precisa da CMC, evidenciando a robustez dos procedimentos adotados.

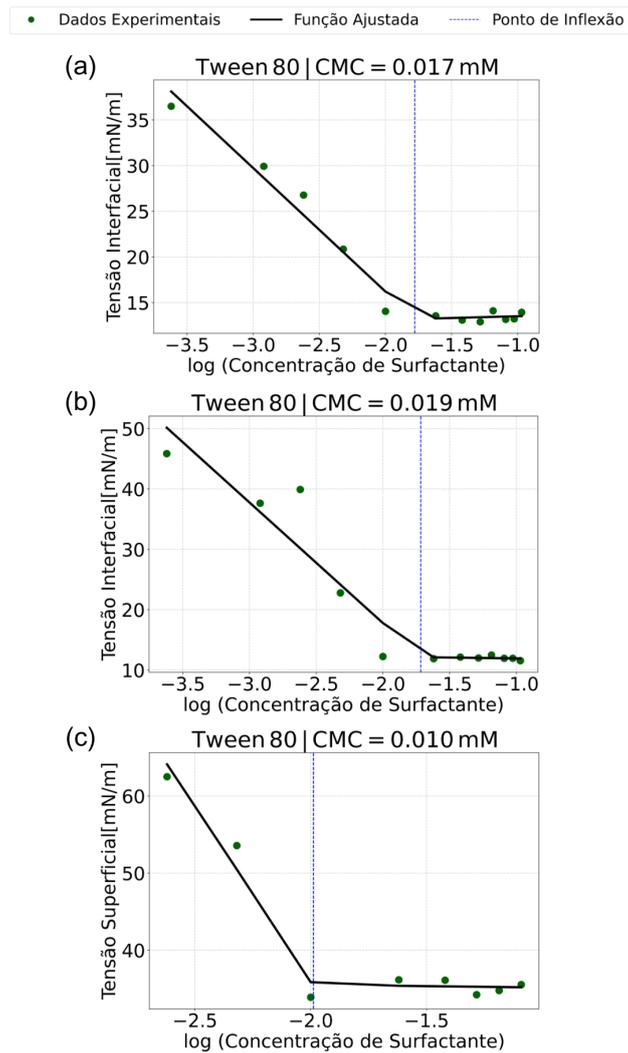


Figura 4.21: Dados experimentais para determinação da CMC com aplicação de função de regularização para destacar o ponto de inflexão. Gráficos (a) e (b) representam a análise de tensão interfacial pelo método de gota pendente, enquanto o gráfico (c) mostra a análise de tensão superficial pelo método de placa de Wilhelmy, para o surfactante Tween 80.

4.2.2 Determinação do *Cloud Point* em Soluções de Surfactantes Não Iônicos

A análise visual do *Cloud Point* seguindo a ASTM D2024-65 (Reaprovada em 1997) das soluções de Tween 80 revelou comportamentos distintos dependendo da presença de sal na composição. A solução contendo 1% de Tween 80 sem a adição de NaCl não apresentou turvação visível durante o aquecimento até o limite estabelecido de 95°C. Em contraste, a solução contendo 1% de Tween 80 e 5% de NaCl apresentou turvação em torno de 65°C, como ilustrado na Figura 4.22. Esse comportamento evidencia a influência significativa da adição de eletrólitos no ponto de turvação do sistema.



Figura 4.22: Comparação *Cloud Point* sem sal e com sal respectivamente.

A presença de NaCl modifica a interação entre as moléculas de surfactante e a água, afetando diretamente a solubilidade do surfactante. Isso ocorre devido ao efeito *salting-out* promovido pelos íons do NaCl, que reduzem a capacidade das moléculas de água de formar ligações de hidrogênio com as cadeias hidrofílicas do surfactante. Como resultado, a estrutura micelar torna-se menos estável, e o ponto de turvação é reduzido. Essa redução na estabilidade da solução é mais pronunciada em temperaturas mais altas, devido à diminuição da hidratação das cadeias polares do surfactante.

Além disso, a ausência de turvação na solução sem sal sugere que, sob as condições do experimento, as micelas formadas pelo Tween 80 permanecem suficientemente estáveis mesmo a temperaturas elevadas. Isso reforça a ideia de que a adição de eletrólitos desempenha um papel crucial na diminuição da solubilidade das micelas, tornando visível a separação de fases que caracteriza o *Cloud Point*.

Esses resultados mostram que o *Cloud Point* é uma propriedade sensível às condições físico-químicas do sistema, sendo amplamente influenciado pela presença de sais que alteram as interações moleculares no meio.

Posteriormente, foi empregada a outra metodologia para determinação do *Cloud Point*, utilizando o equipamento *Crystal16*. Neste procedimento, foram utilizados os quatro reatores do equipamento simultaneamente, permitindo a obtenção de gráficos representando a transmitância de cada solução em função da temperatura. O gráfico gerado pelo equipamento, ilustrado na Figura 4.23, fornece uma visualização clara das mudanças de transmitância que ocorrem ao longo do aquecimento, facilitando a identificação precisa do *Cloud Point*.

Para garantir a confiabilidade e a reprodutibilidade dos resultados, foram realizadas três medições consecutivas da mesma amostra no *Crystal16*.

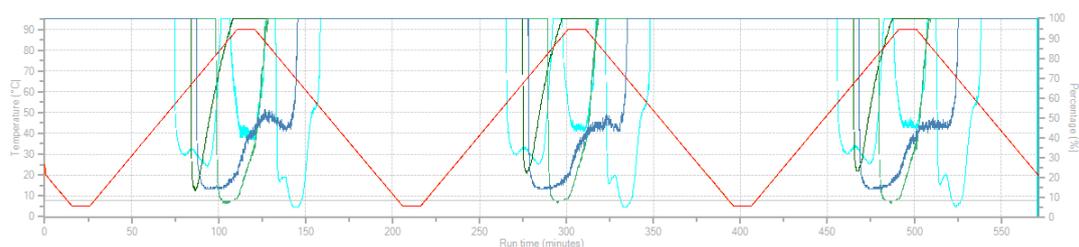


Figura 4.23: Gráfico obtido no equipamento *Crystal16*.

Com o intuito de aprimorar a análise e facilitar a visualização dos resultados, desenvolveu-se um código em *Python* capaz de processar os dados experimentais armazenados em uma planilha Excel. O código foi programado para ler o arquivo contendo todas as informações obtidas e, em seguida, gerar gráficos individualizados para cada solução, permitindo uma distinção clara dos resultados correspondentes a cada reator. Essa abordagem não apenas organiza os dados de forma visualmente mais acessível, como também destaca as características específicas de cada solução, promovendo uma análise mais detalhada e eficiente dos resultados experimentais. Pode-se visualizar o resultado na Figura 4.24.

