

Tensoativos hidroxilados para CO₂ supercrítico: Estudos de tensão interfacial dinâmica em altas pressões

Fernando L. Cássio* (PG)¹, Lígia P. Maia (IC)¹, Sandro R. P. da Rocha (PQ)², Reinaldo C. Bazito (PQ)¹

*fernando@cecem.usp.br

¹ Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental/GPQVA - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970, São Paulo - SP, Brasil.

² Department of Chemical Engineering – College of Engineering, Wayne State University, Detroit – MI, USA.

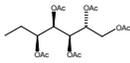
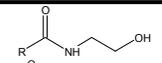
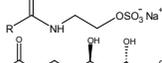
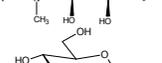
Palavras Chave: Tensoativos, Fluidos Supercríticos, Interfaces, Carboidratos

Introdução

O estudo de novas moléculas solúveis em dióxido de carbono supercrítico (sc-CO₂), desde a década passada, visa aumentar o espectro de aplicações desse como solvente alternativo aos solventes orgânicos convencionais. A despeito da reciclabilidade, baixo custo e biocompatibilidade, a baixa capacidade de dissolver compostos polares ainda inviabiliza o uso do sc-CO₂ em processos que utilizam meios ou substâncias desse tipo.¹

Neste trabalho são apresentados os primeiros estudos de tensão interfacial dinâmica em sc-CO₂ de tensoativos hidroxilados, muitos deles derivados de açúcar (tabela 1).

Tabela 1. Estruturas das moléculas estudadas.

R	$-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ n = 5, 7	
	F1A(B)	G1A
	F1A(B)OSO₃Na	G1AOSO₃Na
	F2A(B)	G2A
	F3A(B)	G3A

Resultados e Discussão

Para as medidas foi utilizado um tensiômetro de gota pendente para altas pressões, composto por um vaso de volume variável com janelas de safira, câmera e lâmpada. Os raios de curvatura das gotas foram transformados em valores de tensão interfacial usando a equação de Young-Laplace pelo software CAM2008 (KSV). A tensão interfacial do sistema binário água/sc-CO₂ (W/C) foi aproximadamente 25 mN/m. A seguir, foram medidos os decaimentos temporais (de 10 a 30 min) das tensões interfaciais, ajustados por biexponenciais (tabela 2).

Tabela 2. Tensões interfaciais finais (298 K, 138 bar) e parâmetros de decaimento para tensoativos análogos (mesma porção CO₂-fóbica).

	γ_f (mN/m)	A_1 (mN/m)	k_1 (10 ⁻² s ⁻¹)	A_2 (mN/m)	k_2 (10 ⁻⁴ s ⁻¹)
F1A	12,06	6,15	1,519	1,97	7,037
F1B	9,091	9,62	0,5041	2,02	9,381
G1A	10,26	7,31	1,037	5,96	4,826

$$* \gamma = \gamma_f + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} \quad \gamma_f = \lim_{t \rightarrow \infty} \gamma(t)$$

Tais valores sugerem que as velocidades para os processos rápidos (difusionais) decrescem na ordem **F1A** > **G1A** > **F1B**. Os tensoativos **F1A** e **F1B** podem associar-se por meio de ligações de hidrogênio e migrarem como dímeros, ao contrário do composto **G1A**. As velocidades para os processos lentos, de outra forma, dependem da inserção das moléculas na interface, bem como das interações entre as mesmas (área interfacial) e com as moléculas de solvente nas suas vizinhanças.^{2,3} As velocidades para tal processo decrescem na ordem **F1B** > **F1A** > **G1A**. O maior volume da cadeia da molécula **G1A** pode justificar estas últimas observações. Estudos em andamento envolvendo os tensoativos aniônicos **F1A(B)OSO₃Na** devem mostrar a dependência de k_2 com a repulsão de cargas na interface.

Conclusões

Calculamos, via experimentos de tensão interfacial dinâmica, parâmetros que determinam o processo de migração de moléculas anfífilas do sc-CO₂ para a interface W/C. Com essa ferramenta, podemos entender melhor a agregação de tensoativos em sc-CO₂ e vislumbrar futuras aplicações.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq, ao CESQ (POLI-USP) e à Petrobras.

¹ Eastoe, J.; Gold, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1352-1362.

² Tewes, F.; Boury, F. *J. of Supercrit. Fluids* **2006**, *37*, 375-383.

³ Tewes, F.; Boury, F. *J. of Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2405-2412.