



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Rita de Cássia Carnelós

**Estudo da formação e estabilidade de espumas de tensoativos
catiônicos com ênfase no mercado cosmético**

Rio de Janeiro
2017

Rita de Cássia Carnelós

**Estudo da formação e estabilidade de espumas de tensoativos catiônicos com
ênfase no mercado cosmético**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima
Prof.^a Dra. Cynthia Fraga Scofield

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C181 Carnelós, Rita de Cássia

Estudo da formação e estabilidade de espumas de tensoativos catiônicos com ênfase no mercado cosmético. / Rita de Cássia Carnelós. – 2017.

184 f.

Orientador: Eduardo Rocha de Almeida Lima

Co-orientador: Cynthia Fraga Scofield

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Cosméticos- Teses. 2. Agentes tensoativos – Teses. 3. Espuma – Teses. I. Lima, Eduardo Rocha de Almeida. II. Scofield, Cynthia Fraga III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 665.5

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Rita de Cássia Carnelós

Estudo da formação e estabilidade de espumas de tensoativos catiônicos com ênfase no mercado cosmético

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 05 de setembro de 2017.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima (Orientador)
Instituto de Química – UERJ

Prof.^a Dra. Cynthia Fraga Scofield (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Prof.^a Dra. Lucia Regina Raddi de Araujo
Instituto de Química – UERJ

Prof.^a Dra. Aurora Pérez Gramatges
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof.^a Dra. Helen Conceição Ferraz
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2017

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todos que ajudaram em sua concretização, em especial ao amor da minha vida, João Paulo, que esteve comigo em todos os momentos. Você nunca me deixou duvidar ou desistir, foi firme quando precisei, mas também gentil. Obrigada por tudo, pelo companheirismo, broncas e, sobretudo, pelo amor imensurável.

AGRADECIMENTOS

Eu quero agradecer à minha família, que apesar da distância sempre esteve presente comigo. À força constante do João Paulo, que não me deixou fraquejar no caminho. Aos meus pais, que mesmo sem entender muito bem o que eu faço nunca deixaram de acreditar e apoiar meu trabalho.

Aos meus orientadores, Eduardo e Cynthia, pela perseverança comigo nesta etapa e pelo crescimento que me proporcionaram. Obrigada por não desistirem mesmo diante da tempestade, por lutarem todo o caminho até aqui para a realização desse projeto.

Aos amigos do mestrado, que compartilharam as alegrias e sofrimentos.

Aos companheiros do laboratório, pelo cafezinho nosso de cada dia, pelas discussões que me nortearam e aprimoraram a dissertação e pela coragem compartilhada quando as coisas pareciam tempestuosas.

E aos amigos do chegai, que me acompanharam nesta caminhada, trazendo conforto, alegria e cerveja nos momentos de necessidade.

À professora Helen Ferraz, por abrir seu laboratório quando precisei.

Agradeço à CAPES, pelo investimento e à L'Oréal, pelas amostras.

RESUMO

CARNELÓS, R. C. Estudo da formação e estabilidade de espumas de tensoativos catiônicos com ênfase no mercado cosmético. 2017. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Espumas são sistemas coloidais formados por gás em líquido, que necessitam da presença de tensoativos para se tornarem estáveis. A procura por tensoativos capazes de produzir espuma e, ainda assim, promoverem uma limpeza não agressiva ao couro cabeludo e aos fios capilares, levou à análise das propriedades de tensoativos catiônicos. Os tensoativos catiônicos utilizados, em sua maioria, possuem nitrogênio quaternário. Os aqui utilizados tiveram seus resultados comparados com os de dois tensoativos comerciais não catiônicos conhecidos (cocoamidopropil betaína, anfótero, e lauril éter sulfato de sódio, aniônico). A formação e estabilidade das espumas foram o foco deste estudo. Foram aplicados dois métodos de formação de espuma – método de Bartsch e método de agitação, monitoramento do volume de espuma e drenagem (Henkel corp.) – e dois métodos de tensiometria – método do anel de du Noüy e método da gota pendente –. Os tensoativos foram avaliados em diluições comumente utilizadas no momento de aplicação do xampu, na concentração original, e em misturas do melhor tensoativo catiônico com outros tensoativos. Os resultados mostraram que os tensoativos catiônicos possuem viabilidade como formadores de espuma e a lauramina óxida obteve destaque pelos resultados próximos aos obtidos com lauril éter sulfato de sódio e com a cocoamidopropil betaína, mostrando a possibilidade de seu uso neste nicho do mercado cosmético.

Palavras-chave: Tensoativo catiônico. Espuma. Tensão Superficial. Formação Estabilidade.

ABSTRACT

CARNELÓS, R. C. *A Study of formation and stability of foams from cationic surfactants with emphasis in the cosmetic market.* 2017. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Foams are colloidal systems formed by gas in liquid, which require the presence of surfactants to become stable. The search for surfactants capable of producing foam and still promoting a gentle cleansing of the scalp and hair led to the analysis of cationic surfactants. The surfactants used mostly present quaternary nitrogen. Two known commercial surfactants (cocoamidopropyl betaine and sodium lauryl ether sulfate) were also used for comparison purposes. The formation and stability of foams were the focus of this study, evaluated through two foam formation methods – Bartsch method and agitation, foam volume and drainage monitoring method (Henkel corp.) – and two tensiometry methods – du Nöuy ring method and pendant drop method –. The surfactants were evaluated in dilutions commonly used at the time of application of the shampoo, in the original concentration and also in mixtures of the best cationic surfactant with other surfactants. The results showed that cationic surfactants have viability as foaming agents, and lauramine oxide was highlighted for presenting results close to those obtained by sodium lauryl ether sulfate and cocoamidopropyl betaine, showing the possibility of its use in this niche of the cosmetic market.

Keywords: Cationic surfactant. Foam. Superficial tension. Formation. Stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração de uma molécula de tensoativo	24
Figura 2 -	Análise da espuma em diferentes escalas.....	30
Figura 3 –	Estrutura do canal de Plateau.....	31
Figura 4 -	Processo de formação de espuma em uma solução.....	32
Figura 5 -	Coluna com diferentes estágios de espuma.....	33
Figura 6 –	Esquema representativo da diluição exemplificado para a amostra CAPB adquirida a 30% até 3,6%.....	48
Figura 7 -	Fórmula estrutural do cloreto de cetrimônio.....	50
Figura 8 -	Fórmula estrutural da lauramina óxida.....	51
Figura 9 -	Fórmula estrutural do <i>quaternium-75</i>	52
Figura 10 -	Fórmula estrutural do Metossulfato de dipalmitil hidroxietil metilamônio.....	52
Figura 11 -	Fórmula estrutural do cloreto de berentrimônio.....	53
Figura 12 -	Fórmula estrutural do cloreto de diidroxipropil PEG-5 linoleamônio.....	54
Figura 13 -	Fórmula estrutural do metossulfato de bis-(iso-estearoil/oleoil isopropílico) dimônio	54
Figura 14 -	Fórmula estrutural do PEG-2 oleamina	55
Figura 15 -	Fórmula estrutural do cloreto de dihexadecil dimetil amônio	55
Figura 16 -	Fórmula estrutural do SLES.....	56
Figura 17 -	Fórmula estrutural do CAPB.....	56
Figura 18 -	Configuração experimental do tensiômetro KSV.....	61
Figura 19 -	Medidas de tensão superficial das amostras de LESS a 3,6% em massa.....	64
Figura 20 -	Medidas de tensão superficial das amostras de CAPB a 3,6% em massa.....	66
Figura 21 –	Medidas de tensão superficial das amostras de LESS a 10% em massa.....	68

Figura 22 - Medidas de tensão superficial das amostras de CAPB a 10% em massa.....	69
Figura 23 - Medidas sucessivas de tensão superficial da amostra de CAPB 1,5% na diluição de 10% em massa pelo método do anel.....	70
Figura 24 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB a 3,6% em massa em função do tempo.....	71
Figura 25 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB a 3,6% em massa em função do tempo.....	72
Figura 26 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB a 10% em massa em função do tempo.....	73
Figura 27 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB a 10% em massa em função do tempo.....	74
Figura 28 - Volume de espuma das amostras de LESS e CAPB a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após o fim da agitação.....	77
Figura 29 - Volume de espuma das amostras de LESS e CAPB a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação.....	77
Figura 30 - Volume de espuma das amostras de LESS e CAPB a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação.....	79
Figura 31 - Volume de espuma das amostras de LESS e CAPB a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação.....	79
Figura 32 - Medidas de tensão superficial das amostras “simplex” concentradas pelo método da gota pendente.....	81
Figura 33 - Medidas de tensão superficial das amostras “simplex” a 3,6% em massa pelo método da gota pendente e método do anel.....	82

Figura 34 -	Medidas de tensão superficial das amostras “simplex” a 10% em massa pelo método da gota pendente e método do anel.....	83
Figura 35 -	Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras "simplex" concentradas, em função do tempo.....	86
Figura 36 -	Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras “simplex” concentradas, em função do tempo.....	87
Figura 37 -	Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras "simplex" a 3,6% em massa em função do tempo.....	88
Figura 38 -	Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras “simplex” a 3,6% em massa em função do tempo.....	89
Figura 39 -	Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras "simplex" a 10% em massa em função do tempo.....	90
Figura 40 -	Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras “simplex” a 10% em massa em função do tempo.....	91
Figura 41 -	Volume de espuma das amostras “simplex” a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação.....	93
Figura 42 -	Volume de espuma das amostras “simplex” a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação.....	95
Figura 43 -	Volume de espuma das amostras “simplex” a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação.....	96
Figura 44 -	Volume de espuma das amostras “simplex” a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação.....	97
Figura 45 -	Medidas de tensão superficial das amostras de misturas a 3,6% e 10% em massa.....	100
Figura 46 -	Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das misturas a 3,6% em massa em função do tempo.....	102
Figura 47 -	Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das misturas a 3,6% em massa em função do tempo.....	103

Figura 48 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das misturas a 10% em massa em função do tempo.....	104
Figura 49 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das misturas a 10% em massa em função do tempo.....	105
Figura 50 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.2 em função do tempo.....	106
Figura 51 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.5 em função do tempo.....	108
Figura 52 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.9 em função do tempo.....	110
Figura 53 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.11 em função do tempo.....	112
Figura 54 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.12 em função do tempo.....	114
Figura 55 - Volume de espuma das misturas a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação.....	116
Figura 56 - Volume de espuma das misturas a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação.....	117
Figura 57 - Volume de espuma das misturas a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação.....	118
Figura 58 - Volume de espuma das misturas a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação.....	119
Figura 59 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das amostras comerciais a 3,6% de diluição.....	120
Figura 60 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das amostras comerciais a 10% de diluição.....	122
Figura 61 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das amostras “simplex” a 3,6% de diluição.....	123

Figura 62 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das amostras “simplex” a 10% de diluição.....	128
Figura 63 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das misturas a 3,6% de diluição.....	130
Figura 64 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das misturas 10% de concentração.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Amostras de tensoativos utilizadas para comparação com as amostras cedidas pela L'Oréal e suas concentrações	47
Tabela 2 - Amostras utilizadas para as misturas	49
Tabela 3 - Tensoativos presentes nas amostras fornecidas pela L'Oréal	49
Tabela 4 - Altura e tempo de meia vida da espuma para amostras "simplex" concentradas, pelo método de Bartsch	139
Tabela 5 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 01 concentrada	142
Tabela 6 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 02 concentrada	143
Tabela 7 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 04 concentrada	144
Tabela 8 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 05 concentrada	145
Tabela 9 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 09 concentrada	146
Tabela 10 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 10 concentrada	147
Tabela 11 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 12 concentrada	148
Tabela 12 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 01 "simplex" a 3,6%	149
Tabela 13 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 02 "simplex" a 3,6%	150
Tabela 14 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 04 "simplex" a 3,6%	151
Tabela 15 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 05 "simplex" a 3,6%	152

Tabela 16 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 06 “simplex” a 3,6%	153
Tabela 17 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 07C “simplex” a 3,6%	154
Tabela 18 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 09 “simplex” a 3,6%	155
Tabela 19 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 10 “simplex” a 3,6%	156
Tabela 20 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 11B “simplex” a 3,6%	157
Tabela 21 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 12 “simplex” a 3,6%	158
Tabela 22 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 20% a 3,6%	159
Tabela 23 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 18% a 3,6%	160
Tabela 24 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 16% a 3,6%	161
Tabela 25 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 8,4% a 3,6%	162
Tabela 26 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 1,5% a 3,6%.....	163
Tabela 27 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 13% a 3,6%.....	164
Tabela 28 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 8,4% a 3,6%.....	165
Tabela 29 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 5% a 3,6%.....	166
Tabela 30 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 1,5% a 3,6%.....	167
Tabela 31 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 02 a 10%	168

Tabela 32 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 04 a 10%	169
Tabela 33 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 05 a 10%	170
Tabela 34 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 09 a 10%	171
Tabela 35 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 11B a 10%	172
Tabela 36 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 12 a 10%	173
Tabela 37 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido	174
Tabela 38 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 18% a 10%	175
Tabela 39 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 16% a 10%.....	176
Tabela 40 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 8,4% a 10%	177
Tabela 41 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 1,5% a 10%	178
Tabela 42 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 13% a 10%	179
Tabela 43 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 8,4% a 10%	180
Tabela 44 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 5% a 10%	181
Tabela 45 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 1,5% a 10%	182

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPB	Cocoamidopropil betaína
CMC	Concentração micelar crítica
CTAC	Cloreto de cetrimônio
DADMAC	Cloreto de dialildimetilamônio
LESS	Lauril éter sulfato de sódio
OEHHA	<i>California's Office of Environmental Health and Hazard Assessment</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔP	Diferença de pressão na interface
γ	Tensão superficial
R_i	Raio de curvatura
v	Volume
R	Cadeia carbônica
Hz	Hertz
r	Raio da circunferência
h	Altura
F	Força
K	Fator derivado de pressão capilar
mN	Milnewton

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
1.1	Tensoativos	22
1.2	Classificação dos tensoativos	25
1.2.1	<u>Aniônicos</u>	26
1.2.2	<u>Catiônicos</u>	26
1.2.3	<u>Não iônicos</u>	27
1.2.4	<u>Zwiteriônicos e Anfóteros</u>	28
1.3	Espumas	29
1.3.1	<u>Estágios da espuma: formação e colapso</u>	31
1.3.2	<u>Estabilidade</u>	34
1.3.3	<u>Aplicação dos tensoativos como formadores de espuma</u>	36
1.4	Métodos experimentais de medição de espumas	41
1.4.1	<u>Estudo dinâmico</u>	42
1.4.2	<u>Estudo estático</u>	42
2	METODOLOGIA	44
2.1	Materiais	46
2.1.1	<u>Cloreto de cetrimônio – Amostras 01 e 02</u>	50
2.1.2	<u>Lauramina óxida – Amostra 04</u>	51
2.1.3	<u>Quaternium-75 – Amostra 05</u>	51
2.1.4	<u>Metossulfato de dipalmitil hidroxietil metilamônio – Amostra 06</u>	52
2.1.5	<u>Cloreto de berentrimônio – Amostra 07C</u>	53
2.1.6	<u>Cloreto de Diidroxipropil PEG-5 linoleamônio – Amostra 09</u>	53
2.1.7	<u>Metossulfato de bis- (iso-estearoil/oleoil isopropílico) dimônio – Amostra 10</u>	54
2.1.8	<u>PEG-2 oleamina – Amostra 11B</u>	55
2.1.9	<u>Cloreto de dihexadecil dimetil amônio– Amostra 12</u>	55
2.1.10	<u>Lauril Éter Sulfato de Sódio</u>	56
2.1.11	<u>Cocoamidopropil Betaína</u>	56
2.2	Métodos	57

2.2.1	<u>Medida de estabilidade de espuma – Método de Bartsch adaptado</u>	57
2.2.2	<u>Medida de estabilidade, drenagem de espuma e espumabilidade – Método de agitação, monitoramento do volume de espuma e drenagem adaptado</u>	57
2.2.3	<u>Medidas de tensiometria</u>	58
2.2.3.1	Método da gota pendente	59
2.2.3.2	Método do anel de du Noüy	60
3	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	62
3.1	Tensoativos comerciais de referência	63
3.1.1	<u>Tensão Superficial</u>	63
3.1.2	<u>Drenagem e estabilidade</u>	70
3.1.3	<u>Espumabilidade</u>	76
3.2	Tensoativos catiônicos	80
3.2.1	<u>Tensão Superficial</u>	81
3.2.2	<u>Drenagem e estabilidade</u>	85
3.2.3	<u>Espumabilidade</u>	92
3.3	Misturas dos tensoativos catiônicos	99
3.3.1	<u>Tensão Superficial</u>	99
3.3.2	<u>Drenagem e estabilidade</u>	101
3.3.3	<u>Espumabilidade</u>	115
3.4	Análise final de dados de espuma	120
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	132
	REFERÊNCIAS	135
	APÊNDICE A – Dados de estabilidade e formação de espuma obtidos pelo método de Barstch	139
	APÊNDICE B – Tabelas de dados de volume de espuma e drenagem de líquido	142

INTRODUÇÃO

As espumas aparecem no dia-a-dia em vários segmentos industriais. Sendo elas desejadas ou não, é preciso entender sua formação e estabilidade para manipulá-las da forma adequada, a fim de se obter uma espuma mais estável, por exemplo, ou impedir a sua formação. Algumas das áreas mais comuns em que as espumas estão presentes são: cosméticos, alimentícia, extração mineral e petrolífera.

No mercado cosmético, as espumas estão presentes em sua maioria nos produtos de limpeza, como xampus e sabonetes. Dessa forma, os estudos se concentram na formação e estabilidade da espuma. A maioria das espumas desta área podem ser definidas como dispersões de ar em líquido, com área superficial das bolhas sendo muito maior do que a fase contínua.

Com os estudos feitos nos últimos anos, pode-se ver que as espumas têm sido um objeto de estudo e de interesse, envolvendo principalmente temas voltados para a elucidação dos mecanismos de estabilização e formação, uma vez que estes ainda são debatidos e cada sistema parece ter um comportamento único devido à quantidade de fatores que influenciam no resultado final. Ainda há muitos sistemas espumantes não abordados na literatura e, muitos deles, podem ter aplicação na indústria cosmética, sendo isso um motivador para esta dissertação.

O mercado cosmético tem estado em alta nos últimos anos e cada vez mais há a procura por soluções menos agressivas, tendendo ao natural. Na parte de cosméticos capilares, os xampus convencionais de tensoativos aniônicos tiveram sua supremacia ameaçada pela ideia de produtos menos danosos aos cabelos e couro cabeludo. As constantes utilizações das químicas de transformação criaram demanda por produtos mais “gentis” com as fibras capilares, e é aqui que os tensoativos catiônicos fazem sua aparição, não mais apenas como condicionantes, mas como o ativo de limpeza.

São os tensoativos as moléculas responsáveis pela retirada de sujidade nos produtos de limpeza. Entretanto, eles acabam retirando também a gordura natural, e isso é o que leva ao ressecamento da pele e dos fios, que pode ser combatida e até

mesmo revertida com o uso de tensoativos de função sobreengordurante. Daltin (2011) cita as etanolamidas de ácido graxo de coco como exemplos de tensoativos utilizados neste caso.

Entretanto, desde 2012, este composto (cocoamida DEA) foi sinalizado como possível cancerígeno pelo *California's Office of Environmental Health and Hazard Assessment* (OEHHA) e, por isso, seu uso no mercado tem diminuído. As empresas têm mostrado, como alternativa, diferentes misturas de tensoativos e compostos, como cocoato de glicerila PEG-3 e oleato de glicerila PEG-7, advindos da Lubrizol e, da Stepan Company, há o óxido de lauramina e a cocoamidopropil betaína.

Sabe-se que esta classe não é conhecida pela sua detergência e é exatamente esta característica que abre a possibilidade para seu uso como produto de limpeza suave, há pouco citado. Entretanto, uma das barreiras encontradas para evitar a decolagem desse produto no mercado é o não enquadramento nas características espumantes esperadas pelo consumidor nos dias atuais. “A associação popular de espuma com eficiência de lavagem levou os fabricantes de tensoativos a construir moléculas que estabilizassem melhor a espuma” (DALTIM, 2011).

A espuma não é muito importante em termos de detergência, porém, tem grande papel na sensibilidade do consumidor, sendo utilizada, erroneamente, para analisar o desempenho do xampu. Por isso, ainda é preciso mantê-la como uma característica importante do produto, até que se consiga desvincular a detergência da espumabilidade.

Assim, o estudo da viabilidade de tensoativos catiônicos como formadores de espuma para uso cosmético, já que esta característica se mostra importante para os consumidores, é o objetivo geral desta dissertação, a fim de culminar em formulações de xampus de interesse do mercado. Aprofundando neste tema, tem-se os objetivos secundários:

- a) Caracterizar os tensoativos catiônicos estudados de acordo com seu poder espumante;
- b) Selecionar e adaptar um método de estudo de formação de espumas;
- c) Estudar a espumabilidade das soluções e a drenagem e a estabilidade de espumas de diferentes tensoativos catiônicos;

- d) Comparar os dados de estabilidade, drenagem e espumabilidade das soluções espumantes dos tensoativos catiônicos estudados com os de tensoativos frequentemente utilizados no mercado cosmético, lauril éter sulfato de sódio (LESS) e cocoamidopropil betaína (CAPB);
- e) Avaliar a interação entre tensoativos em uma mesma solução espumante em relação à formação e estabilidade da espuma formada;
- f) Estudar o efeito da tensão superficial e da concentração de tensoativo nas propriedades da espuma formada.

Este trabalho, então é apresentado em três capítulos, sendo eles revisão bibliográfica, metodologia e resultados. A revisão traz um embasamento ao leitor para o entendimento do que será discutido nos resultados, focando em tensoativos, formação e estabilidade de espumas. A metodologia aborda o preparo das amostras, que envolve diluições esperadas no uso do produto final, e descreve as metodologias empregadas para a análise de tensão superficial, formação e estabilidade das espumas. Por fim, os resultados apresentam os dados coletados e seguem-se as conclusões que obtidas através destes.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os assuntos abordados neste capítulo visam introduzir os pontos que serão trabalhados nesta dissertação. Os tensoativos são o primeiro ponto a ser apresentado. Informações acerca de estrutura e propriedades importantes para seu uso em espumas estão contidos nesta parte. Em seguida, as espumas são apresentadas, com enfoque nos mecanismos envolvidos em sua formação e estabilidade. O papel dos tensoativos na espuma é, então, elucidado de forma mais completa, já que ambos os assuntos foram abordados anteriormente. Uma seção é dedicada a apresentar o uso de aditivos nas espumas, já que sua modificação é de interesse da indústria. Por fim, são descritos de forma breve, os métodos utilizados para a medição da formação e da estabilidade de espumas, a fim de apresentar os métodos utilizados neste trabalho.

1.1 Tensoativos

Como os tensoativos desempenham papel fundamental na formação de espumas, optou-se por iniciar esta revisão bibliográfica por este tema, a fim de fornecer subsídios para o estudo de espumas. Também visando à aplicação em espumas, esta seção trata, em especial, da ação de tensoativos na interface água/ar.

A tensão superficial é um fator importante quando se lida com tensoativos, já que o processo de mudança de tensão superficial é natural a esta classe de moléculas e muito útil na formação da espuma, que é o foco deste estudo. A interface é uma região termodinamicamente desfavorável pela assimetria de interações existente, mas é de interesse para as moléculas tensoativas já que há possibilidade de boa interação tanto com a cauda hidrofóbica quanto com a cabeça polar da molécula.

Dessa forma, analisando a interface com suas interações desbalanceadas – as moléculas de água que estão na interface não estão interagindo em todas as direções com outras moléculas de água, há algumas direções em que há moléculas de ar e é isto que cria a assimetria de interação – conclui-se que é necessária a doação de

energia ao sistema para que uma molécula seja levada a superfície. Ou seja, existe uma resistência ao aumento da superfície, então é preciso trabalho por unidade de área para produzir uma nova área superficial.

Para equacionar este conceito, considera-se um filme líquido limitado por fios com um deles sendo móvel. O líquido tentará contrair o filme puxando o fio móvel em sua direção, a menos que uma força F contrária seja aplicada. Essa força atua em todo o comprimento do fio e varia com o tamanho do mesmo (l), o que mostra que a força que atua ao longo do filme é uma propriedade intrínseca da superfície do líquido. Então, a tensão superficial (γ) é a força de contração que atua paralelamente e ao redor do perímetro da superfície. Dessa forma é possível escrever que:

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (1)$$

Considerando agora que uma força um pouco maior do que o equilíbrio definido a pouco foi aplicada, tem-se que essa força causa um deslocamento do fio (dx). A força aplicada multiplicada pela distância que o fio se deslocou é igual a energia gasta para aumentar a área do filme (A):

$$dA = 2ldx \quad (2)$$

Dessa forma, o trabalho feito no sistema é dado por:

$$Fdx = \gamma 2ldx = \gamma dA \quad (3)$$

A equação (4) mostra que a tensão superficial como o trabalho feito por unidade de área para produzir uma nova área superficial (ADAMSON; GAST, 1997, p. 49).

Para entender a relação entre tensão superficial e energia de Gibbs, considera-se o trabalho realizado pelo sistema como δw e a variação de energia como a diferença entre o calor absorvido e o trabalho realizado, de tal modo que:

$$\delta w = -\gamma dA \quad (4)$$

$$dE = TdS - PdV + \gamma dA \quad (5)$$

Assim, a energia de Gibbs pode ser definida como:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (6)$$

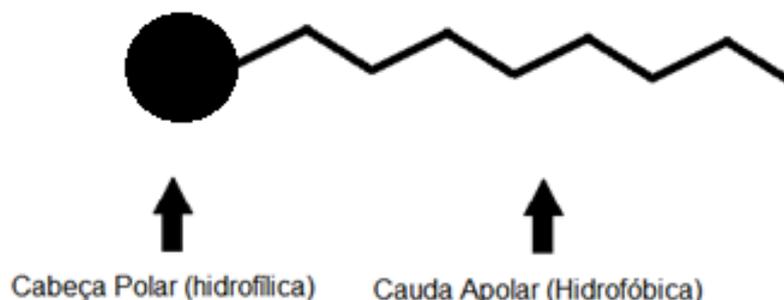
Então, para uma mudança reversível a temperatura e pressão constantes, tem-se:

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P} \quad (7)$$

Isso mostra que a tensão superficial também pode refletir uma mudança na energia de Gibbs, o que é consistente com a necessidade de energia para aumento de área.

Os tensoativos são espécies químicas propensas a se adsorver em interfaces em baixas concentrações, de forma que ocorra uma mudança, que normalmente é um abaixamento, na energia livre interfacial do sistema (ROSEN, 2004). São materiais que têm afinidade com diferentes tipos de compostos, como óleo e água. Sua estrutura é formada por uma parte apolar, também chamada de hidrofóbica pela pouca afinidade com água (meio de dispersão usado neste trabalho) que normalmente é uma cadeia carbônica e uma parte polar, ou hidrofílica, devido à afinidade com a água, na qual podem se encontrar cargas negativas, positivas, ou grupos altamente polares (DALTIM, 2011). A Figura 1 a seguir, apresenta a estrutura básica de um tensoativo.

Figura 1 - Ilustração de uma molécula de tensoativo



Fonte: A autora, 2017.

Quando um tensoativo se encontra em solução, ele se arranja de forma a evitar o contato de sua parte liofóbica com as moléculas de água. As formas encontradas de fazer isto são através da migração para a superfície e a formação de micelas. Ao migrar para a superfície, as moléculas de tensoativo se estruturam de forma que sua parte liofóbica se oriente na direção do ar (ou outra fase apolar que esteja presente). Assim, uma camada de tensoativo se forma na superfície da solução e essa age diminuindo a tensão interfacial, e também a energia livre do sistema, o que ajuda a estabilizá-lo. Isso indica o papel do tensoativo na interface como "ligante" entre as moléculas incompatíveis de ar e água, deixando essa transição mais suave.

A partir do momento em que a interface se torna saturada de moléculas de tensoativo, e elas ainda existem em solução, começa a ocorrer a formação de micelas. As micelas são agregados nos quais as moléculas de tensoativo se agrupam de forma a diminuir o contato da parte hidrofóbica com o meio aquoso.

A concentração na qual este fenômeno se inicia, é chamada de concentração micelar crítica (CMC). É a concentração na qual o tensoativo está em quantidade suficiente em solução para formar micelas e, por isso, pode migrar para a superfície quando esta sofrer um aumento de área, uma vez que a estabilidade das moléculas na superfície excede a de moléculas em micelas (DALTIM, 2011).

O aumento da concentração de tensoativo acima da CMC, leva a formação dos chamados cristais líquidos, que são arranjos de micelas compactadas. O seu formato normalmente passa de esférico para cilíndrico e depois para lamelar (SCHRAMM, 2005).

1.2 Classificação dos tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de várias formas, sendo a mais utilizada, e aquela foi adotada neste trabalho, a definida pela natureza do grupo hidrofílico da molécula (DALTIM, 2011; HOLMBERG, 2002). Por esta classificação a carga aparente da molécula é o que define se o tensoativo será aniônico, catiônico, não iônico, anfótero ou zwitteriônico. Além disso, cada classe possui diferentes características, que determinam sua área de atuação. Na sequência, as classes foram descritas resumidamente e seus usos exemplificados.

1.2.1 Aniônicos

Tensoativos aniônicos são aqueles que possuem carga negativa na parte polar, compostos por grupamentos carboxilato, sulfonato, sulfato ou fosfato, por exemplo. É a classe mais utilizada devido ao seu baixo custo de produção e fazem parte da formulação da maioria dos sabões e detergentes. Os tensoativos aniônicos são compatíveis com os tensoativos catiônicos pela neutralização das cargas e são sensíveis a eletrólitos em solução. O tensoativo de maior importância nesta categoria é o dodecil sulfato de sódio (DSS), que é amplamente utilizado nas formulações de cuidados pessoais.

Esta classe de tensoativos pode ser exemplificada pelos alquilsulfatos, alquiléter sulfatos, alquil sulfosuccinato, alquiléter sulfosuccinato e alquil sarcosinatos.

1.2.2 Catiônicos

Tensoativos catiônicos são aqueles que têm carga positiva na parte polar. Os baseados em nitrogênio quaternário são a maioria e, também, os mais disponíveis no mercado brasileiro (DALTIM, 2011). Esta classe é compatível com os tensoativos não iônicos e zwitteriônicos tendo, em sua estrutura, uma diminuição da sua polaridade, devido à eletronegatividade do nitrogênio. Sendo mais eletronegativo que o carbono, o átomo atrai os elétrons da ligação, fazendo com que parte da carga positiva seja neutralizada pela carga dos elétrons. Isto faz com que a solubilidade do tensoativo em água seja diminuída.

Devido à baixa solubilidade em água, não apresentam boa detergência, mas sua afinidade com substratos carregados negativamente faz deles bons amaciadores, lubrificantes e antiestáticos. Desta forma, são mais utilizados em condicionadores e amaciantes de roupas. Ainda apresentam características bactericidas e podem ser

utilizados inibidores de corrosão, pela formação do filme hidrofóbico na superfície em que aderem. Os tensoativos catiônicos mais comuns utilizados na indústria são:

- a) Quaternários de amônio: possuem uma rota de síntese complexa, que explica seu custo elevado em comparação aos tensoativos aniônicos e não iônicos. Sua carga não é afetada por mudanças de pH, o que faz com que sejam mais facilmente retirados de superfícies em que estão adsorvidos. São utilizados como agentes emulsificantes, germicidas e condicionadores para cabelo;
- b) Óxidos de amina: são compatíveis com todas as classes de tensoativos e utilizados como estabilizantes de espuma em detergentes aniônicos e xampus;
- c) Etoxiaminas: são utilizadas para tratar tecidos a fim de conseguir um amaciamento mais permanente. Entretanto, também tornam o tecido mais hidrofóbico por algum tempo;
- d) Aminas graxas etoxiladas: apresentam comportamento catiônico apenas em meio ácido e são utilizadas em impermeabilizantes.

1.2.3 Não iônicos

Os tensoativos não iônicos são os que não possuem carga alguma, uma vez que não são provenientes de uma dissociação de um sal. Nestas moléculas, as cargas que promovem a solubilidade em água estão dispersas pela cadeia nos átomos de oxigênio. É a classe mais utilizada, depois daquela dos aniônicos, e vários grupos fazem parte desta classe, sendo o grupo dos etoxilados o mais utilizado. São conhecidos como fracos espumantes e adsorventes.

Por não sofrerem dissociação quando em solução, estes tensoativos são compatíveis com todas as outras classes e não sofrem tanta influência de íons como os aniônicos e catiônicos. Porém, o aumento de temperatura tende a diminuir sua solubilidade, turvando a solução quando isto ocorre. Alguns exemplos são os alquil

poliglicosídeos, ésteres de sorbitano etoxilados, álcoois graxos etoxilados e glicerídeos etoxilados (HOLMBERG, 2002).

1.2.4 Zwiteriônicos e Anfóteros

Os tensoativos que possuem um grupo carregado positivamente e um carregado negativamente na molécula são os chamados zwiteriônicos. Como não apresentam cargas líquidas, têm bom desempenho na presença de eletrólitos. São utilizados normalmente em cosméticos devido à diminuição da irritabilidade ocular proveniente da organização micelar que conseguem com os tensoativos iônicos. Quando apresentam carga positiva, geralmente possuem um grupo amônia e, no caso de carga negativa, o carboxilato é o mais comum. É o menor grupo de tensoativos devido, principalmente, ao seu alto custo, e são compatíveis com todas as outras classes.

Os anfóteros são os tensoativos que têm comportamento aniônico ou catiônico de acordo com o pH da solução. Em uma solução de alto pH, têm propriedades de tensoativos aniônicos e, em baixo pH, têm propriedades catiônicas. Alguns podem ser considerados zwiteriônicos em certas faixas de pH e são compatíveis com as outras classes de tensoativos. Em torno de seu ponto isoelétrico, seu comportamento zwiteriônico faz com que tenham baixa solubilidade, boa formação de espuma, molhabilidade e detergência. Seu custo de mercado é alto, o que explica o uso diminuído. O grupo mais comum utilizado neste caso é o que contém os nitrogênios alquil-derivados de aminoácidos, como a betaína e a glicina. Alguns exemplos de tensoativos zwiteriônicos são as betaínas e imidazolininas (HOLMBERG, 2002).

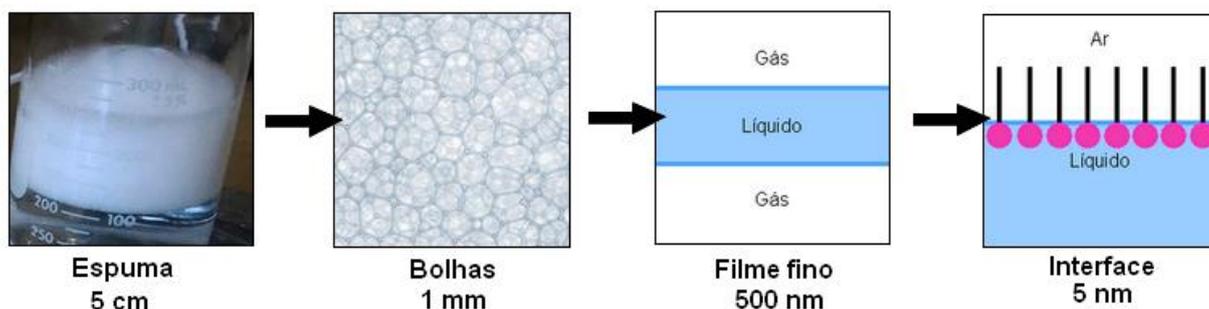
1.3 Espumas

A discussão sobre espumas inicia-se com a introdução básica do assunto. Uma vez que este é o foco da dissertação, esse assunto é aqui apresentado de forma mais completa do que o item anterior. A estrutura e formação das espumas são mostradas, e informações sobre os mecanismos que atuam na desestabilização desses colóides são discutidos, uma vez que ainda não há um consenso geral sobre os mesmos. A seguir, o papel do tensoativo como alicerce da estabilidade da espuma, bem como os componentes que podem ajudar ou dificultar isto, são expostos.

As espumas são um tipo de dispersão coloidal formada por uma fase dispersa gasosa em meio líquido (SCHRAMM, 2005). Sabe-se que líquidos puros não formam espuma, portanto, é necessária a presença de outro componente, podendo este ser até mesmo uma impureza. Mas, normalmente, as espumas são estabilizadas pelo uso de tensoativos. A instabilidade termodinâmica do sistema é devida primeiramente ao fato de que é preciso doar energia ao sistema para a formação da dispersão, ou seja, esse não é um processo natural. Dessa forma, o sistema sempre tenderá a diminuir sua energia livre e isso ocorre na quebra das bolhas, através da diminuição da área superficial da espuma. Suas características dependem de seus componentes individuais, da interação entre eles, e, com isso, a possibilidade de obter diferentes sistemas espumantes é vasta.

A estrutura da espuma é dependente da fração de líquido existente e do tamanho das bolhas formadas. A Figura 2 mostra a estrutura em diferentes escalas. Começando da maior possível tem-se: a espuma vista a olho nu, a qual terá sua aparência definida pelo sistema que a forma; então indo para a escala de milímetros, tem-se as bolhas e os canais de Plateau; em seguida, tem-se o filme líquido que separa as bolhas e por fim, a interface líquido-ar, onde as moléculas de tensoativo se encontram estabilizando a espuma.

Figura 2 - Análise da espuma em diferentes escalas



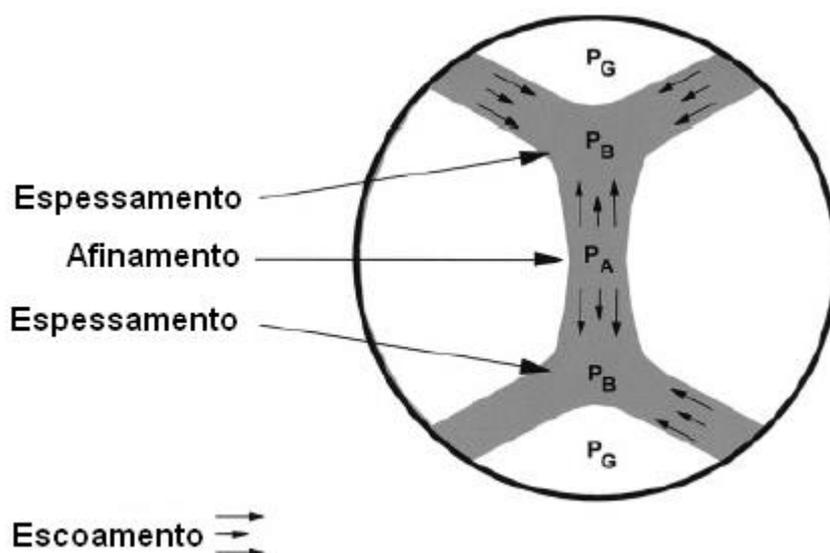
Fonte: A autora, 2017.

Assim que a espuma é formada, a estrutura encontrada consiste em bolhas com formato esférico e espessos filmes líquidos que as separam. Esta é chamada de espuma molhada pela quantidade de líquido presente, mas não é duradoura devido à drenagem que ocorre pela capilaridade e gravidade, fazendo com que a estrutura sofra mudanças (PRUD'HOMME, 1995; MALYSA, 1992).

Quando a fração de gás na espuma aumenta, tem-se a chamada espuma seca. Nesta, o líquido presente no filme foi em sua maior parte drenado para a solução, fazendo com que os filmes entre as bolhas se tornem finíssimos, quase planos, e as bolhas assumam formato poliédrico. De acordo com Adamson e Gast (1997), há a possibilidade da direta formação desta espuma em líquidos de baixa viscosidade, mas, no geral, é preciso que haja a formação da espuma molhada primeiramente. Nessa estrutura, o encontro de três lamelas – que é a configuração mais estável possível –, origina uma região denominada Canal de Plateau. A Figura 3 mostra uma ilustração desta região, na qual a interface líquido-gás é curva, fazendo com esta seja uma região de baixa pressão no filme, devido ao raio de curvatura. Essa relação é expressa pela equação de Young-Laplace, mostrada a seguir, e, como consequência da diferença de pressão criada entre o filme líquido e o canal de Plateau, o líquido irá fluir em direção a essa região contribuindo para o afinamento do filme (SCHRAMM, 2005).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (8)$$

Figura 3 – Estrutura do canal de Plateau

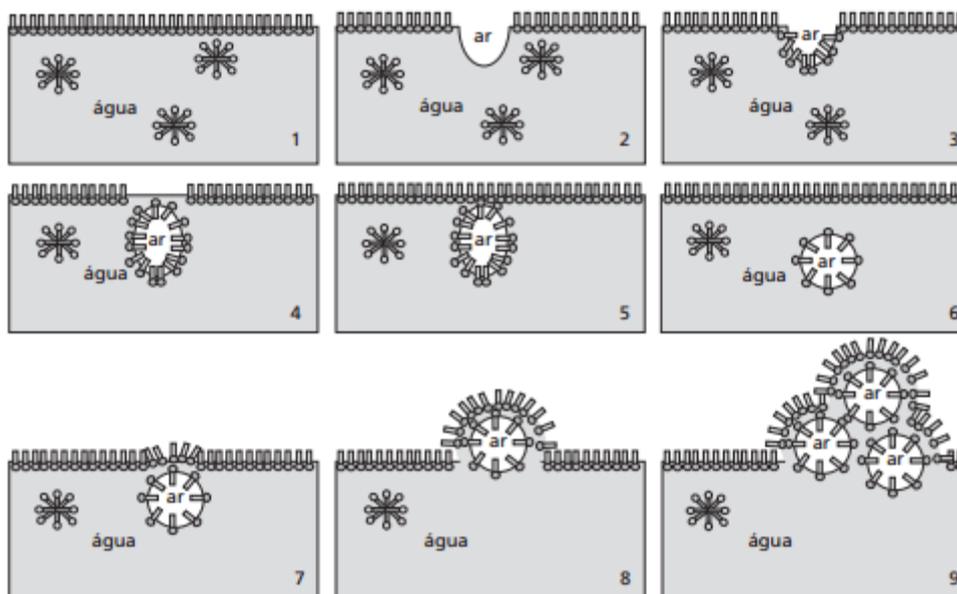


Fonte: SCHRAMM, 2005.