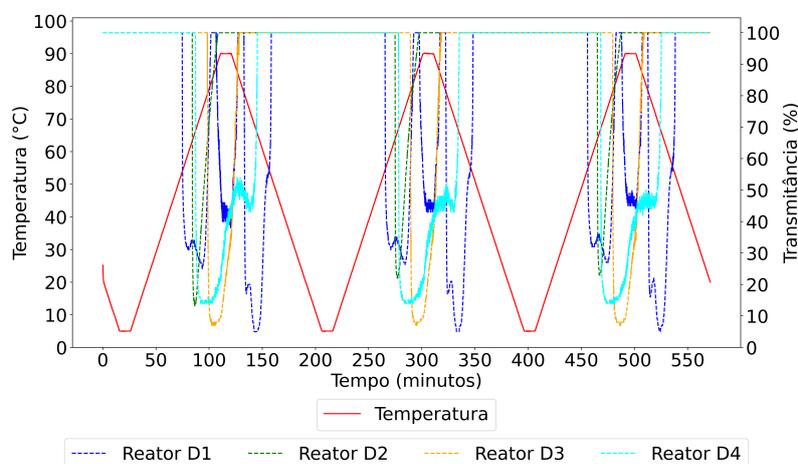


Figura 4.24: Gráfico reproduzido em *Python* com os dados do *Crystal16*.

A metodologia adotada segue a abordagem proposta por BLOKSMA *et al.* (2010), na qual o ponto de transmitância é determinado a partir da curva de aquecimento, sendo identificado no momento em que a transmitância começa a decrescer e atinge o valor de 50%.

Na Figura 4.25, é possível observar o comportamento dos surfactantes do tipo álcoois etoxilados em resposta às variações de temperatura.

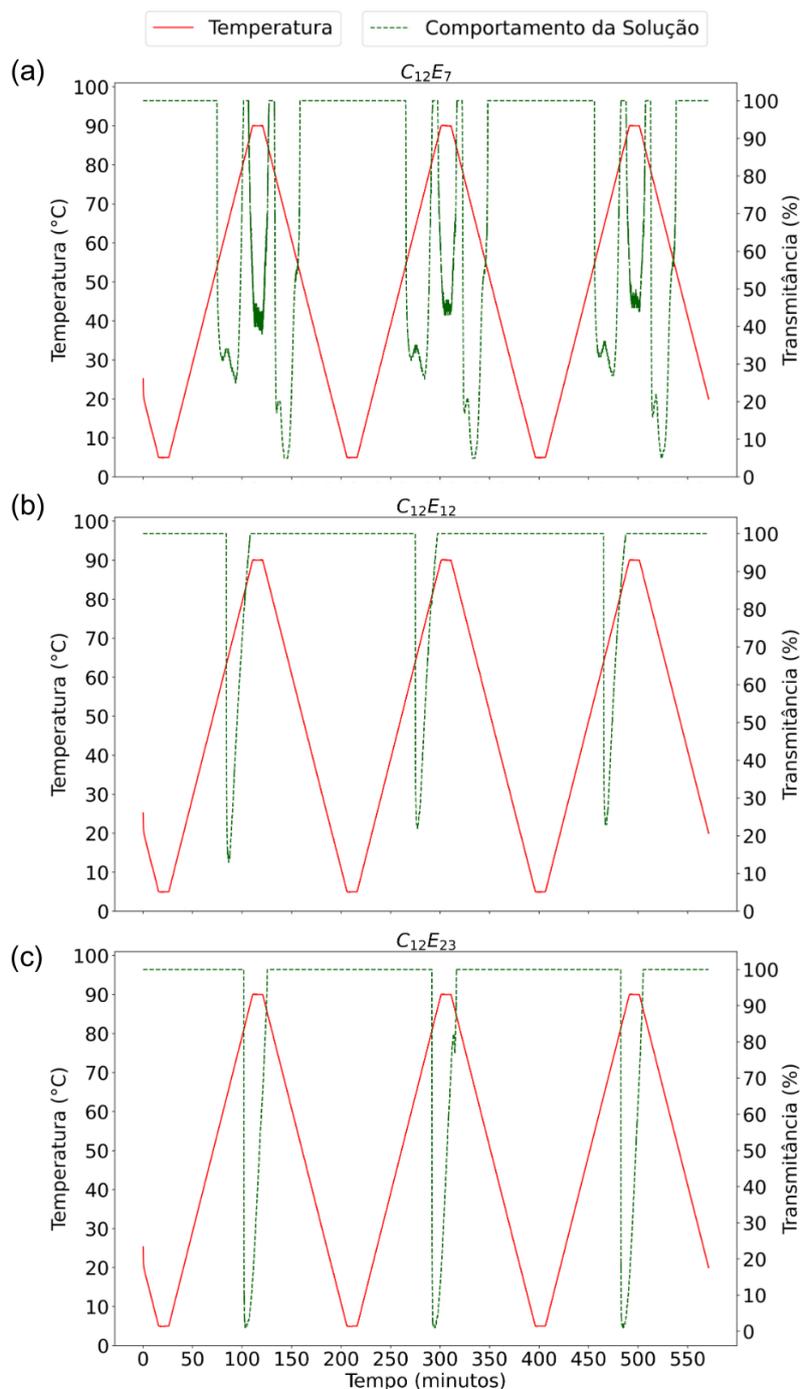


Figura 4.25: Comportamento dos surfactantes (a) $C_{12}E_7$, (b) $C_{12}E_{12}$ e (c) $C_{12}E_{23}$: variação da transmitância em função da temperatura.

No caso do surfactante $C_{12}E_7$, observa-se a ocorrência de dois *Cloud Points*. Conforme discutido por MITCHELL *et al.* (1983), dois mecanismos distintos podem ser responsáveis pelo comportamento de separação de fases em soluções de surfactante e água (*Cloud Point*). O primeiro mecanismo está relacionado às atrações de van der Waals entre os núcleos das micelas, que predominam em temperaturas mais baixas. O segundo envolve interações intermoleculares do tipo EO-EO, que se tornam significativas em temperaturas elevadas. A combinação desses dois mecanismos fornece uma explicação para o fenômeno do "duplo *Cloud Point*" observado em surfactantes com cadeias curtas de EO.

O primeiro *Cloud Point* foi identificado a uma temperatura de 54,4 °C, enquanto o segundo ocorreu a 88,9 °C. Esses valores indicam a transição da solução de surfactante $C_{12}E_7$ de um estado homogêneo para um estado bifásico, com base nas variações de transmitância observadas durante o aquecimento. O comportamento observado está em concordância com os mecanismos de separação de fases explicados por MITCHELL *et al.* (1983), refletindo a complexidade das interações entre as moléculas do surfactante e a água em diferentes condições de temperatura.

Para os demais surfactantes, obteve-se apenas um *Cloud Point*, sendo 63,4 °C para o $C_{12}E_{12}$ e 81,1 °C para o $C_{12}E_{23}$. Posteriormente, no Capítulo 4.3, será realizada uma comparação detalhada entre os dados experimentais obtidos, os valores preditos pelos modelos e as informações fornecidas pelo fabricante.

Já na Figura 4.26, é possível observar o comportamento dos surfactantes Tween 20, Tween 60 e Tween 80 em resposta às variações de temperatura. A dependência da temperatura desses surfactantes é melhor analisada em termos de que a água é um bom solvente para os grupos oxietileno em baixas temperaturas, enquanto em altas temperaturas ela é um mau solvente (CHAWLA e MAHAJAN, 2011).

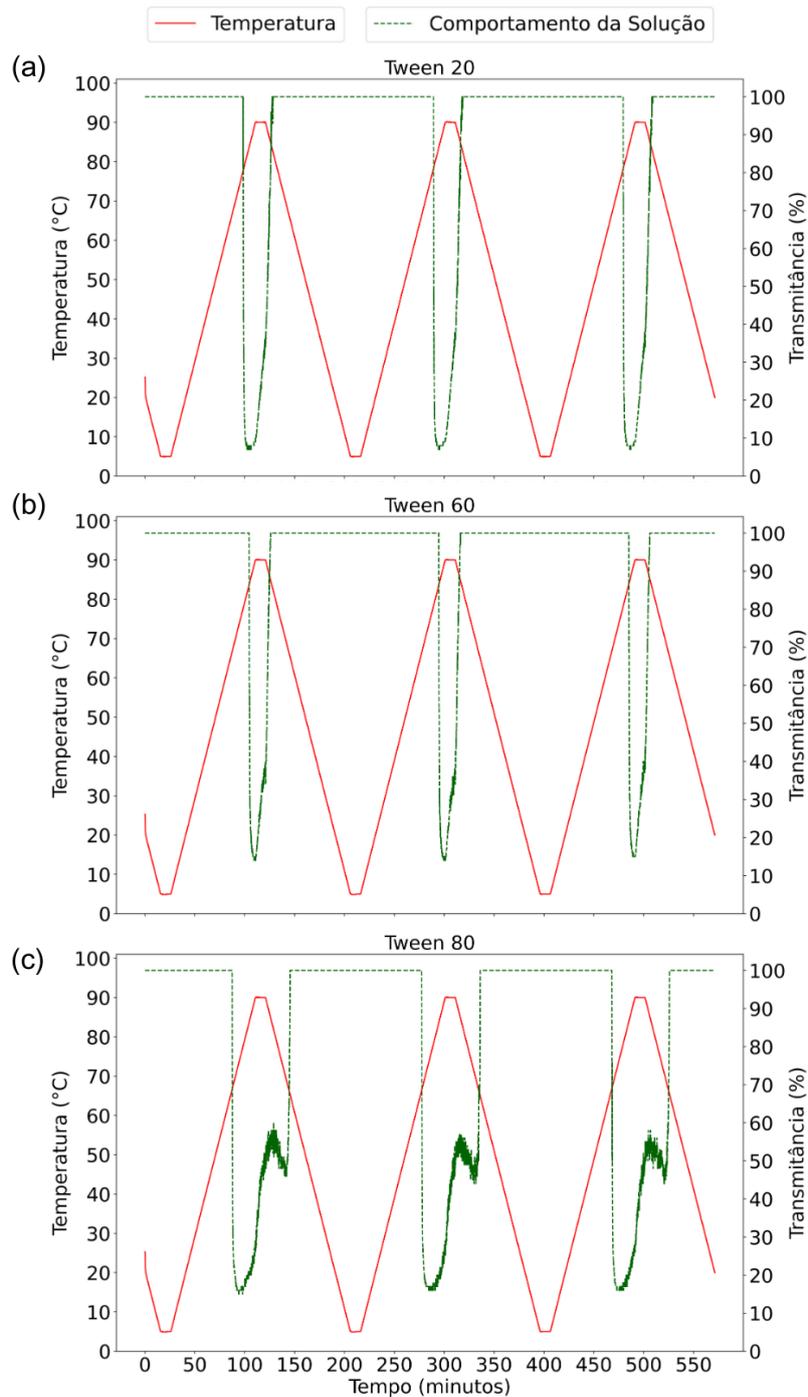


Figura 4.26: Comportamento dos surfactantes (a) Tween 20, (b) Tween 60 e (c) Tween 80: variação da transmitância em função da temperatura.

Conforme apresentado na Figura 4.26, os valores de *Cloud Point* determinados para os surfactantes da série Tween foram: 77,9 °C para o Tween 20, 84,3 °C para o Tween 60 e 67,0 °C para o Tween 80. Esses pontos indicam as temperaturas nas quais ocorre a separação de fases em solução aquosa, característica fundamental para avaliar a estabilidade térmica desses surfactantes em diferentes aplicações.

No Capítulo 4.3, será realizada uma análise comparativa detalhada entre os va-

lores experimentais obtidos e as especificações fornecidas pelo fabricante destes surfactantes, com o objetivo de validar os dados e identificar possíveis discrepâncias.

A Figura 4.27 apresenta o comportamento visual de uma amostra composta pelo surfactante Tween 80, água e cloreto de sódio antes e após sua exposição a uma variação de temperatura no equipamento *Crystal16*. Inicialmente, a amostra exibe uma aparência límpida e homogênea. No entanto, com o aumento da temperatura, observa-se a formação de turbidez, resultando em uma coloração esbranquiçada característica.

Esse fenômeno, conhecido como *Cloud Point*, ocorre devido à separação de fases induzida termicamente, marcando o limite de solubilidade do sistema. O uso do *Crystal16* não só permite uma avaliação precisa desse comportamento, mas também facilita o processo de medição, eliminando a dependência exclusiva da análise visual, que pode ser subjetiva e variar entre os observadores.

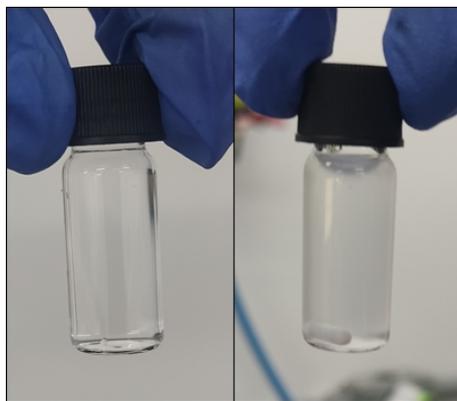


Figura 4.27: Comparação visual da amostra de Tween 80 antes e após a submissão à temperatura no equipamento *Crystal16*, durante a determinação do *Cloud Point*.

4.3 Análises Comparativas entre Modelagens e Ensaios Experimentais

A comparação entre os resultados de modelagem e experimentação é essencial para validar modelos teóricos e avaliar a acurácia dos cálculos. A modelagem e simulação permitem explorar condições complexas e difíceis de reproduzir experimentalmente, enquanto os ensaios experimentais fornecem dados reais, refletindo as condições e variabilidades do sistema. A modelagem computacional prevê o comportamento de sistemas com base em princípios físicos e químicos, e a simulação usa algoritmos para aprofundar a análise. A experimentação valida as simulações, comparando resultados e ajustando modelos, além de revelar comportamentos não capturados pela modelagem.

A Tabela 4.2 apresenta uma comparação detalhada dos valores de *Cloud Point* obtidos tanto pelos modelos propostos neste trabalho quanto por dados experimentais. Além disso, são exibidos os resultados experimentais fornecidos pela empresa e os dados obtidos a partir do modelo de HUIBERS *et al.* (1997). Complementando essa análise, o gráfico da Figura 4.28 oferece uma representação visual dessa comparação, facilitando a interpretação dos resultados.

Vale ressaltar que as informações experimentais deste trabalho seguiram a metodologia proposta pela empresa fornecedora dos surfactantes. Para o surfactante $C_{12}E_7$, a preparação foi realizada com 1% p/p de surfactante, sem adição de NaCl. Nos demais surfactantes, a preparação consistiu em 1% p/p de surfactante, acrescido de NaCl nas concentrações de 10% p/p para $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$, e 5% p/p para Tween 20, Tween 60 e Tween 80.