1.3.1 Estágios da espuma: formação e colapso

O primeiro passo para entender a espuma e suas estruturas é analisar o que ocorre na solução para o aparecimento da mesma. A solução dita espumante, em geral, contém moléculas de tensoativo ocupando sua superfície e agrupadas em micelas no seio do líquido. Quando há alguma perturbação, bolhas de ar adentram a solução e formam novas superfícies água-ar que são ocupadas pelo tensoativo que estava anteriormente nas micelas. Dessa forma tem-se uma bolha de ar – com sua superfície recoberta de moléculas tensoativas – que tende a ir para a superfície da solução, devido à baixa densidade. Porém, ao chegar à superfície, esta bolha recoberta encontra moléculas de tensoativo de mesma carga e estas se repelem, causando uma deformação da superfície e a formação do filme líquido que envolve as bolhas de ar. Com esse mecanismo ocorrendo durante toda a agitação, há a formação da espuma acima da solução, e este é bem parecido com o mecanismo de formação de emulsão. As etapas descritas estão exemplificadas na Figura 4, a seguir.

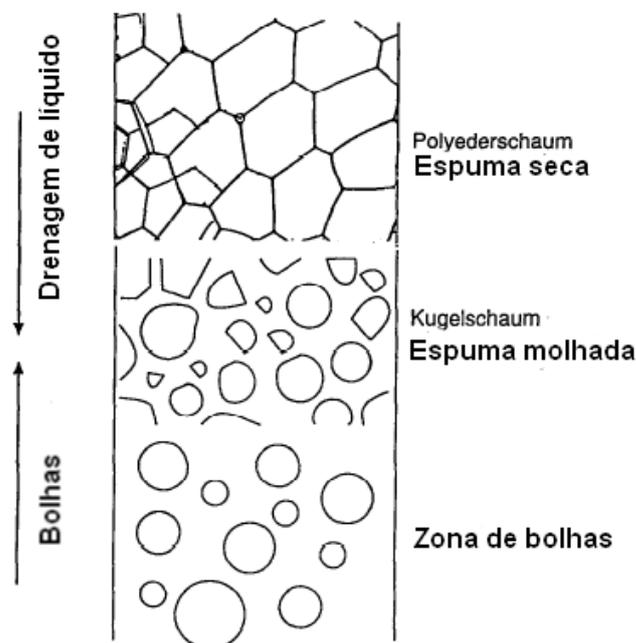
Figura 4 - Processo de formação de espuma em uma solução



Fonte: DALTIM, 2011.

Devido a sua instabilidade termodinâmica, de acordo com Weaire et al. (1999) as espumas colapsam através dos mecanismos de desestabilização, sendo eles o amadurecimento de Ostwald, coalescência e drenagem. A drenagem do líquido torna o filme mais fino de forma gradativa, do topo da espuma em direção à solução. No primeiro momento, é a ação da gravidade que controla o fenômeno, mas, quando o filme fino é formado, o processo passa a ser ditado pela capilaridade, que está ligada ao fluxo devido aos canais de Plateau. Assim, como já foi elucidado anteriormente, o líquido escoar em direção ao canal devido à diferença de pressão. A Figura 5 ilustra a drenagem e como ela influencia a estrutura da espuma encontrada em uma coluna. A espuma no topo da coluna é a espuma seca, que tem menor volume de líquido nos filmes e bolhas poliédricas, e a espuma logo abaixo é a molhada, a qual ainda tem filmes líquidos espessos e bolhas esféricas.

Figura 5 - Coluna com diferentes estágios de espuma



Fonte: PUGH, 1996.

O amadurecimento de Ostwald ocorre quando o gás das bolhas menores difunde para as maiores devido à diferença de pressão entre elas. A coalescência ocorre entre bolhas próximas nas quais o filme que as separa se desestabiliza, fazendo com que elas se tornem uma única bolha. Koehler et al. (2000) explicam a desestabilização pelo afinamento dos canais junto à elasticidade ineficiente do filme, que causam o rompimento da bolha e mais tarde, o colapso da espuma.

[...] deve ser lembrado que as espumas são sensíveis a algumas tensões do ambiente, as quais agem para causar a coalescência das bolhas e o colapso da espuma. Nestas estão incluídas vibrações, presença de partículas sólidas, contaminantes orgânicos e diferenciais de temperatura (MYERS, 1999, p. 302, tradução nossa).¹

¹ O texto em língua estrangeira é: "it should be remembered that foams are sensitive to a number of external environmental stresses, which act to bring about bubble coalescence and foam collapse. Those include vibration, the presence of solid particles, organic contaminants, and temperature differentials."

Isto evidencia a complexidade do trabalho com esse tipo de sistema, já que não só os fatores inerentes a ele precisam ser levados em conta, mas também o ambiente que o envolve.

1.3.2 Estabilidade

A estabilidade da espuma é analisada por fatores que serão abordados a seguir, e estes precisam trabalhar de forma que os mecanismos de desestabilização sejam evitados ou, pelo menos, retardados. Os efeitos envolvidos no processo ocorrem em diferentes patamares, no nível molecular e no filme líquido. As forças de van der Waals, as interações eletrostáticas e estéricas são importantes quando olhamos para o processo no nível molecular, enquanto que a viscosidade e elasticidade aparecem na análise macroscópica do filme.

Bhattacharyya et al. (2000), em seu estudo sobre espumas de tensoativos catiônicos e polieletrólitos, afirmam que há uma dependência entre a formação de espuma e sua estabilidade com a elasticidade superficial e a viscosidade da solução, apesar da relação entre estes fatores não estar aparente. Já segundo Petkova et al. (2013), a estabilidade do filme espumante não mostra nenhuma correlação direta com a tensão ou elasticidade superficial das soluções. Além disso, de acordo com Fameau e Salonen (2014), a adsorção e a diminuição da tensão superficial não são suficientes para a formação de espuma estável. Porém, a diminuição da tensão é importante para que seja mais fácil a criação de uma nova superfície – ou seja, para a criação de bolhas e da espuma em si. Com isso, vê-se que os mecanismos envolvidos neste processo não estão claros. Ainda são necessárias pesquisas e discussões para se chegar a um consenso dos fatores que influenciam a estabilidade do filme.

De acordo com Pugh (1996), o módulo de dilatação superficial é a medida da habilidade do filme de ajustar sua tensão superficial em um instante de estresse. Em um filme fino com tensoativo, dois efeitos estão em competição: o efeito Marangoni e a sucção capilar. Quando o líquido flui para os canais de Plateau causando a

expansão do filme, há um aumento da área superficial e conseqüentemente da tensão, uma vez que a quantidade de tensoativo adsorvida é a mesma. Isto faz com que o filme tenha certa resistência à expansão, evitando sua ruptura. Entretanto, o aumento da tensão superficial causa a contração da superfície, que leva o líquido a fluir da região de baixa tensão para a de alta, a fim de restaurar o equilíbrio. Esse movimento do líquido no filme decorrente da diferença de tensão superficial é o Efeito Marangoni. Porém, este efeito pode não ser suficiente para estabilizar alguns filmes finos, já que estes podem não ter moléculas de tensoativo suficientes para iniciar o fluxo contrário. Dessa forma, outras áreas do filme difundem o tensoativo pela interface para compensar a região empobrecida, o qual é conhecido como efeito Gibbs-Marangoni.

A viscosidade tem um papel importante na drenagem da espuma, sendo que líquidos mais viscosos têm o processo retardado e, conseqüentemente, maior estabilidade. Dessa forma a estabilidade está ligada a uma alta viscosidade *bulk*, que reduz a taxa de afinamento do filme e atua na drenagem gravitacional, e a viscosidade superficial, que reduz a taxa de ruptura do filme quando este está fino. É interessante ressaltar que segundo Rosen (2004), a viscosidade superficial como um fator estabilizante é questionável, porque uma solução de viscosidade muito baixa ou muito alta, produz uma espuma instável devido à baixa elasticidade do filme. Além disso, como já foi dito, Petkova et al. (2013) reporta, em seu estudo sobre a espuma formada de misturas de polímeros catiônicos e tensoativos, que não encontrou nenhuma relação direta entre a estabilidade do filme espumante e a viscosidade superficial. Dessa forma, o papel da viscosidade superficial na estabilidade da espuma ainda não é totalmente definido, apesar de haver uma aparente relação entre esses dois fatores.

De acordo com Klitzing (2005), a estabilidade é uma relação entre as forças desestabilizantes de van der Waals e as estabilizantes de repulsão. Assim, a drenagem causa o afinamento do filme lamelar e, quando certo ponto de proximidade entre as duas interfaces é atingido, a ruptura do filme passa a ser impedida por uma força de cunho intermolecular. A pressão de disjunção é a resposta para impedir o colapso do filme e as forças que ali atuam são os efeitos estéricos, as forças eletrostáticas e de van der Waals. As moléculas de água interagem com o tensoativo são solvatadas, e isso diminui seu movimento no filme, levando a um retardamento da drenagem. Além disso, moléculas de tensoativo interagem umas com as outras,

impedindo que se aproximem demais tanto por repulsão estérica quanto pelas forças repulsivas da dupla camada elétrica, impedindo o colapso das bolhas. E ainda com as forças de van der Waals fracas que ali atuam, culminam como um todo na redução de velocidade de ruptura e afinamento do filme líquido e por seguinte, da espuma.

1.3.3 Aplicação dos tensoativos como formadores de espuma

A habilidade de um tensoativo em atuar como um agente espumante depende primariamente da sua efetividade em reduzir a tensão superficial da solução, suas características de difusão, suas propriedades em relação à pressão de disjunção em filmes finos, e as propriedades elásticas que ela leva para interfaces (MYERS, 1999, p. 308, tradução nossa).²

Myers (1999) explica que a formação de espuma é um episódio dependente de várias ações conjuntas. A análise separada de cada fator não leva a uma conclusão clara sobre a espuma formada. Mais uma vez é possível ver que a espuma não é um assunto trivial e, por isso, ainda se procura elucidar sobre seus mecanismos.

A abordagem conjunta de todos os fatores é complexa. Então, ainda é preciso começar o estudo avaliando um a um os fatores para, em seguida, trabalhar com todos eles. Dessa forma, aqui se apresentam separadamente as implicações já conhecidas, mas sempre lembrando que a análise final deve considerar todas ao mesmo tempo.

A tensão superficial – que já foi apresentada anteriormente na discussão sobre tensoativos – está ligada à quantidade de espuma formada, uma vez que um alto valor de tensão significa que é necessária mais energia para levar as moléculas para a superfície. Então, comparando duas soluções de diferentes tensões em que se aplica

² O texto em língua estrangeira é: “The ability of a surfactant to perform as a foaming agent is dependent primarily on its effectiveness at reducing the surface tension of the solution, its diffusion characteristics, its properties with regard to disjoining pressures in thin films, and the elastic properties it imparts to interfaces.”

a mesma energia, aquela com menor valor de tensão superficial será a com um volume maior de espuma formado (DALTIM, 2011).

A concentração micelar crítica também é um fator ligado à quantidade de espuma formada e pode ser relacionada com a tensão superficial, já que, quando a CMC é atingida, o valor de tensão superficial da solução passa a ser constante. Dessa forma, quanto maior a CMC, menor é a disponibilidade de tensoativo para ocupar a superfície e menor será a formação da espuma.

Considerando agora as estruturas das moléculas de tensoativo, e analisando estruturas similares com variação da quantidade de carbonos da cadeia, encontra-se aumento do poder espumante até certo ponto no qual, além disso, há problemas de solubilidade. O aumento da cadeia leva à diminuição da CMC e da tensão superficial, mas uma grande cadeia atrapalha a difusão para a superfície, que é essencial para evitar o colapso do filme. Então, o ponto ótimo é um balanço entre o tamanho da cadeia e até quando ela não vai ser um impedimento para a difusão. Além disso, o aumento da cadeia contribui para o aumento da tendência do tensoativo a formar micelas ou adsorver na interface e aumenta o empacotamento na superfície.

Analisando cadeias ramificadas *versus* cadeias lineares, encontra-se naquelas uma diminuição da interação entre as moléculas de tensoativo e um aumento da CMC que não compensam a diminuição da tensão superficial. A elasticidade do filme é prejudicada pela cadeia lateral e, assim como em moléculas em que o grupo hidrofílico é levado da ponta para o meio da cadeia, tem-se um volume de espuma alto, mas de baixa estabilidade. Ainda é possível ver uma diminuição do empacotamento na superfície e aumento da solubilidade em água e solventes orgânicos. A presença de cadeias ramificadas insaturadas ou de anéis causa uma diminuição na viscosidade da solução e a espuma formada é mais biodegradável, porém mais tóxica a organismos marinhos (DALTIM, 2011; ROSEN, 2004).

Levando em consideração a natureza do tensoativo, os iônicos apresentam um melhor desempenho espumante devido aos efeitos da pressão de disjunção serem mais significativos nestes. A formação da dupla camada elétrica e a camada de solvatação são importantes para evitar a drenagem do líquido. Os tensoativos catiônicos apresentam uma menor solubilidade em água, como já foi dito anteriormente no tópico sobre este grupo, então, dessa forma, seu uso na área de

detergência não é costumeiro, já que é preciso que a molécula solvate tanto a sujidade quanto a água para poder ser um detergente satisfatório. Os tensoativos não iônicos, além de não terem uma pressão de disjunção tão proeminente, têm problemas de baixa difusão e elasticidade por terem cadeias normalmente longas. E, aqueles de cadeias menores, sofrem problemas de solubilidade. A espuma formada por esse tipo de tensoativo normalmente é de menor volume e estabilidade (DALTIM, 2011; HOLMBERG, 2002).

Os estudos nesta área de espumas trazem informações sobre a influência dos fatores estabilizantes e das estruturas moleculares na estabilidade e formação da espuma. Alguns que podem ser citados estão descritos a seguir.

Mitrinova et al. (2013) trazem estudos sobre a mistura de ácidos graxos e tensoativos e quais fatores influenciam na espuma resultante. Ele utilizou os tensoativos lauril éter sulfato de sódio (LESS) e cocoamidopropil betaína (CAPB) e os ácidos graxos ácido hexanóico, dodecanóico e tetradecanóico. Foram feitas três misturas, contendo os dois tensoativos e cada uma delas com um dos ácidos já citados. Os fatores avaliados foram o efeito do tamanho de cadeia do ácido, a concentração, pH da solução e a presença de glicerol na mistura. Medidas de viscosidade, tensão superficial, módulo elástico, tamanho e distribuição de bolha, fração de ar na espuma e caracterização reológica foram realizadas nas soluções. As conclusões encontradas envolvem a diminuição da tensão superficial com o aumento da concentração de ácido, o aumento do módulo elástico e a mudança do valor de pH transicional com a adição de glicerol, sendo este valor no qual a solução tem aumento de tensão superficial e queda de módulo elástico.

Golemanov et al. (2008) estudaram em seu trabalho uma mistura de tensoativos para análise da dinâmica da espuma. Foi utilizado na mistura o lauril éter sulfato de sódio, cocoamidopropil betaína e um ácido graxo, sendo este o ácido dodecanóico ou ácido tetradecanóico. Foram feitos testes para análise das bolhas, do atrito com a parede e módulo elástico, a fim de ilustrar o uso desta mistura para os testes espumantes. Os resultados mostraram mudanças nas propriedades da espuma, dependentes ao ácido graxo utilizado, o que abre um leque de possibilidades para novos estudos, que levem em conta as variáveis como o módulo elástico.

Em outro estudo, Mitrinova et al. (2016) deram ênfase aos polímeros catiônicos baseados em cloreto de dialildimetilamônio (DADMAC) e ácido acrílico ou acrilamida (Merquats), e em polietilenimina (Lupasol), com o ácido miriático como cotensoativo. A influência nas propriedades da espuma de diferentes polímeros dessas classes foi analisada e dois cenários foram vistos: o primeiro depende de uma competição entre a ligação do tensoativo e cotensoativo com o polímero no seio da solução, com a adsorção do polímero na superfície da bolha. O segundo depende da habilidade do polímero em formar camadas espessas de adsorção, ligando as superfícies as bolhas vizinhas.

Politova et al. (2012) estudaram a adição de polímeros catiônicos comerciais a uma espuma estabilizada por tensoativos aniônicos e zwitteriônicos. Neste estudo, utilizaram-se dois polímeros catiônicos, poli (cloreto de dialildimetilamônio) (Merquat 100) e guar (cloreto de hidroxipropiltrimônio) (Jaguar C13s), e o tensoativo foi uma mistura de lauril éter sulfato de sódio com cocoamidopropil betaína. Diferentes cotensoativos foram utilizados para permitir a comparação entre altos e baixos módulos elásticos. Medidas de viscosidade, tensão superficial, módulo elástico, tamanho e distribuição de bolha, fração de ar na espuma e o atrito da espuma foram realizadas. Os resultados encontrados mostraram que o polímero Jaguar C13s aumenta a tensão de escoamento significativamente através de sua ação no filme. Enquanto que o Merquat 100 não muda nenhuma característica da espuma.

Petkova et al. (2012) fizeram um estudo sobre como a interação nas misturas de tensoativos e polímeros afeta a espuma da solução. Utilizando tensoativos aniônico (dodecil sulfato de sódio), catiônico (brometo de dodecil-trimetil amônio) e não iônico (polioxietileno (23) dodecanol), juntamente com um polímero catiônico e um não iônico, foram realizados testes para medição da espuma formada. Uma modificação do teste de Bartsch (descrito na próxima seção) foi utilizada para análise de estabilidade e espumabilidade. A tensão superficial das soluções foi medida e os filmes analisados em célula capilar. Os resultados obtidos mostraram que a presença de cargas opostas não é uma condição para a melhora da quantidade de espuma formada e sua estabilidade. Foi observada essa melhora em diferentes sistemas, com exceção do sistema formado por tensoativo aniônico e polímero catiônico, na qual houve melhora de estabilidade, mas uma piora considerável da espumabilidade. O outro estudo pertencente ao grupo de Petkova et al. (2013) é um aprofundamento no

sistema que resultou em baixa espumabilidade. O sistema de polímero catiônico e tensoativo catiônico foi estudado em uma comparação com outro tensoativo aniônico para entender qual o papel da carga do tensoativo. A metodologia utilizada no artigo prévio foi mantida e os resultados encontrados mostraram que a atração excessiva entre o polímero e o tensoativo é um problema para a formação e estabilização da espuma, uma vez que não há como saber se as interações serão benéficas ou não para a espuma formada, sendo dependentes da estrutura do tensoativo em questão.

Bhattacharyya et al. (2000) estudaram a estabilidade da espuma da mistura de polieletrólitos aniônicos e tensoativos catiônicos. O tensoativo utilizado foi o brometo de dodecil-trimetil amônio com um polissacarídeo aniônico e um copolímero. O módulo elástico foi investigado, juntamente com a tensão superficial e estabilidade e formação da espuma por um método de Bikerman (também descrito na próxima seção). As conclusões encontradas dizem que a reologia depende do polieletrólito utilizado. Houve uma diminuição da viscosidade e elasticidade superficial se comparado com soluções puras de tensoativo. As espumas formadas foram bem diferentes, o que reforçou a dependência com o tipo de polieletrólito utilizado.

Llamas et al. (2014) trazem um trabalho de revisão sobre misturas de tensoativos e polímeros e seu uso no mercado cosmético. O trabalho aborda as estruturas dos componentes e do cabelo humano, assim como os papéis das moléculas neste ramo. A discussão sobre adsorção de polímeros e complexos polímeros-tensoativos engloba a teoria e os modelos existentes, e os polímeros mais utilizados no ramo cosméticos são revisados. De acordo com os autores, os produtos cosméticos capilares têm uma composição complexa de tensoativos e polímeros que agem em conjunto para melhorar as fibras capilares. E é a interação entre esses compostos e a superfície capilar a parte importante do processo. Os autores levantam a importância das diferentes formulações cosméticas de acordo com o resultado desejado, já que são os agentes condicionantes os responsáveis por combater o embaraço causado pela perda da gordura natural na limpeza. Os agentes condicionantes mais utilizados nos xampus atualmente são os polieletrólitos catiônicos e os silicones, que juntos mostram o melhor desempenho condicionador do momento. “[...] a seleção dos componentes na formulação é crítica já que a sua interação pode não ser benéfica. O potencial desse sistema só pode ser atingido pelo controle da combinação polímero/tensoativo na solução *bulk*.” Além disso, a interação

que ocorre na superfície água-ar e as propriedades das camadas formadas são essenciais para entendimento da formação e estabilização da espuma. Assim, o método mais simples para conseguir esse dado, é através da medida de tensão superficial. Como é preciso que ocorra o abaixamento da tensão para que haja a formação de espuma e ocorra a detergência da sujidade, é fato que a relação entre tensão interfacial e desempenho do cosmético é de grande importância para os estudos na área.

Como pode ser observado, não há muitos estudos envolvendo o uso de tensoativos catiônicos, na área de cosméticos, sobretudo no segmento de xampus, aonde ainda são pouco utilizados. Assim, é neste contexto que esta dissertação se encaixa, visando a avaliação de diferentes soluções contendo tensoativos catiônicos e o seu desempenho como formadores de espuma.

1.4 Métodos experimentais de medição de espumas

Há vários métodos para o estudo de formação de espumas descritos na literatura (SCHRAMM, 2005; POLITOVA et al, 2012; MITRINOVA et al., 2013, 2016; PETKOVA et al., 2012, 2013; BHATTACHARYYA et al., 2000; ZHANG et al., 2003, 2004; VENTURELLI, 2008). Sua aplicação está relacionada ao tipo de espuma desejada e ao aparato experimental disponível. Assim, alguns deles são aqui exemplificados, dando foco para aqueles que são utilizados para espumas que se assemelham às estudadas neste trabalho. Os métodos podem ser diferenciados em estudos dinâmicos e estáticos, e alguns dos métodos mais utilizados são comentados a seguir.

1.4.1 Estudo dinâmico

Este estudo é utilizado em espumas de curta duração, para avaliar sua formação e quebra. Um método utilizado neste caso é chamado de Bikerman. Este método é realizado com uma proveta preenchida com a solução teste. O fundo da proveta possui uma placa de vidro sinterizado, pela qual o gás atravessa ao ser bombeado para a solução por uma bomba. Isto faz com que a aeração do líquido seja uniforme e mede-se a velocidade de formação da espuma durante a aeração e seu decaimento após a bomba ser desligada (BIKERMAN, 1973).

1.4.2 Estudo estático

No estudo estático, mede-se a taxa de decaimento da espuma após sua formação. Os métodos aqui citados são os mais utilizados pela literatura para a medição da espuma:

- a) Ross Miles - neste método, a solução teste se encontra em uma proveta e há um equipamento contendo uma bomba que faz com que o líquido circule e goteje na superfície da solução na proveta de uma altura fixa e com vazão definida. Mede-se o volume inicial da espuma e o tempo que esta leva para decair. É o método padronizado mais antigo (1941) existente, entretanto, não forma uma espuma condizente com a necessidade desta pesquisa (ROSS ET AL., 1941).
- b) Bartsch - este método consiste em colocar a solução de quantidade definida em uma proveta graduada e tampada. A proveta, então, é agitada manualmente, de forma padronizada por um certo número de

vezes. O volume da espuma é medido ao final da agitação e seu decaimento é monitorado. A espuma formada por este método é a mais próxima que se pode chegar da espuma real formada em um produto cosmético em seu uso, porém, o método é de difícil padronização, dificultando a repetibilidade e a reprodutibilidade dos resultados (BARTSCH, 1925).

- c) Agitação e monitoramento do volume de espuma e drenagem - este método foi desenvolvido para análise de xampu e utiliza uma solução aquosa contendo 10% (v/v) do mesmo. Água é adicionada à solução e ela é agitada por 10 segundos em liquidificador. A espuma, então, tem seu volume e a drenagem do líquido medidos em um cilindro graduado, no qual a solução foi vertida. Quando o tempo de agitação é diminuído para 5 segundos, analisa-se a chamada “*flash foam*” (formação rápida de espuma) da solução (HENKEL CORP, 1981). Uma adaptação deste método foi utilizada nos testes de espumabilidade desta dissertação.
- d) Método do ar preso na seringa - este método é utilizado por Politova et al. (2012) e Mitronova et al. (2016), com uma seringa de 20 mL com agulha de 2.5 mm. O volume de 1 mL da solução espumante é aspirada para dentro da seringa e, em seguida, aspira-se 9 mL de ar. Em seguida, uma série de injeções e ejeções são feitas para quebra das bolhas maiores.

2 METODOLOGIA

A escolha das metodologias utilizadas neste trabalho foi definida com base em consultas à literatura da área. O estudo envolveu a análise da confiabilidade, o que poderia ser mensurado, quais foram os tipos de espumas analisados e a complexidade de obtenção do equipamento experimental. Além da pesquisa na literatura, testes preliminares foram realizados e utilizados para descartar alguns métodos. Tudo isto resultou na seleção de dois métodos para a análise da espuma e, com isso, foi avaliado qual método teve melhor desempenho.

Este capítulo traz os materiais e as amostras utilizados e como estas foram preparadas para análise. E, por fim, as metodologias adotadas para análise da formação e estabilidade das espumas, foram expostas.

A pesquisa realizada na literatura foi focada em estudos que trabalhassem em sistemas semelhantes ao utilizado neste e na área de cosmetologia. O primeiro ponto de interesse foi a variável analisada nos testes de espuma. Para a análise da formação de espuma, se verificou que o volume de espuma produzida é o mais utilizado. É uma variável de simples medição, que fornece diretamente o que se tem interesse nesse tipo de teste (BHATTACHARYYA ET AL. 2000; HENKEL CORP. 1981; SALVINI ET AL. 2006; VENTURELLI, 2008).

Na análise de espumas, é importante a verificação da velocidade de quebra da espuma e de drenagem do líquido. Assim, neste caso, para uma melhor avaliação dos dados, as variáveis utilizadas foram o volume de espuma através do tempo, e o volume de líquido drenado através do tempo. Deste modo, pode ser estudada a formação (espumabilidade), a drenagem e a estabilidade das espumas.

Como já foi dito anteriormente no capítulo 1, há várias metodologias disponíveis para a formação de espuma. Para sistemas próximos ao que foi utilizado neste trabalho, se verificou as seguintes:

- a) Aeração com agitador mecânico (SALVINI ET AL., 2006);
- b) Solução espumante colocada em uma proveta tampada e agitada por 10 segundos (Bartsch) (VENTURELLI, 2008);

- c) Solução espumante borbulhada por 20 segundos com gás em coluna cilíndrica de vidro sobre uma placa porosa (VENTURELLI, 2008);
- d) Solução espumante e ar são colocados em uma seringa de 20 mL com uma agulha de 2,5 mm. As bolhas maiores são quebradas com uma série de injeções e ejeções da espuma (POLITOVA ET AL., 2012; MITRINOVA ET AL., 2016);
- e) Solução espumante em cilindro aerada por um reciclo que permite entrada de ar (ZHANG ET AL., 2003, 2004);
- f) Solução espumante agitada em liquidificador por 10 segundos em velocidade média, e em seguida vertida em cilindro para medição (Agitação e monitoramento do volume de espuma e drenagem) (KLEIN, 2008).

Os pontos cruciais que nortearam a escolha dos métodos utilizados neste trabalho foram a necessidade de um aparato experimental simples, e a espuma estática. Assim, os métodos estáticos mostraram-se mais adequados ao nosso estudo, pela semelhança da espuma formada com a espuma real encontrada no uso de produtos cosméticos, e foram avaliados dois métodos:

- a) Bartsch;
- b) Agitação e monitoramento do volume de espuma e drenagem.

Os métodos foram adaptados de acordo com a necessidade experimental deste trabalho. No método de Bartsch utilizou-se um tubo de ensaio e no método de agitação e monitoramento do volume de espuma e drenagem utilizou-se um *mixer* ao invés de um liquidificador.

2.1 Materiais

As amostras utilizadas neste estudo, foram cedidas pela L'Oréal para a realização das medidas. Estas são denominadas "simplex", e são soluções aquosas, constituídas basicamente de diferentes tensoativos catiônicos e água deionizada. As amostras foram denominadas: 01, 02, 04, 05, 06, 07C, 09, 10, 11B e 12. Cabe mencionar que as amostras 06 e 07C apresentam um aspecto diferente das demais, sendo viscosas. Os testes conduzidos foram feitos em três concentrações distintas:

- a) Com as amostras simplex, conforme fornecidas;
- b) Na diluição de 3,6% em massa;
- c) Na diluição de 10% em massa.

As diluições foram feitas com água deionizada coletada no dia da preparação da solução. O valor de 3,6% em massa foi sugerido pela L'Oréal. Esse dado foi obtido através de um estudo feito pelo departamento de avaliação instrumental no Brasil que concluiu que este valor de diluição se aproxima ao que ocorre no xampu, no momento de sua aplicação, em um cabelo molhado do tipo brasileiro (informação verbal)³. E o valor de 10% em massa também, sendo este o valor da diluição utilizado em estudos que não são voltados apenas para o Brasil.

Para fins de comparação da espuma formada, tanto em volume formado como em estabilidade, dois tensoativos, um anfótero e um aniônico, respectivamente, de propriedades espumantes conhecidas foram utilizados. A cocoamidopropil betaína (CAPB) em solução a 30% em m/m, da BASF e o lauril éter sulfato de sódio (LESS) em solução a 27% em m/m, da Engetec Engenharia das Essências.

A partir destas soluções adquiridas, outras amostras foram preparadas através de diluições feitas para a obtenção de diferentes concentrações, como mostra a Tabela 1 a seguir.

³ Informação obtida do representante da empresa.

Tabela 1 - Amostras de tensoativos utilizadas para comparação com as amostras cedidas pela L'Oréal e suas concentrações

Amostra	Concentração (m/m)
LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO	1,5%
LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO	8,4%
LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO	16%
LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO	18%
LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO	20%
COCOAMIDOPROPIL BETAÍNA	1,5%
COCOAMIDOPROPIL BETAÍNA	5%
COCOAMIDOPROPIL BETAÍNA	8,4%
COCOAMIDOPROPIL BETAÍNA	13%

Fonte: A autora, 2017.

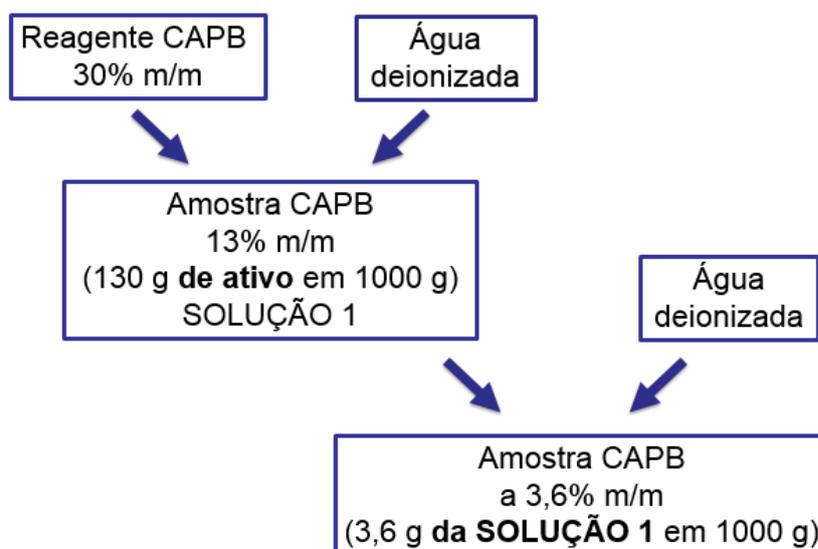
As concentrações mostradas na Tabela 1 foram escolhidas com base em três informações de interesse: nas concentrações usuais de uso destes tensoativos indicadas pelo fornecedor Engetec *on-line*⁴ no preparo de xampus, na comparação com as amostras cedidas pela L'Oréal em mesma massa de ativo em solução (concentrações de 8,4% m/m para LESS e CAPB) e em mesmo número de mols que havia na amostra 04 (concentração de 18% m/m para LESS e 13% m/m para CAPB). A concentração típica de uso de CAPB é de 3% a 6% da solução. Já a concentração típica de uso de LESS é de 16 a 30% da solução. Dessa forma, comparações em mesma concentração mássica ficam sem sentido quando os tensoativos utilizados são comercializados em diferentes concentrações, por terem melhor desempenho em faixas distintas. Então, analisar em mesmo número de mols e mesma quantidade de ativo em solução fornece uma base de comparação de maior valia.

Após esta primeira diluição, as amostras obtidas nas concentrações descritas na Tabela 1, foram novamente diluídas para as concentrações de 3,6% e 10% m/m,

⁴ Dados estão disponíveis no endereço eletrônico: <http://www.engenhariadasessencias.com.br>

que são as utilizadas nas metodologias de formação e avaliação de espuma e tensão superficial. A Figura 6 exemplifica a diluição da amostra CAPB adquirida a 30% até a amostra final de CAPB 3,6%.

Figura 6 – Esquema representativo da diluição exemplificado para a amostra CAPB adquirida a 30% até 3,6%.



Fonte: A autora, 2017.

As amostras cedidas pela L'Oréal também foram analisadas em uma mistura definida a partir dos resultados obtidos nos testes das amostras "simplex". Assim, as amostras mais promissoras foram misturadas com a de melhor resultado numa proporção de 1/1 em massa e analisadas nas concentrações de diluição previamente descritas de 3,6% e 10% m/m. Dessa forma foram feitas soluções espumantes de acordo com a Tabela 2, sendo que a amostra 4.2, por exemplo, é uma mistura da amostra simplex 04 com a amostra simplex 02, na proporção já explicada.

Tabela 2 - Amostras utilizadas para as misturas

Amostra "Simplex"	Amostra "Simplex"	Amostra resultante
04	02	4.2
04	05	4.5
04	09	4.9
04	11B	4.11
04	12	4.12

Fonte: A autora, 2017.

As amostras fornecidas pela L'Oréal contendo os tensoativos, e suas respectivas concentrações para este estudo, estão listadas na Tabela 3. Cabe ressaltar que a amostra 06 possui, além do tensoativo catiônico, álcool cetosteárico como aditivo espessante (informação verbal)⁵. Os compostos foram, então, descritos quanto a seu uso na indústria cosmética e sua estrutura, assim como o LESS e o CAPB.

Tabela 3 - Tensoativos presentes nas amostras fornecidas pela L'Oréal

Amostra "Simplex"	Tensoativo	Concentração (m/m)
01	Cloreto de cetrimônio	0,048%
02	Cloreto de cetrimônio	10%
04	Lauramina óxida	12%
05	Quaternium-75	5%
06	Metossulfato de dipalmitil hidroxietil metilamônio	10%
07C	Cloreto de berrentrimônio	5%

⁵ Informação obtida do representante da empresa.

Tabela 3 - Tensoativos presentes nas amostras fornecidas pela L'Oréal

(conclusão)

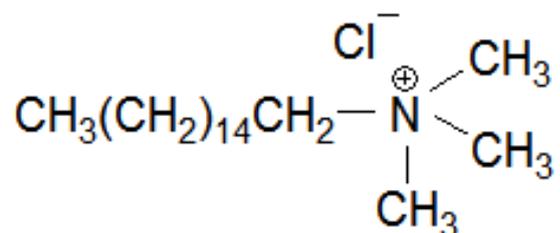
Amostra "Simplex"	Tensoativo	Concentração (m/m)
09	Cloreto de Diidroxipropil PEG-5 Linoleamônio	10%
10	Metossulfato de bis- (iso-estearoil/oleoil isopropílico) dimônio	2%
11B	Peg-2 oleamina	5%
12	Quaternium-31	5,7%

Fonte: A autora, 2017.

2.1.1 Cloreto de cetrimônio – Amostras 01 e 02

Este tensoativo é um sal quaternário de amônio, conhecido como CTAC. É utilizado como antiestático, emulsificante, antimicrobiano e conservante (MCKAY, 2007). A sua estrutura está apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Fórmula estrutural do cloreto de cetrimônio

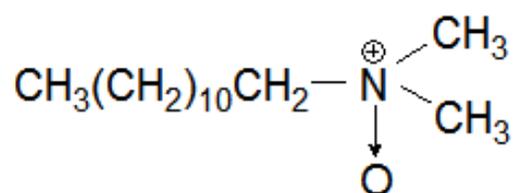


Fonte: A autora, 2017.

2.1.2 Lauramina óxida – Amostra 04

Este tensoativo é um óxido de amina, conhecido comercialmente como AMMONYX LO® quando comercializado pela Stepan. É utilizado como estabilizante de espuma, e também atua na melhora da viscosidade e da espumabilidade (STEPAN, 2013; BEGOUN, 2005). A sua estrutura está apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Fórmula estrutural da lauramina óxida

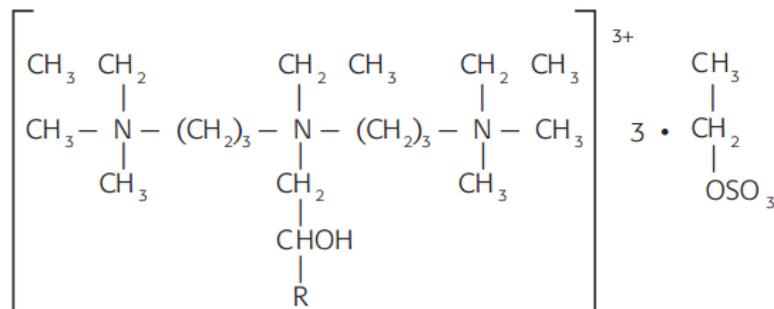


Fonte: A autora, 2017.

2.1.3 Quaternium-75 – Amostra 05

Este tensoativo é um tiosulfato quaternário de amônio, que pode ser comercialmente encontrado como Condicare CT®. É um agente condicionante e antiestético, de baixa irritabilidade. A Figura 9 ilustra a estrutura, na qual o R representa cadeia carbônica C14 a C16 (INNOSPEC, 2008).

Figura 9 - Fórmula estrutural do quaternium-75

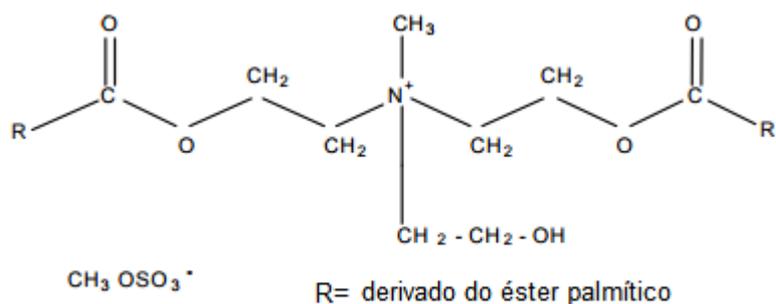


Fonte: INNOSPEC, 2008.

2.1.4 Metossulfato de dipalmitil hidroxietil metilamônio – Amostra 06

Este tensoativo é um sal quaternário de amônio, derivado do óleo de palma. Pode ser comercialmente encontrado como STEPANQUAT® GA 90. Atua como agente desembaraçador, condicionante e antiestático (STEPAN, 2007). A Figura 10 mostra sua estrutura.

Figura 10 - Fórmula estrutural do Metossulfato de dipalmitil hidroxietil metilamônio

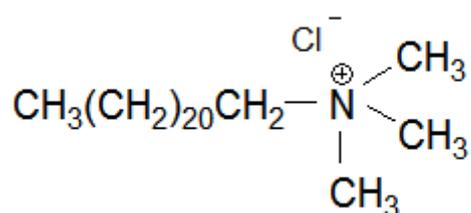


Fonte: STEPAN, 2007.

2.1.5 Cloreto de berrentrimônio – Amostra 07C

É um sal quaternário de amônio de ação antiestática, que traz maciez, e condicionamento para o fio e age como conservante (CAMERON, D. ET AL, 2013; KORTEMEIER, U. ET AL, 2013). A Figura 11 ilustra a estrutura do composto.