Nos modelos utilizados neste trabalho, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.2 a seguir, foi adotada a mesma metodologia de concentrações. Vale destacar que o modelo de HUIBERS *et al.* (1997) considera a ausência total de NaCl, diferenciando-se, portanto, da abordagem experimental e computacional adotada neste estudo.

Tabela 4.2: Comparação entre resultados experimentais e computacionais para o *Cloud Point* de diferentes surfactantes.

Surfactante	$C_{12}E_7$	$C_{12}E_{12}$	$C_{12}E_{23}$	Tween 20	Tween 60	Tween 80
Experimental (Este Trabalho)	54,40	63,40	81,10	77,90	84,30	67,00
Experimental (Empresa)	54,50	62,30	76,50	82,80	72,60	68,10
Modelo Huibers et al. (1997)	59,40	106,40	163,00	N/A	N/A	N/A
Modelo Huibers et al. Modificado (Este Trabalho)	59,40	61,20	76,50	N/A	N/A	N/A
Modelo Termodi- nâmica Molecular (Este Trabalho)	58,00	45,00	78,60	N/A	N/A	N/A

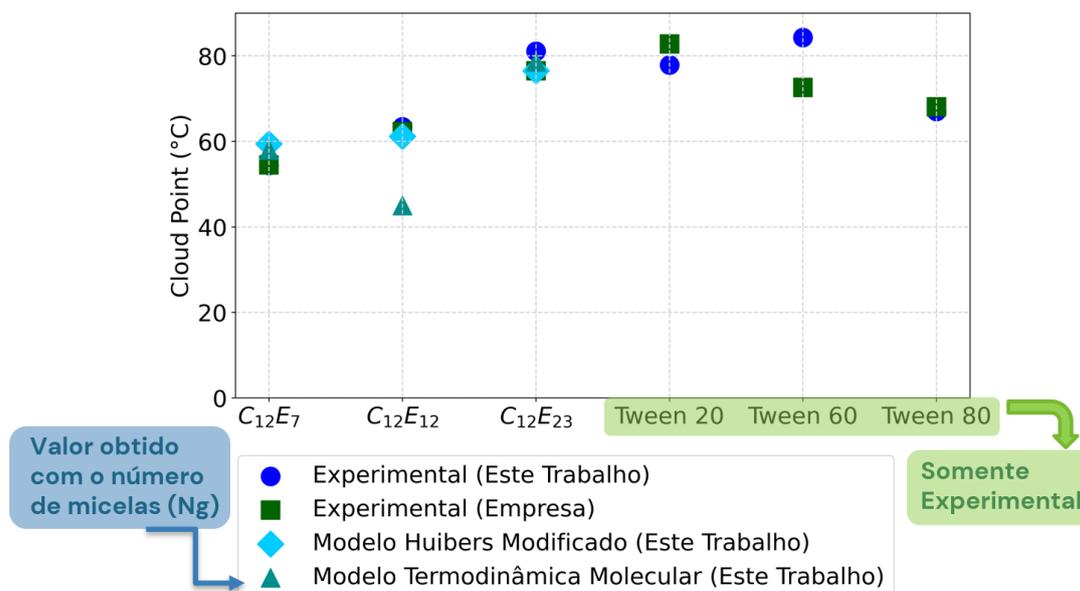


Figura 4.28: Comparação entre resultados experimentais e computacionais para o *Cloud Point* de diferentes surfactantes.

Após esta comparação entre os resultados experimentais e computacionais para o *Cloud Point* de diferentes surfactantes, observa-se que os valores experimentais obtidos neste trabalho estão, em sua maioria, em boa concordância com os dados fornecidos pela empresa, com pequenas discrepâncias atribuídas a possíveis diferenças nas condições experimentais. Por exemplo, para o $C_{12}E_{12}$, a diferença de 1,1 °C entre os dois conjuntos de resultados experimentais encontra-se dentro da margem de erro típica de medidas de *Cloud Point*. Em contraste, para o Tween 60, a discrepância foi maior (84,30 °C contra 72,60 °C), o que pode refletir variações metodológicas, como no preparo de soluções ou diferenças na composição das amostras.

Os modelos computacionais apresentam desempenho variável em relação aos valores experimentais. O modelo de HUIBERS *et al.* (1997) demonstra uma tendência de superestimar os *Cloud Points*, especialmente para surfactantes com maior número de grupos etoxilados. Essa discrepância é particularmente evidente no caso do $C_{12}E_{23}$, para o qual o modelo prevê 163 °C, muito acima do valor experimental de 81,10 °C. Uma das principais limitações do modelo está no fato de que ele não considera a presença de sal na solução, fator conhecido por influenciar significativamente o *Cloud Point*.

Por outro lado, as modificações realizadas neste trabalho no modelo de HUIBERS *et al.* (1997) melhoraram significativamente a precisão das predições, como observado para $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$. No caso do $C_{12}E_{12}$, o valor computado (61,20 °C) está muito próximo do experimental (63,40 °C), reduzindo a discrepância em mais de 40 °C em comparação ao modelo original. Essas melhorias refletem o sucesso das adaptações

realizadas em capturar as interações relevantes ausentes no modelo inicial, como os efeitos da salinidade e do aumento de grupos etoxilados.

O modelo termodinâmico molecular, desenvolvido neste trabalho, apresentou resultados promissores, com boa concordância para surfactantes como $C_{12}E_{23}$ (78,60 °C contra 81,10 °C), mas subestimou valores para outros sistemas, como $C_{12}E_{12}$ (45,00 °C contra 63,40 °C). Esses resultados sugerem que o modelo pode não estar capturando adequadamente certas interações moleculares específicas, como aquelas entre os grupos etoxilados e o solvente, além de potenciais efeitos coletivos que podem surgir em soluções concentradas ou na presença de íons. Uma análise mais detalhada sobre os parâmetros moleculares utilizados, como a influência do sal nas energias de micelização podem vir a fornecer ideias importantes para aprimorar o modelo. Uma investigação mais aprofundada se faz necessária para refinar os resultados obtidos, permitindo aprimorar o modelo desenvolvido. Tais melhorias têm o potencial de torná-lo mais robusto e confiável, ampliando sua aplicabilidade a uma gama mais diversificada de surfactantes e condições experimentais.

Para os surfactantes da série Tween, os cálculos computacionais não foram realizados neste estudo devido à maior complexidade molecular dessas substâncias, sendo este um tema a ser explorado em trabalhos futuros. Apesar disso, os valores experimentais obtidos apresentam excelente concordância com os dados fornecidos pela empresa, como exemplificado no caso do Tween 80, cujos *Cloud Points* foram 67,00 °C e 68,10 °C, respectivamente.

Em síntese, os resultados apresentados evidenciam o potencial dos modelos computacionais para prever o *Cloud Point* de surfactantes com maior precisão. No entanto, as limitações observadas sugerem a necessidade de aprimoramentos futuros, como a incorporação de interações moleculares mais detalhadas e a expansão para surfactantes mais complexos, incluindo os da série Tween. A comparação com dados experimentais de alta qualidade permanece essencial para a validação e refinamento dos modelos, garantindo maior confiabilidade nas previsões computacionais.