Figura 11 - Fórmula estrutural do cloreto de berrentrimônio

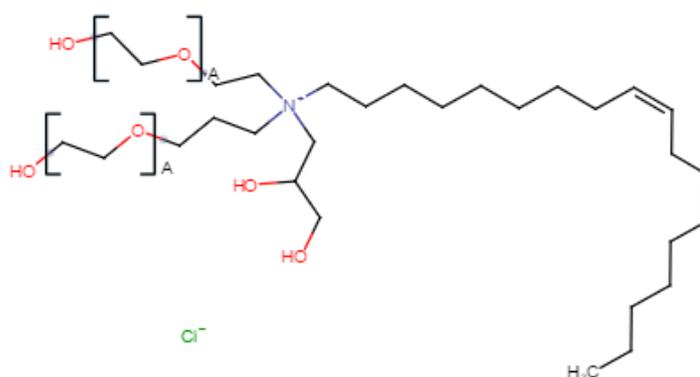


Fonte: A autora, 2017.

2.1.6 Cloreto de Diidroxipropil PEG-5 linoleamônio – Amostra 09

Este tensoativo é um sal quaternário de amônio, que atua como desembaraçante e promove a lubrificação do cabelo, já que sua parte hidrofílica melhora a interação com a água, e a cadeia hidrofóbica tem propriedades condicionantes para o cabelo (MCBIOTEC, 2016). A Figura 12 ilustra o composto.

Figura 12 - Fórmula estrutural do cloreto de diidroxipropil PEG-5 linoleamônio

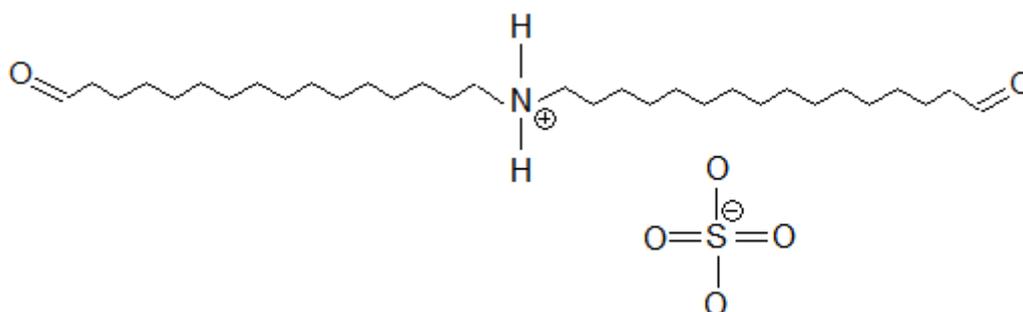


Fonte: NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE, 2016.

2.1.7 Metossulfato de bis-(iso-estearoil/oleoil isopropílico) dimônio – Amostra 10

É também conhecido como Quaternium-98 e atua como um agente condicionante, deixando o cabelo macio e lubrificado. É comercialmente encontrado como VARISOFT® EQ 100 (EVONIK, 2004). A Figura 13 ilustra esse composto.

Figura 13 - Fórmula estrutural do metossulfato de bis-(iso-estearoil/oleoil isopropílico) dimônio

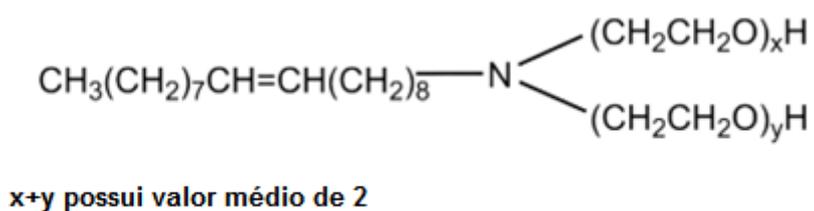


Fonte: A autora, 2017.

2.1.8 PEG-2 oleamina – Amostra 11B

Faz parte de uma série de compostos de polietilenoglicol derivado de aminas de ácido oleico. Possui características emulsificantes e de melhora da espuma (COSMETIC INGREDIENT REVIEW, 2015). A Figura 14 ilustra esse composto.

Figura 14 - Fórmula estrutural do PEG-2 oleamina

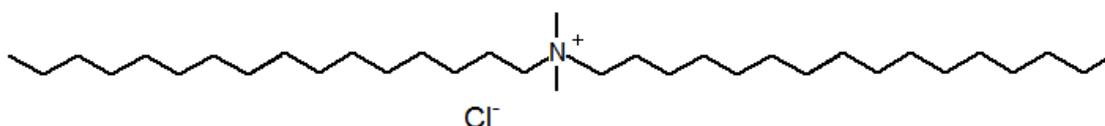


Fonte: COSMETIC INGREDIENT REVIEW, 2015.

2.1.9 Cloreto de dihexadecil dimetil amônio– Amostra 12

É um composto quaternário de amônio, utilizado como amaciante capilar e emulsificante. É também conhecido como Quaternium-31 e comercializado sob o nome de VARISOFT® 432 CG (EVONIK, 2003; WINTER, 2005). A Figura 15 ilustra esse composto.

Figura 15 - Fórmula estrutural do cloreto de dihexadecil dimetil amônio

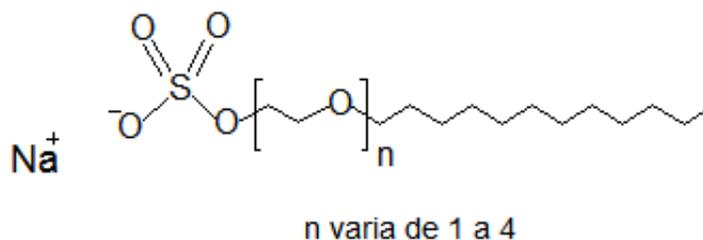


Fonte: A autora, 2017.

2.1.10 Lauril Éter Sulfato de Sódio

É um alquil éter sulfato utilizado como agente limpante, emulsificante, estabilizante e solubilizante. É utilizado em formulações de xampus, produtos de banho e maquiagem (Robinson et al. 2010). A Figura 16 ilustra esse composto.

Figura 16 - Fórmula estrutural do SLES

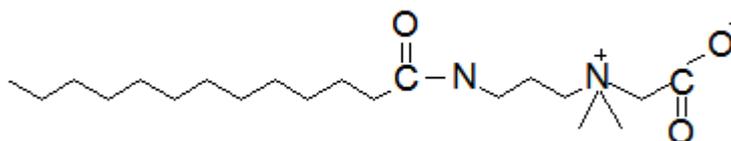


Fonte: A autora, 2017.

2.1.11 Cocoamidopropil Betaína

É um composto zwitteriônico, com um quaternário de amônio e um carboxilato. É utilizado como limpante e condicionante, e melhora a formação de espuma e viscosidade (Clariant, 2009). A Figura 17 ilustra esse composto.

Figura 17 - Fórmula estrutural do CAPB



Fonte: A autora, 2017.

2.2 Métodos

2.2.1 Medida de estabilidade de espuma – Método de Bartsch adaptado

Para a realização de cada teste de Bartsch foi utilizado um tubo de vidro com tampa. Foram adicionados 15mL da solução espumante no tubo, tomando o cuidado de evitar a formação de espuma nesta transferência. O tubo foi tampado e a agitação promovida de forma manual, através de 10 balanços.

Logo após a agitação, com o auxílio de uma régua, a altura da espuma formada foi medida e o cronômetro disparado. Assim que a espuma atingiu metade de seu volume inicial, o tempo foi anotado (tempo de meia vida). A vidraria utilizada foi enxaguada em abundância com água deionizada. Os experimentos foram feitos duas vezes para a solução, com uma nova amostra, sendo que, em caso de grande divergência nos resultados obtidos, outro experimento foi conduzido.

2.2.2 Medida de estabilidade, drenagem de espuma e espumabilidade – Método de agitação, monitoramento do volume de espuma e drenagem adaptado

Para a realização deste teste, um béquer de 400 mL graduado, com um diâmetro de base de 7 centímetros foi utilizado. Foram vertidos 120 mL de solução espumante no béquer, com cuidado para evitar a formação de espuma antes do ensaio. Em todos os ensaios, a agitação foi realizada com um *mixer* comercial, marca Oster, 60 Hz.

Nos testes, a fim de obter dados sobre estabilidade e drenagem, a agitação foi realizada por 10 segundos cronometrados. Quando esta cessou, a altura inicial da espuma e do líquido foram anotados e o cronômetro disparado. Na sequência, os volumes de espuma e líquido drenado foram anotados nos tempos descritos pré-definidos.

Nos testes de formação de espuma, o tempo de agitação foi uma variável. Dessa forma, cada tempo de agitação foi cronometrado e, ao seu fim, a altura de espuma foi anotada e o cronômetro disparado para a obtenção de mais dados em um tempo pré-definido.

Todos os dados de altura obtidos foram convertidos para volume por meio da fórmula de volume do cilindro.

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (9)$$

Ao fim de cada experimento, a vidraria utilizada foi enxaguada em abundância com água deionizada, secada com papel toalha absorvente e o experimento foi repetido para a solução, com novas amostras. Na presença de divergências maiores do que 20%, o experimento foi realizado novamente. Os dados calculados de volume de espuma, volume de líquido drenado e espumabilidade foram expostos em gráficos.

2.2.3 Medidas de tensiometria

Foram utilizados dois métodos de tensiometria neste trabalho. Os resultados obtidos pelos métodos da gota pendente e o método do anel de du Noüy foram comparados para o descarte de valores discrepantes relacionados a possíveis erros experimentais. Esses erros podem estar relacionados a não formação uma gota mecanicamente estável pelo período de tempo necessário para efetuar a medida pelo método da gota pendente.

2.2.3.1. Método da gota pendente

Para as medidas de tensão superficial, foi utilizado o tensiômetro OCA-15E, da Dataphysics. Este aparelho usa o método da gota pendente, o qual analisa o perfil da gota para obtenção da medida de tensão superficial.

A técnica é realizada com a formação de uma gota na ponta da agulha do aparelho. Assim que a gota se torna estável, ou seja, ela mostra um perfil definido e sem mudanças, devido à igualdade entre a força gravitacional e as forças de tensão ali existentes, uma imagem é obtida através da câmera do aparelho. Esta imagem é utilizada pelo software do aparelho para calcular, com base na equação de Young-Laplace (Equação 1), a tensão superficial daquele líquido.

O método é uma mescla de dados experimentais com teóricos, ou seja, a forma da gota experimentalmente obtida e o modelo matemático da equação de Laplace são ajustados juntos, em uma solução numérica. A abordagem matemática utilizada nesta metodologia é discutida no trabalho de Del Rio e Neumman (1997), e foi ela que possibilitou medidas de tensão interfacial que devido ao seu valor muito baixo, não conseguiam ser medidas pelos métodos de gota pendente utilizados no passado.

Para a realização do teste, foram feitas medidas prévias com a água deionizada utilizada nas diluições das soluções espumantes para garantir a pureza da água. As amostras foram colocadas em banho a 20°C para termostatar durante pelo menos 30 minutos, e a seringa utilizada foi lavada com a amostra.

Os dados de densidade da amostra e diâmetro da agulha, necessários para a obtenção da tensão superficial, foram fornecidos para o software e as primeiras gotas de amostra foram descartadas. A medida foi realizada com repetições, cada vez com uma nova gota formada na ponta da agulha. Ao final, a seringa foi enxaguada com água deionizada em abundância.

Como o tensiômetro requer a densidade da amostra como parâmetro de entrada, foi efetuada a medida de densidade utilizando o densímetro DA-640B da Kyoto Electronics. Neste, a temperatura de 20°C foi definida no software do aparelho e, após a sua estabilização, a amostra foi injetada no ponto de entrada com ajuda de

uma seringa. Após a obtenção da medida, o aparelho foi limpo com água deionizada e secado com ar, e o experimento foi repetido.

2.2.3.2 Método do anel de du Noüy

O outro método utilizado nesta dissertação para avaliar a tensão superficial das soluções, foi o método do anel, descrito por Du Noüy (1925), utilizando o tensiômetro KSV, da Sigma. Este aparelho também requer como dado de entrada a densidade da solução, sendo utilizado o mesmo aparelho para citado no item 2.2.3.1.

Neste método, um tensiômetro com um anel de platina foi concebido de forma que o anel pudesse ser movido dentro e fora da solução e a força utilizada nesta movimentação resultasse na leitura direta do valor de tensão superficial. É preciso que as dimensões do anel sejam conhecidas. A Figura 18 a seguir mostra o aparelho utilizado, já configurado para uma medição experimental (SCHRAMM, 2005; SIGMA, [21-]).

Figura 18 - Configuração experimental do tensiômetro KSV



Fonte: A autora, 2015.

Para a realização do teste, foram feitas medidas prévias com a água deionizada utilizada nas diluições das soluções espumantes para garantir a pureza da água. Como não havia possibilidade de controle de temperatura no aparelho, a água e as amostras foram medidas à temperatura ambiente de 26°C e uma correção foi aplicada aos resultados. Os dados de densidade foram inseridos no *software* do aparelho e pôde-se dar continuidade ao experimento.

A amostra foi colocada num recipiente limpo sobre uma placa, que foi levantada até que o anel fosse imerso no líquido. Em seguida, ajustou-se a posição do aparato para que o anel ficasse na superfície do líquido. A balança do aparelho foi zerada e deste momento em diante, o aparelho faz a medida de forma automatizada, levantando o anel da superfície até o momento em que a força máxima é alcançada e a medida da tensão superficial é feita.

Foram realizadas repetições das medidas e, ao final, o recipiente foi enxaguado com água deionizada em abundância e o anel foi flambado.

3 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As espumas desta dissertação foram avaliadas a fim de se determinar os tensoativos catiônicos mais promissores para o uso em xampus a base dessa classe de tensoativos. Sabe-se que tensoativos catiônicos apresentam poder espumante inferior aos tensoativos aniônicos devido às diferenças existentes nas cargas das moléculas (DALTIM, 2011), assunto já abordado no tópico sobre tensoativos, no Capítulo 1. Mas, sua espuma é de interesse devido ao seu uso em cosméticos com a proposta de serem mais suaves e benéficos à saúde dos fios e couro cabeludo. A interação dos tensoativos catiônicos com a sujidade é menos intensa, o que impede que toda a gordura natural seja retirada do couro cabelo e fios de cabelo. Dessa forma, se preserva a proteção natural existente.

Por outro lado, o estudo de espumas obtidas a partir de tensoativos já consolidados no mercado faz-se importante para a criação de um parâmetro de comparação e para um entendimento das características da espuma com as quais o consumidor está acostumado. Lauril éter sulfato de sódio (LESS) e cocoamidopropil betaína (CAPB) foram escolhidos por serem os mais comuns nas formulações de xampus, aparecendo normalmente de forma conjunta, em um sistema no qual o CAPB é o co-tensoativo. Bendejacq et al. (2013) relataram que o LESS é utilizado na maioria dos produtos cosméticos, estando presente em mais do que 70% das formulações de limpeza do mercado atual.

Em seguida, o desempenho das amostras cedidas pela L'Oréal foi apresentado nos experimentos realizados a fim de ter-se informações sobre drenagem, estabilidade e espumabilidade. Primeiramente as amostras foram analisadas na sua forma "simplex", ou seja, num sistema composto de água e tensoativo apenas. Na sequência, foram analisadas as amostras diluídas para as concentrações comuns de uso quando se toma um banho. Por fim, as amostras "simplex" mais promissoras foram selecionadas para a realização de misturas entre elas, e foram posteriormente analisadas diluídas com o intuito de se verificar uma possível melhora no sistema espumante.

3.1 Tensoativos comerciais de referência

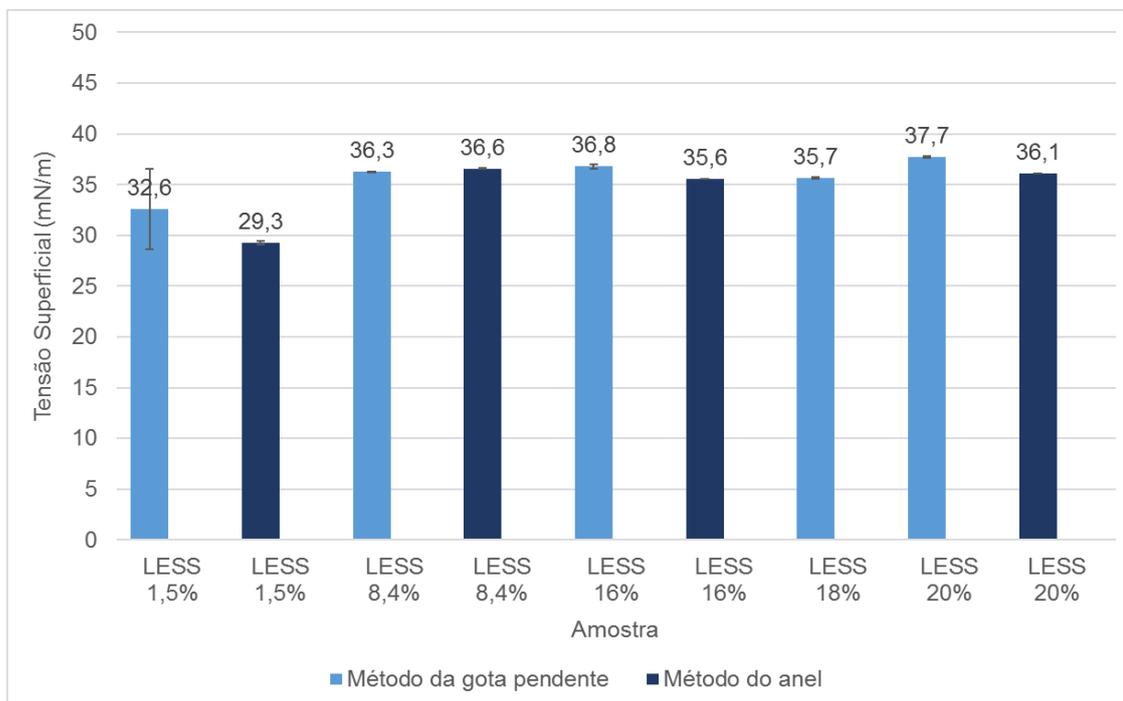
Como mencionado, para fins de comparação da capacidade de formação de espuma dos tensoativos catiônicos, foram escolhidos os tensoativos aniônico e anfótero lauril éter sulfato de sódio e cocoamidopropil betaína, respectivamente, devido a sua utilização em larga escala em cosméticos e ao seu bom desempenho na formação de espuma.

Os dados coletados estão em sua totalidade no Apêndice A: tensão superficial das amostras, analisada utilizando dois métodos distintos; experimentos de formação e estabilidade de espuma, como drenagem e espumabilidade. Os resultados obtidos nesta seção serão utilizados posteriormente para fins de comparação com os dados obtidos das amostras catiônicas. A seguir, alguns dados são apresentados e analisados, exemplificando os experimentos realizados neste trabalho.

3.1.1 Tensão Superficial

Os resultados de tensão superficial obtidos para as amostras de LESS e CAPB a 3,6%, estão na Figura 19 e Figura 20, respectivamente. Para estas medidas, foram utilizados dois equipamentos distintos – tensiômetro de gota pendente e tensiômetro de du Noüy – para quase todas as amostras, a fim de se comparar os valores encontrados e descartar aqueles com eventuais erros experimentais provenientes do método de gota pendente, inicialmente utilizado. Tais erros podem ocorrer devido a não formação uma gota mecanicamente estável pelo período de tempo necessário para efetuar a medida. As diluições de 3,6% e 10% em massa foram feitas a partir das amostras simplex fornecidas, as quais já eram uma mistura previamente realizada de tensoativo e água. Então, seguindo as diretrizes apresentadas no capítulo 2, uma nova diluição foi realizada para a análise em concentrações de uso ao se tomar banho.

Figura 19 - Medidas de tensão superficial das amostras de LESS a 3,6% em massa



Fonte: A autora, 2017.

Na Figura 19 foi possível verificar que o valor da tensão superficial do tensoativo não varia muito com a variação da concentração. Isso pode ser explicado pela concentração micelar crítica (CMC), que é a concentração na qual há a formação de micelas devido à ocupação da superfície. Sendo assim, se toda a superfície já está ocupada, é esperado encontrar um valor de tensão superficial constante, pois não há mais espaço para moléculas de tensoativo migrarem para a superfície, contribuindo mais para o abaixamento da tensão superficial (DALVIN, 2011). De acordo com Rosen (2004 apud Dahanayake, 1986), o valor da CMC do LESS, nestas condições, é de $2,9 \times 10^{-3}$ mol/L. Sendo assim, a menor concentração utilizada neste trabalho foi de $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L, mostrando que, em todos os casos, o tensoativo foi utilizado acima do valor da CMC. No caso do tensoativo LESS, então, há uma facilidade em migrar para a superfície, que faz com que em diferentes concentrações, a tensão superficial se mantenha parecida, uma vez que toda a superfície já foi ocupada.

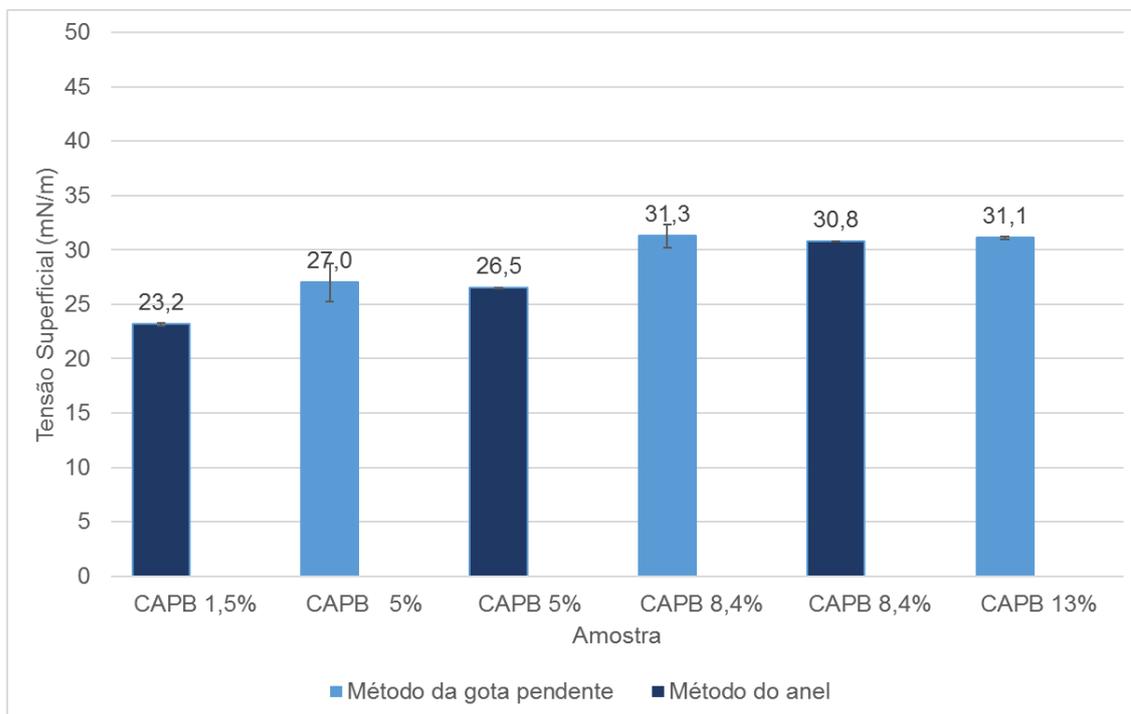
O abaixamento da tensão superficial é um fator responsável pela manutenção das bolhas de ar da espuma. Por isso, tensoativos que promovem grandes abaixamentos de tensão superficial, são promissores para a formação de espuma (SCHRAMM, 2005). O tensoativo LESS se enquadra neste perfil. Como mostra o

gráfico anterior (Figura 19), os valores de tensão superficial das amostras de LESS a 3,6% em massa são todos inferiores a 40 mN/m, o que representa um abaixamento significativo considerando-se que a tensão superficial da água possui um valor em torno de 72 mN/m, nas condições utilizadas no experimento. A Figura 19 mostra também que não há variações realmente significativas no uso de métodos diferentes de medida de tensão superficial a não ser para a amostra a 1,5%. O valor de tensão superficial de LESS 1,5%, pelo método da gota pendente, teve problemas na execução da metodologia, devido à dificuldade da formação de uma gota estável na ponta da agulha. Isso ocorre, provavelmente, devido à baixa concentração utilizada, que diminui a elasticidade do filme a ponto de ele não conseguir mais se sustentar, acarretando na deformação da gota e em medidas duvidosas.

Por outro lado, a medida de LESS 18% pelo método do anel não foi reportada, pois, além de haver concentrações muito próximas, 20% e 16%, não foi constatado nenhum problema durante a execução da medida pela metodologia da gota pendente.

A Figura 20, a seguir, mostra os dados de tensão superficial para as amostras de CAPB na diluição de 3,6% em massa.

Figura 20 – Medidas de tensão superficial das amostras de CAPB a 3,6% em massa



Fonte: A autora, 2017.

Pela Figura 20 foi possível verificar que quase não houve variação significativa da tensão superficial entre os métodos utilizados ou em função da concentração. Este comportamento pôde ser visto também para as medidas de tensão superficial de LESS. O valor da CMC de CAPB, de acordo com Staszak et al. (2015), é aproximadamente $3,0 \times 10^{-3}$ mol/L. Isso mostra que sendo a menor concentração utilizada neste trabalho de $2,8 \times 10^{-2}$ mol/L, as amostras estão acima da CMC do tensoativo. Os valores encontrados de tensão superficial são mais baixos do que os encontrados para a tensão superficial do LESS, sugerindo que esta molécula tem melhor interação com a interface água-ar, e/ou que sofre menos com os efeitos cinéticos.

Para a amostra de 1,5%, novamente houve problemas para a estabilização mecânica da gota na utilização do método da gota pendente e, por consequência, a medida de tensão superficial foi invalidada. A medida pelo método do anel do tensiômetro de du Noüy, na concentração de 13%, foi suprimida porque a metodologia da gota pendente mostrou que não houve variação entre essa concentração e a de 8,4%, fazendo com que não houvesse necessidade da avaliação dessa concentração por outra metodologia.

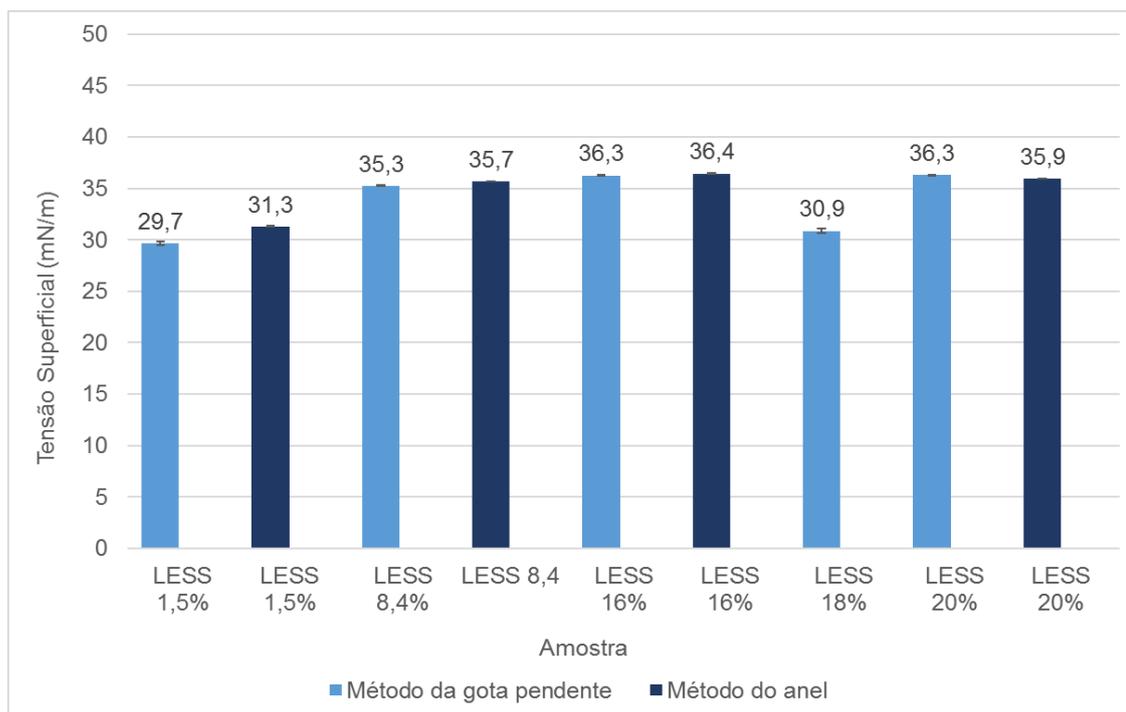
Analisando isoladamente os resultados encontrados, verificou-se que houve um abaixamento de tensão superficial satisfatório para o LESS e o CAPB, e que ambos se encontram na faixa de 20-40 mN/m para todas as concentrações analisadas.

De acordo com Myers (1999), a habilidade de um tensoativo atuar como um agente espumante depende primariamente da sua efetividade em reduzir a tensão superficial da solução. Assim, como os resultados encontrados mostraram que o abaixamento de tensão superficial para o CAPB foi mais efetivo, estes sugerem que este tensoativo tem melhor capacidade de formação de espuma do que o LESS.

Contudo, há outros fatores que devem ser levados em conta de forma conjunta na análise da formação e da estabilidade da espuma, como, por exemplo, a drenagem e os efeitos estéricos. Dessa forma, apesar do bom desempenho do CAPB na capacidade de redução de tensão superficial, são os tensoativos aniônicos os mais utilizados na indústria pela sua boa formação de espuma.

A Figura 21 a seguir, mostra os dados de tensão superficial obtidos para as amostras de LESS a 10% em massa.

Figura 21 - Medidas de tensão superficial das amostras de LESS a 10% em massa

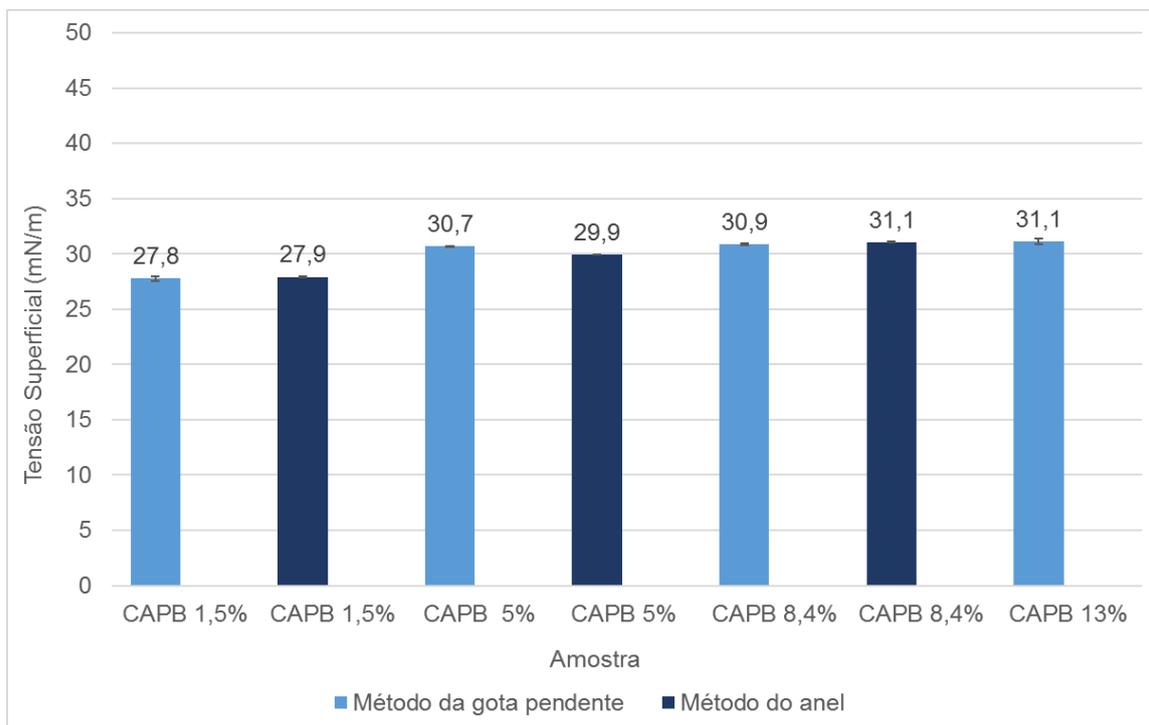


Fonte: A autora, 2017.

O resultado obtido na diluição de 10% é semelhante ao anterior, de 3,6%. Pela Figura 19 podemos observar que os valores de tensão superficial são próximos. Isso era o esperado, pelo comportamento deste tensoativo, como explicado anteriormente. A amostra de concentração de 18% apresentou um valor diferente, provavelmente, devido ao erro experimental do método, uma vez que não é lógico que haja uma queda de tensão superficial apenas neste ponto em específico.

A Figura 22, a seguir, ilustra os dados de tensão superficial coletados para as amostras de CAPB a 10%.

Figura 22 - Medidas de tensão superficial das amostras de CAPB a 10% em massa



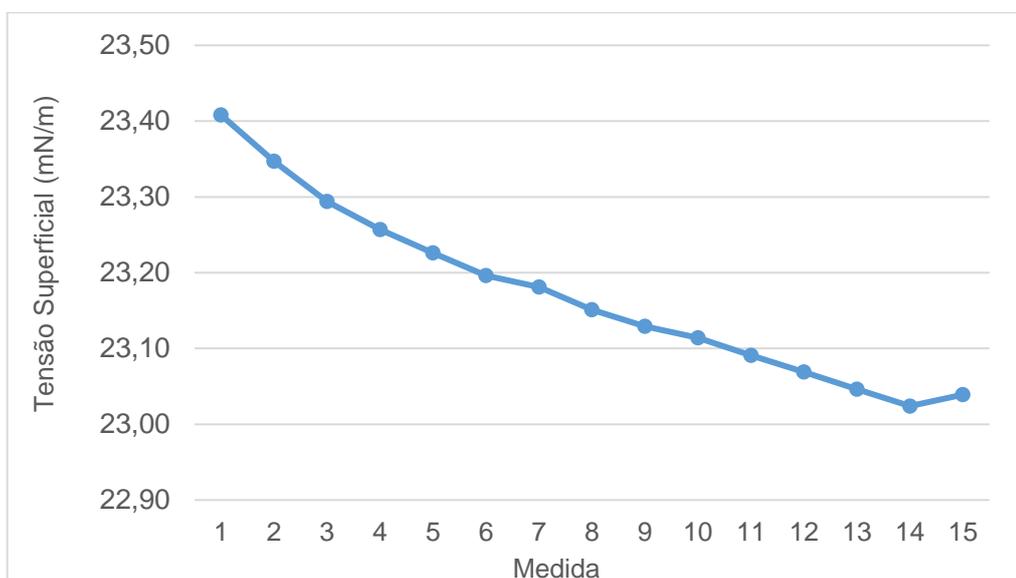
Fonte: A autora, 2017.

Neste gráfico (Figura 22), o comportamento que já verificado anteriormente se repete. Os valores de tensão superficial se mantêm próximos entre as diferentes metodologias e entre quase todas as diferentes concentrações, trazendo as mesmas interpretações já discutidas para a Figura 20.

Quando se faz a análise desse tipo de medida, é preciso entender que existe um componente cinético atuando no sistema. No caso de interfaces, o componente de natureza cinética são os efeitos hidrodinâmicos, nos quais as moléculas de tensoativo, ao migrarem para a superfície, precisam deslocar as moléculas de água que estão no caminho. Ou seja, há uma certa resistência ao movimento desse tensoativo e isso repercute na solução, fazendo com que a taxa de migração das moléculas seja variável e por consequência, nas medidas de tensão, esse reflexo demore um pouco a ser visto (MYERS, 1999).

A Figura 23 ilustra este comportamento da amostra de CAPB 1,5% na diluição de 10% para o método do anel.

Figura 23 - Medidas sucessivas de tensão superficial da amostra de CAPB 1,5% na diluição de 10% em massa pelo método do anel



Fonte: A autora, 2017.

O gráfico da Figura 23 mostra como o valor de tensão superficial tem uma tendência a diminuir conforme as medidas são feitas, mostrando a influência dos efeitos cinéticos nessa medição. Dessa forma, é esperado que algumas amostras mostrem valores discrepantes de tensão por não estarem em equilíbrio cinético, apesar de estarem em equilíbrio mecânico.

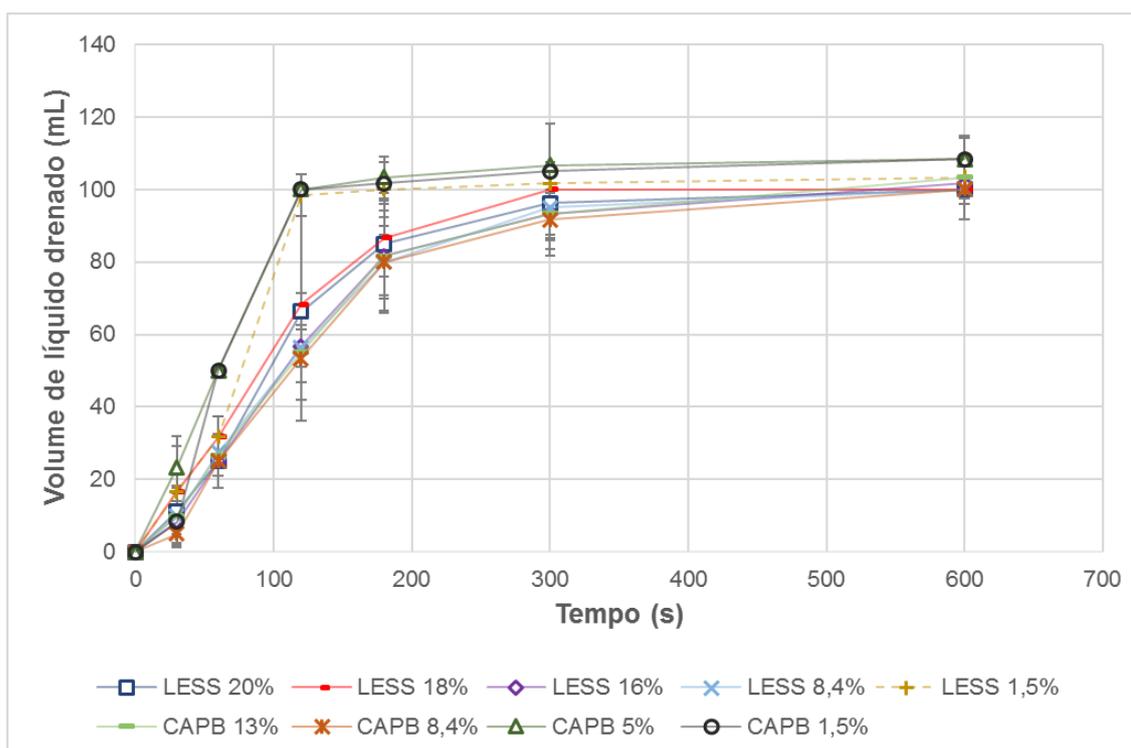
Assim, a tensão medida nestas amostras é uma tensão instantânea e a “real” tensão de equilíbrio não pode ser medida, pois, é preciso levar em consideração a evaporação do líquido que ocorre, prejudicando a confiabilidade da medida.

3.1.2 Drenagem e estabilidade

Além dos valores de tensão superficial, estudos sobre a ação espumante de determinado tensoativo devem fornecer dados a respeito de sua espumabilidade, drenagem e estabilidade, com uma boa reprodutibilidade.

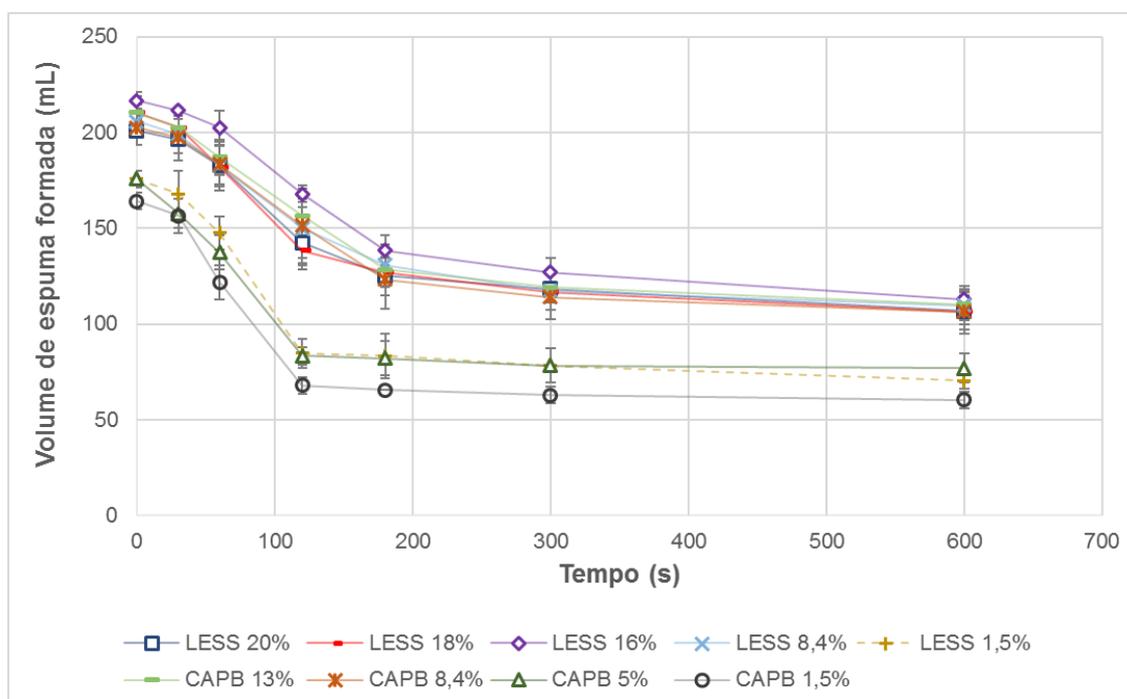
As amostras foram avaliadas quanto à estabilidade e drenagem na concentração de 3,6% em massa. Os resultados obtidos de volume de líquido drenado e formação de espuma após agitação, para a solução, monitorados ao longo de dez minutos, se encontram na Figura 24 e Figura 25, respectivamente.