Adicionalmente, comparou-se o raio do agregado nos pontos de Concentração Micelar Crítica (CMC) e de *Cloud Point* (CP), cujos resultados podem ser observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Comparação do raio do agregado na concentração micelar crítica e no *Cloud Point* para alcoóis etoxilados nas temperaturas de 58°C, 45°C e 78,6°C, respectivamente.

Surfactante	Rs (nm) - CMC (Este Trabalho)	Rs (nm) - CP (Este Trabalho)
$C_{12}E_7$	1,34	1,41
$C_{12}E_{12}$	1,58	1,65
$C_{12}E_{23}$	1,64	2,02

A Tabela apresentada compara o raio (R_s) dos agregados micelares para diferentes surfactantes não iônicos do tipo alcoóis etoxilados, considerando que ambos os valores foram determinados na mesma temperatura, correspondente ao CP de cada surfactante, obtido pelo modelo de termodinâmica molecular. Observa-se um aumento sistemático no tamanho dos agregados ao passar da CMC para o CP, sendo essa variação mais acentuada no caso do $C_{12}E_{23}$, cujo raio aumenta de 1,64 nm na CMC para 2,02 nm no CP. Esse comportamento pode ser explicado pela influência da temperatura do CP, que provoca a desidratação progressiva dos grupos etoxilados, reduzindo sua afinidade com a água. Essa mudança resulta em uma diminuição da repulsão entre as cabeças polares e favorece a interação hidrofóbica entre as caudas dos surfactantes, levando à formação de agregados maiores. O grau de etoxilação também desempenha um papel significativo: quanto maior o número de grupos etoxilados, maior a sensibilidade à temperatura no CP, refletindo em uma expansão mais acentuada do raio dos agregados. Esses resultados estão alinhados com o comportamento esperado para surfactantes não iônicos, reforçando a importância das condições termodinâmicas, como temperatura e solubilidade, na modulação do tamanho e da estrutura dos agregados micelares.

Neste trabalho, também foram comparados os valores de CMC obtidos por métodos experimentais e computacionais, além de dados disponíveis na literatura e fornecidos pela empresa fabricante dos surfactantes. A Tabela 4.4 apresenta os resultados, enquanto o gráfico complementar da Figura 4.29 ilustra a dependência da CMC em função do número de etoxilas nos surfactantes $C_{12}E_7$, $C_{12}E_{12}$ e $C_{12}E_{23}$.

Tabela 4.4: Comparação entre resultados de CMC em mM para diferentes surfactantes.

Surfactante	$C_{12}E_7$	$C_{12}E_{12}$	$C_{12}E_{23}$
Modelo	0,016	0,027	0,073
Termodinâmica Molecular (Este Trabalho)			
Experimental (Este Trabalho)	$0,035 \pm 0,021$	$0,030 \pm 0,005$	$0,070 \pm 0,017$
Dados da Literatura 1	0,08 ABBOTT (2025)	0,140 KHAN e ISMAIL (2001)	0,148 HU <i>et al.</i> (2011)
Dados da Literatura 2	0,069 DEGUCHI e MEGURO (1975)	$0,125 \pm 0,02$ LU <i>et al.</i> (1997)	$0,08 \pm 0,05$ HU <i>et al.</i> (2022)
Experimental Empresa	0,083	0,086	0,319

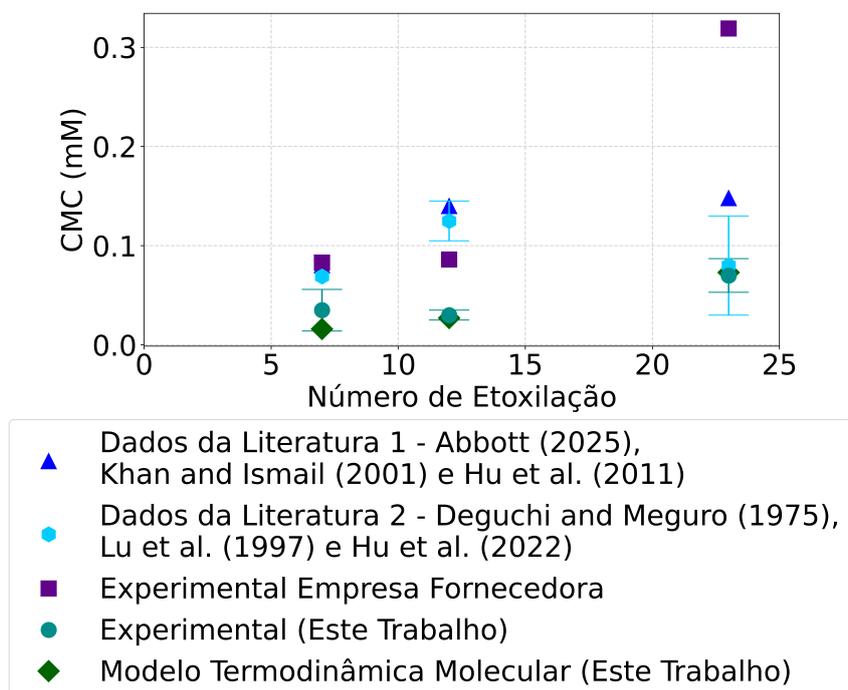


Figura 4.29: Comparação entre resultados experimentais e computacionais para a CMC de diferentes surfactantes.

Observa-se que os valores computacionais calculados neste trabalho para os três surfactantes apresentam consistência geral com as tendências experimentais reportadas tanto por este trabalho quanto por dados da literatura. No entanto, eles

subestimam ligeiramente os valores de CMC experimentais, o que pode estar associado às simplificações inerentes ao modelo computacional.

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho mostram boa reprodutibilidade, como evidenciado pelas baixas margens de erro. Em comparação com os dados da literatura, é possível notar que os valores experimentais estão mais próximos daqueles reportados por DEGUCHI e MEGURO (1975) e HU *et al.* (2022), enquanto diferem de alguns valores reportados por ABBOTT (2025), KHAN e ISMAIL (2001), LU *et al.* (1997) e HU *et al.* (2011). Esse desvio pode ser atribuído a diferentes condições experimentais, como temperatura, pureza dos reagentes e técnicas utilizadas para determinação da CMC.

Os dados fornecidos pela empresa mostram valores de CMC consistentemente mais altos, especialmente para $C_{12}E_{23}$. Essa discrepância pode ser decorrente de metodologias distintas empregadas pela empresa ou variações na formulação do surfactante.

A partir do gráfico, nota-se uma tendência de aumento da CMC com o número de etoxilas, coerente com o esperado, já que um maior número de grupos hidrofílicos reduz a eficiência do empacotamento micelar, aumentando a CMC. Essa tendência é reproduzida tanto nos valores computacionais quanto nos experimentais, reforçando a validade do modelo adotado neste trabalho.

Portanto, os resultados obtidos corroboram parcialmente os dados disponíveis na literatura e fornecem novas contribuições tanto em termos experimentais quanto computacionais para a determinação da CMC de surfactantes não iônicos.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O modelo de termodinâmica molecular se mostrou promissor para descrição de propriedades termodinâmicas de surfactantes não iônicos como CMC e *Cloud Point*. No método de otimização *PSO* os ajustes nas faixas de busca e no tamanho dos enxames, resultou em melhorias significativas na otimização, incluindo um aumento considerável na acurácia e uma redução de 60% no tempo de execução. Esses ajustes evidenciam a importância de uma análise minuciosa das restrições impostas pelos algoritmos de otimização, especialmente ao lidar com sistemas complexos, e apontam a relevância de um equilíbrio entre acurácia e eficiência computacional.