Figura 24 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB a 3,6% em massa em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

Figura 25 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB a 3,6% em massa em função do tempo



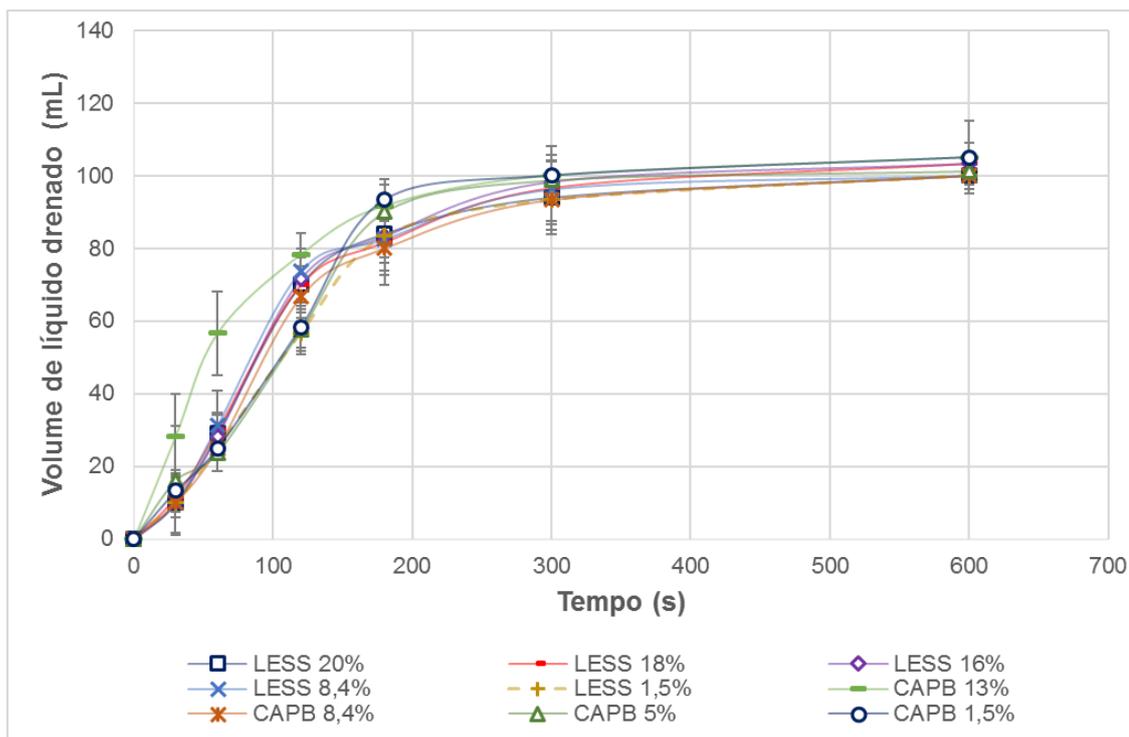
Fonte: A autora, 2017.

A drenagem de um líquido pode ser relacionada com a quebra da espuma através do afinamento do filme líquido e com a passagem da espuma molhada para a seca (SCHRAAM, 2005). Dessa forma, soluções espumantes que possuem pequeno volume de líquido drenado são as mais promissoras no que refere à estabilidade por mostrarem uma manutenção da espuma formada e um retardamento da drenagem do líquido. A Figura 24 mostra que o LESS e o CAPB têm comportamentos semelhantes neste quesito, mostrando uma queda de desempenho – maior volume de líquido drenado – nas amostras de baixa concentração de tensoativo, CAPB 1,5%, CAPB 5% e LESS 1,5%.

Na Figura 25, o grande volume de espuma formado e sua manutenção através do tempo são qualificadores de boas amostras quanto a formação e a estabilidade de espuma. Assim, o gráfico traz a amostra LESS 16% como a melhor formadora de espuma, sendo seguida pelas outras concentrações de LESS e CAPB, com concentrações de tensoativo de até 8,4%. Assim como no teste de drenagem, Figura 24, as amostras supracitadas tiveram baixo desempenho quanto ao volume de espuma formado. A manutenção da espuma depende de pouca drenagem do líquido e, por isso, o resultado obtido aqui corrobora o que foi visto no experimento anterior.

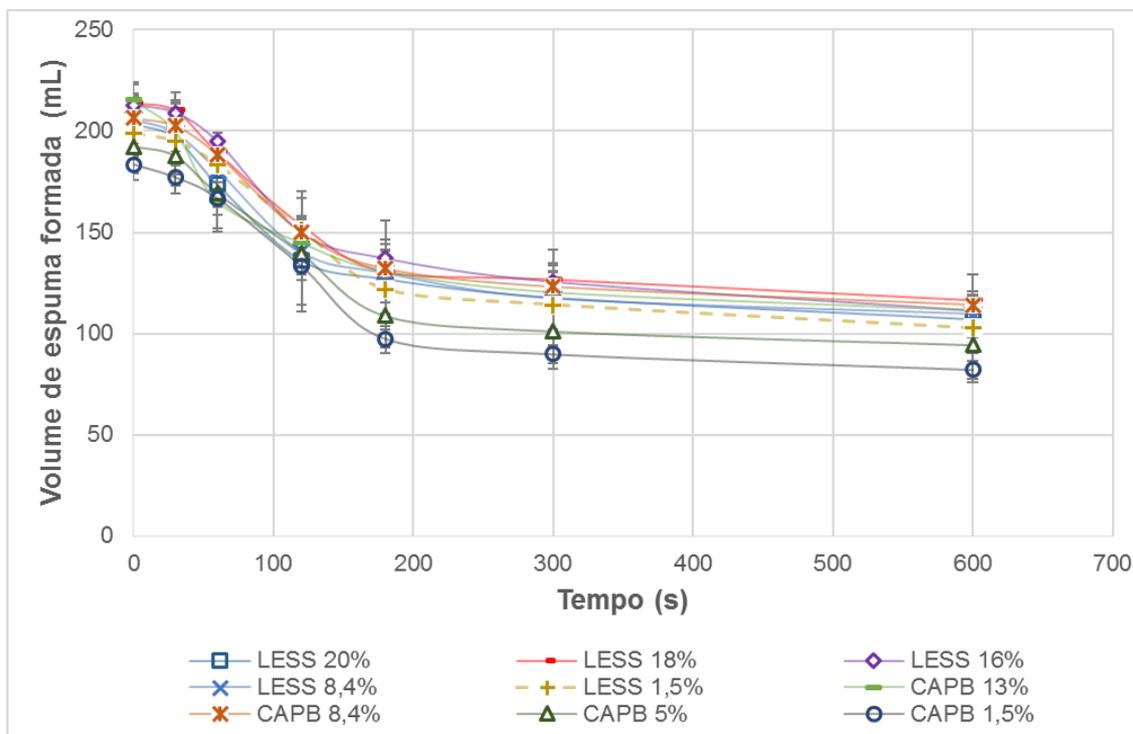
As amostras também foram avaliadas quanto à estabilidade e drenagem na concentração de 10% em massa. Os resultados obtidos de volume de líquido drenado e formação de espuma após agitação para a solução, monitorados ao longo de dez minutos, se encontram nas Figura 26 e Figura 27, respectivamente.

Figura 26 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB a 10% em massa em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

Figura 27 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB a 10% em massa em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

O gráfico de drenagem de líquido (Figura 26) mostra que o perfil das amostras é parecido. Nas concentrações de 8,4% e 13%, o perfil de drenagem é um pouco diferente, a perda de líquido parece ser um pouco menos acentuada do que em menores concentrações até 200 segundos, mas a estabilização ocorre com o mesmo volume drenado do que na concentração de 5%.

Em relação ao LESS, é possível ver um comportamento mais homogêneo nas diferentes concentrações. Há perda rápida de líquido e todas amostras se estabilizam num mesmo patamar, com um volume final de espuma maior do que as amostras de cocoamidopropil betaína com concentração menor do que 5%.

A Figura 27 mostra o volume de espuma formado após 10 segundos de agitação das amostras de LESS e CAPB. As amostras de cocoamidopropil betaína têm comportamento semelhante, com um declínio do desempenho em formação e manutenção da espuma durante o tempo do experimento conforme a concentração do tensoativo é diminuída, o que é um comportamento esperado.

As amostras de lauril éter sulfato de sódio têm um perfil de decaimento de espuma semelhante às amostras do tensoativo anfótero, com ambas tendo seu

melhor desempenho em volume de espuma formado próximo a 200mL e volume final em torno de 100mL.

Outro ponto de análise da Figura 26 e Figura 27, o desempenho do CAPB *versus* LESS em baixas concentrações. Ambas as figuras mostram que, em baixas concentrações, o tensoativo CAPB tem um desempenho inferior ao das amostras de baixa concentração de LESS. Esse fato pode ter relação com a força das interações do tensoativo aniônico contra o tensoativo anfótero, que depende do pH da solução.

Ou seja, em baixas concentrações e em pH próximo de 6, como o utilizado neste trabalho, o CAPB se comporta como um tensoativo catiônico fraco, que pode influenciar na espuma. São as cargas existentes na molécula aquelas que ajudam na estabilização do filme formado e por consequência na formação de um volume considerável de espuma. De acordo com Daltin (2011), a duração das bolhas na espuma (o volume de espuma depende da duração das bolhas), pode ser relacionada com a espessura do filme formado entre elas. Assim, tensoativos com carga eletrostática de alto valor, serão aqueles com maior volume de espuma formada, e neste caso é o tensoativo LESS que tem carga de maior valor por ser de natureza aniônica.

Assim, como mostrado nas Figura 25 e Figura 21, a estabilização da espuma do tensoativo aniônico é melhor do que a do tensoativo anfótero, tanto pelo volume de líquido drenado – que é sempre menor para as amostras de lauril éter sulfato de sódio, quanto pelo volume de espuma que é praticamente o mesmo para todas as amostras aniônicas.

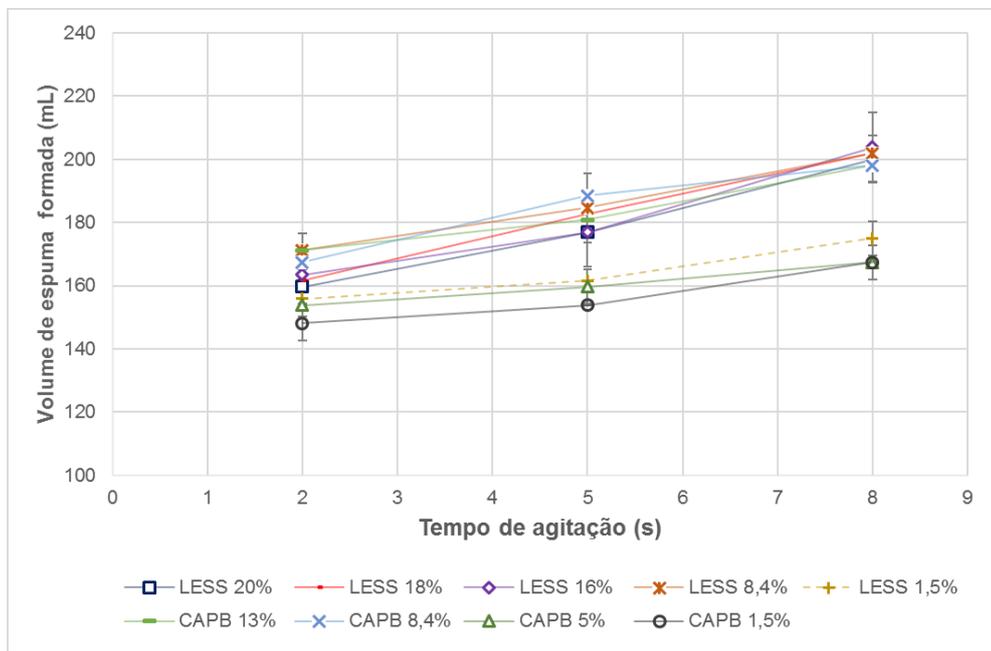
3.1.3 Espumabilidade

Os experimentos de espumabilidade foram realizados para análise da formação de espuma, em diferentes tempos de agitação (2, 5 e 8 segundos), para as amostras a 3,6% e 10% de diluição. As Figura 28 e Figura 30 mostram os dados coletados logo após o fim da agitação e as Figura 29 e Figura 31 mostram os dados coletados depois de decorridos trinta segundos do fim da agitação.

A avaliação da espuma depois de decorridos trinta segundos do fim da agitação foi utilizada devido à dificuldade de leitura imediata da sua altura, já que algumas amostras apresentaram uma aparência coloidal turva, dificultando a leitura precisa do volume. Esta leitura tardia ocorre no método de mistura descrito por Klein (2004), mas em função da mudança de recipiente (que não ocorreu neste trabalho) – a amostra agitada era vertida em um béquer após a agitação em liquidificador – e, por isso, foi aqui adaptada para evitar erros de leituras.

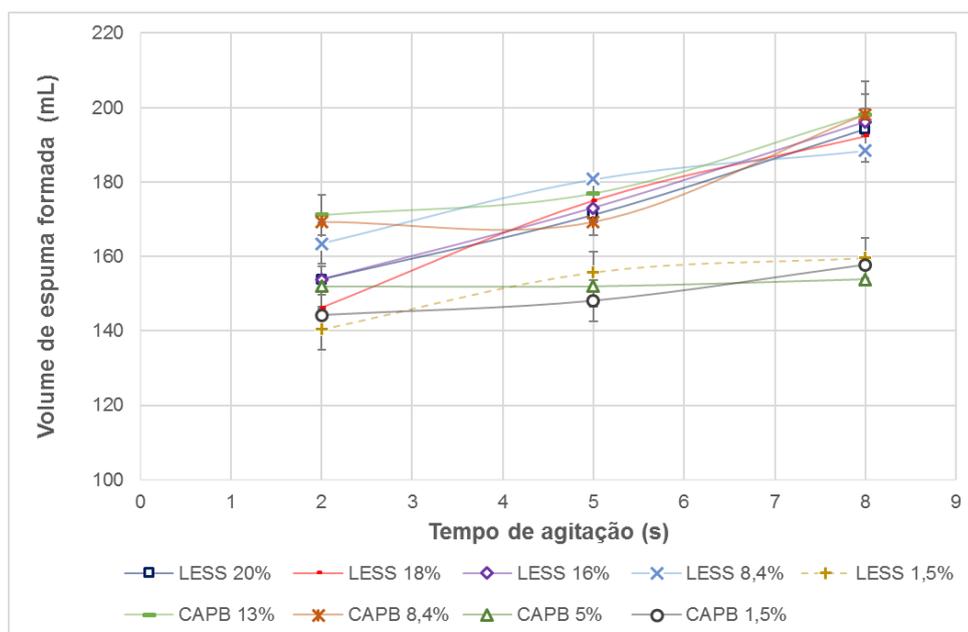
Cabe mencionar que, embora a cada tempo de agitação tem-se uma nova amostra analisada, as linhas das séries de dados foram inseridas nos gráficos para uma melhor visualização dos pontos relacionados.

Figura 28 - Volume de espuma das amostras de LESS e CAPB a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após o fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

Figura 29 - Volume de espuma das amostras de LESS e CAPB a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

Verificando as Figura 28 e Figura 29, é possível inferir que há concordância entre estes resultados e os obtidos nas Figura 24 e Figura 25. As amostras CAPB

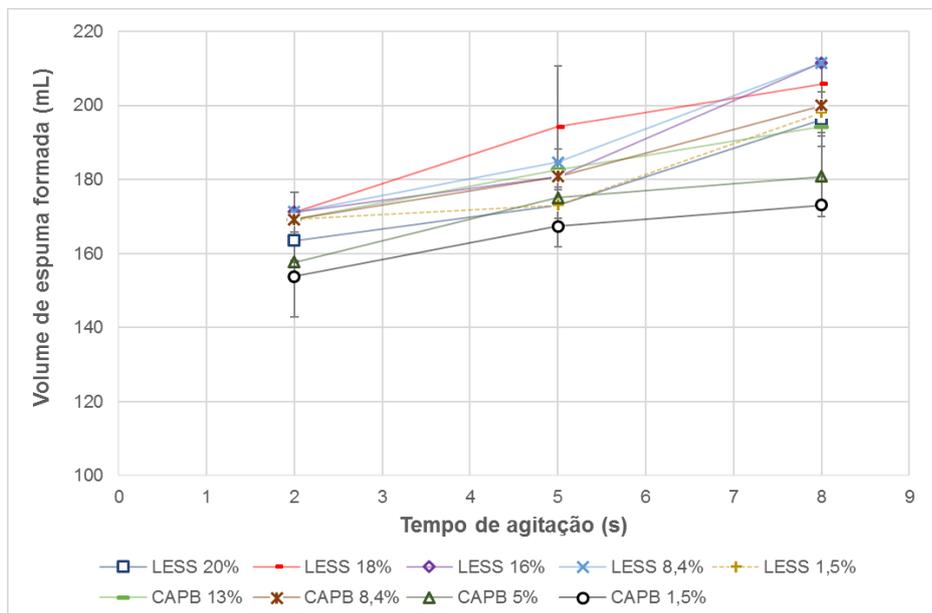
1,5%, CAPB 5% e LESS 1,5% continuam apresentando um mau desempenho na formação de espuma, e o aumento do volume de espuma com o tempo de agitação encontrado é o acontecimento esperado devido ao aumento de energia dada ao sistema proveniente da agitação (DALTIM, 2011).

Todas as amostras seguiram esse padrão, com exceção da amostra CAPB 5%, que mostrou um volume de espuma igual para qualquer tempo de agitação, como mostra a Figura 29. Esse comportamento pode ser relacionado com aquele apresentado na Figura 24, que mostra uma rápida drenagem de líquido dessa espuma. O platô que marca a passagem da espuma molhada para a espuma seca é rapidamente alcançado, o que ajuda a diminuir o volume de espuma formado através da quebra que ocorre juntamente com a drenagem.

Por fim, pode-se concluir com os experimentos realizados, que os tensoativos LESS e CAPB mostram uma formação de espuma boa, sendo semelhantes em seu desempenho em concentrações maiores do que 5%. Dessa forma, o uso de LESS no mercado cosmético na maioria das formulações, possivelmente deve-se a fatores econômicos. Apesar de que, como relatam BENDEJACQ et al. (2010), as formulações estão agora utilizando uma mistura de LESS e CAPB, que são conhecidas por diminuir a irritabilidade do produto.

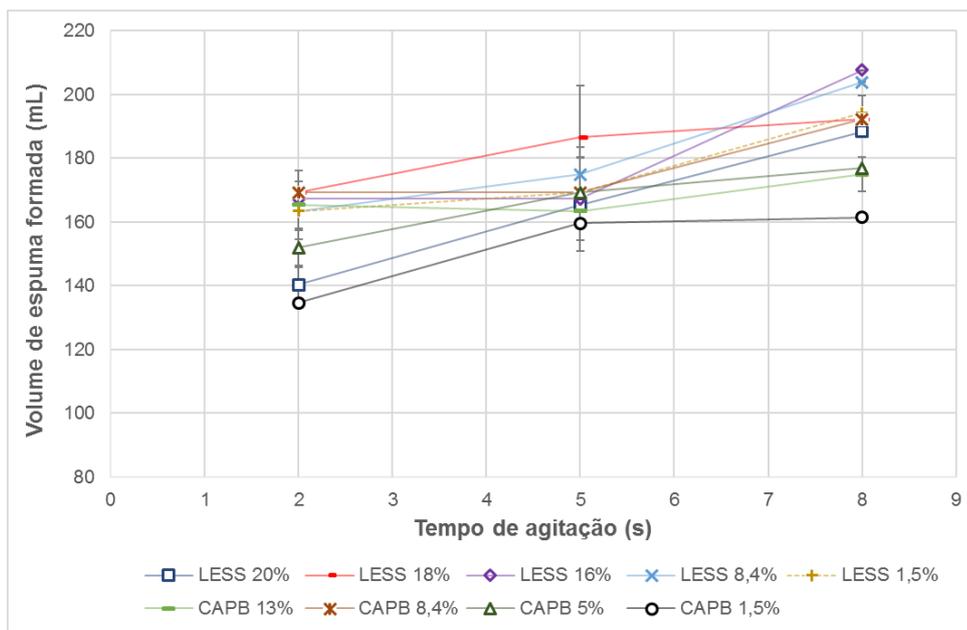
As Figura 30 e Figura 31 mostram dados de volume de espuma por tempo de agitação em 10% em massa de diluição, para as amostras de LESS e CAPB.

Figura 30 - Volume de espuma das amostras de LESS e CAPB a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

Figura 31 - Volume de espuma das amostras de LESS e CAPB a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

Em ambas as figuras, pode ser verificado que o desempenho da amostra CAPB 1,5% é o pior dentre todas as amostras. Além disso, há uma diferença entre as amostras de tensoativo aniônico e anfótero em volume de espuma de aproximadamente 20%, sendo que o anfótero alcança seu teto juntamente com a amostra de LESS a 1,5%. Essa diferença no volume de espuma já foi discutida anteriormente, então, este resultado, apenas corrobora a explicação anterior. As Figura 30 e Figura 31 não mostram diferenças relevantes quando comparadas e por isso, voltando a atenção para a Figura 31, vê-se que as amostras com destaque são LESS 18%, LESS 8,4% e LESS 16%, que mostraram volume de espuma alto para o tempo de 6 segundos (18%) e 8 segundos de agitação (16% e 8,4%).

A Figura 31 corrobora o que foi visto na Figura 22 para a amostra LESS 20%. Esta amostra mostrou um desempenho abaixo do esperado, uma vez que foi a maior concentração estudada em ambos os testes. Provavelmente, este fato pode estar relacionado com a formação de micelas. As moléculas de tensoativo podem preferir se agrupar a fim de evitar a interação com o meio de dispersão, e este processo pode ser mais favorável energeticamente do que a migração para a superfície para formação de espuma.

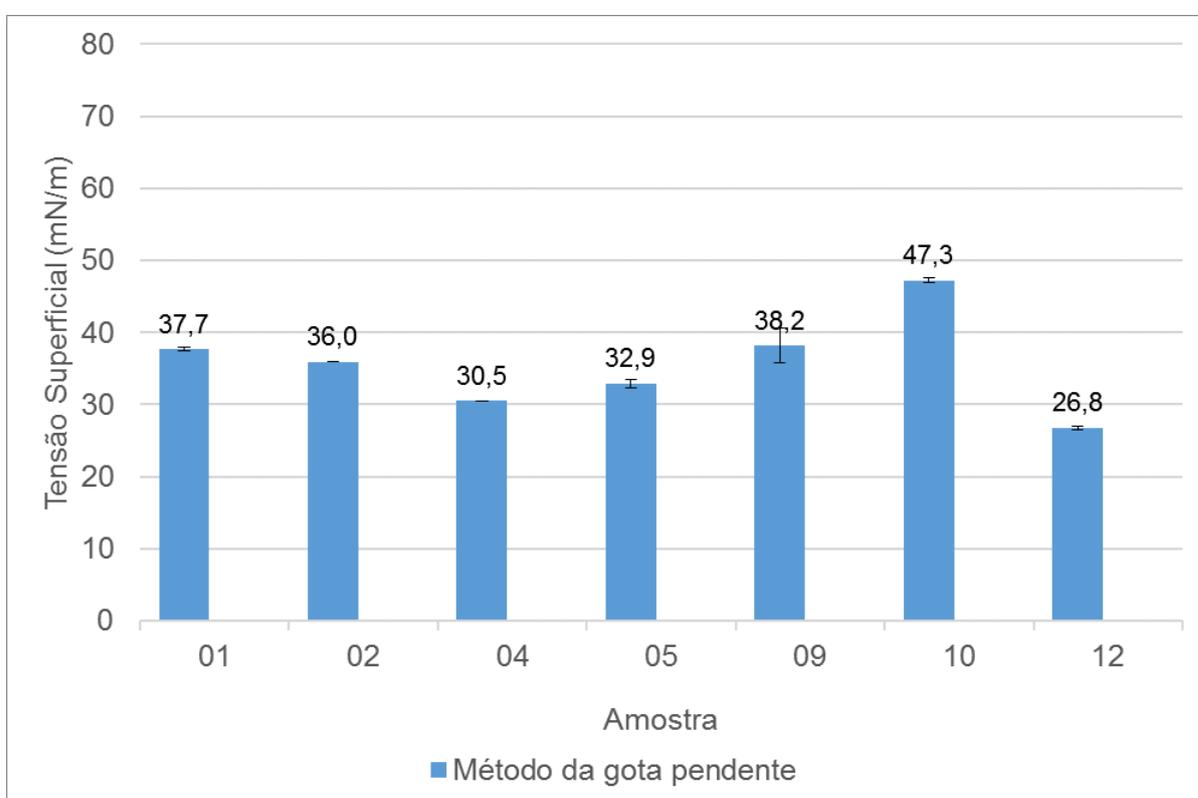
3.2 Tensoativos catiônicos

Os experimentos realizados para o LESS e o CAPB foram repetidos para as soluções espumantes cedidas pela L'Oréal e comparações com os resultados previamente obtidos trazem conclusões sobre o desempenho desses tensoativos espumantes.

3.2.1 Tensão Superficial

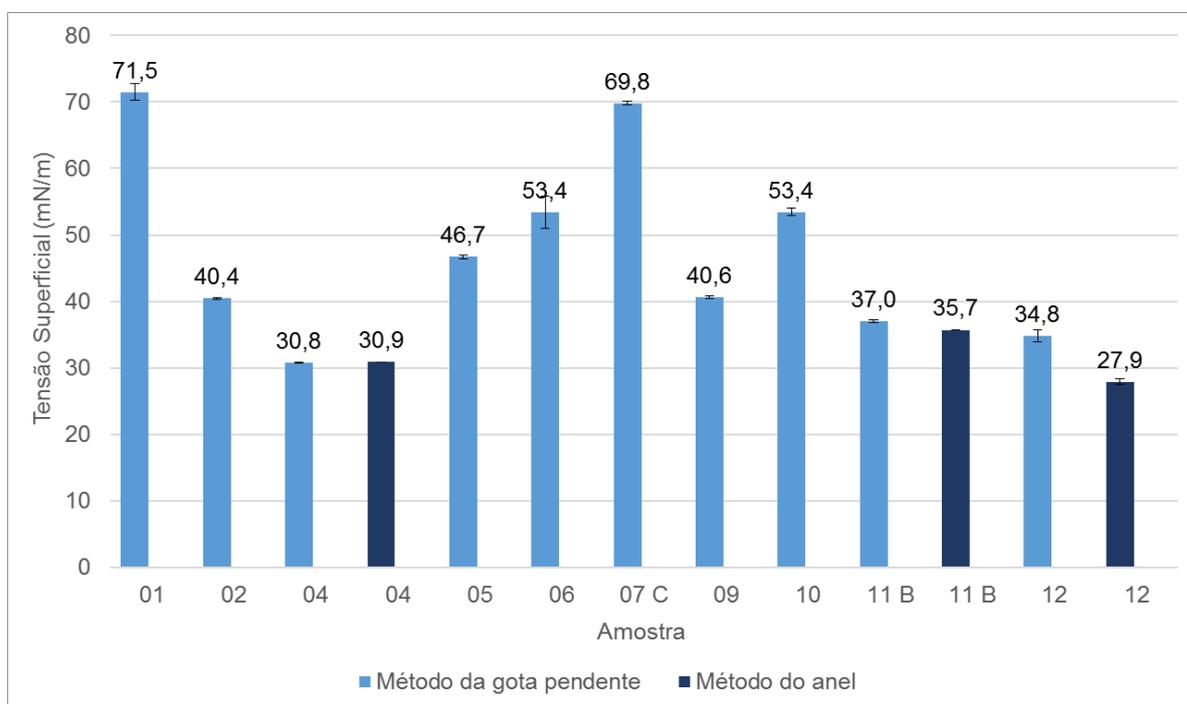
Os resultados obtidos nos experimentos de tensão superficial estão nos gráficos a seguir, sendo as medidas das Figura 32, Figura 33 e Figura 34, obtidas das amostras “simplex”, das amostras diluídas na proporção de 3,6% e das amostras diluídas na proporção de 10%, respectivamente.

Figura 32 - Medidas de tensão superficial das amostras “simplex” concentradas pelo método da gota pendente



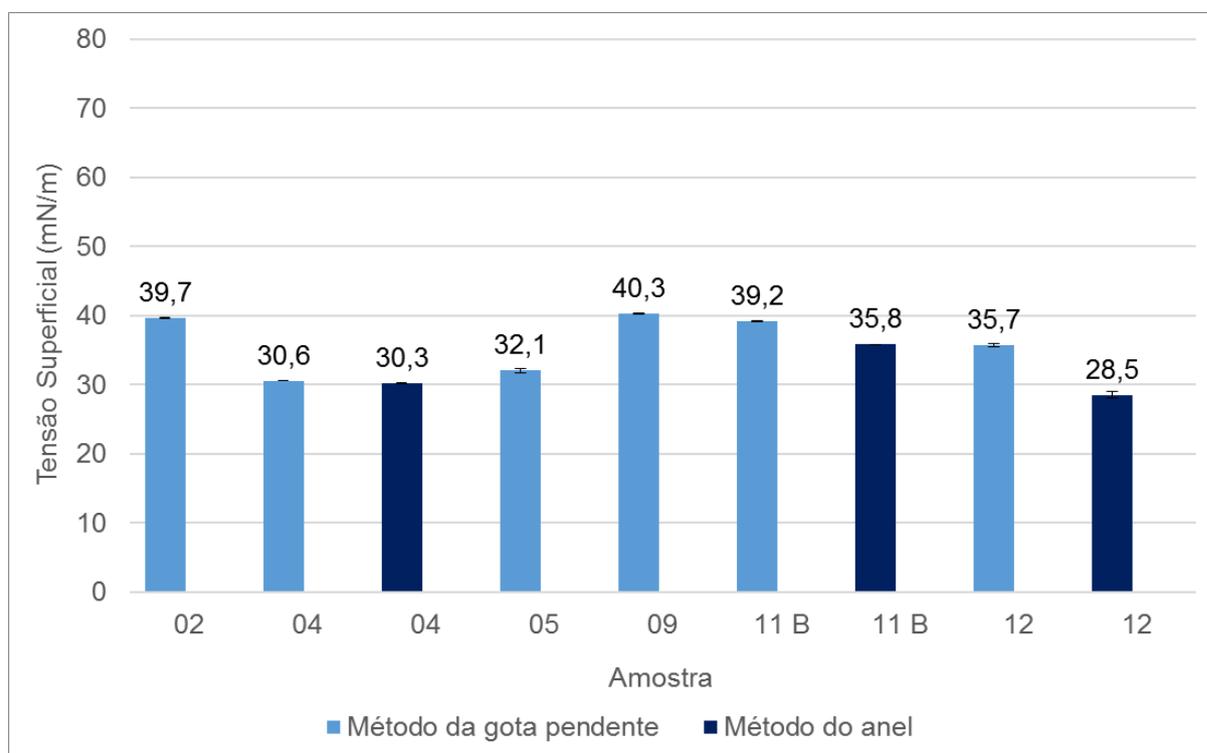
Fonte: A autora, 2017.

Figura 33 - Medidas de tensão superficial das amostras “simplex” a 3,6% em massa pelo método da gota pendente e método do anel



Fonte: A autora, 2017.

Figura 34 - Medidas de tensão superficial das amostras “simplex” a 10% em massa pelo método da gota pendente e método do anel



Fonte: A autora, 2017.

Na Figura 32, as amostras 04, 05 e 12 se destacam por apresentarem baixos valores de tensão superficial, sugerindo que sejam as mais promissoras para a formação de espuma, pois, de acordo com Myers (1999), a habilidade de um tensoativo atuar como um agente espumante depende primariamente da sua efetividade em reduzir a tensão superficial da solução.

As amostras 06, 07C e 11B não puderam ser analisadas sem diluição por não serem líquidas, como mencionado anteriormente, o que é um pré-requisito para o teste.

Comparando os dados da Figura 32 com a Figura 33, há uma mudança nos maiores valores de tensão superficial com a diluição, como esperado, exceto para a amostra 04. Como a diluição precisa ser levada em conta no desempenho do produto final a ser comercializado, a Figura 33, é a que mais se aproxima da situação real. Ela sugere que as amostras mais promissoras para a formação da espuma, considerando-se apenas a tensão superficial, em ordem crescente são: 09, 02, 11B, 12 e 04.

A amostra 11B, assim como a amostra 12, mostra uma discrepância entre os valores de tensão superficial obtidos nos dois métodos utilizados. O motivo aparente disto, já discutido anteriormente, está relacionado à dificuldade de alguns tensoativos na formação da gota na ponta da agulha. Além disso, sua tensão sofre uma variação com o tempo de análise devido à difusão das moléculas para a superfície.

Na Figura 34 as amostras 01, 06, 07C e 10 não foram analisadas nesta concentração devido ao seu desempenho ruim, com baixa formação de espuma, na concentração anterior de 3,6%, como pode ser visto nas Figura 33 e Figura 38.

Na Figura 34 é possível ver que as amostras 02, 04 e 09 tiveram valores de tensão superficial parecidos com os encontrados na diluição de 3,6%, mostrando que as moléculas destes compostos já estavam em concentração suficiente para ocupar toda a superfície do líquido. Já a amostra 05 mostra um abaixamento significativo de tensão superficial, provavelmente relacionado com a organização deste tensoativo na superfície. Um empacotamento das moléculas deve ocorrer nesta maior concentração, explicando a diminuição da tensão superficial.

Desta forma, as amostras promissoras, considerando somente os ensaios de tensiometria, em ordem crescente são 09, 02, 11B, 12, 05 e 04.

Os dados obtidos pela comparação dos métodos de medida de tensão superficial, da gota pendente e do anel de du Noüy, apresentados para os tensoativos de referência, mostraram resultados praticamente equivalentes. Assim, os valores divergentes encontrados para as amostras 11B e 12 podem ser advindos da dificuldade de medidas no método da gota pendente e por efeitos cinéticos. Ambas são moléculas com nitrogênios quaternários ligados a grupamentos longos. Possivelmente, o tamanho das moléculas acarreta em um retardo na organização das cadeias da melhor forma possível, explicando o abaixamento de tensão superficial que pode ser verificado para estas moléculas quando sua tensão superficial é acompanhada por um certo tempo.

3.2.2 Drenagem e estabilidade

Os estudos sobre a ação espumante de tensoativos precisam conter dados sobre sua formação e estabilidade, obtidos com boa reprodutibilidade da metodologia escolhida. Dessa forma, aqui foram comparadas duas metodologias utilizadas nesta área. Por ser mais simples e rápido, o método de Bartsch adaptado foi o primeiro a ser realizado com as amostras concentradas.

Os resultados coletados estão no Apêndice B e foram expressos em termos de altura inicial da espuma formada, tempo de meia vida e altura de meia vida da espuma.

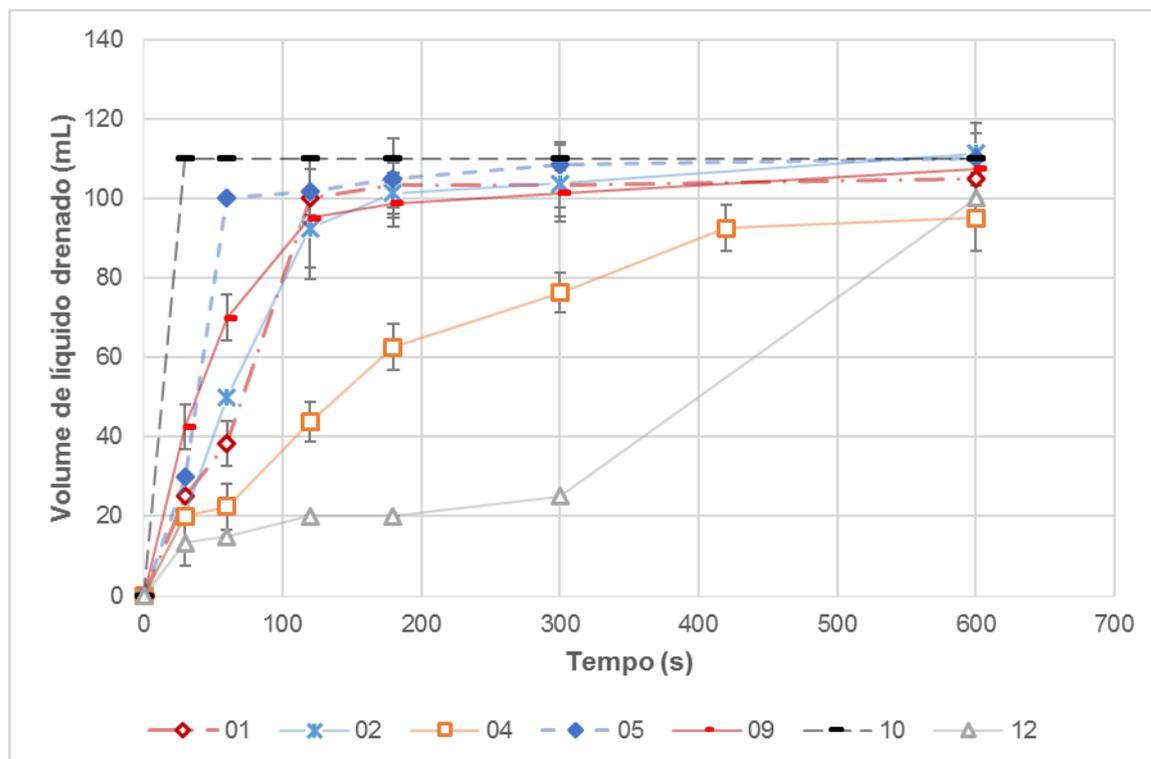
A falta de reprodutibilidade observada justifica a não continuidade dos estudos por esse método. Por isso, foi decidido que os dados coletados por esta metodologia não seriam utilizados. Cabe ressaltar que os resultados das amostras que não estão disponíveis para este teste referem-se a amostras que foram fornecidas pela L'Oréal após a decisão de não utilizar o método.

Em contrapartida, a utilização do método de mistura, no qual a espuma é formada através da utilização de um *mixer* (item 1.2.2), mostrou resultados com boa reprodutibilidade, que podem ser vistos, em detalhes nas tabelas apresentadas no Apêndice C.

Os dados coletados por este método estão sumarizados nas Figura 35 e Figura 36, a seguir, que mostram a drenagem do líquido em função do tempo e a diminuição do volume de espuma formada, após 10 segundos de agitação, respectivamente.

A Figura 35 contém os dados de volume de líquido drenado para as soluções “simplex”, monitorados ao longo de dez minutos.

Figura 35 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras "simplex" concentradas, em função do tempo

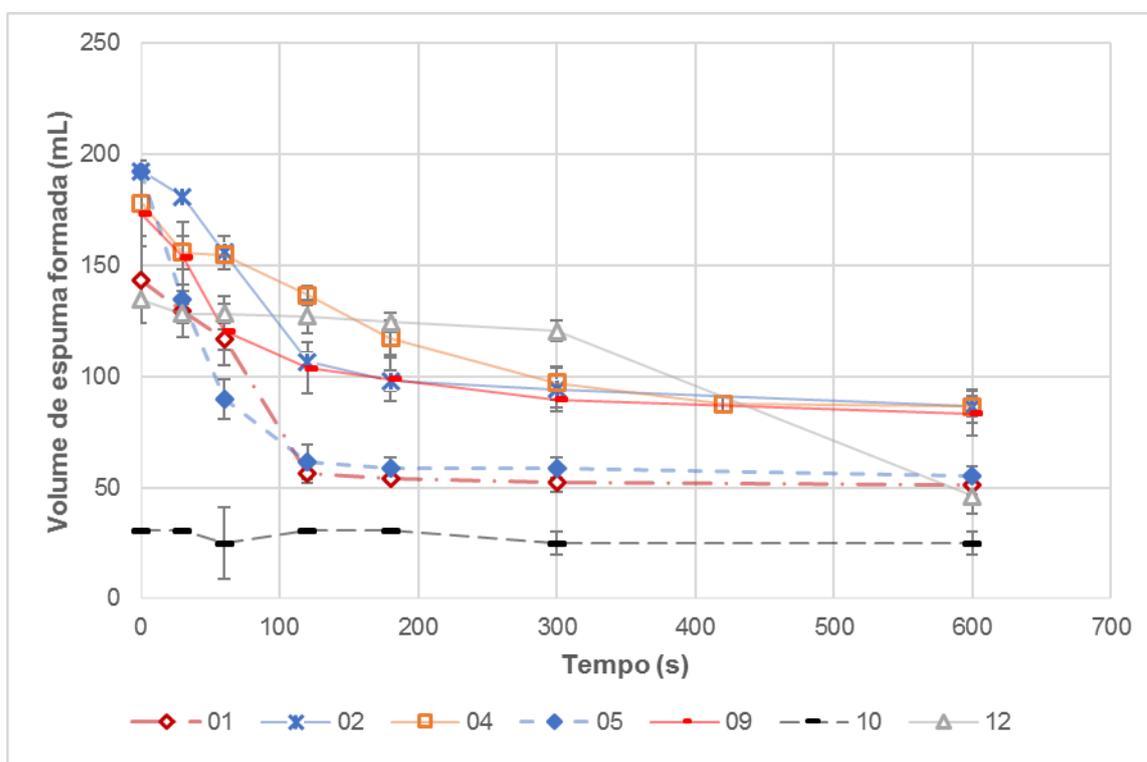


Fonte: A autora, 2017.

Na Figura 35, a drenagem de líquido pode ser relacionada com a quebra da espuma através do afinamento do filme líquido e com a passagem da espuma molhada para a seca (SCHRAAM, 2005). Então, as amostras destacadas aqui são: 04 e 12, enquanto o pior desempenho, i.e., o maior volume drenado foi verificado pela amostra 10. Como já foi mencionado anteriormente, no item 2.1, as amostras 06, 07C e 11B não foram analisadas concentradas devido ao seu estado viscoso, que impede a realização dos experimentos.

A Figura 36 contém os dados de espuma formada após agitação, para as amostras "simplex" concentradas, monitorados ao longo de dez minutos.

Figura 36 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras “simplex” concentradas, em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

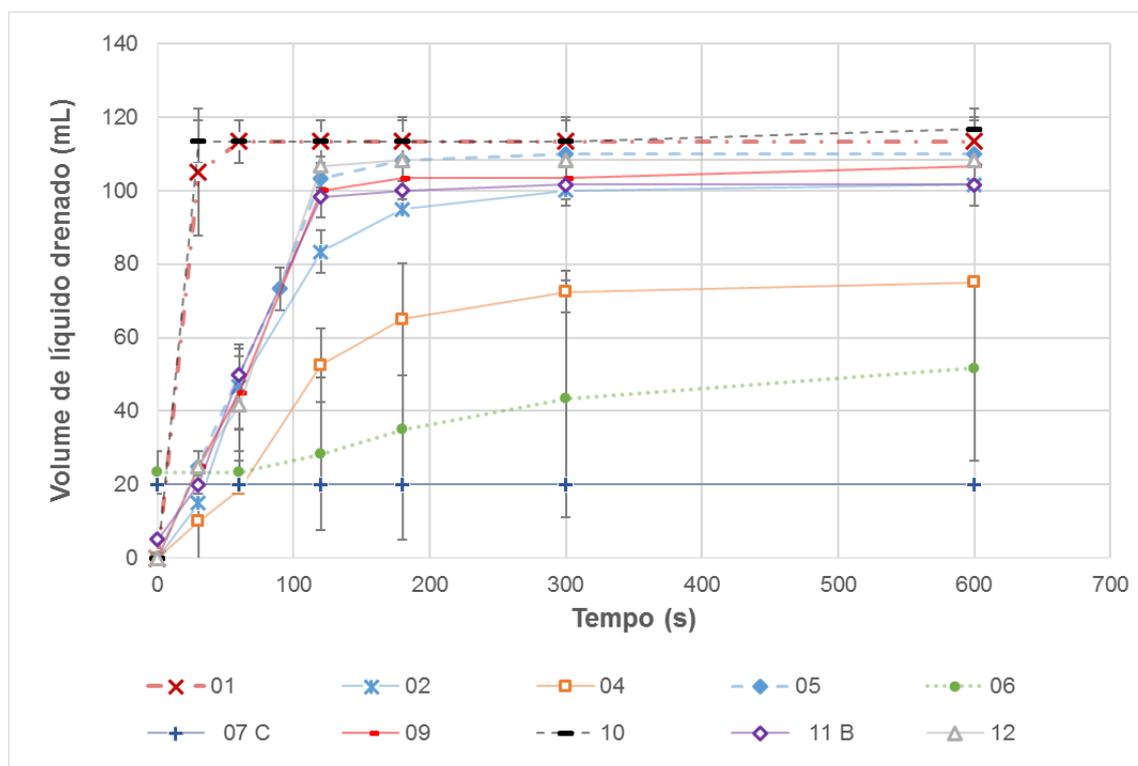
Na Figura 36 o grande volume de espuma formado e sua manutenção através do tempo são qualificadores de boas amostras quanto a formação e a estabilidade de espuma. Assim, as amostras de destaque são: 02, 04, 09 e 12.

Por outro lado, a amostra 10 apresentou o pior desempenho, tanto em formação quanto em estabilidade, dentre todas as amostras testadas até esse momento, em concordância com os resultados da Figura 35. O quartenium 98 (VARISOFT® EQ100), tensoativo presente na amostra 10, possui uma ramificação longa e volumosa de natureza incompatível com o meio de dispersão, que causa baixa estabilidade da espuma. Ainda pode ocorrer um impedimento estérico para a formação da espuma pelo tamanho da molécula em questão, a qual não deixa as bolhas de ar circundadas de tensoativo migrarem para a superfície.

Os valores de drenagem encontrados na Figura 35 podem estar relacionados a essa explicação, visto que a amostra 10 mostra um volume constante de líquido, sugerindo que não houve formação dos canais entre as bolhas de ar e, por consequência, a formação da espuma. Isso explica também o baixo volume encontrado na Figura 36.

As amostras também foram avaliadas quanto a drenagem e espumabilidade na diluição de 3,6% em massa. Os resultados de volume de líquido drenado obtidos para a solução e de formação de espuma após agitação, monitorados ao longo de dez minutos, se encontram nas Figura 37 e Figura 38, respectivamente.

Figura 37 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras "simplex" a 3,6% em massa em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

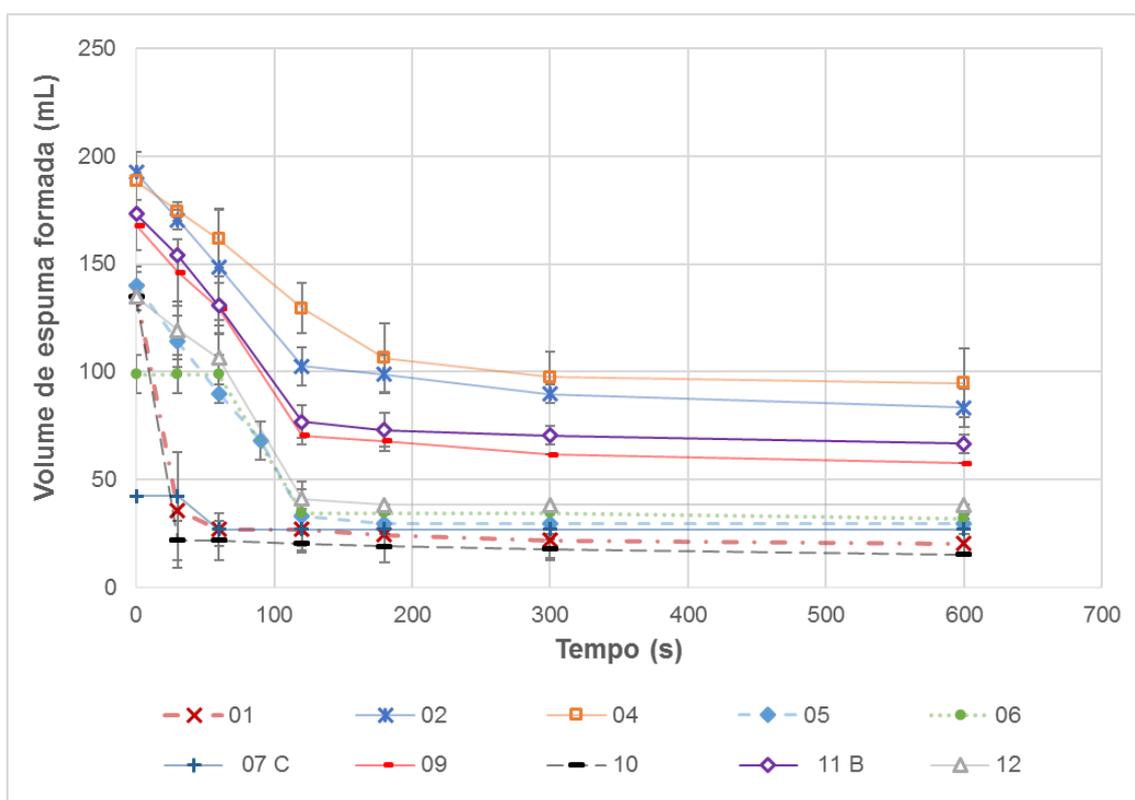
Na Figura 37, o comportamento das amostras centrais é o esperado devido aos resultados anteriores obtidos neste experimento. Há um rápido aumento da quantidade de líquido drenado seguido de mudança de regime, marcando a passagem da espuma molhada para seca. Isso ocorre aproximadamente entre 100 e 200 segundos após a formação da espuma, assim como observado na Figura 35.

As amostras 01 e 10 tiveram um desempenho inferior as demais, sendo, provavelmente, a primeira devido à baixa concentração de tensoativo presente na amostra, e a amostra 10 devido ao que já foi discutido anteriormente para a Figura 36 em relação à estrutura da molécula. O resultado da amostra 07C infere que não houve mudança na espuma, pois, diferentemente da amostra 10 na Figura 35, o baixo

volume de líquido drenado mostra que houve sim a formação de espuma. Dessa forma, esta amostra e as amostras 06 e 04, são as que melhor tiveram retenção do líquido e, com isso, melhor estabilidade da espuma formada.

A Figura 38 mostra os dados de formação de espuma após agitação, monitorados ao longo de dez minutos, para as amostras “simplex” a 3,6% em massa.

Figura 38 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras “simplex” a 3,6% em massa em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

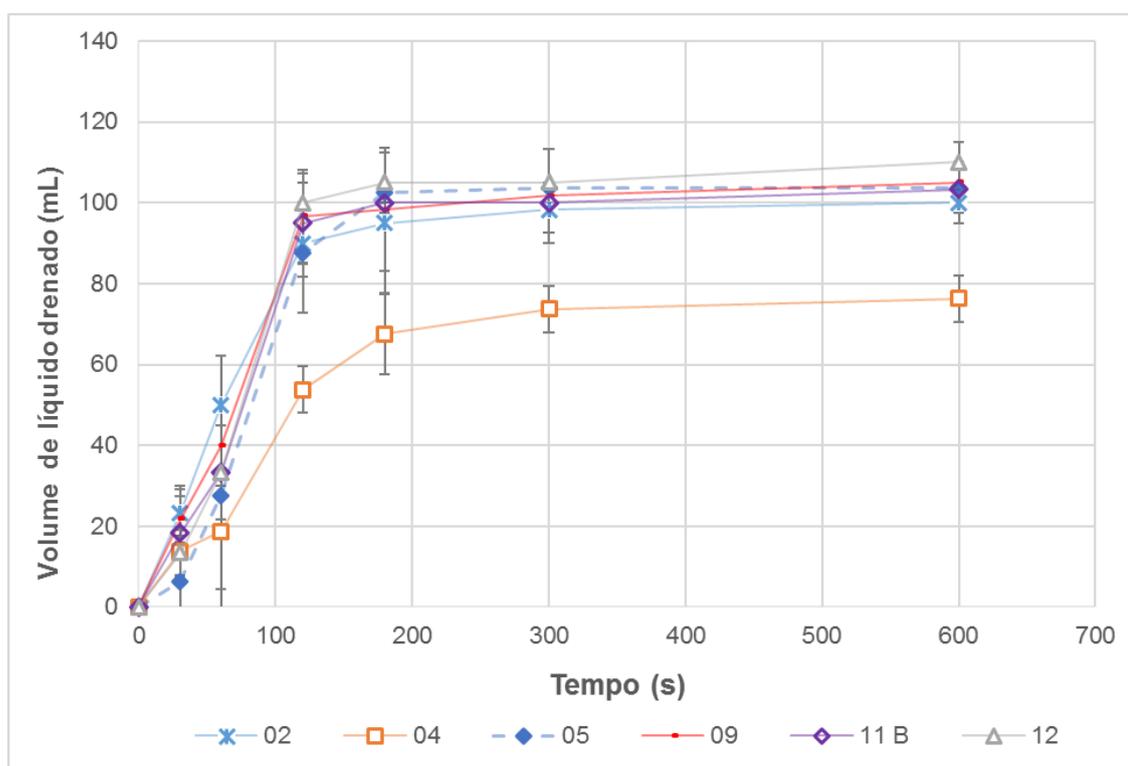
A comparação entre a Figura 38 e a Figura 36, que mostram o volume de espuma formado após a agitação da amostra, sugere uma mudança no comportamento das espumas das amostras mais diluídas, levando a uma ligeira diminuição no volume formado, como era esperado, visto que há uma menor concentração de tensoativo.

Desta forma, analisando a Figura 38, as amostras de destaque em ordem decrescente são: 04, 02, 11B, 09 e 12. A amostra 10 permanece como a de pior desempenho tanto em volume de espuma formado como em drenagem do líquido.

As amostras foram avaliadas quanto a drenagem e espumabilidade em outra diluição, de 10% em massa, exceto aquelas amostras que apresentaram anteriormente um mau desempenho.

Os resultados obtidos de volume de líquido drenado para a solução e de formação de espuma após agitação, monitorados ao longo de dez minutos, se encontram na Figura 39 e Figura 40, respectivamente.

Figura 39 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das amostras "simplex" a 10% em massa em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

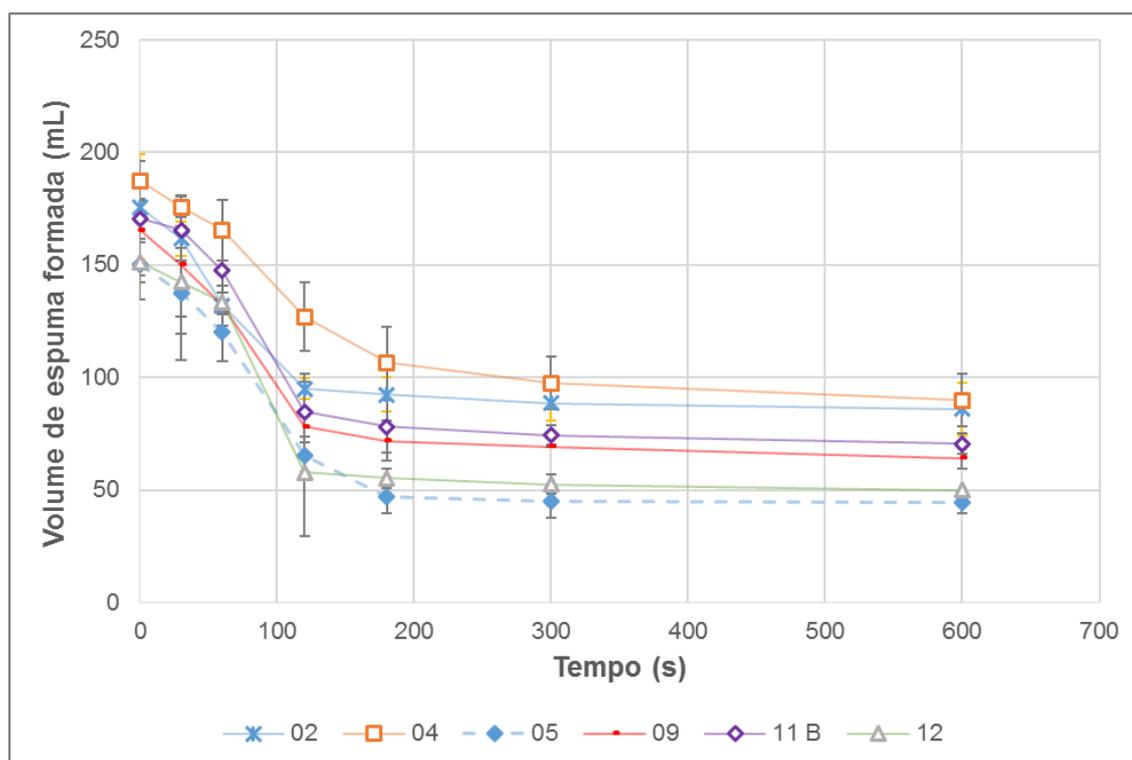
Na Figura 39 pode ser verificado que as amostras têm sua mudança de regime entre aproximadamente 100 e 200 segundos, seguindo o perfil já observado anteriormente em outras figuras. A amostra 04 é a que apresenta o menor volume de líquido drenado, apontando um bom desempenho, que já foi visto nos experimentos anteriores.

A comparação da Figura 39, Figura 37 e Figura 35 sugere uma ligeira melhora de comportamento traduzida em uma diminuição do volume de líquido drenado. A amostra 12 na Figura 35, mostrou uma drenagem em degraus, evidenciando que não há uma mudança de regime neste caso, sendo um comportamento diferente do

observado nesta amostra diluída. Com isso, a amostra 04 apresentou um melhor desempenho em relação as demais no que se refere ao baixo volume drenado.

A Figura 40 mostra os dados de volume de espuma formada após agitação, para as amostras “simplex” a 10% em massa.

Figura 40 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das amostras “simplex” a 10% em massa em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

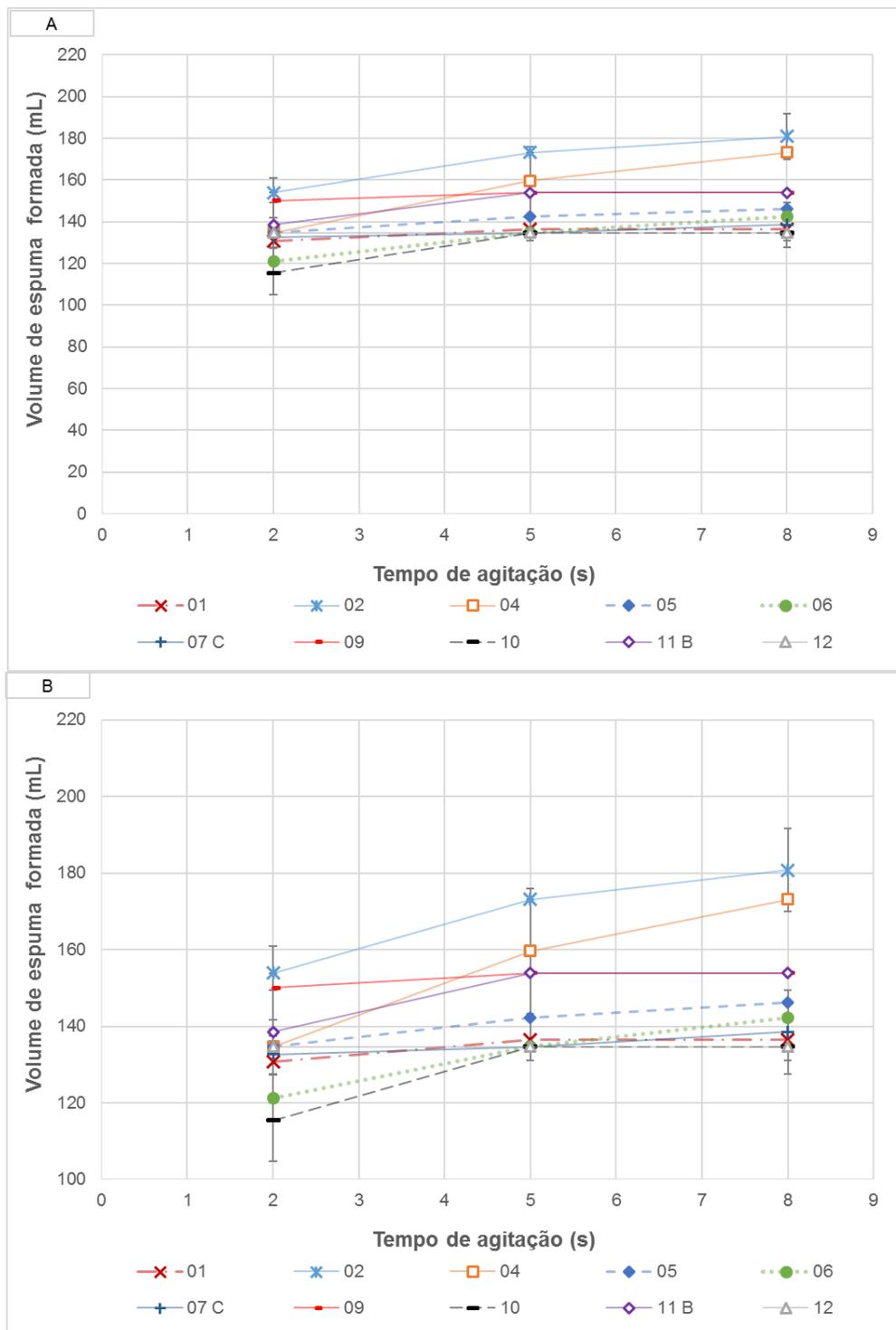
A Figura 40 mostra que o perfil de decaimento do volume de espuma com o tempo é condizente com o que foi observado nos resultados anteriores. Neste caso, pode-se observar que as amostras 04 e 02 mantiveram seu desempenho superior às outras, que apresentaram uma ligeira melhora nos volumes finais (600 segundos), já que neste experimento os tensoativos se encontram mais concentrados do que nas amostras da Figura 38.

Em relação à Figura 36, pode ser observada uma diminuição de desempenho da amostra 09, possivelmente relacionada à estrutura do tensoativo que é volumoso, dificultando a sua organização na superfície e a formação uma espuma que seja mais estável. Então, nesta figura, pode ser verificado que as amostras de melhor desempenho para formação e estabilidade da espuma são 02 e 04.

3.2.3 Espumabilidade

Os testes de espumabilidade foram realizados também com as amostras de soluções espumantes para análise da formação de espuma, em diferentes tempos de agitação (2, 5 e 8 segundos). A Figura 41 e a Figura 43 mostram os dados coletados logo após o fim da agitação para as amostras a 3,6% e 10% em massa, respectivamente. A Figura 42 e Figura 44 mostram os dados coletados decorridos trinta segundos após o fim da agitação, para as amostras a 3,6% e 10% em massa, respectivamente.

Figura 41 - Volume de espuma das amostras “simplex” a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

Legenda: A) Gráfico completo. B) Ampliação da região de interesse.

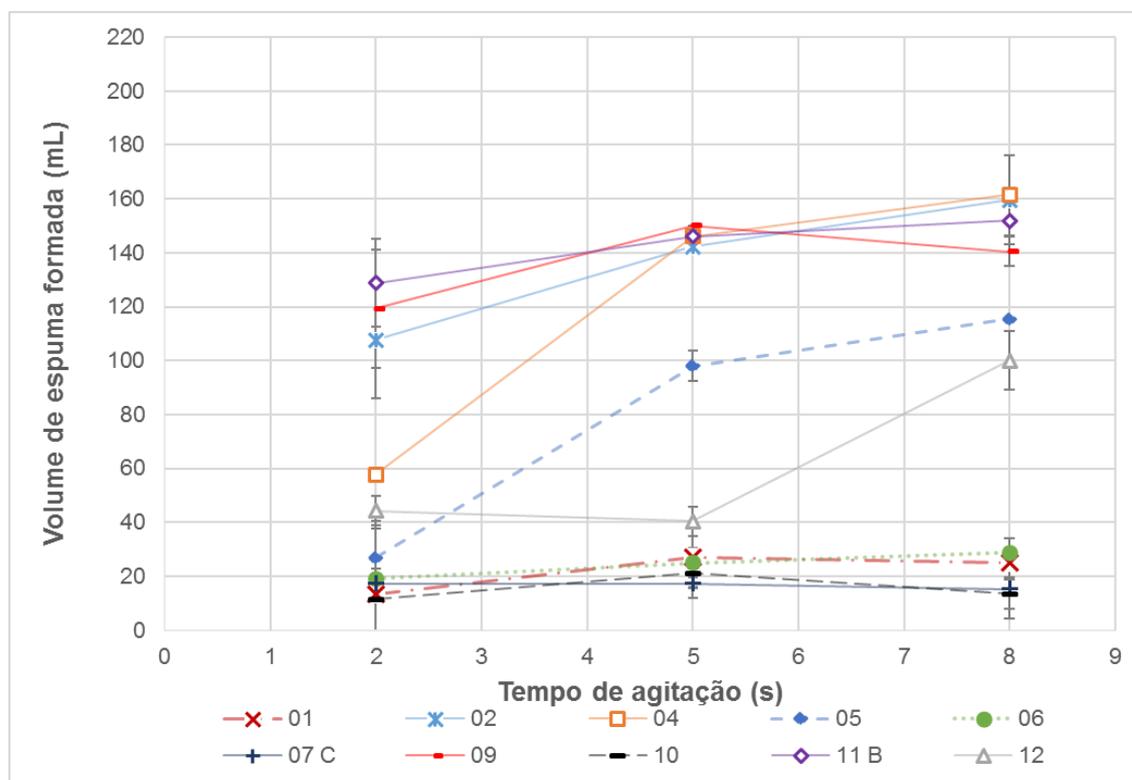
A Figura 41 mostra um aumento do volume de espuma com o tempo de agitação, o que é esperado devido ao aumento de energia dada ao sistema

proveniente da agitação. Neste caso, a amostra 02 se destaca com um desempenho de formação de espuma superior a todas as outras amostras. Em sequência, a amostra 04 chama atenção pelo volume de espuma formado nos tempos de cinco e oito segundos. A amostra 09 mostra um volume de espuma praticamente constante, independente do tempo de agitação, semelhante à amostra 11B nos dois últimos tempos de agitação estudados.

As demais amostras mostraram desempenho inferior às amostras já citadas, tendo todas elas, no máximo, um volume de 150 mL de espuma formada. Os resultados encontrados na Figura 38 Figura 38 estão de acordo com obtidos na Figura 36, tendo as mesmas amostras com melhor desempenho, sendo elas, em ordem crescente, as amostras 09, 11B, 02, e 04.

A Figura 42 mostra os dados de volume de espuma formado em diferentes tempos de agitação, obtidos das amostras a 3,6% em massa 30 segundos após o fim da agitação.

Figura 42 - Volume de espuma das amostras “simplex” a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

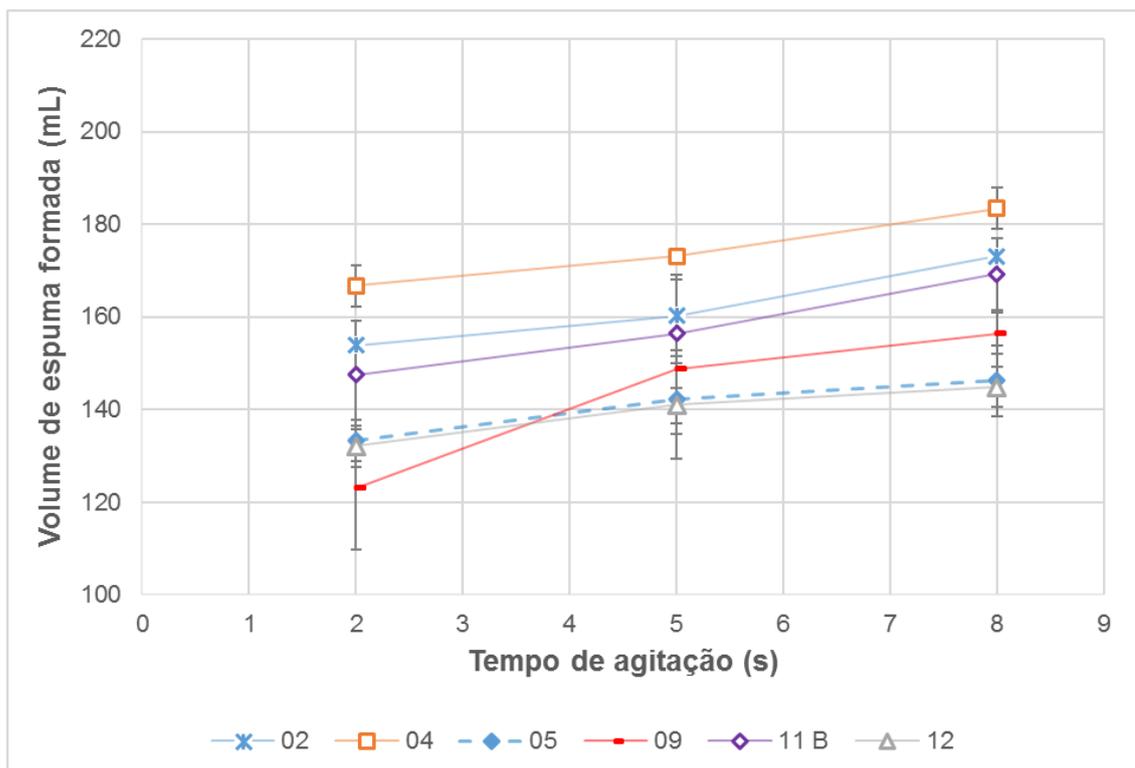
Essa figura permite observações sobre a relevância da drenagem na estabilidade da espuma. Assim, fazendo o comparativo desta figura com a Figura 41, cujos dados foram coletados imediatamente após o fim da agitação, pode ser verificada uma drenagem de líquido significativa. Os volumes de espuma apresentados na Figura 42 são bem menores do que na Figura 41, e o maior volume de espuma aqui obtido é de aproximadamente 160 mL.

Alguns pontos devem ser destacados, como o baixo volume de espuma da amostra 04, no tempo de agitação de 2 segundos, e a queda do volume para a amostra 09 no tempo de 8 segundos. Para o primeiro caso, poderia se esperar um valor parecido com o obtido no teste de volume de espuma, mas o volume obtido após 30 segundos é bem inferior àquele obtido imediatamente após a agitação, indicando baixa estabilidade da espuma formada por uma agitação em tempo reduzido. Já para o segundo caso, a diminuição de volume de espuma não é esperada com o aumento do tempo de agitação devido à maior quantidade de energia que é dada ao sistema. Isso também pode estar relacionado à estabilidade da espuma formada, levando à

quebra de bolhas concomitante ao processo de agitação. Um fenômeno parecido ocorreu para a amostra 12, entre 2 e 5 segundos de agitação.

A Figura 43 e a Figura 44, a seguir, mostram os dados que foram coletados para as amostras a 10% em massa no teste de análise de espumabilidade.

Figura 43 - Volume de espuma das amostras “simplex” a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

A análise da Figura 43 mostra dados coerentes de volume de espuma para as amostras “simplex” estudadas em diferentes tempos de agitação. É possível verificar que as amostras mostram uma tendência crescente no aumento do volume de espuma com o tempo de agitação.

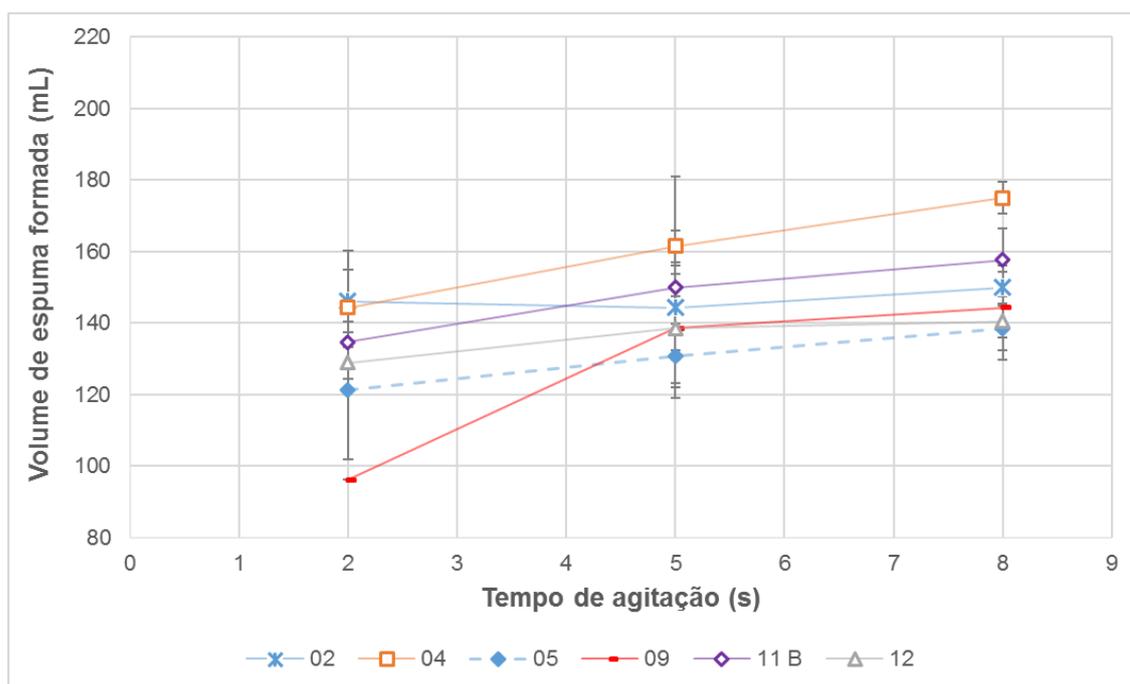
As amostras 09, 12 e 05 têm em comum a baixa estabilidade de sua espuma, possivelmente devido as suas estruturas químicas possuírem nitrogênios quaternários no centro da cadeia, e ramificações que dificultam as interações necessárias para a estabilização.

Pela Figura 43, ainda é possível observar que o máximo volume de espuma atingido foi pouco mais de 180 mL, sendo este igual ao verificado na Figura 41. A comparação entre os melhores espumantes destas duas figuras, Figura 41 e Figura

43, mostra que o aumento da concentração acarreta em um leve aumento no volume da espuma formada.

A Figura 44, a seguir, apresenta os dados que foram coletados 30 segundos após o fim da agitação, para as amostras a 10% em massa.

Figura 44 - Volume de espuma das amostras “simplex” a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

Comparando a Figura 44 com a Figura 43, é possível verificar como o início da drenagem impacta na estabilidade da espuma. Ela começa a atuar logo após o fim da agitação e, na comparação a seguir, uma diminuição do volume de espuma é verificada. Analisando a amostra 11B na Figura 43, seu volume está variando entre 145 mL e 170 mL aproximadamente, enquanto que o volume varia entre 135 mL e 160 mL aproximadamente na Figura 44. Isso mostra a diminuição do volume de espuma nos primeiros 30 segundos após o fim da agitação, que é o momento em que a drenagem está ocorrendo na espuma.

Analisando o comportamento geral das amostras nas figuras, verificou-se que eles foram similares, com exceção a amostra 09, que mostra um comportamento crescente do volume de espuma com o aumento do tempo de agitação mais pronunciado, indicando que a drenagem tem papel na destruição da espuma em um

tempo baixo de agitação, sendo aparentemente menos importante em maiores tempos de agitação.

As outras amostras da Figura 44 mostraram uma diminuição do volume da espuma quando comparadas as amostras da Figura 43, valores estes que estão de acordo com os obtidos na análise de drenagem do líquido e formação de espuma, o que exemplifica bem o papel da drenagem na rápida diminuição do volume de espuma formado, sugerindo que retardar esse mecanismo é uma boa forma de se obter um volume de espuma desejável.

O comportamento da amostra 09, através dos testes realizados nas diferentes concentrações e tempos de análise, evidencia as o efeito da estrutura do tensoativo. A molécula contém um nitrogênio quaternário no centro que contribui para a diminuição da sua estabilidade. Isso acontece devido ao impedimento do empacotamento da molécula, e conseqüente diminuição da elasticidade do filme. Além disso, por ser uma molécula volumosa, causa dificuldade na difusão para a superfície e na coesão entre as moléculas na superfície. Suas ramificações longas são um ponto negativo, agindo da mesma forma que o posicionamento central do nitrogênio, mas que podem ser compensadas pela presença de oxigênios. O oxigênio em cadeia carbônica auxilia o aumento do volume de espuma pela diminuição da CMC (ROSEN, 2004; DALVIN, 2011).

Com isso, é possível acreditar que a estabilidade da espuma está intimamente ligada ao arranjo das moléculas. Quando estas conseguem se rearranjar da melhor forma possível, com seus oxigênios interagindo com as moléculas de água e sua estrutura compactada, a estabilidade é favorecida.

Dessa forma, numa análise geral do desempenho destes tensoativos catiônicos, nos experimentos realizados a fim de definir os melhores espumantes, os dados coletados sugerem que as amostras de interesse, em ordem decrescente são: 02, 04, 11B, 09 e 05.

3.3 Misturas dos tensoativos catiônicos

Foram também realizadas medições de soluções espumantes formadas por misturas de tensoativos. Essas novas soluções foram nomeadas X.Y, onde X e Y são os dois tensoativos catiônicos empregados numa relação de 1:1, em massa. Misturou-se o tensoativo catiônico de melhor desempenho nos testes realizados anteriormente (04), com os outros tensoativos que se mostraram promissores (02, 05, 09, 11B e 12). Assim, cinco novas amostras foram preparadas de acordo com o que foi explicado no item 2.1 sendo, por exemplo, a amostra 4.2, uma mistura da amostra 04 com a amostra 02. Quando foi utilizada na diluição de 3,6%, havia 1,8% da amostra 04 e 1,8% da amostra 02.

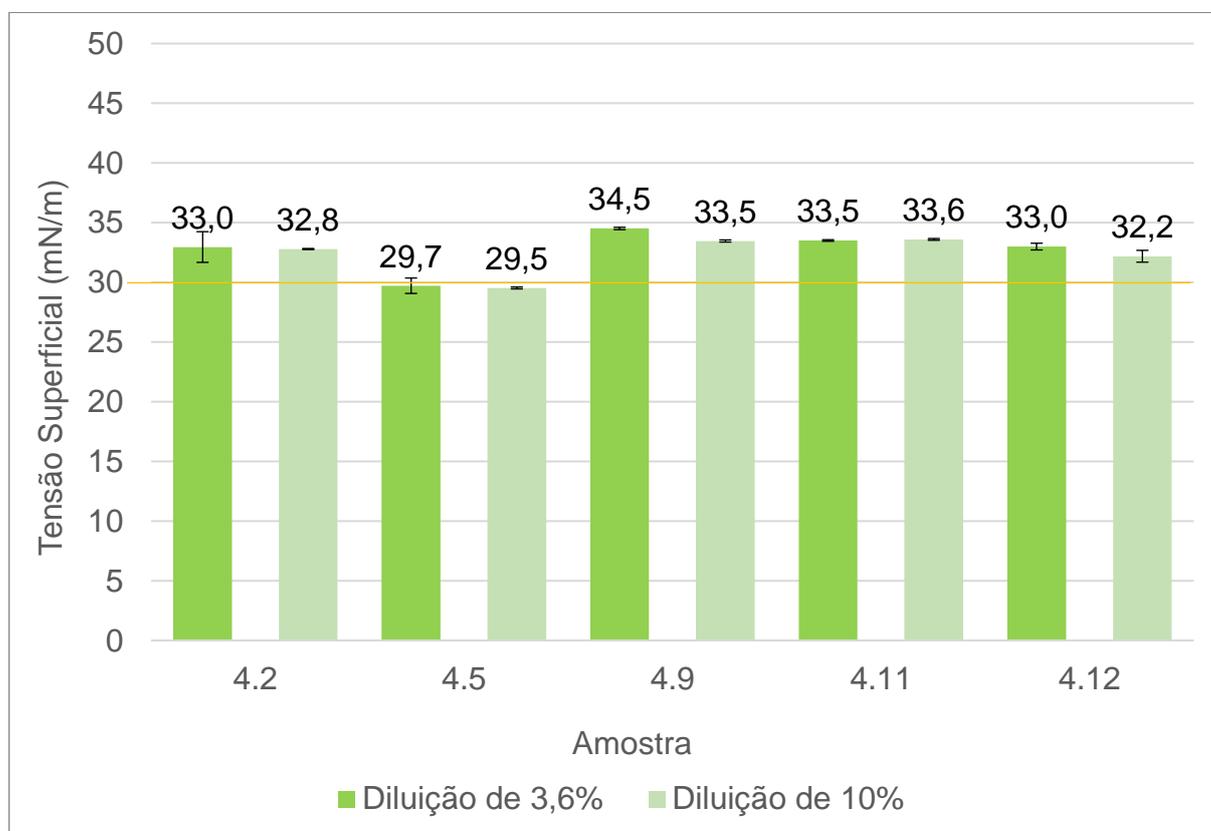
Essa análise foi realizada, pois, atualmente, na maioria dos produtos no mercado cosmético há uma mistura de tensoativos, a fim de se melhorar, não só as propriedades espumantes do produto final, mas também a irritabilidade e o custo de produção (DALTIM, 2011).