A análise das energias de micelização mostrou que a energia livre de transferência de caudas dos surfactantes e a energia livre formação da interface micelar são os principais fatores determinantes do tamanho dos agregados, o que também foi evidenciado no estudo da função objetivo pelo método de Sobol, enquanto as demais contribuições energéticas presentes têm um impacto mais sutil ao que se refere a estes fatores. No entanto, as formulações disponíveis na literatura para esses termos não trouxeram melhorias significativas ao modelo base. Para avanços futuros, uma abordagem promissora seria o refinamento destas equações mais influentes, integrando dados experimentais e simulações moleculares, dado que os progressos nessa área ainda são limitados. Esse aprimoramento pode aumentar a acurácia do modelo, proporcionando uma descrição mais detalhada do comportamento dos surfactantes não iônicos e expandindo sua aplicabilidade em contextos industriais.

Os resultados da otimização destacam a sensibilidade do modelo no comportamento do *Cloud Point (CP)* de surfactantes na presença de sal, evidenciando o impacto do efeito *salting-out*. Para surfactantes como $C_{12}E_7$, o modelo demonstrou uma redução significativa do CP com a adição de sal. Já para surfactantes com cadeias mais longas, como $C_{12}E_{12}$, o impacto do sal foi menos acentuado, indicando uma maior resistência ao efeito *salting-out*. Por outro lado, o comportamento ines-

perado do $C_{12}E_{23}$, com um aumento do CP na presença de sal, aponta para uma limitação do modelo em representar surfactantes altamente hidratados. Para trabalhar essas limitações, recomenda-se investigar as causas dessa discrepância e realizar ajustes no modelo, especialmente no que diz respeito à parametrização do efeito do sal em surfactantes com cadeias hidrofílicas longas. Além disso, seria interessante aprofundar a análise do impacto das características estruturais dos surfactantes no CP em sistemas sem sal, com o intuito de melhorar a acurácia do modelo.

A modificação do modelo proposto por HUIBERS *et al.* (1997) para álcoois etoxilados mostrou-se eficaz ao expandir sua aplicabilidade para sistemas contendo sal, o que é particularmente relevante para processos industriais, como detergentes e na indústria petroquímica. Isso se tornou necessário, uma vez que, experimentalmente, não conseguimos trabalhar sem a presença de sal devido às temperaturas muito altas envolvidas. Ao incorporar o termo relacionado ao sal, o modelo aprimorou a descrição do comportamento experimental dos surfactantes, considerando as interações entre o sal e as caudas dos surfactantes. A comparação dos dados experimentais com modelos computacionais revelou algumas discrepâncias nos valores de CP, mas as modificações no modelo de HUIBERS *et al.* (1997) e os cálculos de termodinâmica molecular forneceram estimativas relevantes para diferentes surfactantes. A análise do CP das soluções de Tween 80, conforme a ASTM D2024-65, demonstrou que a presença de sal influencia significativamente o ponto de turvação.

A validação experimental corroborou a robustez do modelo para sistemas com e sem a presença de sal. No entanto, algumas limitações permanecem, dado que os ajustes foram feitos com base em um conjunto específico de surfactantes e concentrações de sal. Para aprimorar ainda mais o modelo, seria interessante explorar outros tipos de surfactantes, especialmente os mais complexos, como os Tweens, incluindo aqueles com cadeias alquílicas ramificadas, e investigar diferentes eletrólitos. Além disso, estudos envolvendo uma gama mais ampla de concentrações de sal e temperaturas contribuirão para o refinamento dos parâmetros estimados e expandirão a aplicabilidade do modelo em diferentes cenários operacionais.

A análise das CMCs experimentais revelou que o $C_{12}E_7$ apresentou maior dispersão nos valores, possivelmente devido à viscosidade e dissolução do surfactante, enquanto o $C_{12}E_{12}$ apresentou uma distribuição mais uniforme, associada à sua consistência pastosa. O $C_{12}E_{23}$ exibiu um comportamento intermediário. As medições de CMC para o Tween 80 demonstraram boa reprodutibilidade, com valores variando entre 0,010 mM e 0,019 mM, dependendo da técnica utilizada. As diferenças observadas entre os valores de CMC obtidos para a tensão interfacial e superficial estavam dentro das expectativas e validaram a metodologia empregada. Os resultados experimentais foram consistentes com os dados da literatura, embora algumas discrepâncias possam ser atribuídas a variações experimentais, como temperatura,

pureza dos reagentes e técnicas utilizadas para o preparo de soluções. A tendência de aumento da CMC com o número de etoxilação foi confirmada, reforçando a validade do modelo computacional adotado. Os dados obtidos por meio do modelo de otimização computacional estavam muito próximos dos dados experimentais, o que reforça a acurácia e confiabilidade do modelo na predição das CMCs dos surfactantes estudados.

Referências Bibliográficas

- ABBOTT, S., 2025. “CMC Values”. Disponível em: <<https://www.stevenabbott.co.uk/practical-surfactants/cmc-values.php>>. Disponível em: <https://www.stevenabbott.co.uk/practical-surfactants/cmc-values.php>. Acesso em 6 de janeiro de 2025.
- ANTON, N., VANDAMME, T. F., 2011, “Nano-emulsions and micro-emulsions: clarifications of the critical differences”, *Pharm. Res.*, v. 28, pp. 978.
- ARAÚJO, A. A. D. L., NETO, E. L. D. B., CHIAVONE-FILHO, O., et al., 2015, “Influence of sodium chloride on the cloud point of polyethoxylate surfactants and estimation of Flory-Huggins model parameters”, *Revista Facultad de Ingeniería*, v. 75, pp. 155–162.
- BAK, A., PODGÓRSKA, W., 2016, “Interfacial and surface tensions of toluene/water and air/water systems with nonionic surfactants Tween 20 and Tween 80”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 504, pp. 414–425. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715007387>>.
- BARBOSA, G. D., OTHERS, 2021, “Molecular Thermodynamics for Aggregation of Surfactants with Alkylbenzene or Branched Alkane Tails: An Experimental-Modeling Approach”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 532, pp. 112918.
- BERTHOD, A., TOMER, S., DORSEY, J. G., 2001, “Polyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants: physicochemical properties and use for cholesterol determination in food”, *Talanta*, v. 55, pp. 69–83.
- BLOKSMA, M. M., BAKKER, D. J., WEBER, C., et al., 2010, “The effect of Hofmeister salts on the LCST transition of poly(2-oxazoline)s with varying hydrophilicity”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 31, n. 4, pp. 443–448.
- BRASEQ, 2024. “Medidor de Tensão Superficial”. apr. Disponível em: <https://www.braseq.com.br/medidor-tensao-superficial#:~:>

text=Medidor%20de%20tens%C3%A3o%20superficial%20WILHELMY,
diretamente%20proporcional%20a%20tens%C3%A3o%20superficial.
Acesso em: 6 jan. 2025.