Dessa forma, a procura de uma mistura de tensoativos catiônicos que tenha desempenho tão bom quanto ou melhor do que o uso de um tensoativo puro, pode ser interessante para a indústria cosmética. Nesta seção, as misturas propostas foram analisadas nos experimentos utilizados ao longo desse estudo, e os resultados foram focados na procura de uma melhoria espumante, assim como no entendimento dos resultados obtidos.

3.3.1 Tensão Superficial

Os resultados obtidos nas medidas de tensão superficial, para misturas diluídas a 3,6% e 10% em massa, assim como a linha de valor da tensão superficial da amostra 04 isolada, estão na Figura 45.

Figura 45 - Medidas de tensão superficial das amostras de misturas a 3,6% e 10% em massa



Fonte: A autora, 2017.

Os dados de tensão superficial apresentados na Figura 45, obtidos pelo método da gota pendente, mostram que os valores encontrados estão próximos entre si e baixos quando comparados com a tensão superficial da água pura (72 mN/m), sugerindo que houve difusão das moléculas de tensoativo para a superfície.

Entretanto, este experimento isolado não dá uma visão sobre a dinâmica dos tensoativos em superfície. Ele apenas sugere que é o 04 o tensoativo de maior relevância neste caso, já que os valores encontrados estão mais próximos ao valor de tensão superficial deste tensoativo puro do que dos outros utilizados nas misturas, conforme a Figura 33.

Comparando os dados de diluição de 3,6% com os de 10% em massa, vê-se que os resultados encontrados são semelhantes, reforçando a ideia de que a difusão do tensoativo 04 para a superfície prevalece sobre a dos outros. Este já demonstrou anteriormente esse comportamento de manutenção de tensão superficial com a variação da concentração, como pode ser visto nas Figura 33 e Figura 34.

O tensoativo da amostra 04 possui uma estrutura simples e compacta que, provavelmente, faz com que seja de fácil difusão. Além disso, a presença de oxigênio em sua estrutura favorece as interações com o meio de dispersão. O papel do tensoativo na superfície é suavizar a mudança que ocorre na interface líquido-ar. Sendo assim, a facilidade de interação proporcionada pelo oxigênio deve ajudar essa molécula a ser tão eficiente no abaixamento da tensão superficial (ROSEN, 2004).

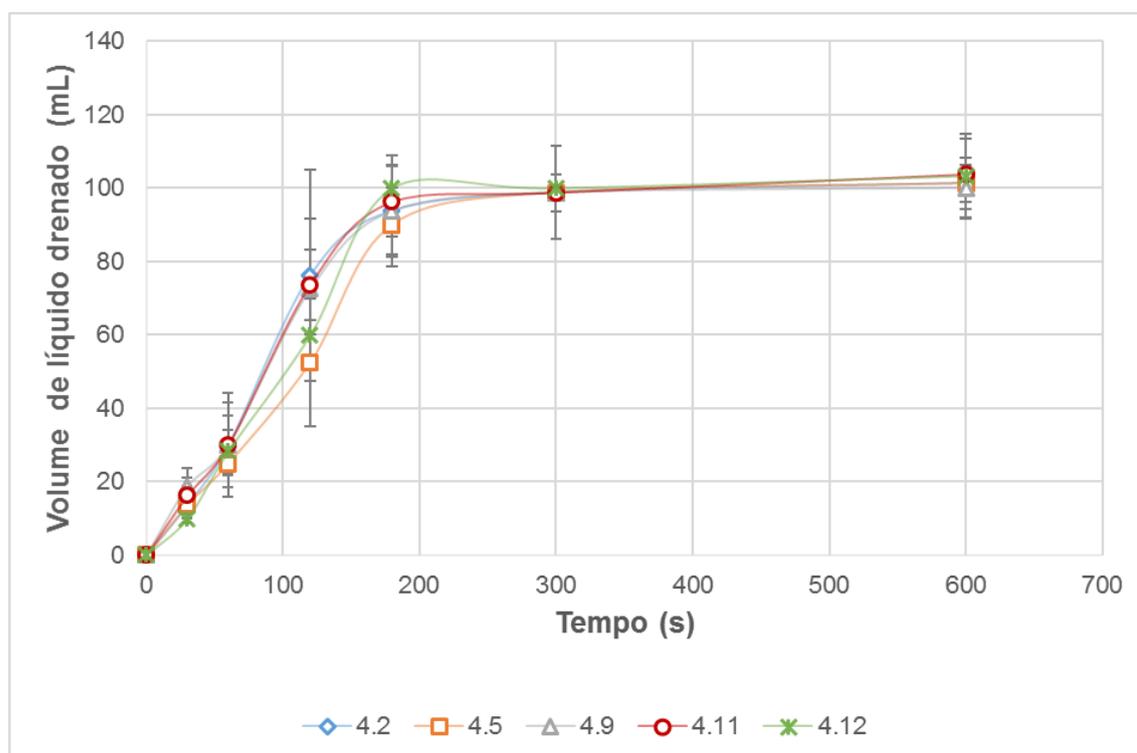
Os resultados obtidos nesta análise da tensão superficial mostraram que não houve uma melhora quando comparado com o resultado obtido pela amostra 04, analisada no item 3.2.1. Entretanto, quando este resultado da associação da amostra 04 com as amostras 11B e 12 é confrontada com aqueles dos tensoativos 11B e 12 puros, uma melhora é observada.

3.3.2 Drenagem e estabilidade

As análises de drenagem e estabilidade foram feitas com as espumas obtidas utilizando o método de agitação com *mixer*. Os dados obtidos para a drenagem de líquido das misturas e para o decaimento da espuma através do tempo estão sumarizados nos gráficos a seguir.

A Figura 46 mostra os dados referentes ao líquido drenado em função do tempo para as misturas estudadas na diluição de 3,6% em massa.

Figura 46 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das misturas a 3,6% em massa em função do tempo

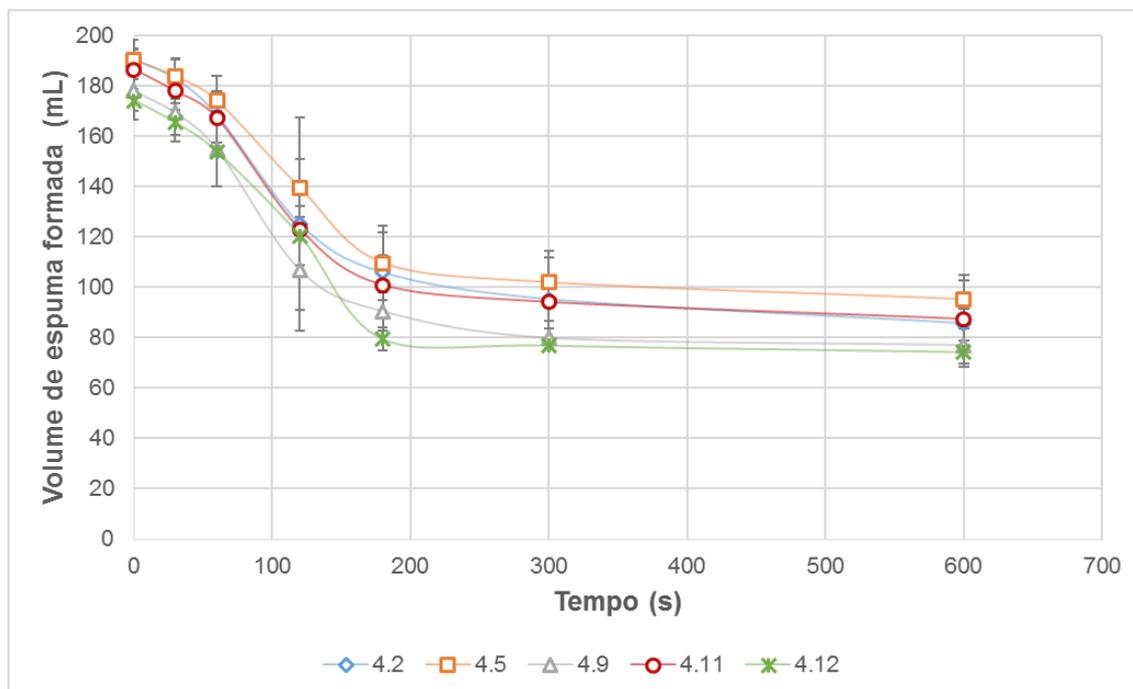


Fonte: A autora, 2017.

A análise dos dados da Figura 46 mostra um comportamento já visto anteriormente, na qual há primeiramente uma espuma molhada, que sofre a ação da drenagem e diminui de volume numa taxa mais acelerada do que a espuma seca, que é vista após os 300 segundos. Pode ser observado também que a mudança de espuma molhada para seca ocorre entre 150 e 300 segundos. As amostras quando comparadas a amostra 04 pura, mostraram maior volume drenado. Isso sugere que a amostra 04 não influencia na drenagem das misturas.

Os dados de volume de espuma obtidos através do tempo de decaimento da espuma, para as misturas a 3,6% em massa, foram alocados na Figura 47 a seguir, mostrando o comportamento de quebra da espuma ao longo do tempo.

Figura 47 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das misturas a 3,6% em massa em função do tempo

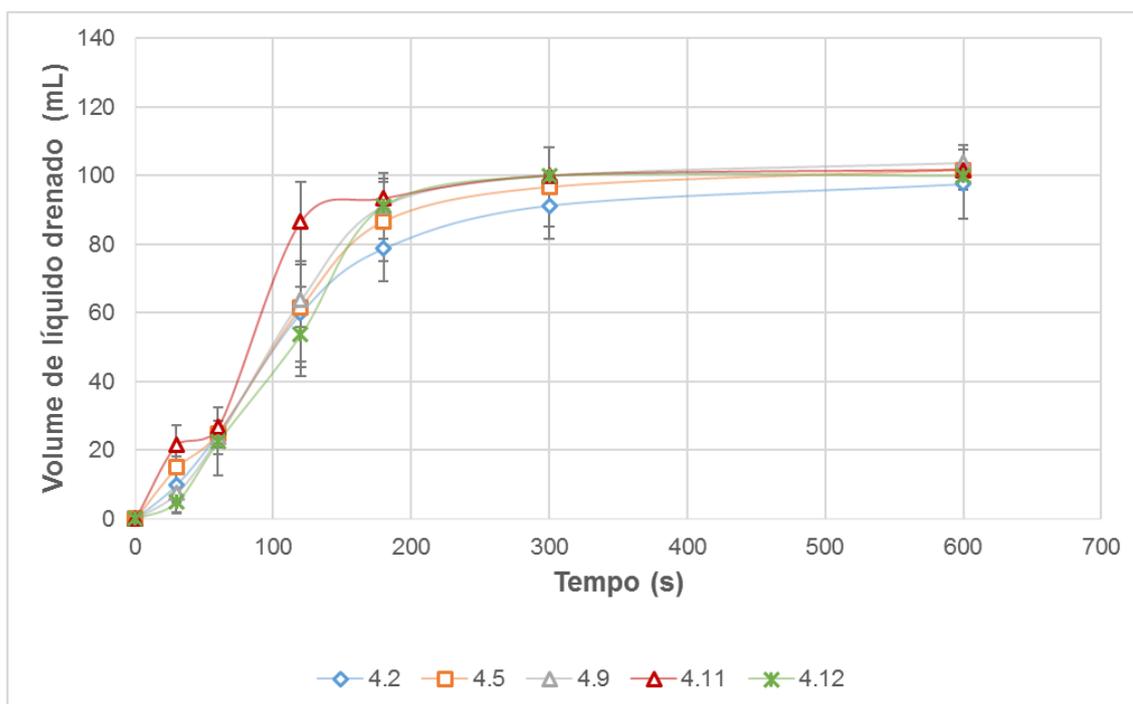


Fonte: A autora, 2017.

Os valores de volume de espuma estão dentro do esperado, próximos ao volume de espuma das melhores amostras dos tensoativos puros, de aproximadamente 200 mL de espuma. Houve uma melhoria na estabilidade da espuma com a associação dos tensoativos, que pode ser vista pelo aumento dos volumes finais de espuma situados entre 70-100 mL, enquanto que os volumes das amostras puras tiveram valores menores do que 50 mL.

A Figura 48 e a Figura 49, a seguir, apresentam os dados coletados para as amostras a 10% em massa.

Figura 48 - Drenagem de líquido após 10 segundos de agitação das misturas a 10% em massa em função do tempo

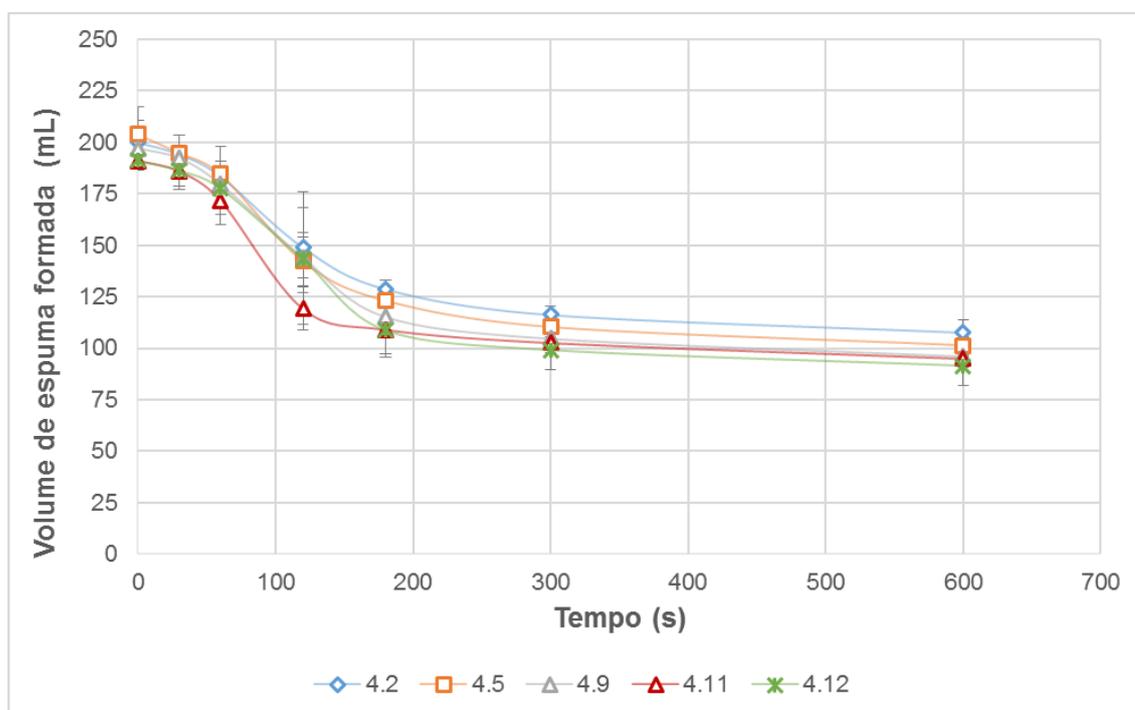


Fonte: A autora, 2017.

Na Figura 48, o resultado se mostra parecido ao obtido anteriormente (Figura 39) com a mudança do comportamento da espuma ocorrendo no mesmo intervalo de tempo, entre 150 e 300 segundos. O perfil de drenagem mostra um maior volume de líquido drenado para estas amostras quando comparadas com a amostra 04 pura.

A Figura 49, mostra os dados de volume de espuma formada obtidos para esta diluição e analisados ao longo de 10 minutos.

Figura 49 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das misturas a 10% em massa em função do tempo

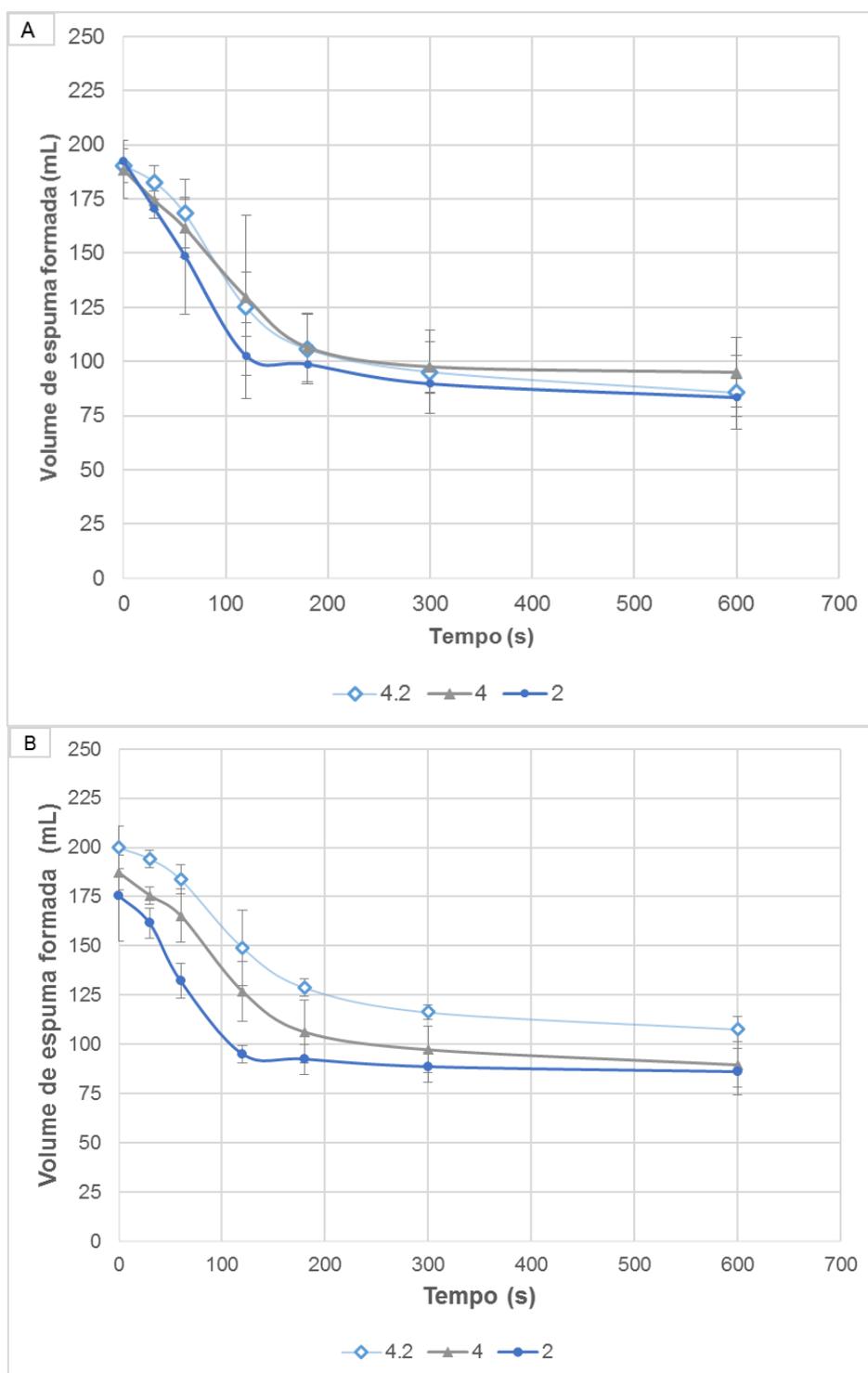


Fonte: A autora, 2017.

O comportamento apresentado pelas espumas formadas pelas misturas se manteve próximo ao comportamento da amostra 04 quando esta foi analisada pura. Não houve nenhuma alteração considerável no volume inicial obtido, ou no volume final. Em relação à diluição anterior (Figura 47), houve uma ligeira melhora na espuma, que era esperado devido ao aumento da concentração de tensoativo.

O foco da análise nestes casos é a comparação, caso a caso, da espuma produzida pela mistura e pelos tensoativos puros. Assim sendo, as figuras a seguir, 50 a 54, mostram estas comparações para as duas diluições de interesse utilizadas nesta dissertação.

Figura 50 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação das mistura 4.2 em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

Legenda: a) Mistura a 3,6% em massa. b) Mistura a 10% em massa.

Os gráficos A e B da Figura 50 comparam o desempenho da espuma da mistura 4.2, com os tensoativos puros, 04 e 02, nas concentrações de 3,6% e 10% em massa.

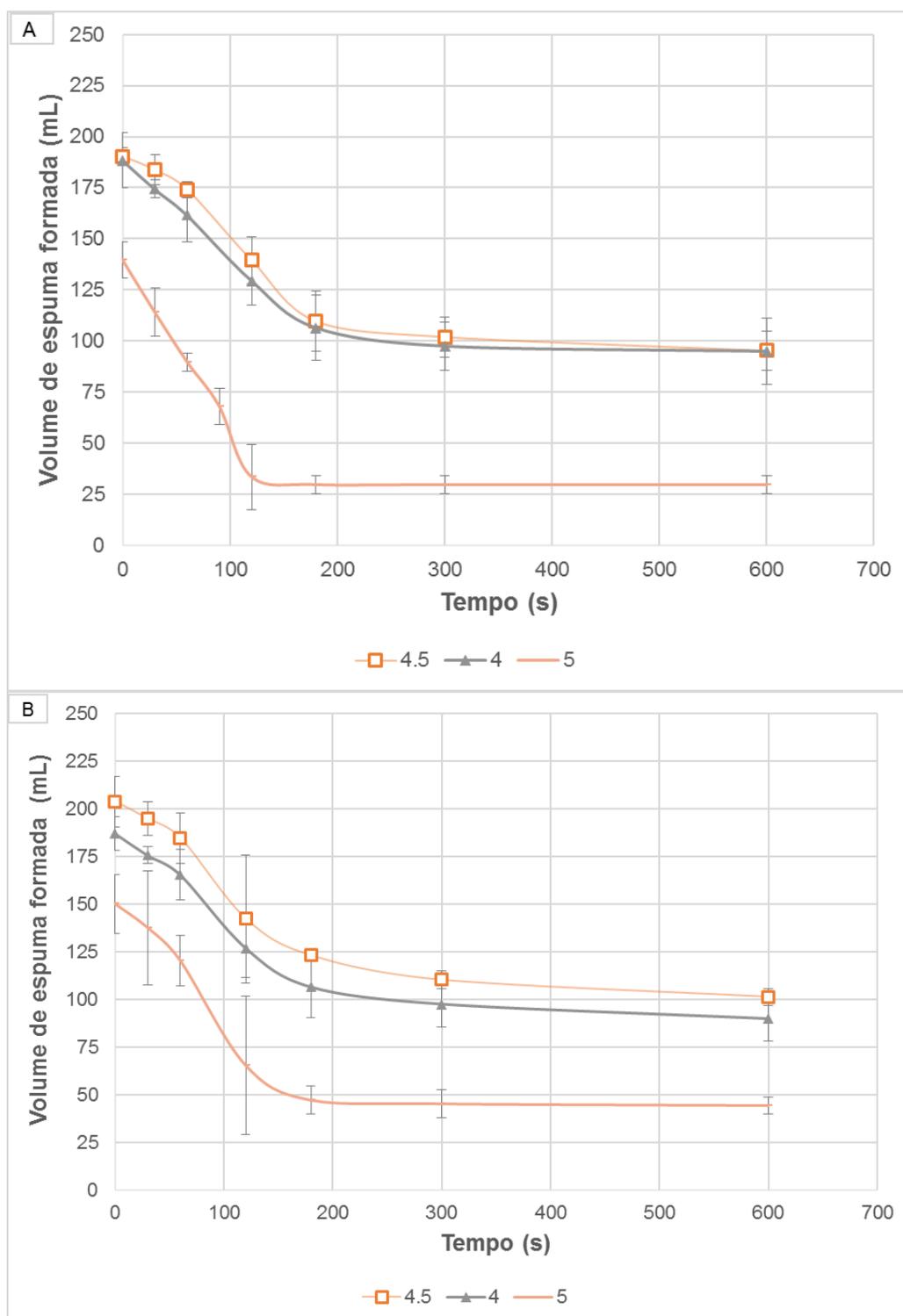
Na Figura 50A, o comportamento da mistura é consistente com uma mistura dos tensoativos na formação da espuma, isto é, a evolução da mistura está entre as linhas de tendência dos tensoativos puros. Como as moléculas dos tensoativos 02 e 04 possuem semelhanças, era esperado que ambas atuassem na formação da espuma e o resultado fosse o encontrado, uma espuma resultante com desempenho alocado entre os puros.

Entretanto, na Figura 50B, pode ser observado um comportamento diferente do anterior, no qual o volume de espuma da mistura foi maior do que o volume de espuma formada pelas soluções iniciais. Isso demonstra uma sinergia entre os tensoativos que acarreta numa espuma melhor do que a obtida com o tensoativo isolado. Isto pode estar relacionado com a formação de micelas mistas, que disponibilizam mais tensoativo para a superfície e, por consequência, mais tensoativo para a formação da espuma. Ou seja, em vez de ocorrer a formação de micelas inteiramente formadas por moléculas da amostra 04, agora há mais micelas com ambos os tensoativos em sua estrutura, fazendo com que haja mais moléculas livres do melhor tensoativo e agora disponíveis para formação da espuma (ROSEN, 2004).

O fato da tensão superficial destas amostras não serem tão divergentes sugere que o evento que tem participação no aumento do volume de espuma formado, provavelmente, ocorre no seio da solução e não na superfície, já que esta não mostrou indícios de ter sofrido qualquer alteração.

Os gráficos da Figura 51 comparam o desempenho da espuma formada da mistura 4.5 com os tensoativos puros 04 e 05, nas concentrações de 3,6% e 10% em massa.

Figura 51 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.5 em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

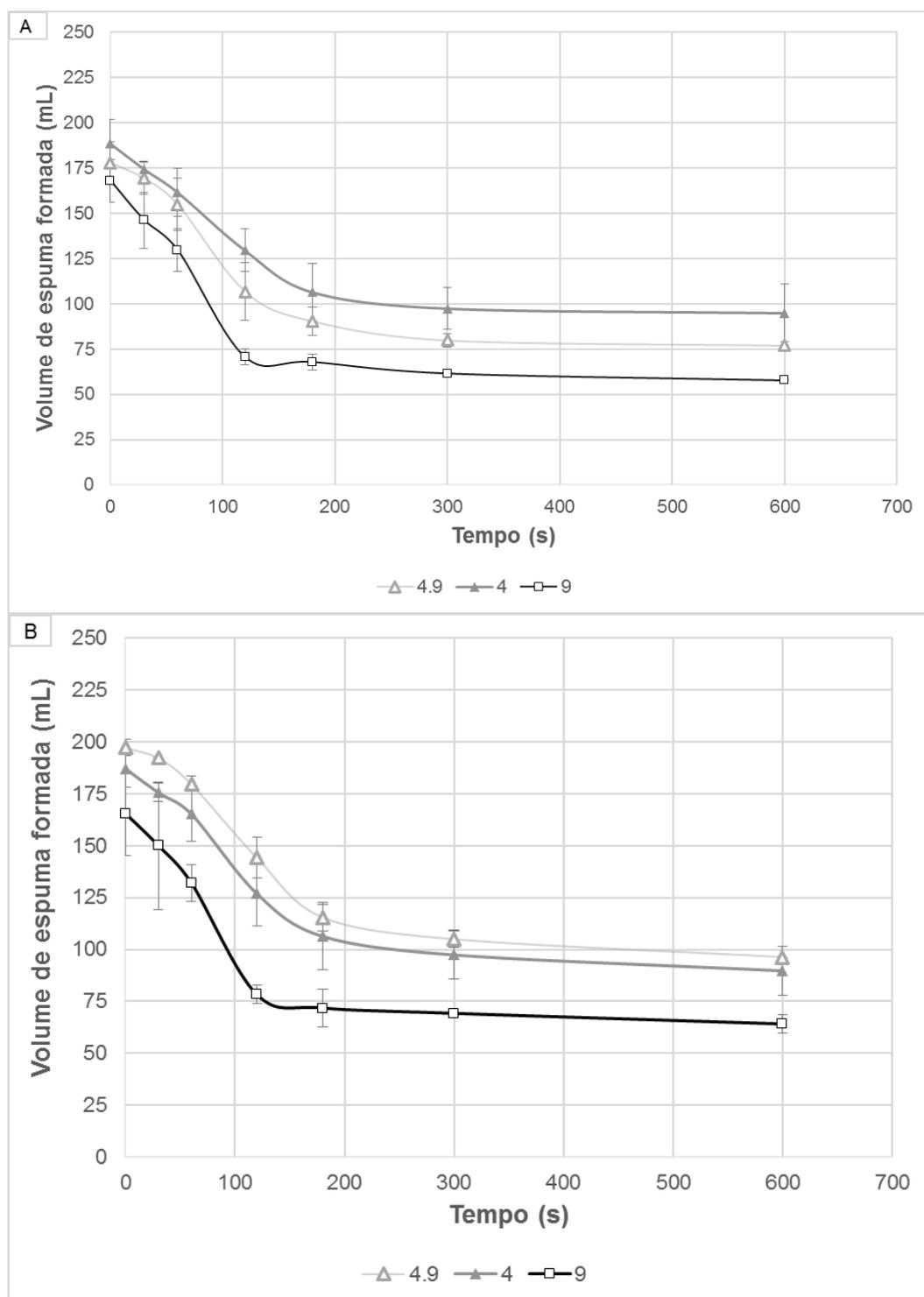
Legenda: a) Mistura a 3,6% em massa. b) Mistura a 10% em massa.

A Figura 51A mostra a dominância da amostra 04 sobre a outra integrante da mistura. Ficou evidenciado que a amostra 05 teve um desempenho ruim quanto à formação de espuma, fato possivelmente ligado às ramificações existentes na sua estrutura que prejudicam sua interação. O tensoativo 05 realmente não conseguiu ter participação efetiva na formação da espuma, já que o desempenho da mistura foi próximo – ainda que ligeiramente superior – ao desempenho da amostra 04 pura.

Na Figura 51B, tem-se uma pequena melhora no volume de espuma formada, apesar da participação diminuta da amostra 05. Isto pode ser fruto do aparecimento das micelas mistas ou, é possível que neste caso, a adsorção seja energeticamente mais vantajosa do que a formação de micelas. Rosen (2004) diz que a presença de um grupamento volumoso pode prejudicar a formação de micelas, enquanto que interações eletrostáticas, grupos hidrofílicos, podem prejudicar mais a adsorção do que a micelização. Dessa forma, pode ser que o tensoativo 04 migre para a superfície com maior facilidade, fazendo com que a formação de espuma seja favorecida. Dessa forma, há um aumento da sinergia com o aumento da concentração dos tensoativos.

Os gráficos da Figura 52 comparam o desempenho da espuma formada da mistura 4.9 com os tensoativos puros 04 e 09, nas concentrações de 3,6% e 10% em massa.

Figura 52 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.9 em função do tempo



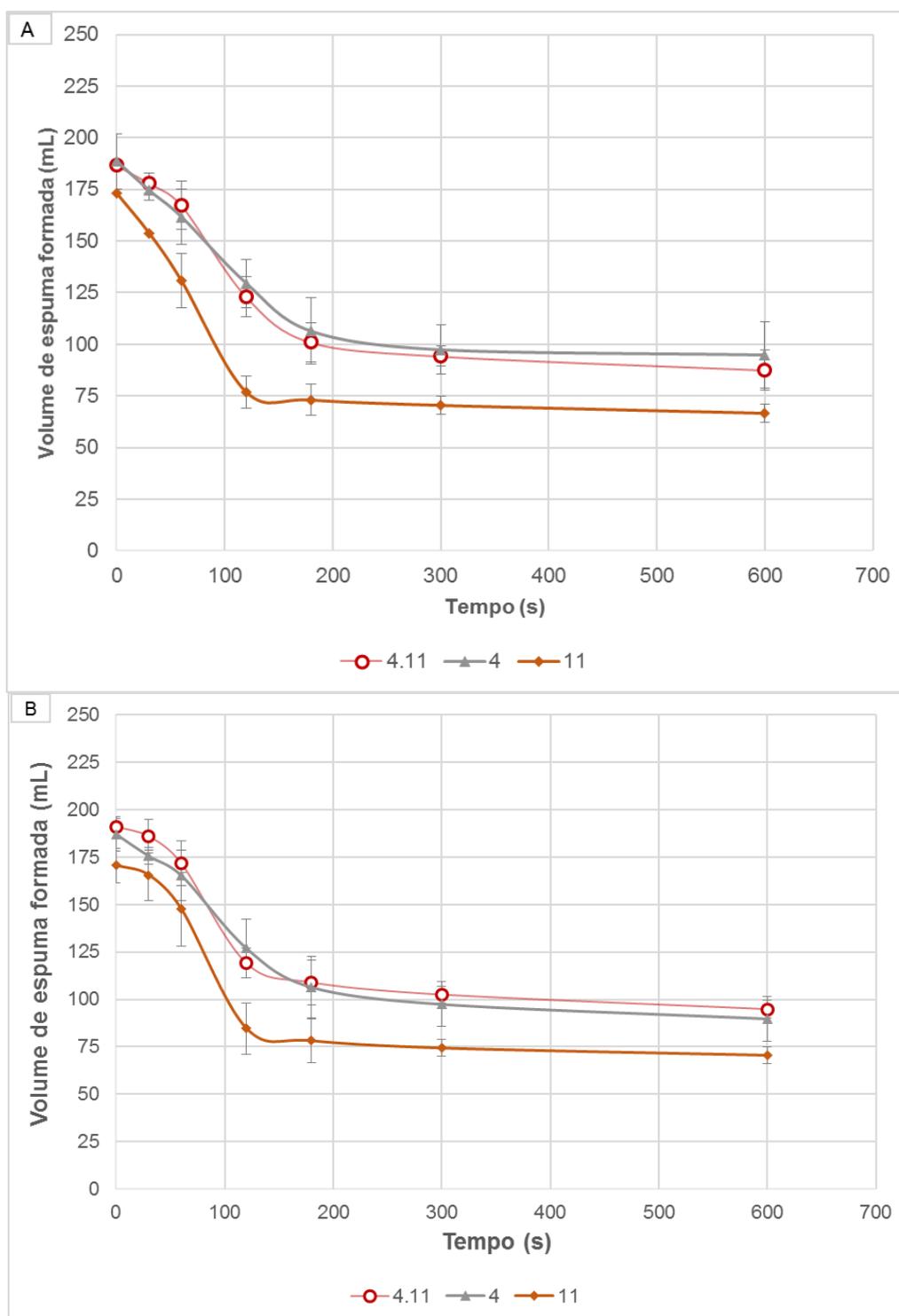
Fonte: A autora, 2017.

Legenda: a) Mistura a 3,6% em massa. b) Mistura a 10% em massa.

Na figura 52, o comportamento apresentado pelas amostras é semelhante ao obtido anteriormente para a amostra 4.5 e, por isso, segue a mesma explicação. Na concentração de 3,6% em massa a mistura tem um desempenho de formação de espuma situada entre seus componentes puros. Já na concentração de 10% em massa houve uma possível melhora na formação da espuma da mistura em relação aos componentes puros.

A Figura 53 apresenta os dados obtidos de formação de espuma em função do tempo para a mistura 4.11, e a comparação com seus respectivos tensoativos puros nas concentrações de 3,6% e 10% em massa.

Figura 53 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.11 em função do tempo



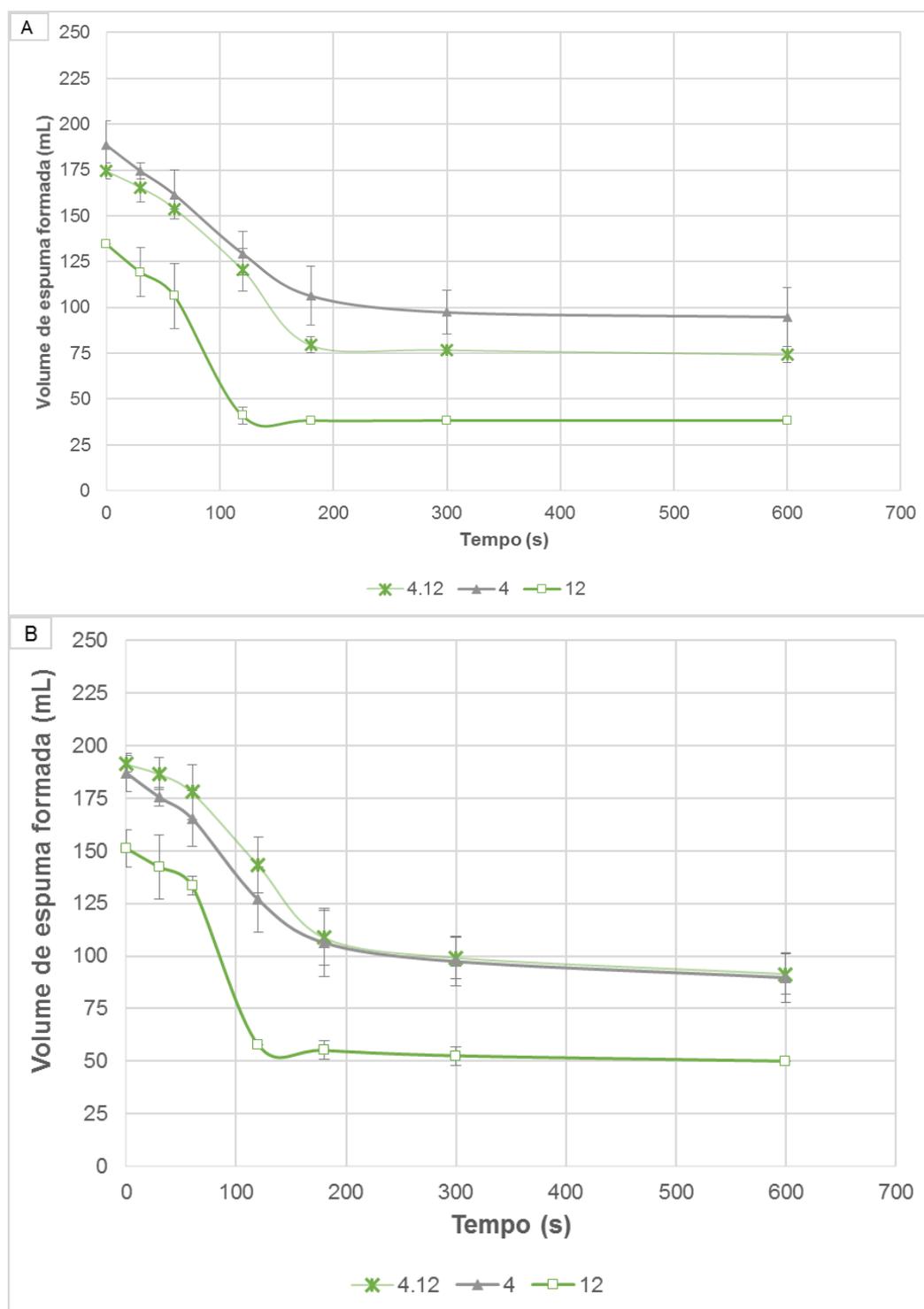
Fonte: A autora, 2017.

Legenda: a) Mistura a 3,6% em massa. b) Mistura a 10% em massa.

Tanto a parte A como a parte B da Figura 53 mostram um perfil de espuma coerente com apenas a difusão do tensoativo 04 para a superfície e formação da espuma. A inabilidade do tensoativo presente na amostra 11B em atingir a superfície é sugerida com a inexistente influência desta molécula na formação de espuma. Então, aqui é possível verificar que a presença do tensoativo 11B parece não interferir no desempenho de formação de espuma da amostra 04. Possivelmente, a amostra 11B não é capaz, em nenhuma das concentrações analisadas, de se difundir e fazer parte da formação da espuma. Isso pode ser devido às ramificações e/ou ausência de cargas dessa molécula, que dificulta a interação.

Os gráficos A e B da Figura 54 comparam o desempenho da espuma formada pela mistura 4.12 nas concentrações de 3,6% e 10% em massa respectivamente, com o dos tensoativos puros.

Figura 54 - Volume de espuma formada após 10 segundos de agitação da mistura 4.12 em função do tempo



Fonte: A autora, 2017.

Legenda: a) Mistura a 3,6% em massa. b) Mistura a 10% em massa.