- BRUXEL, F., LAUX, M., WILD, L. B., et al., 2012, “Nanoemulsões como sistemas de liberação parenteral de fármacos”, *Quim. Nova*, v. 35, pp. 1827.
- BURGUERA, J. L., BURGUERA, M., 2012, “Analytical applications of emulsions and microemulsions”, *Talanta*, v. 96, pp. 11–20.
- CHAWLA, J., MAHAJAN, R. K., 2011, “Cloud Point Studies of Tween and Glycol in the Presence of Salts”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 32, pp. 822–827. ISSN: 0193-2691. doi: 10.1080/01932691.2010.488138.
- DA LUZ, J., LIMA, R., 2007, “Medida da Tensão Superficial”, Engenheiros de Minas/UFOP, Mestres e Doutores em Tecnologia Mineral/UFMG, Professores Adjuntos do Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas/UFOP.
- DALTIN, D., 2011, “Introdução e primeiros conceitos. Tensoativos: química, propriedades e aplicações”, *Blucher*.
- DALTIN, D., 2014, “Tensoativos: Introdução aos Princípios da Interface e da Coloidalidade”, Disponível em: <https://www.usp.br/massa/2014/qf12453/pdf/Tensoativos-livrodeDecioDaltin-Capitulo1.pdf>. Acesso em: 6 jan. 2025.
- DANIELSSON, I., LINDMAN, B., 1981, “The definition of microemulsion”, *Colloids Surf.*, v. 3, pp. 391.
- DEGUCHI, K., MEGURO, K., 1975, “The Effects of Inorganic Salts and Urea on the Micellar Structure of Nonionic Surfactant”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 52, n. 3, pp. 527–534. doi: 10.1016/0021-9797(75)90224-6. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979775902246>>.
- DELGADO, B., PINO, V., AYALA, J. H., et al., 2004, “Nonionic surfactant mixtures: a new cloud-point extraction approach for the determination of PAHs in seawater using HPLC with fluorimetric detection”, *Analytica Chimica Acta*, v. 518, pp. 165–172.
- DURHAM, K., 1961, “Surface Activity and Detergency”, Macmillan.

- FISCHER, V., BORCHARD, W., 2000, “Thermodynamic properties of poly (ethylene glycol)/water systems. 2. critical point data”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 18.
- FONTE, S., SILVA, C., SANTOS, L., et al., 2021, “Eficiência De Sistemas Microemulsionados Formulados Com Tensoativos E/Ou Fase Oleosa De Origem Vegetal Aplicados Na Indústria Do Petróleo: Uma Revisão”, *IV CONE-PETRO*.
- GOLDSIPE, A., BLANKSCHTEIN, D., 2007, “Molecular-thermodynamic Theory of Micellization of Multicomponent Surfactant Mixtures: 1. Conventional (pH-Insensitive) Surfactants”, *Langmuir*, v. 23.
- GU, T., SJÖBLOM, J., 1992, “Surfactant structure and its relation to the Krafft point, cloud point and micellization: Some empirical relationships”, *Colloids and Surfaces*, v. 64, pp. 39–46.
- HINZE, W. L., 1979, “Solution Chemistry of Surfactants”, *K. L. Mittal*.
- HU, C., LI, R., YANG, H., et al., 2011, “Properties of binary surfactant systems of nonionic surfactants C12E10, C12E23, and C12E42 with a cationic gemini surfactant in aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 358, n. 1, pp. 243–251. doi: 10.1016/j.jcis.2011.02.012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711000932>>.
- HU, X., CARTER, J., GE, T., et al., 2022, “Impacts of chain and head lengths of nonionic alkyl ethoxylate surfactants on cytotoxicity to human corneal and skin cells in agri-spraying processes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 628, Part B (December), pp. 162–173. doi: 10.1016/j.jcis.2022.08.021.
- HUIBERS, P., SHAH, D., KATRITZKY, A., 1997, “Predicting Surfactant Cloud Point from Molecular Structure”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 193, n. 1 (set.), pp. 132–136. doi: 10.1006/jcis.1997.5053.
- KHAN, M. N., ISMAIL, E., 2001, “Effects of Nonionic and Mixed Cationic–Nonionic Micelles on the Rate of Alkaline Hydrolysis of 4-Nitrophthalimide”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240 (August), pp. 636–639. doi: 10.1006/jcis.2001.7638.
- KHOSHNOOD, A., LUKANOV, B., FIROOZABADI, A., 2016, “Temperature Effect On Micelle Formation: Molecular Thermodynamic Model Revisited”, *Langmuir*, v. 32, n. 9.

- KROLL, P., BENKE, J., ENDERS, S., et al., 2022, “Influence of Temperature and Concentration on the Self-Assembly of Nonionic CiEj Surfactants: A Light Scattering Study”, *ACS Omega*.
- LU, J. R., SU, T. J., LI, Z. X., et al., 1997, “Structure of Monolayers of Monododecyl Dodecaethylene Glycol at the Air-Water Interface Studied by Neutron Reflection”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, pp. 10332–10339. doi: 10.1021/jp9711669.
- MACLAY, W. N., 1956, “The study of surface forces in aqueous solutions of nonionic surfactants”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 11, pp. 272–285.
- MCCLEMENTS, D. J., 2012, “Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities”, *Soft Matter*, v. 8, pp. 1719.
- MITCHELL, D. J., TIDDY, G. J. T., WARING, L., et al., 1983, “Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water: Mesophase Structures and Partial Miscibility (Cloud Points)”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, v. 79, pp. 975–1000. doi: 10.1039/F19837900975. Received 19th August, 1982.
- MOREIRA, L. A., FIROOZABADI, A., 2012, “Molecular Thermodynamic Modeling of Droplet-Type Microemulsions”, *Langmuir*, v. 28.
- MOREIRA, L. A., FIROOZABADI, A., 2010, “Molecular Thermodynamic Modeling of Specific ion Effects on Micellization of Ionic Surfactants”, *Langmuir*, v. 26.
- MOREIRA, L. A., FIROOZABADI, A., 2009, “Thermodynamic Modeling of the Duality of Linear 1-Alcohols as Cosurfactants and Cosolvents in Self-Assembly of Surfactant Molecules”, *Langmuir*, v. 25, n. 20.
- MOROI, Y., NISHIKIDO, N., UEHARA, H., et al., 1974, “An interrelationship between heat of micelle formation and critical micelle concentration”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 50, n. 2.
- MUKERJEE, P., MYSELS, K. J., 1972, “Critical Micelle Concentrations Of Aqueous Surfactant Systems”, *J. Colloid Interface Sci.*
- MUNOZ, S. E. Z., 2017, *The HLD Framework for Complex Fluids with Polydisperse Nonionic Surfactants*. Phd thesis, University of Toronto, Graduate Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry.
- MYERS, D., 1992, “Surfactant Science and Technology”, VCH.