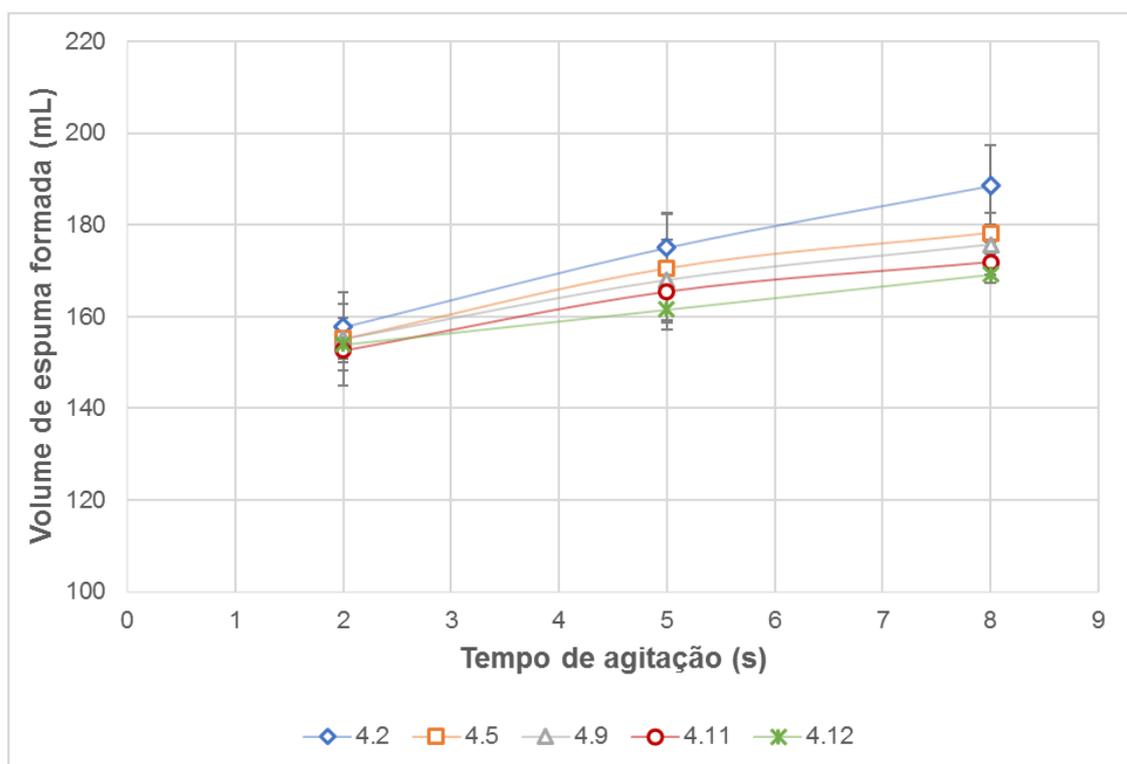
A Figura 54A mostra os dados obtidos para 3,6% em massa. O perfil da espuma da mistura não mostrou melhora em relação aos perfis dos componentes puros. Ele se comporta como uma mistura entre os dois tensoativos, sendo que a presença do tensoativo da amostra 12 faz com que haja uma diminuição da espuma formada em relação ao perfil apresentado pela amostra 04. Os motivos se devem, possivelmente, à estrutura da molécula deste tensoativo. Esta é volumosa com o nitrogênio no centro da cadeia, inviabilizando um bom posicionamento da mesma para as interações necessárias na interface. Assim, sua presença na interface da espuma, apenas ocupa um espaço que poderia ser melhor utilizado pelas moléculas do outro tensoativo.

Já na parte B da Figura 54 o perfil da mistura está semelhante ao da amostra 04. Possivelmente, neste caso, há a participação apenas da amostra 04 na formação da espuma.

3.3.3 Espumabilidade

Os testes de espumabilidade foram realizados com as amostras de misturas de tensoativos para análise da formação de espuma, em diferentes tempos de agitação (2, 5 e 8 segundos). As figuras a seguir, 55 e 56, mostram os dados coletados, em diferentes tempos, após o fim da agitação.

Figura 55 - Volume de espuma das misturas a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação



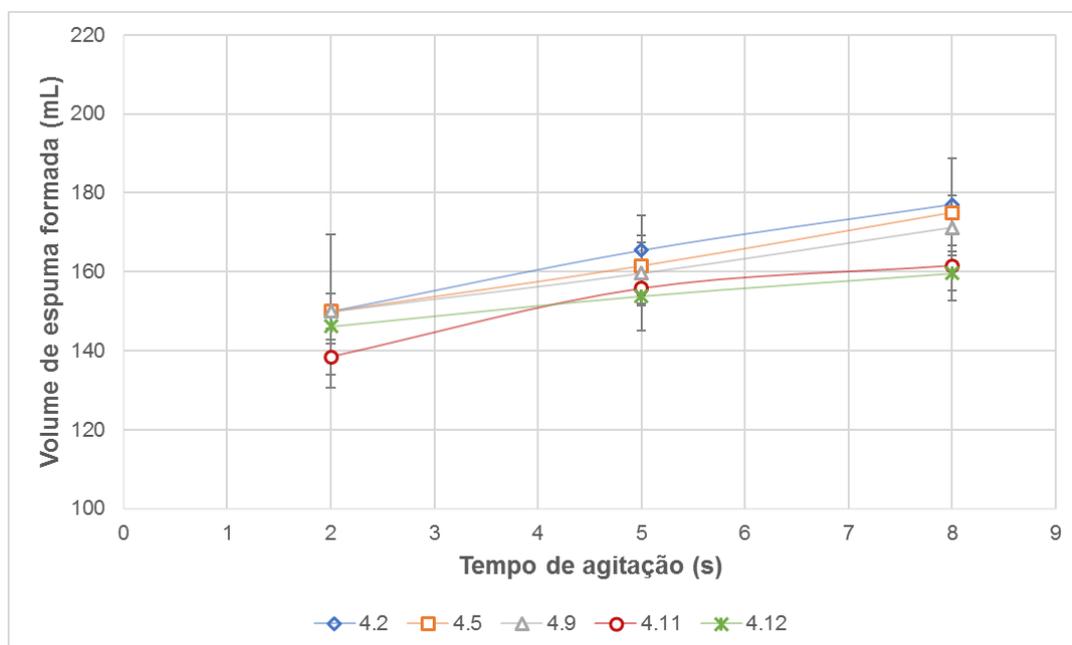
Fonte: A autora, 2017.

A Figura 55 mostra os dados obtidos para as misturas a 3,6% em massa, agitadas por diferentes tempos, para análise da espumabilidade da solução. As amostras obtiveram resultados que seguem um mesmo perfil, i.e., um aumento da formação de espuma com o aumento do tempo da agitação. Este é um resultado esperado, já que com aumento da energia fornecida, mais espuma deve ser formada (SCHRAMM, 2005).

Comparando-se as amostras, tem-se que a 4.2 teve um desempenho um pouco superior ao das outras, que corrobora os experimentos de tensão superficial e estabilidade, que mostraram as misturas 4.2 e 4.5 como as melhores espumantes.

A Figura 56 também apresenta dados de formação de espuma para análise de espumabilidade das misturas a 3,6% em massa, com tempos de agitação diferentes, porém, com dados coletados 30 segundos após o final da agitação.

Figura 56 - Volume de espuma das misturas a 3,6% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação

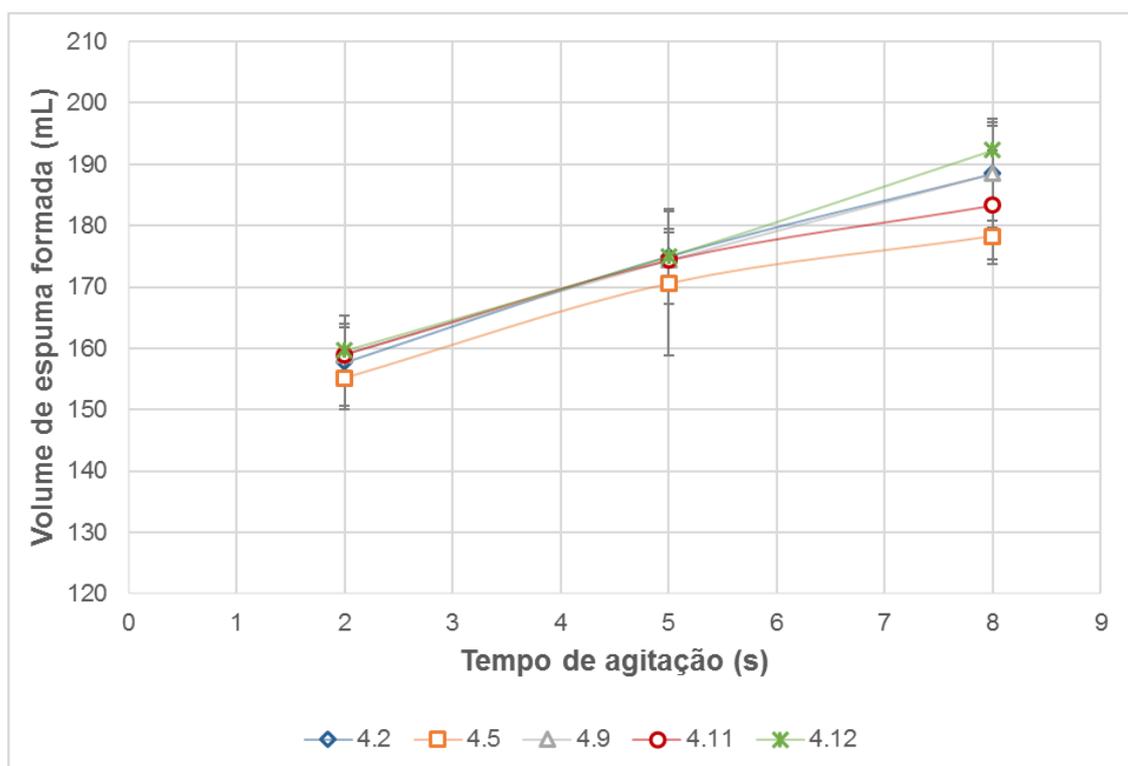


Fonte: A autora, 2017.

Embora possa ser observado pela comparação da Figura 55 e Figura 56 que os resultados se aproximam, a amostra 04 continua como uma amostra importante, já que o maior volume de espuma formado está nas amostras que tiveram a predominância desta amostra na mistura. Assim como na figura anterior, as amostras 4.2 e 4.5 se mostram como as melhores misturas espumantes.

A Figura 57 e Figura 58, a seguir, mostram a análise de espumabilidade das soluções espumantes realizada para diferentes tempos de agitação e para a concentração de 10% em massa.

Figura 57 - Volume de espuma das misturas a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados logo após fim da agitação

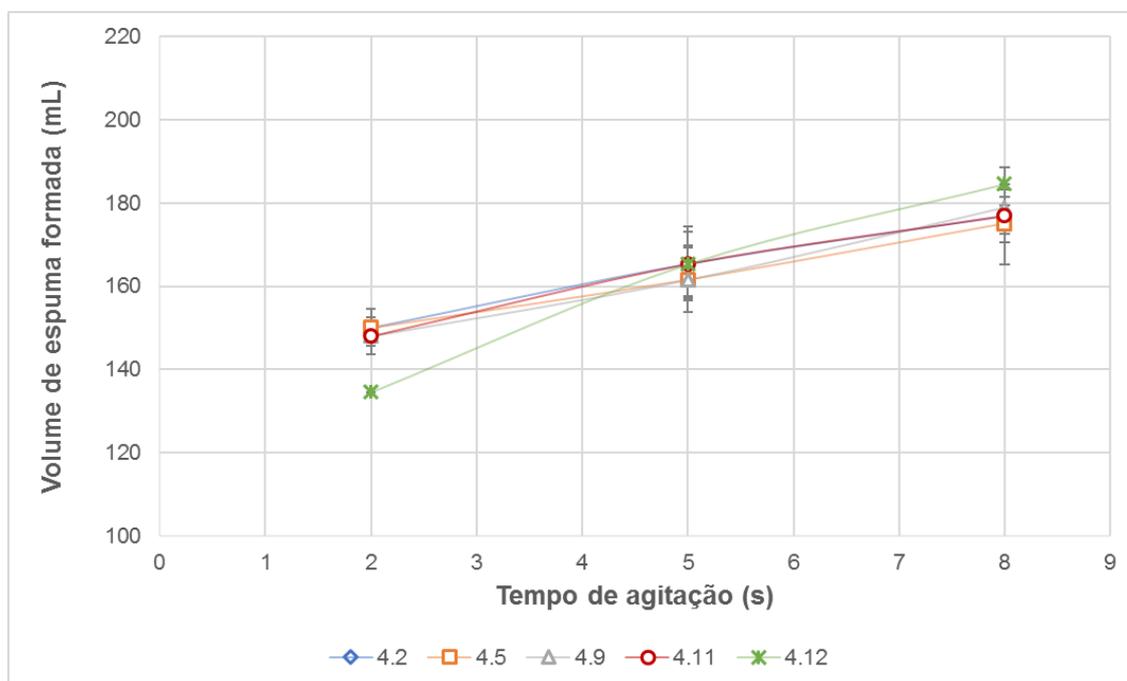


Fonte: A autora, 2017.

Comparando esta figura com anterior (Figura 55), que mostra os volumes de espuma formados das amostras em menor concentração de tensoativo, pode ser observado um aumento no volume com o aumento da concentração e, também, uma diminuição da diferença entre os volumes de espuma formados pelas diferentes misturas.

A Figura 58 mostra resultados de formação de espuma para análise de espumabilidade das misturas a 10% em massa, com tempos de agitação diferentes e com dados coletados 30 segundos após o final da agitação.

Figura 58 - Volume de espuma das misturas a 10% em massa em função do tempo de agitação com dados coletados 30 segundos após fim da agitação



Fonte: A autora, 2017.

A observação dos dados coletados e apresentados na Figura 58 mostra volumes de espuma das misturas similares. A queda do volume de espuma formada da amostra 4.12 no tempo de agitação de 2 segundos, indica que, possivelmente, a drenagem atua fortemente no processo de estabilidade dessa espuma, já que é este o fenômeno que atua primeiramente na espuma formada.

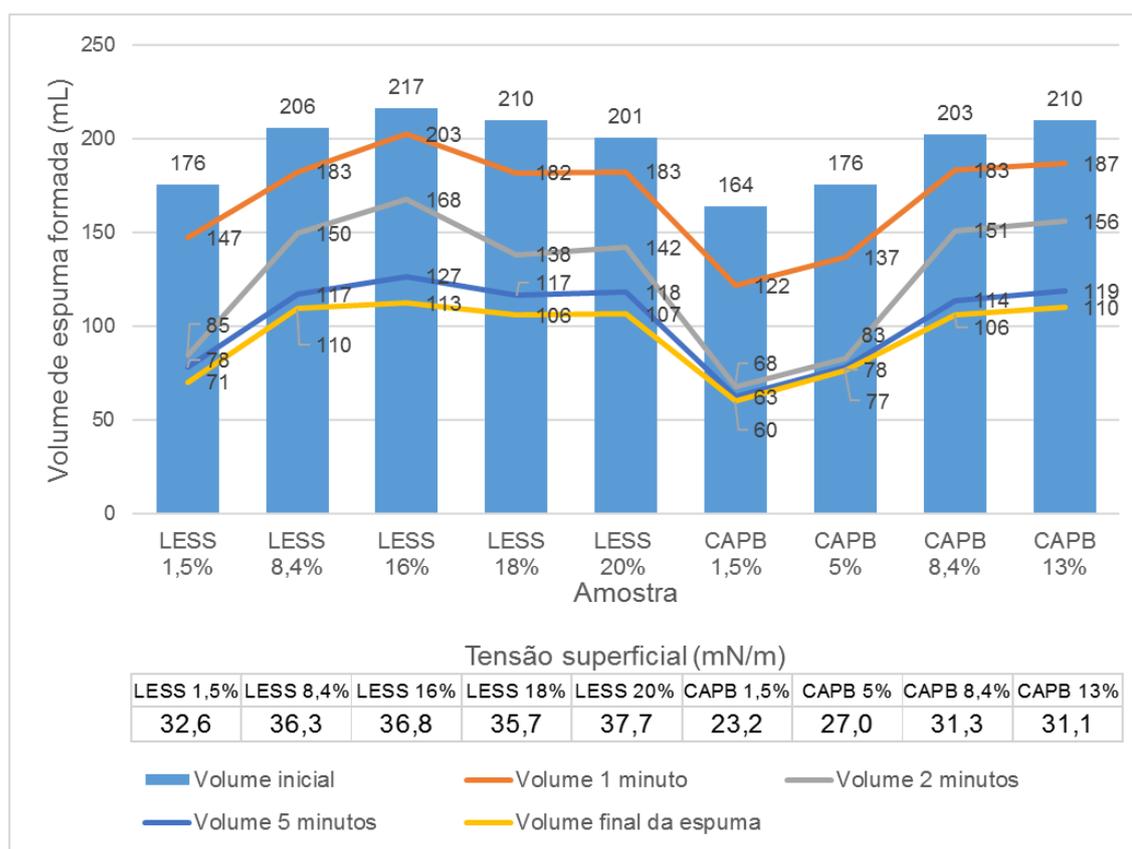
Assim sendo, este teste e o de concentração anterior, evidenciaram que é a amostra 04 que determina boa parte do comportamento espumante demonstrado pelas misturas, sendo seu desempenho bom o suficiente para não ser totalmente prejudicado por amostras de desempenho inferior, como é caso das amostras 11B e 12.

3.4 Análise final de dados de espuma

Neste ponto do trabalho, as figuras a seguir comparam o desempenho de todas as amostras aqui utilizadas de forma conjunta, para facilitar o entendimento do volume de dados coletados. Dados de volume de espuma coletados nos tempos 0, 1, 2, 5 e 10 minutos foram colocados no gráfico, assim como a tensão superficial das amostras.

A Figura 59 mostra o gráfico para as amostras de LESS e CAPB a 3,6% de diluição em água.

Figura 59 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das amostras comerciais a 3,6% de diluição



Fonte: A autora, 2017.

As amostras da Figura 59 tiveram volumes iniciais de espuma maiores para concentrações acima de 5% e, com isso, seus volumes através do tempo também se mantiveram maiores. A amostra de LESS 16% apresentou a maior estabilidade dentre as amostras testadas, seguida pela amostra de CAPB 13%, mostrando que a

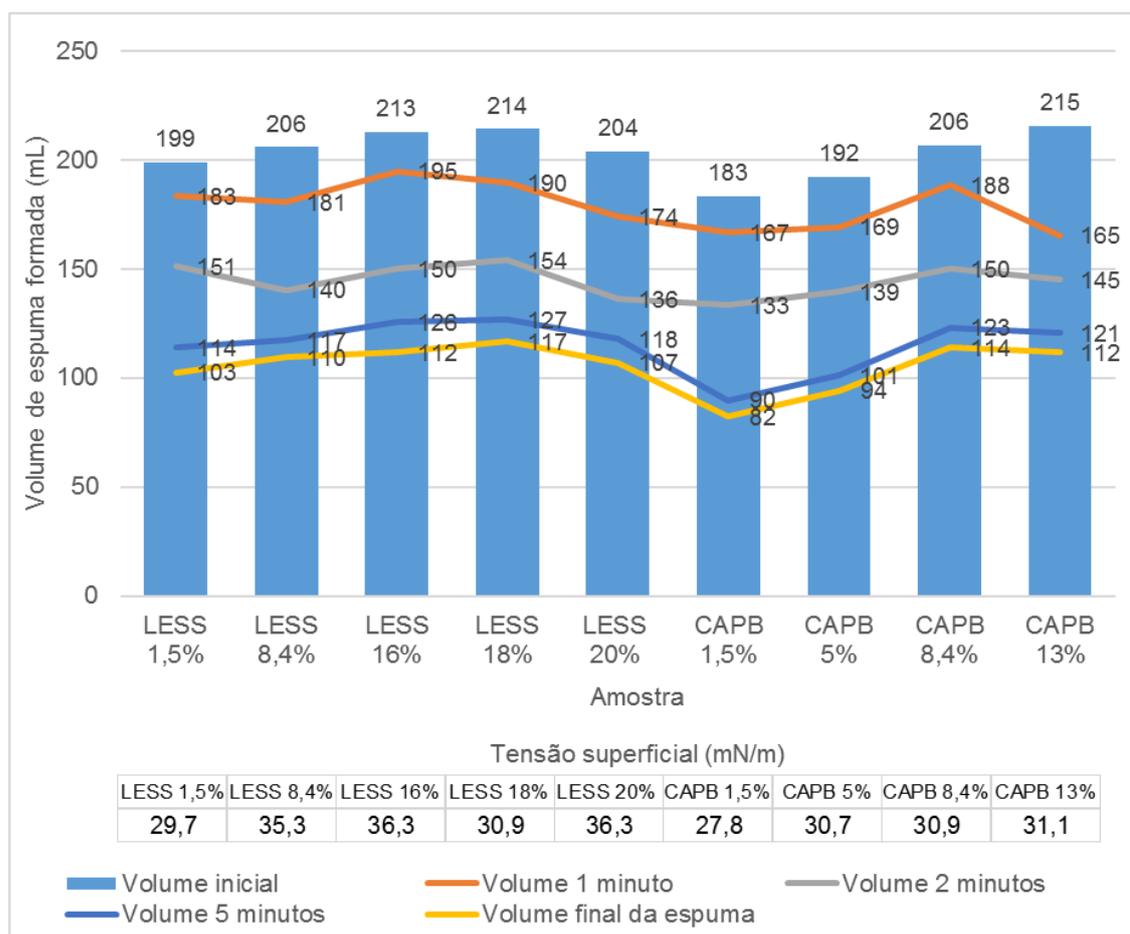
drenagem nestas amostras não é proeminente. Destaca-se que concentrações maiores que 16% de LESS levaram a uma ligeira diminuição da estabilidade da espuma.

Apesar dos valores de tensão superficial sugerirem que as amostras de CAPB seriam as melhores espumantes, como ilustrado na Figura 59, não é exatamente isso que ocorre. As amostras de LESS mostraram um desempenho tão bom quanto a CAPB e, por isso, neste caso a tensão superficial não foi um fator decisivo. Isso ocorreu porque, possivelmente, todos os valores de tensão superficial encontrados são baixos quando se compara com a tensão da água, por exemplo. Assim, o abaixamento de tensão superficial é suficientemente grande para promover uma boa formação de espuma para ambos os tensoativos.

Com esse gráfico é possível inferir que neste caso, a amostra com melhor desempenho espumante seria LESS 16%, devido a sua menor diminuição de volume através do tempo, apresentando uma espuma de maior estabilidade.

A Figura 60 mostra o gráfico para as amostras de LESS e CAPB a 10% de diluição em água.

Figura 60 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das amostras comerciais a 10% de diluição

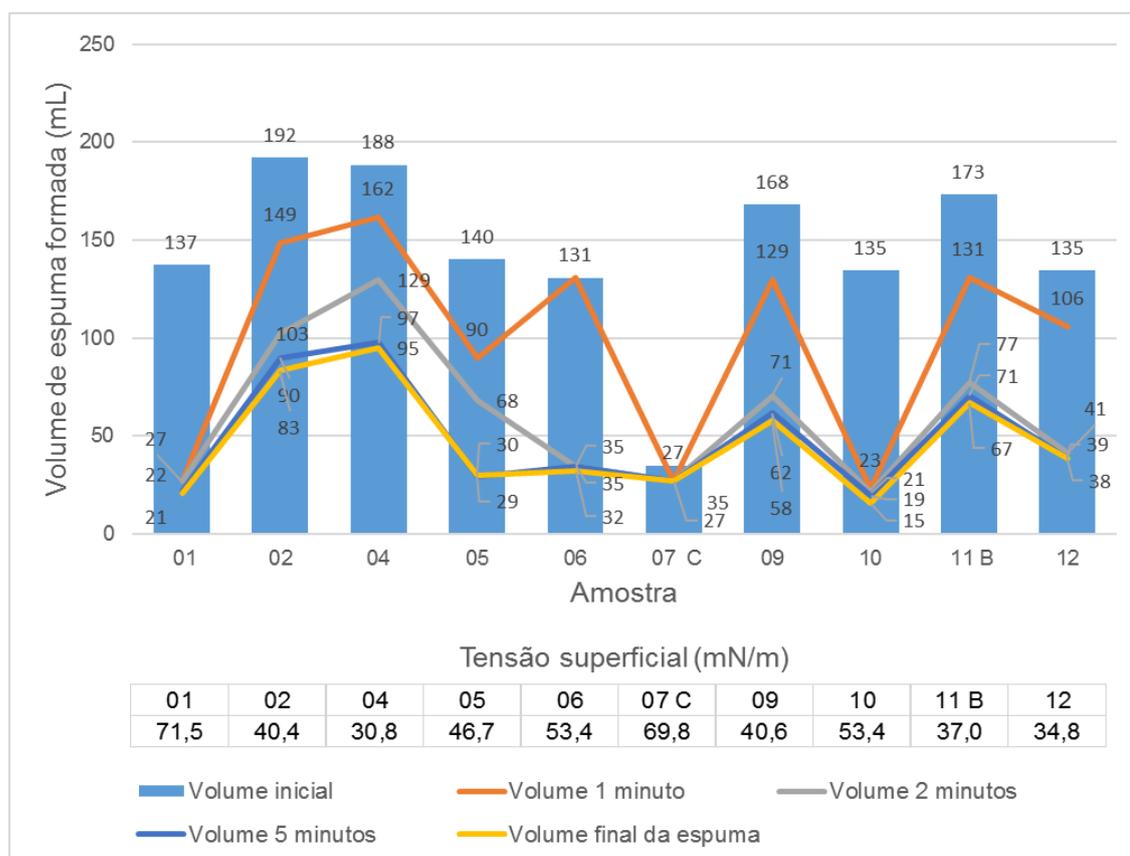


Fonte: A autora, 2017.

Com o aumento da concentração das amostras, tem-se resultados de volume de espuma mais próximos. Todas as amostras apresentaram um desempenho melhor do que comparado a diluição prévia de 3,6%, mas, no geral, os volumes obtidos mostraram valores próximos, sendo para a espuma inicial entre 215 e 183 mL, e para os tempos finais, entre 117 e 82 mL. Isso demonstra que, nestas condições, não há nenhuma amostra que se destaque, podendo ser mais interessante trabalhar em baixas concentrações de tensoativo, por motivos econômicos.

A Figura 61 mostra o volume de espuma no tempo e a tensão superficial das amostras de tensoativos catiônicos “simplex” a 3,6% de diluição em água.

Figura 61 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das amostras "simplex" a 3,6% de diluição



Fonte: A autora, 2017.

Analisando a Figura 61, pode ser verificado que as amostras com maiores valores de tensão superficial (01, 05, 06, 07C, 10) produziram um menor volume de espuma, como era esperado, pois, segundo Myers (1999) a atuação de um tensoativo como um agente espumante depende da sua efetividade em reduzir a tensão superficial da solução. Apesar da amostra 01, inicialmente, ter formado um volume de espuma intermediário, a rápida diminuição do seu volume a afasta da seleção das melhores amostras. A amostra 02 mostrou um volume de espuma superior ao esperado de acordo com sua tensão superficial. Tendo o maior volume de espuma dentre as amostras analisadas, a sua lenta diminuição com o passar do tempo a posiciona como uma das amostras de maior interesse.

A comparação entre as duas amostras, 01 e 02, que são o mesmo tensoativo, mostra que, neste caso, a concentração da amostra tem um alto impacto no desempenho final. Este tensoativo tem uma estrutura favorável à formação de espuma pela sua curta cadeia e posição da cabeça polar na extremidade, que são fatores que

ajudam na formação e estabilidade da espuma (ROSEN, 2004). Isso foi comprovado nos testes, como mostra a Figura 61.

O valor de tensão superficial e o maior volume de espuma encontrados corroboram a ideia de que é um conjunto de fatores que influencia a formação e estabilidade da espuma e não apenas um fator isolado, já que, apesar de não possuir o menor valor de tensão superficial, a amostra 02 foi a que teve maior volume de espuma produzido, porém a espuma formada apresentou estabilidade menor que a da amostra 04.

A amostra 04 está em conformidade com o teste de tensão superficial. Esta amostra apresentou boa formação de espuma e a sua diminuição com o tempo não é significativa se comparada às outras amostras. Por isso, ela é uma das amostras de maior interesse. O baixo volume de líquido drenado apresentado por essa amostra, e a sua conseqüente estabilidade pode ser relacionado à presença do oxigênio ligado ao nitrogênio quaternário, e o menor número de carbonos na estrutura desta molécula em relação a amostra 02. É possível que haja a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água, retardando a drenagem do líquido. Esta interação mais efetiva com as moléculas de água ajuda na estabilização do filme através da interação forte que ali ocorre, reforçando a pressão de disjunção e evitando que o filme colapse pelo afinamento (MYERS, 1999).

As amostras 05 e 06 são amostras de resultados intermediários, sendo que a primeira tem uma queda constante no volume da espuma, e a segunda uma queda brusca após o tempo de um minuto. Dessa forma, a amostra 06 pode ser de interesse devido a sua melhor manutenção de volume de espuma em relação à amostra 05, e essa característica de manutenção do volume de espuma pode ser desejável, num primeiro momento.

A amostra 05 tem um tensoativo de cadeia longa, com ramificações em seus grupamentos nitrogênio, o que prejudica a estabilidade da espuma formada. A difícil mobilidade e interação dessa molécula podem explicar o seu desempenho. É provável que o fato dessa molécula não produzir ainda menos espuma esteja relacionado a presença de três nitrogênios quaternários, já que é a parte polar da molécula a responsável pela interação na interface e conseqüente formação da espuma (DALTIM, 2011).

Em relação à amostra 06, ela é uma mistura entre um álcool simples, que tem a função de aumentar a viscosidade do produto final, juntamente com um tensoativo que, assim como o anterior, possui um nitrogênio quaternário envolto em ramificações longas (CETEARYL ALCOHOL, 2017). A diminuição de volume de espuma, logo após sua formação, é devida a fatores relacionados à formação de micelas – que será discutido mais à frente no texto – e à baixa estabilidade proveniente da estrutura do tensoativo. Assim como a amostra anterior 05, o arranjo espacial é dificultado pelo tamanho das ramificações apolares, prejudicando a estabilidade da espuma através da baixa difusão, e conseqüente baixa elasticidade do filme.

A amostra 07C apresentou o pior desempenho conjunto entre todas analisadas, mostrando baixo desempenho espumante verificado, principalmente, pelo pequeno volume de espuma produzido. Em moléculas lineares com o nitrogênio quaternário na extremidade, é esperado que haja uma boa formação e estabilidade de espuma, desde que o tamanho da cadeia não provoque a insolubilidade do tensoativo. Dessa forma, ocorre um balanço entre o tamanho da cadeia e a diminuição da CMC da solução (DALVIN, 2011; ROSEN, 2004). Esta amostra é um caso em que aparentemente houve um desbalanceamento deste equilíbrio, no qual a cadeia carbônica longa prejudicou a solubilidade. Além disso, o alto valor de tensão superficial encontrado sugere a dificuldade do tensoativo em ocupar a superfície. Com isso, ocorre dificuldade na difusão, na adsorção na interface e na formação de espuma.

A amostra 09 mostrou um volume inicial de espuma grande quando comparado a outras amostras, e seu decaimento inicial é pequeno. Isto pode fazer desta uma amostra de interesse, uma vez que a espuma de interesse cosmético, de maneira geral, não precisa de longa duração. A estrutura deste tensoativo sugere como a presença de oxigênios na molécula age na estabilidade da espuma. Este tensoativo tem um nitrogênio quaternário com três ramificações longas, sendo duas delas com a presença de oxigênios em toda sua extensão. Dessa forma, era esperado que as ramificações impedissem a estabilização da espuma, mas os resultados obtidos indicam que, provavelmente, a existência dos oxigênios pode ajudar a estabilizar o filme. Dalvin (2011) diz que o aumento da parte polar de uma molécula melhora a interação na interface e favorece a manutenção das bolhas formadas. Assim, é

possível que a interação dos oxigênios seja suficiente para impedir o colapso do filme, juntamente com o impedimento estérico, proporcionado pelo volume da molécula.

No que se refere à amostra 10 mostrou um desempenho ruim na estabilidade da espuma, comparável à amostra 01. Apesar do seu volume inicial mediano, o decaimento instantâneo da espuma é grande o suficiente para que outras amostras sejam mais promissoras que ela. Os motivos já foram discutidos anteriormente para a amostra 05, tendo relação com a ramificação longa existente na estrutura, que causa baixa estabilidade da espuma. Myers (1999) diz que cadeias longas prejudicam a adsorção, retardam a difusão e diminuem a solubilidade. O que é visto neste caso é uma formação de espuma mediana, mas sem nenhuma estabilidade, o que Myers (1999) relata estar ligado ao grupamento polar no centro da molécula, que resulta em boa formação de espuma, mas nenhuma persistência.

A amostra 11B apresentou um volume inicial de espuma grande, coerente com seu baixo valor de tensão superficial e, embora o seu decaimento não tenha figurado entre os melhores encontrados, pode ser considerado relativamente bom para que esta amostra se destaque. Seu desempenho surpreendeu devido à estrutura do tensoativo. A presença de nitrogênio no centro da molécula e ramificações de cadeias curta fazem com que a provável configuração seja tetraédrica, o que compensa o posicionamento central da parte polar. Com isso, a formação de uma espuma satisfatória é explicada, pois, ainda que sua estabilidade seja prejudicada pela falta de uma forte interação com o meio de dispersão, esse efeito é parcialmente compensado pela presença dos oxigênios nas ramificações.

Por outro lado, a amostra 12 teve um desempenho abaixo do esperado, formando menos espuma do que a amostra 11B que tem um valor de tensão superficial superior ao dela, e mostrando uma queda de volume de espuma considerável. Neste caso, a cadeia longa e o grupo polar no centro da molécula são indicativos de que a estabilidade desta espuma seria prejudicada. Além disso, há dificuldade para a formação da espuma que, desta vez, não está relacionada à difusão da molécula. A turbidez verificada na solução pode ser um indicativo da preferência deste tensoativo em formar micelas ao invés de ir para a superfície, fenômeno que é mais bem explicado nos parágrafos a seguir.

É interessante mencionar que as amostras 06, 07C, 09, 10 e 12, após a agitação, formaram um sistema turvo que, na maioria das vezes, dificultou a visualização da espuma. Dessa forma, para a leitura da altura da espuma no teste, foi considerado como espuma todo o volume no qual era possível ver bolhas, sendo esta denominada espuma molhada. Este fenômeno possivelmente tem ligação com a formação das micelas, já que as propriedades *bulk* da solução, como turbidez e condutividade, mudam drasticamente com pequenas variações de concentração do tensoativo (MYERS,1999). A mudança nas propriedades é explicada por mudanças na natureza do soluto

Como já foi dito anteriormente, no item 1.1, segundo Schramm (2005), a tendência do sistema é diminuir sua energia livre. Então, quando há a agitação para a formação da espuma, as moléculas de tensoativo não devem somente migrar para a interface ar-água, mas também devem formar novos tipos de agregados a fim de encontrar maior estabilidade.

A turbidez da solução, de acordo com Myers (1999), indica a presença de espécies dispersas maiores o suficiente para modificar as propriedades óticas da solução. Ou seja, há uma mudança brusca na configuração das micelas para melhor estabilizar a solução, que é responsável pela mudança nas propriedades.

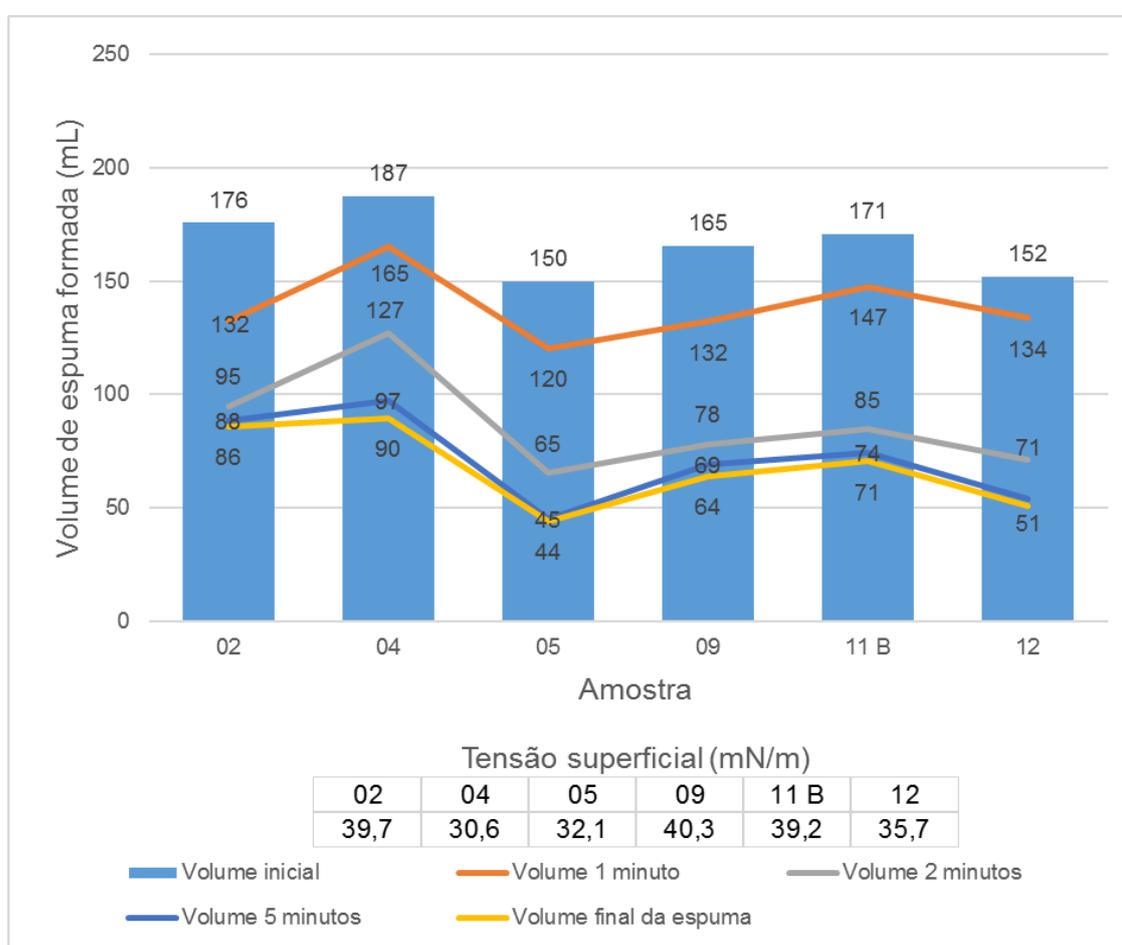
Portanto, através da análise de todos os resultados obtidos de forma conjunta, levando-se em conta o objetivo deste trabalho em definir os melhores espumantes de natureza catiônica, quanto a formação e estabilidade, concluiu-se que as amostras promissoras são a 02, 04, 05, 09 e 11B.

Outra análise de interesse é a que leva em conta o desempenho dos espumantes comparando com tensoativos muito utilizados do mercado atual. Assim, na Figura 59 pode ser verificado que nenhuma das amostras catiônicas atingiu os valores de volume de espuma formada pelos tensoativos comerciais. As amostras que mais se aproximaram dos volumes obtidos pelos comerciais foram a 02 e a 04. Isso corrobora a informação de que os tensoativos catiônicos apresentam menor formação de espuma do que os aniônicos devido à natureza de suas cargas que são espalhadas pela molécula e, por isso, menos eficientes na formação de espuma (DALTIM, 2011). Apesar disso, é possível ver que os valores de volume de espuma encontrados pelos

catiônicos não são muito diferentes dos volumes dos tensoativos aniônicos comerciais.

Esta mesma análise dos resultados foi realizada para as amostras “simplex” a 10% de diluição. A Figura 62 mostra o resumo dos testes de espuma realizados, mostrando os dados de volume de espuma coletados nos tempos 0, 1, 2, 5 e 10 minutos, assim como a tensão superficial das amostras em questão.

Figura 62 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das amostras “simplex” a 10% de diluição



Fonte: A autora, 2017.

A comparação da Figura 62 com a Figura 61 mostra que os volumes iniciais de espuma não sofreram mudanças drásticas. Era esperado um aumento mais proeminente do volume de espuma, porém, os dados sugerem que a saturação da interface água/ar já foi atingida em uma concentração inferior a 3,6% em massa da amostra em água, para a maioria das amostras, fazendo com que a 10%, a quantidade excedente de tensoativo se acumule no seio da fase, formando micelas, sem alterar

consideravelmente a interface. Os comportamentos de estabilidade das espumas se mantiveram, mostrando praticamente nenhuma mudança em termos de drenagem e pressão de disjunção. Assim, os dados que chamam atenção nesta análise devido a diminuição do volume de espuma formado são os das amostras 02 e 12.