- NAGARAJAN, R., 2002, “Theory of Micelle Formation Quantitative Approach to Predicting Micellar Properties from Surfactant Molecular Structure.” *Taylor and Francis Group, LLC*.
- NAGARAJAN, R., 1993, “Modelling Solution Entropy in the Theory of Micellization”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 71.
- NAGARAJAN, R., RUCKENSTEIN, E., 1991, “Theory of Surfactant Self - Assembly : A Predictive Molecular Thermodynamic Approach”, *Langmuir*, v. 7, n. 3.
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., et al., 2009, “Nonlinear Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization: Application for an Industrial Polypropylene Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 18, pp. 3953–3967.
- PUVVADA, S., BLANKSCHTEIN, D., 1990, “Molecular-thermodynamic Approach to Predict Micellization, Phase Behavior and Phase Separation of Micellar Solutions. I. Application to Nonionic Surfactants”, *Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 6.
- ROSEN, M. J., 2000, “Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice”, .
- SALTELLI, A., RATTO, M., ANDRES, T., et al., 2008, “Global Sensitivity Analysis. The Primer”, *John Wiley and Sons*.
- SANTOS, I. C. V. M., MARTELLOTTI, R., OLIVEIRA, P., et al., 2017, “Development of microemulsions to reduce the viscosity of crude oil emulsions”, *Fuel*, v. 210.
- SANTOS, M. S., 2014, “Teoria De Micelização: Propriedades De Soluções De Surfactantes Via Minimização Da Energia Livre De Gibbs”, *Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química*.
- SCHAMEHORN, J. F., HARWELL, J. H., 1989, “Surfactant-based Separation Processes”, .
- SCHRAMM, L., 1992, “Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry”, *American Chemical Society*.
- SCHULMAN, J. H., STOECKENIUS, W., PRINCE, L. M., 1959, “Dynamic Surface Tension of Surfactants in the Presence of High Salt Concentrations”, *J. Phys. Chem.*, v. 63, n. 8, pp. 1677.

- SCHWAAB, M., JR, E. B., MONTEIRO, J., et al., 2008, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chem Eng Sci*.
- SILVA, D. C., WANDERLEY NETO, A. O., PERES, A. E. C., et al., 2020, “Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babassu coconut oil”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 3, pp. 4476–4484.
- SOLANS, C., ARAMAKI, K., 2008, “Emulsions and Microemulsions”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 13, pp. 195.
- TANFORD, C., 1974, “Thermodynamics of micelle formation: Prediction of micelle size and size distribution chemistry.” *Proceedings of the National Academy of Science*.
- TECHNOBIS, 2022, “User Manual Crystallization Systems”, .
- VASQUEZ, V., WILLIAMS, B., GRAEVE, O., 2011, “Stability and Comparative Analysis of AOT/Water/Isooctane Reverse Micelle System Using Dynamic Light Scattering and Molecular Dynamics.” *J Phys Chem B*.

Apêndice A

Dados Experimentais e Análise Estatística de Surfactantes

Tabela A.1: Dados experimentais e análise estatística para o surfactante $C_{12}E_7$.

Surfactante $C_{12}E_7$	Tensão Superficial (mN/m)			Dados para o Teste t-Student			
Concentração (mM)	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	Desvio Padrão	Média Inferior	Média Superior
0,0089	45,1814	36,1770	42,2429	41,2004	4,5918	29,7928	52,6081
0,0099	43,1835	35,6465	40,3495	39,7265	3,8069	30,2688	49,1842
0,0178	38,1804	32,9621	39,4350	36,8592	3,4328	28,3310	45,3873
0,0190	33,6908	32,1245	39,3943	35,0699	3,8261	25,5646	44,5751
0,0198	32,6908	33,5999	37,4394	34,5767	2,5205	28,3149	40,8385
0,0223	35,4588	30,6204	34,3293	33,4695	2,5312	27,1811	39,7579
0,0290	31,0258	28,9699	34,2392	31,4116	2,6558	24,8138	38,0094
0,0390	31,5938	28,4545	29,3924	29,8136	1,6115	25,8101	33,8170
0,0490	31,6115	29,0012	30,3293	30,3140	1,3052	27,0714	33,5566
0,0590	32,1523	28,1280	30,3330	30,2044	2,0152	25,1979	35,2109
0,0690	32,1523	29,5989	30,4944	30,7485	1,2955	27,5300	33,9671
0,0790	31,1533	29,0793	29,3239	29,8522	1,1334	27,0363	32,6680
0,0890	30,6238	28,6698	29,3490	29,5475	0,9920	27,0830	32,0120
0,0990	31,6216	29,0089	30,3290	30,3198	1,3064	27,0744	33,5653

Tabela A.2: Dados experimentais e análise estatística para o surfactante $C_{12}E_{12}$.

Surfactante $C_{12}E_{12}$	Tensão Superficial (mN/m)				Dados para o Teste t-Student (mN/m)		
	Concentração (mM)	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	Desvio Padrão	Média Inferior
0,0040	47,4461	49,4653	49,4512	48,7875	1,1617	45,9014	51,6737
0,0060	44,5331	47,5612	48,4512	46,8485	2,0540	41,7457	51,9513
0,0080	43,5969	45,6452	46,8451	45,3624	1,6425	41,2820	49,4428
0,0100	37,3085	40,3671	42,6524	40,1093	2,6813	33,4482	46,7705
0,0200	35,2803	37,5477	38,4512	37,0931	1,6336	33,0346	41,1515
0,0270	33,7125	33,5468	32,8947	33,3847	0,4323	32,3106	34,4587
0,0350	32,9842	32,4168	33,1527	32,8512	0,3855	31,8934	33,8091
0,0600	32,5962	33,4846	32,5142	32,8650	0,5382	31,5280	34,2020
0,0800	32,5830	33,8220	33,1512	33,1854	0,6202	31,6446	34,7262
0,1000	33,9626	32,4455	32,8956	33,1012	0,7792	31,1655	35,0370
0,1200	33,1821	33,4685	32,4851	33,0452	0,5058	31,7887	34,3018
0,1400	33,4265	32,5646	33,8465	33,2792	0,6535	31,6556	34,9028
0,1600	33,3885	33,5656	32,7479	33,2340	0,4302	32,1653	34,3027

Tabela A.3: Dados experimentais e análise estatística para o surfactante $C_{12}E_{23}$.

Surfactante $C_{12}E_{23}$	Tensão Superficial (mN/m)				Dados para o Teste t-Student (mN/m)		
	Concentração (mM)	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	Desvio Padrão	Média Inferior
0,0080	47,5752	51,0131	53,1974	50,5952	2,8343	43,5539	57,6366
0,0280	45,5040	48,9836	49,4798	47,9891	2,1664	42,6070	53,3713
0,0480	43,1550	42,5782	44,8790	43,5374	1,1971	40,5634	46,5114
0,0550	42,0174	40,6352	42,8284	41,8270	1,1089	39,0720	44,5820
0,0610	41,3686	39,9524	38,8946	40,0719	1,2413	36,9880	43,1557
0,0680	39,9954	40,1987	38,9962	39,7301	0,6437	38,1310	41,3292
0,0780	39,7724	40,4638	40,0112	40,0825	0,3512	39,2101	40,9549
0,0880	41,4170	39,9878	39,9781	40,4610	0,8280	38,4040	42,5179
0,1080	41,6779	40,0986	40,0591	40,6119	0,9234	38,3178	42,9060
0,1280	41,3250	40,0137	39,8915	40,4101	0,7947	38,4357	42,3844
0,1480	41,6473	40,7294	40,6975	41,0247	0,5394	39,6847	42,3648
0,1980	41,6473	39,9498	40,2195	40,6055	0,9122	38,3393	42,8718