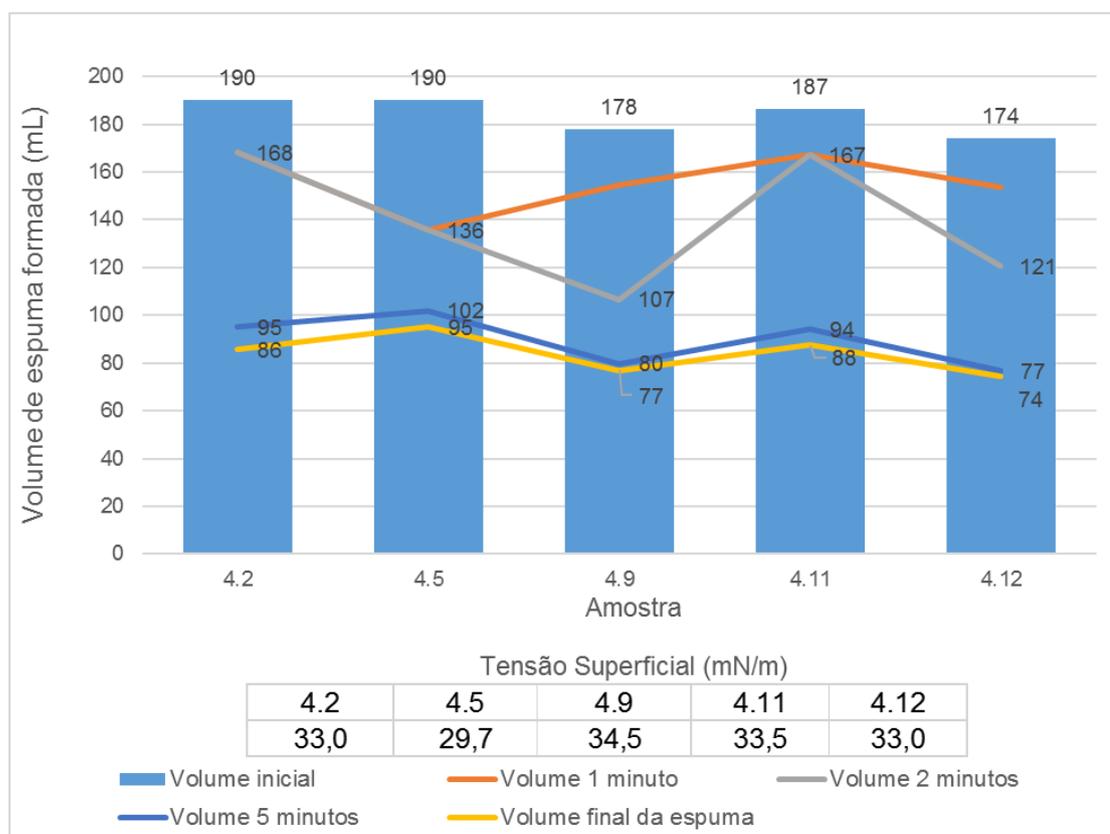
A amostra 02 mostrou uma diminuição no volume de espuma até o primeiro minuto de teste. Isso sugere que a concentração ótima de trabalho deste tensoativo já foi alcançada anteriormente, e que o aumento de sua concentração impactou negativamente na drenagem da espuma. Em relação à amostra 12, esta mostrou um aumento no volume da espuma em todos os tempos analisados. Então, é possível que a presença de átomos de oxigênio na molécula deste tensoativo tenha colaborado na formação e estabilização da espuma formada, que era o comportamento esperado para todas as amostras.

Fazendo a comparação destas amostras da Figura 62 com as da Figura 60, que contém os dados de LESS e CAPB, tem-se que as amostras catiônicas continuam com um volume de espuma formada menor do que o atingido pelas amostras aniônicas e anfóteras. Nesta diluição, a diferença foi um pouco mais proeminente, porém, não deve ser o suficiente para inviabilizar essas amostras para uso em potencial.

Após os dados dos tensoativos catiônicos, são apresentados os dados das misturas feitas a partir da mistura destes tensoativos. Assim, as figuras a seguir mostram os resultados obtidos para essas amostras. Nessas misturas, escolheu-se como referência a amostra 04, que foi a que apresentou o melhor desempenho no conjunto de testes realizados anteriormente.

A Figura 63 contém os dados de volume de espuma coletados nos tempos 0, 1, 2, 5 e 10 minutos, assim como a tensão superficial das amostras em questão para as misturas de tensoativos catiônicos a 3,6% em diluição.

Figura 63 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das misturas a 3,6% de diluição

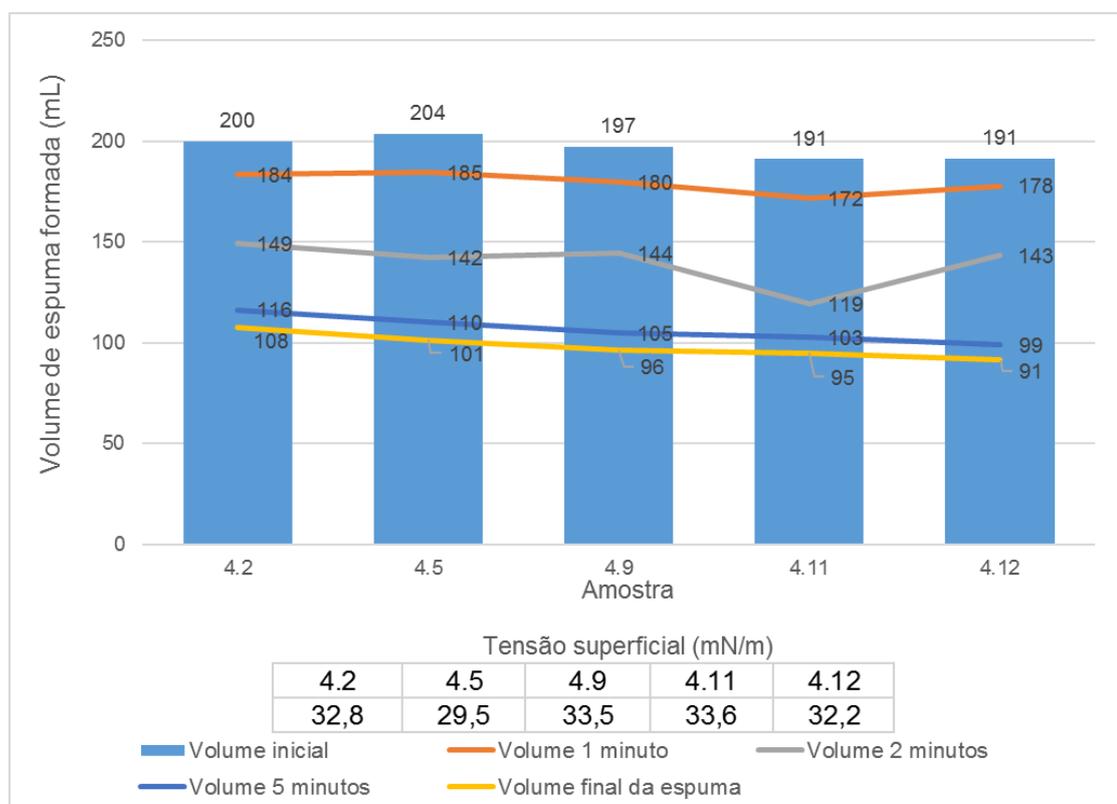


Fonte: A autora, 2017.

Todas as misturas apresentaram valores bem semelhantes para os volumes inicial e final de espuma, com a amostra 4.2 ligeiramente melhor do que as demais. Isso possivelmente ocorreu devido a influência da amostra 04 que, na Figura 61 mostra um volume inicial de 188 mL, 162 mL com 1 minuto, 129 mL com 2 minutos, e volume final de 95 mL.

A Figura 64 contém os dados de volume de espuma coletados nos tempos 0, 1, 2, 5 e 10 minutos, assim como a tensão superficial das amostras em questão para as misturas de tensoativos catiônicos a 10% de diluição.

Figura 64 - Evolução do volume de espuma no tempo e tensão superficial das misturas 10% de concentração



Fonte: A autora, 2017.

Neste gráfico, Figura 64, a análise dos dados das misturas entre si mostra que todos os volumes se mantiveram próximos, com exceção da amostra 4.11 que mostrou um desempenho inferior no volume de espuma a 2 minutos. Então, novamente temos a amostra 04 sendo um destaque na forma como o comportamento da espuma é definido. As amostras 4.2, 4.5 e 4.9 mostraram uma melhora no volume de espuma quando comparadas a amostra 04, possivelmente ligada à sinergia das moléculas em questão.

Outra análise de interesse é a comparação das Figura 64 e Figura 60, que apresentam o volume de espuma formado pelas misturas de tensoativos catiônicos com aquele dos tensoativos muito usados comercialmente, respectivamente. Levando-se em conta que os resultados de volume apresentados nas duas figuras não apresentam diferenças significativas, pode-se inferir que a utilização das misturas no lugar dos tensoativos mais utilizados atualmente não acarretaria numa queda de desempenho.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi realizado uma análise de diferentes tensoativos catiônicos para definir seu potencial de uso no mercado cosmético, em particular no segmento de xampus no qual são muito pouco utilizados comercialmente. O volume e a estabilidade da espuma formada foram os parâmetros explorados. Além disso, como a formação de espuma é um fenômeno influenciado, entre outras coisas, pelos efeitos estéricos, pelas forças eletrostáticas e tensão superficial, procurou-se correlacionar os resultados obtidos com esses diversos fatores.

Para isso, utilizaram-se duas metodologias para medir a tensão superficial (Método da gota pendente e Método do anel) e duas metodologias para investigar o volume de espuma formado (Método de Barstch e Método de agitação com *mixer* e monitoramento do volume de espuma e drenagem). As metodologias de tensão superficial mostraram resultados concordantes entre si. Entretanto, o método de Barstch apresentou resultados insatisfatórios de reprodutibilidade e, por isso, a metodologia de agitação com *mixer* foi selecionada para esse estudo, apresentando resultados satisfatórios.

Algumas soluções espumantes de tensoativos catiônicos estudados mostraram boas características da espuma formada, mesmo quando comparadas aos tensoativos comerciais usados com frequência: lauril éter sulfato de sódio (LESS) e cocoamidopropil betaína (CAPB). Os volumes de espuma de algumas amostras espumantes catiônicas se aproximaram daqueles obtidos com os tensoativos utilizados no mercado cosmético atual. Desse modo, as amostras 02 (cloreto de cetrimônio), 04 (lauramina óxida), 05 (*quaternium-75*), 09 (cloreto de *Diidroxipropil PEG-5 Linoleamônio*) e 11B (peg-2 oleamina) foram consideradas como as de melhor potencial para uso em xampus.

Dentre estas, a de maior destaque foi a amostra 04 por ter apresentado um desempenho constantemente superior as outras amostras, em todos os testes realizados. Esse melhor comportamento em relação as demais está relacionado com sua estrutura molecular e tensão superficial. Moléculas de tensoativo contendo oxigênio e cadeia carbônica curta mostram melhor interação com o solvente e, por

isso, melhor desempenho na formação de espuma. Além disso, a configuração espacial da molécula influencia na formação da espuma, pois esta pode facilitar a interação com a interface, ainda que a estrutura da molécula não seja favorável à estabilização da espuma.

O abaixamento da tensão superficial é importante para a formação de espuma. Foi visto que uma baixa tensão é imprescindível para uma boa formação de espuma. Entretanto, há um valor a partir do qual a diminuição desta propriedade parece não surtir mais efeito relevante. Dessa forma, é necessário que o tensoativo promova um abaixamento considerável de tensão superficial, como o visto neste trabalho, de 72,6 mN/m (tensão superficial da água) para valores entre 30-40 mN/m.

A análise da variação da concentração de tensoativo mostrou que em uma diluição em água, a 10% em massa, praticamente não se verificam diferenças entre as espumas formadas pelos tensoativos catiônicos e comerciais. Porém, na diluição de 3,6% em massa, somente algumas amostras de tensoativos catiônicos apresentaram valores de volume de espuma semelhantes aqueles encontrados para as amostras de LESS e CAPB. Levando-se em conta que a diluição média praticada pelo consumidor brasileiro no momento do uso do produto final (xampu) é de 3,6% em massa, verifica-se que é possível um bom desempenho espumante mesmo neste caso.

A fim de se verificar possíveis interações entre os tensoativos na solução espumante e melhora na espuma formada, e após a avaliação das propriedades supracitadas, foram realizadas misturas do melhor tensoativo catiônico com outros tensoativos catiônicos. Os resultados obtidos mostraram que, na maioria dos casos, o tensoativo 04 rege o comportamento das amostras embora, em alguns casos, o volume de espuma formado pela mistura seja superior ao volume dos tensoativos puros. Todas as melhoras observadas ocorreram na diluição de 10% em massa, para as amostras 4.2, 4.5 e 4.9. A sinergia mostrada pelos tensoativos, possivelmente, está relacionada com a formação de micelas mistas, que podem disponibilizar mais tensoativo livre para a superfície e, com isso, melhorar a formação da espuma.

Em trabalhos futuros, seria interessante aprofundar o estudo dos fatores que influenciam a estabilidade. Para isso, pode-se realizar análises de elasticidade do filme, efeitos de adição de sais, efetuar medidas de pressão de disjunção, viscosidade, e tamanho de partículas. Todos estes experimentos fornecem mais ferramentas para

a análise do comportamento espumante e ajudam a entender as diferenças de drenagem e estabilidade que ocorrem quando a evolução da espuma é estudada. Assim, seria possível contribuir ainda mais para a elucidação do papel dos fatores de importância na estabilidade e formação da espuma.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W., & GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th ed. New York: Wiley, 1997.

BENDEJACQ, D. et al. **Alternative ingredients for sustainable shampoo development**. *Cosm & Toil*, v. 126(8), p. 564, 2011.

BENDEJACQ, D. et al. **Structured surfactant systems for high performance shampoos**. *Cosm & Toil*, v. 125(11) p. 22-29, November 2010.

Begoun, Paula. **Don't Go Shopping for Hair-Care Products Without Me**. 3rd Edition. Renton: Beginning Press, 2005.

BHATTACHARYYA, A. et al. **Surface rheology and foam stability of mixed surfactant-polyelectrolyte solutions**. *Langmuir*, v. 16, p. 8727-8732, May 2000.

CAMERON, D. M. et al. **Confirmation of in vitro and clinical safety assessment of behentrimonium chloride-containing leave-on body lotions using post-marketing adverse event data**. *Toxicology in vitro*, v. 27(8) p. 2203-2212. 2013.

CETEARYL ALCOHOL. Disponível em: <https://www.ewg.org/skindeep/ingredient/701236/CETEARYL_ALCOHOL/>. Acesso em: 20 dez. 2016.

COSMETIC INGREDIENT REVIEW. **Safety Assessment of PEGs Cocamine and Related Ingredients as Used in Cosmetics**. 2015. Disponível em: <http://www.cir-safety.org/sites/default/files/pgcoca072015_FAR.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2016.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Blusher, 2011.

DENKOV, N. D. **Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams**. *Langmuir*, v.20, p. 9463-9505, May 2004.

DEL RIO, O. I., & NEUMANN, A. W. **Axisymmetric drop shape analysis: computational methods for the measurement of interfacial properties from the shape and dimensions of pendant and sessile drops**. *Journal of colloid and interface science*, v.196, p. 136-147, October 1997.

EVONIK. **VARISOFT® EQ 100 TECHNICAL INFORMATION**. Disponível em: <http://glenncorp.com/wp-content/uploads/2015/02/DS_VARISOFT_EQ_100112.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2016.

EVONIK. **VARISOFT® 432 CG TECHNICAL INFORMATION**. Disponível em: <http://glenncorp.com/wp-content/uploads/2013/11/VARISOFT-432-CG_DS_D0303.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2016.

ESPERT, A. et al. **Behavior of soap films stabilized by a cationic dimeric surfactant**. *Langmuir*, v. 14, p. 4251-4260, May 1998.

- EWG'S SKIN DEEP. **Cetearyl alcohol**. Disponível em: <https://www.ewg.org/skindeep/ingredient/701236/CETEARYL_ALCOHOL/>. Acesso em: 5 dez. 2016.
- GOLEMANOV, K. et al. **Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies**. *Langmuir*, v.24, p. 9956-9961, July 2008.
- HOLMBERG, K. et al. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
- INNOSPEC. **Condicare CT product bulletin**. Disponível em: <http://www.innospecinc.com/assets/_files/documents/may_08/cm__1210339620_Coondicare_CT.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2016.
- JRH Co. **Amphoteric Alternatives For Cocamide DEA**. Disponível em: <<http://www.jrhessco.com/amphoteric-alternatives-for-cocamide-dea/>>. Acesso em: 10 mar. 2017.
- KLITZING, R. V. **Effect of interface modification on forces in foam films and wetting films**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.114-115, p. 253–266, June 2005.
- KOEHLER, S. A. et al. **A Generalized View of Foam Drainage: Experiment and Theory**. *Langmuir*, v. 16, p. 6327-6341, June 2000.
- KORTEMEIER, U. et al. **Ingredients for ethnic hair care products: ethnic care**. *South african pharmaceutical and cosmetic review*, v. 40, p. 18-22. 2013.
- LI, C. et al. **Effect of Ca²⁺/Mg²⁺ on the stability of the foam system stabilized by an anionic surfactant: A molecular dynamics study**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.489, p. 423-432, January 2016.
- LLAMAS, S. et al. **Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: a physico-chemical approach to a cosmetic challenge**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 222, p. 461-487, August 2015.
- MALYSA, K. **Wet foams: formation, properties and mechanism of stability**. *Advances in Colloid and interface science*, v.40, p. 37-83, May 1992.
- MCKAY, T. **What is Cetrimonium Chloride?**. *NaturallyCurly*, January, 2007. Disponível em: <<https://www.naturallycurly.com/curlreading/curl-products/curlchemist-what-is-cetrimonium-chloride/>>. Acesso em: 5 dez. 2016.
- MCBIOTEC. **Dihydroxypropyl PEG-5 Linoleammonium Chloride Phosphate**. Disponível em: <<http://www.mcbiotec.com/products/?type=detail&id=39>>. Acesso em: 5 dez. 2016.
- MITRINOVA, Z. et al. **Role of interactions between cationic polymers and surfactants for foam properties**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.489, p. 378-391, January 2016.
- MITRINOVA, Z. et al. **Surface and foam properties of LESS + CAPB + fatty acid mixtures: Effect of pH for C12–C16 acids**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.438, p. 186-198, December 2013.
- MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **Substance name: dihydroxypropyl peg-5 linoleammonium chloride.** Disponível em: <<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/168677-75-6>>. Acesso em: 5 dez. 2016.

PETKOVA, R. et al. **Foaming and foam stability for mixed polymer–surfactant solutions: effects of surfactant type and polymer charge.** Langmuir, v.28, p. 4996-509, February 2012.

PETKOVA, R. et al. **Role of polymer–surfactant interactions in foams: Effects of pH and surfactant head group for cationic polyvinylamine and anionic surfactants.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v.438, p. 174-185, December 2013.

POLITOVA, N. et al. **Effect of cationic polymers on foam rheological properties.** Langmuir, v.28, p. 1115-1126, January 2012.

PRUD'HOMME, R. K. **Foams: theory, measurements, and applications.** Boca Raton: CRC Press, 1995.

PUGH, R. J. **Foaming, foam films, antifoaming and defoaming.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 64, p. 67-142, February, 1996.

ROACH, T et al. **A Comprehensive Approach to Replacing DEA in Formulations.** Disponível em: <<http://www.essentialingredients.com/pdf/lubrizoldeaarticleall.html>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

ROBINSON, V et al. **Final Report of the Amended Safety Assessment of Sodium Laureth Sulfate and Related Salts of Sulfated Ethoxylated Alcohols.** International Journal of Toxicology, v. 29 (supplement 3), p. 151S-161S, 2010. ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena.** 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

ROSS, J. et al. **Method and apparatus for foam determination.** US n.2.315.983, 8 March 1941, 6 April 1943.

SIGMA. **[Manual de tensiômetros da Sigma].** [S.l.: s.n., 21-]. Disponível em:<http://www.rheology.cn/company_manage/product_yangben/rheology2008219172452.pdf>. Acesso em: 8 jan. 2016.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications.** 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

STASZAK K, WIECZOREK D, MICHOCKA K. **Effect of Sodium Chloride on the Surface and Wetting Properties of Aqueous Solutions of Cocamidopropyl Betaine.** Journal of Surfactants and Detergents. v.18(2), p. 321-328. 2015.

STEPHAN CO. **Stepan's Cocamide DEA Replacements for Personal Care.** Disponível em:

<http://www.stepan.com/uploadedFiles/Literature_and_Downloads/General_Lit/Personal_Care/StepanCocamideDEAREplacementsPersonalCare.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2017.

STEPAN CO. **AMMONYX® LO.** 2013. Disponível em:

<http://www.stepan.com/uploadedFiles/Literature_and_Downloads/Product_Bulletins/Surfactants/AMMONYX%C2%AE/AMMONYXLO.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2017.

STEPAN CO. **STEPANQUAT® GA 90**. Disponível em:
<http://www.stepan.com/uploadedfiles/literature_and_downloads/product_bulletins/surfactants/stepanquat%20ae/stepanquatga90.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2016.

VENTURELLI, W. H. **Estudos da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados de óleos vegetais**. 2008. 84 p. Dissertação apresentada a Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

WINTER, R. A. **Consumer's Dictionary of Cosmetic Ingredients**: Complete Information About the Harmful and Desirable Ingredients Found in Cosmetics and Cosmeceuticals. New York: Three Rivers Press, 2005.

ZHANG, H. et al. **Defoaming effect of calcium soap**. Journal of Colloid and Interface Science, v.279, p. 539–547, November 2004.

ZHANG, H. et al. **Mechanism for defoaming by oils and calcium soap in aqueous systems**. Journal of Colloid and Interface Science, v.263, p. 633-644, April 2003.

APÊNDICE A – Dados de estabilidade e formação de espuma obtidos pelo método de Barstch

O tempo de meia vida, de acordo com Laporte et al. (2016), é o tempo que a espuma leva para atingir metade do seu volume inicial, o que traz informações sobre a estabilidade da espuma. A altura inicial da espuma, que é a medida logo após sua formação, dá informações sobre a espumabilidade, ou seja, a facilidade com que a amostra é capaz de formar espuma.

Tabela 4 - Altura e tempo de meia vida da espuma para amostras "simplex" concentradas, pelo método de Bartsch

Amostra	Altura inicial da espuma (cm)	Altura de meia vida da espuma (cm)	Tempo de meia vida da espuma (s)
01	3,5	1,6	1561
01	4	2	1910
01	3,8	1,9	2712
01	3,3	1,65	2650
01	2,9	1,45	2840
01	2,7	1,9	5221
01	2,7	1,8	5409
01	3,9	2,1	4325
02	3,9	1,95	1091
02	2,6	1,3	3972
02	3,6	1,8	3830
02	3,2	2	5031
02	3,6	1,3	505
02	3,4	2,5	512
04	2,1	1,05	3781

Tabela 4 - Altura e tempo de meia vida da espuma para amostras "simplex" concentradas, pelo método de Bartsch

(continuação)

Amostra	Altura inicial da espuma (cm)	Altura de meia vida da espuma (cm)	Tempo de meia vida da espuma (s)
04	2,7	1,3	3204
04	3	1	3209
04	2,8	1,4	3968
05	3,8	2	6151
05	2,2	1,1	869
05	3,1	1,55	703
05	2,3	1,15	942
06	1,07	1,05	2689
06	2	1,06	2675
06	1,4	1,2	2672
06	2,2	1,4	3298
06	1,8	1,5	3260
06	1,4	0,7	2906
09	4,8	1	292
09	4,9	2,5	239
09	4,8	2	174
09	6	2	189
09	5,5	1,7	100
09	3,5	1	172
09	3,8	1,9	145
09	2,8	1,4	223
09	4,1	2,05	151
10	3,2	1,6	28
10	3	1,5	330
10	2,8	1,4	124

Tabela 4 - Altura e tempo de meia vida da espuma para amostras "simplex"
concentradas, pelo método de Bartsch

(conclusão)

Amostra	Altura inicial da espuma (cm)	Altura de meia vida da espuma (cm)	Tempo de meia vida da espuma (s)
10	1,02	0,51	12
10	2,02	1,01	39
10	0,9	0,45	18
12	2	1,7	1498
12	2	1,5	1485
12	3	2	1650
12	0,8	0,4	375
12	0,6	0,3	404
12	0,5	0,25	365

Fonte: A autora, 2017.

APÊNDICE B – Tabelas de dados de volume de espuma e drenagem de líquido

Os dados das tabelas a seguir, são referentes as amostras “simplex” analisadas de forma concentrada.

Tabela 5 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 01 concentrada

01									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	3,5	0	3,7	0	4	0	3,7	143,6
30	25	3,2	25	3,4	25	3,5	25	3,4	129,5
60	35	3,0	40	3,0	40	3,1	38	3,0	116,7
120	100	1,4	100	1,5	100	1,5	100	1,5	56,4
180	100	1,4	105	1,4	105	1,4	103	1,4	53,9
300	100	1,3	105	1,4	105	1,4	103	1,4	52,8
600	105	1,3	105	1,3	105	1,4	105	1,3	51,3

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 6 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 02 concentrada

02									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,0	0	5,0	0	5,0	0	5,0	192,3
30	20	4,7	20	4,7	20	4,7	20	4,7	180,8
60	50	4,0	50	4,2	50	4,0	50	4,1	155,9
120	90	2,8	90	2,8	90	2,8	93	2,8	106,7
180	100	2,5	100	2,6	100	2,6	101	2,6	98,1
300	105	2,3	100	2,6	100	2,5	104	2,5	94,2
600	110	2,3	110	2,3	110	2,3	111	2,3	86,6

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 7 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 04 concentrada

04									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,5	0	4,5	0	4,5	0	4,6	177,9
30	20	4,0	20	4,2	20	4,0	20	4,1	155,8
60	20	4,0	25	4,1	20	4,0	23	4,0	154,8
120	45	3,5	45	3,6	45	3,5	44	3,6	136,6
180	65	3,0	60	3,2	65	3,0	63	3,1	117,3
300	80	2,4	75	2,6	75	2,6	76	2,5	97,1
600	95	2,2	95	2,3	90	2,3	93	2,3	87,5

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 8 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 05 concentrada

05									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,0	0	5,0	0	5,0	0	5,0	192,3
30	30	3,5	30	3,5	30	3,5	30	3,5	134,6
60	100	2,4	100	2,2	100	2,4	100	2,3	89,8
120	105	1,6	100	1,5	100	1,7	102	1,6	61,5
180	110	1,5	100	1,5	105	1,6	105	1,5	59,0
300	110	1,5	105	1,5	110	1,6	108	1,5	59,0
600	110	1,4	110	1,4	110	1,5	110	1,4	55,1

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 9 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 09 concentrada

09									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,5	0	4,5	0	4,5	0	4,5	173,1
30	40	4,0	45	3,6	45	4,0	43	3,9	150,0
60	80	3,4	50	3,0	75	3,0	70	3,1	119,2
120	100	2,8	100	2,6	85	2,8	95	2,7	102,9
180	100	2,5	100	2,4	95	2,7	99	2,5	97,1
300	105	2,3	100	2,3	100	2,4	101	2,3	89,4
600	110	2,2	110	2,1	100	2,3	108	2,2	82,7

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 10 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 10 concentrada

10									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	0,8	0	0,8	-	-	0	0,8	0
30	110	0,8	110	0,8	-	-	110	0,8	30,8
60	110	0,5	110	0,8	-	-	110	0,7	25,0
120	110	0,8	110	0,8	-	-	110	0,8	30,8
180	110	0,8	110	0,8	-	-	110	0,8	30,8
300	110	0,6	110	0,7	-	-	110	0,7	25,0
600	110	0,6	110	0,7	-	-	110	0,7	25,0

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 11 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 12 concentrada

12									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	3,5	0	3,5	0	3,5	0	3,5	134,6
30	10	3,3	15	3,3	15	3,4	13	3,3	127,9
60	15	3,3	15	3,3	15	3,4	15	3,3	127,9
120	20	3,3	20	3,2	20	3,4	19	3,3	126,9
180	20	3,2	20	3,2	20	3,3	44	2,7	101,9
300	25	3,1	25	3,2	25	3,1	48	2,6	101,0
600	100	1,1	100	1,2	100	1,3	100	1,3	48,1

Fonte: A autora, 2017.

Os dados das tabelas a seguir, são referentes as amostras “simplex”, CAPB e LESS analisados na diluição de 3,6% em água.

Tabela 12 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 01 “simplex” a 3,6%

01									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	3,5	0	3,5	0	3,7	0	3,6	137,2
30	100	0,9	100	1,3	115	0,6	105	0,9	35,9
60	110	0,7	115	0,8	115	0,6	113	0,7	26,9
120	110	0,7	115	0,8	115	0,6	113	0,7	26,9
180	110	0,6	115	0,7	115	0,6	113	0,6	24,4
300	110	0,5	115	0,7	115	0,5	113	0,6	21,8
600	110	0,5	115	0,6	115	0,5	113	0,5	20,5

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 13 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 02 “simplex” a 3,6%

02									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,0	0	5,0	0	5,0	0	5,0	192,3
30	15	4,5	15	4,4	15	4,4	15	4,4	170,5
60	40	4,2	50	3,5	50	3,9	47	3,9	148,7
120	80	2,8	85	2,6	85	2,6	83	2,7	102,8
180	95	2,7	95	2,5	95	2,5	95	2,6	98,7
300	100	2,4	100	2,3	100	2,3	100	2,3	89,8
600	105	2,3	100	2,1	100	2,1	102	2,2	83,3

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 14 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 04 “simplex” a 3,6%

04									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,0	0	4,7	0	5,0	0	4,9	188,5
30	20	4,5	10	4,5	10	4,6	10	4,5	174,4
60	25	4,3	25	4	25	4,3	19	4,2	161,6
120	75	3,2	70	3,4	65	3,5	53	3,4	129,5
180	95	2,7	85	2,6	80	3	65	2,8	106,4
300	100	2,5	95	2,4	95	2,7	73	2,5	97,4
600	100	2,4	100	2,3	100	2,7	75	2,5	94,9

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 15 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 05 “simplex” a 3,6%

05									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	3,5	0	3,7	0	3,7	0	3,6	139,8
30	25	2,8	25	3,0	25	3,1	25	3,0	114,1
60	50	2,3	50	2,3	50	2,4	50	2,3	89,8
90	75	1,7	75	1,7	70	1,9	73	1,8	68,0
120	105	0,7	105	0,8	100	1,1	103	0,9	33,3
180	105	0,7	105	0,8	115	0,8	108	0,8	29,5
300	105	0,7	110	0,8	115	0,8	110	0,8	29,5
600	105	0,7	110	0,8	115	0,8	110	0,8	29,5

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 16 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 06 “simplex” a 3,6%

06									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	25	0,9	25	3,5	20	3,3	23	2,6	98,7
30	25	0,9	25	3,5	20	3,3	23	2,6	98,7
60	25	0,9	25	3,5	20	3,3	23	2,6	98,7
120	25	0,9	40	0,9	20	0,9	28	0,9	34,6
180	35	0,9	50	0,9	20	0,9	35	0,9	34,6
300	50	0,9	55	0,9	25	0,9	43	0,9	34,6
600	50	0,9	65	0,8	40	0,8	52	0,8	32,1

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 17 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 07C “simplex” a 3,6%

07C							
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)
0	20	1,1	20	1,1	20	1,1	42,3
30	20	1,1	20	1,1	20	1,1	42,3
60	20	0,7	20	0,7	20	0,7	26,9
120	20	0,7	20	0,7	20	0,7	26,9
180	20	0,7	20	0,7	20	0,7	26,9
300	20	0,7	20	0,7	20	0,7	26,9
600	20	0,7	20	0,7	20	0,7	26,9

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 18 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 09 “simplex” a 3,6%

09									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,4	0	4,2	0	4,5	0	4,4	168,0
30	25	3,6	25	3,8	25	4,0	25	3,8	146,2
60	45	3,4	50	3,2	40	3,5	45	3,4	129,5
120	100	1,8	100	1,8	100	1,9	100	1,8	70,5
180	105	1,8	105	1,7	100	1,8	103	1,8	68,0
300	105	1,6	105	1,6	100	1,6	103	1,6	61,5
600	110	1,5	105	1,5	105	1,5	107	1,5	57,7

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 19 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 10 “simplex” a 3,6%

10									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	3,5	0	3,5	0	3,5	0	3,5	134,6
30	115	0,7	110	0,5	115	0,5	113	0,5	19,2
60	115	0,7	110	0,5	115	0,5	113	0,6	23,1
120	115	0,6	110	0,5	115	0,5	113	0,6	21,2
180	115	0,6	110	0,5	115	0,4	113	0,6	21,2
300	115	0,5	110	0,5	115	0,4	113	0,5	19,2
600	120	0,4	115	0,4	115	0,4	117	0,4	15,4

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 20 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 11B “simplex” a 3,6%

11B									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	5	4,5	5	4,5	5	4,5	5	4,5	173,1
30	20	4,0	20	4,0	20	4,0	20	4,0	153,9
60	50	3,5	50	3,5	50	3,2	50	3,4	130,8
120	100	2,1	100	1,9	95	2,0	98	2,0	76,9
180	100	2,0	100	1,8	100	1,9	100	1,9	73,1
300	105	1,9	100	1,8	100	1,8	102	1,8	70,5
600	105	1,8	100	1,7	100	1,7	102	1,7	66,7

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 21 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 12 “simplex” a 3,6%

12									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	3,5	0	3,5	0	3,5	0	3,5	134,6
30	25	3,0	25	3,0	25	3,3	25	3,1	119,2
60	35	2,9	50	2,5	40	2,9	42	2,8	106,4
120	105	1,1	105	1,1	110	1,0	107	1,1	41,0
180	110	1,0	105	1,0	110	1,0	108	1,0	38,5
300	110	1,0	105	1,0	110	1,0	108	1,0	38,5
600	110	1,0	105	1,0	110	1,0	108	1,0	38,5

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 22 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 20% a 3,6%

LESS 20%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,2	0	5,3	0	5,3	0	5,2	201,0
30	15	5,1	10	5,2	10	5,2	11	5,1	196,2
60	25	4,7	25	4,8	25	4,9	25	4,8	182,7
120	70	3,6	65	3,9	65	3,8	66	3,7	142,3
180	90	3,1	90	3,3	85	3,4	85	3,3	125,0
300	100	3,0	100	3,1	95	3,2	96	3,1	118,3
600	100	2,6	100	2,8	100	2,9	100	2,8	106,7

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 23 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 18% a 3,6%

LESS 18%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,5	0	5,5	0	5,4	0	5,5	210,3
30	25	5,2	10	5,4	15	5,2	17	5,3	202,6
60	30	4,7	30	4,8	35	4,7	32	4,7	182,1
120	50	3,6	75	3,7	80	3,5	68	3,6	138,5
180	85	3,3	85	3,4	90	3,2	87	3,3	126,9
300	100	3,0	100	3,1	100	3,0	100	3,0	116,7
600	100	2,8	100	2,8	100	2,7	100	2,8	106,4

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 24 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 16% a 3,6%

LESS 16%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,6	0	5,7	0	5,6	0	5,6	216,7
30	5	5,5	10	5,5	10	5,5	8	5,5	211,6
60	25	5,4	25	5,2	25	5,2	25	5,3	202,6
120	55	4,4	60	4,4	55	4,3	57	4,4	168,0
180	75	3,7	90	3,5	80	3,6	82	3,6	138,5
300	90	3,4	100	3,2	90	3,3	93	3,3	126,9
600	100	3,0	105	2,9	100	2,9	102	2,9	112,8

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 25 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 8,4% a 3,6%

LESS 8,4%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,4	0	5,4	0	5,3	0	5,4	205,8
30	5	5,2	15	5,3	10	5,2	10	5,2	199,1
60	25	4,6	25	4,9	25	4,9	28	4,8	182,7
120	55	4,0	60	4,0	60	4,0	56	3,9	150,0
180	75	3,4	80	3,5	75	3,5	80	3,4	130,8
300	90	3,0	100	3,1	90	3,2	95	3,1	117,3
600	100	2,7	100	2,9	100	3,0	100	2,9	109,6

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 26 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 1,5% a 3,6%

LESS 1,5%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,6	0	4,6	0	4,5	0	4,6	175,7
30	20	4,4	15	4,5	15	4,2	17	4,4	168,0
60	35	3,9	30	3,9	30	3,7	32	3,8	147,5
120	100	2,2	95	2,3	100	2,1	98	2,2	84,6
180	100	2,2	100	2,3	100	2,0	100	2,2	83,3
300	105	2,1	100	2,1	100	1,9	102	2,0	78,2
600	110	1,8	100	1,9	100	1,8	103	1,8	70,5

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 27 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 13% a 3,6%

CAPB 13%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,4	0	5,6	0	5,4	0	5,5	210,3
30	10	5,3	10	5,2	10	5,3	10	5,3	202,6
60	30	4,8	25	4,8	25	5	27	4,9	187,2
120	55	4,1	55	4	55	4,1	55	4,1	156,4
180	85	3,4	80	3,2	80	3,4	82	3,3	128,2
300	95	3,1	90	3,1	95	3,1	93	3,1	119,2
600	105	2,9	100	2,8	105	2,9	103	2,9	110,3

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 28 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 8,4% a 3,6%

CAPB 8,4%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,3	0	5,3	0	5,2	0	5,3	202,6
30	5	5,2	5	5,1	5	5,1	5	5,1	197,5
60	25	4,9	25	4,8	25	4,6	25	4,8	183,4
120	50	4,2	60	3,7	50	3,9	53	3,9	151,3
180	75	3,4	85	3,2	80	3,0	80	3,2	123,1
300	90	3,1	95	3,0	90	2,8	92	3,0	114,1
600	100	2,9	100	2,8	100	2,6	100	2,8	106,4

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 29 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 5% a 3,6%

CAPB 5%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,6	0	4,6	0	4,5	0	4,6	175,7
30	20	4,2	25	4,0	25	4,1	23	4,1	157,7
60	50	3,7	50	3,5	50	3,5	50	3,6	137,2
120	100	2,2	100	2,2	100	2,1	100	2,2	83,3
180	105	2,2	100	2,2	105	2,0	103	2,1	82,1
300	110	2,1	100	2,1	110	1,9	107	2,0	78,2
600	110	2,1	105	2,0	110	1,9	108	2,0	77,1

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 30 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 1,5% a 3,6%

CAPB 1,5%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,3	0	4,2	0	4,3	0	4,3	164,1
30	5	4,2	10	4,0	10	4,0	8	4,1	156,4
60	50	3,1	50	3,3	50	3,1	50	3,2	121,8
120	100	1,7	100	1,8	100	1,8	100	1,8	67,9
180	100	1,7	100	1,7	105	1,7	102	1,7	65,4
300	105	1,7	105	1,6	105	1,6	105	1,6	62,8
600	110	1,6	105	1,5	110	1,6	108	1,6	60,3

Fonte: A autora, 2017.

Os dados das tabelas a seguir, são referentes as amostras “simplex”, CAPB e LESS analisados na diluição de 10% em água.

Tabela 31 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 02 a 10%

02									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,3	0	4,5	0	4,9	0	4,6	175,7
30	20	4,1	25	4,2	25	4,3	23	4,2	161,6
60	50	3,3	50	3,5	50	3,5	50	3,4	132,1
120	80	2,5	95	2,5	95	2,4	90	2,5	94,9
180	85	2,3	100	2,5	100	2,4	95	2,4	92,3
300	95	2,2	100	2,4	100	2,3	98	2,3	88,5
600	100	2,2	100	2,4	100	2,1	100	2,2	85,9

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 32 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 04 a 10%

04									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,8	0	5	0	4,8	0	4,9	187,2
30	20	4,6	20	4,6	15	4,5	14	4,6	175,7
60	25	4,2	25	4,5	25	4,2	19	4,3	165,4
120	70	3,3	75	3,5	70	3,1	54	3,3	126,9
180	90	2,6	95	3,0	85	2,7	68	2,8	106,4
300	100	2,4	100	2,7	95	2,5	74	2,5	97,4
600	105	2,2	100	2,5	100	2,3	76	2,3	89,8

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 33 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 05 a 10%

05									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,0	0	4,0	0	4,0	0	4,0	153,9
30	5	3,7	5	3,8	5	3,8	5	3,8	144,9
60	25	3,1	25	3,2	25	3,3	25	3,2	123,1
120	100	1,2	75	2,1	100	1,4	92	1,6	60,3
180	100	1,2	105	1,1	100	1,3	102	1,2	46,2
300	105	1,1	105	1,1	100	1,3	103	1,2	44,9
600	105	1,1	105	1,1	100	1,2	103	1,1	43,6

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 34 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 09 a 10%

09									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,0	0	4,4	0	4,5	0	4,3	165,4
30	20	3,5	25	3,9	20	4,3	22	3,9	150,0
60	35	3,3	40	3,5	45	3,5	40	3,4	132,1
120	90	2,0	100	2,0	100	2,1	97	2,0	78,2
180	90	1,8	100	1,8	105	2,0	98	1,9	71,8
300	95	1,8	105	1,8	105	1,8	102	1,8	69,2
600	100	1,7	105	1,6	110	1,7	105	1,7	64,1

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 35 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 11B a 10%

11B									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,5	0	4,3	0	4,5	0	4,4	170,5
30	15	4,5	15	4,2	25	4,2	18	4,3	165,4
60	30	4,1	30	3,8	40	3,6	33	3,8	147,5
120	100	2,4	90	2,1	95	2,1	95	2,2	84,6
180	100	2,2	100	1,9	100	2,0	100	2,0	78,2
300	100	2,0	100	1,9	100	1,9	100	1,9	74,4
600	105	1,9	100	1,8	105	1,8	103	1,8	70,5

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 36 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra 12 a 10%

12									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,0	0	3,8	0	4,0	0	4,0	151,9
30	15	3,8	15	3,5	15	3,7	14	3,7	143,3
60	25	3,5	25	3,4	25	3,5	31	3,5	133,7
120	50	2,9	100	1,5	100	1,5	88	1,9	71,2
180	100	1,5	105	1,4	105	1,4	104	1,5	55,8
300	100	1,5	105	1,3	105	1,4	104	1,4	53,9
600	105	1,4	110	1,3	110	1,3	109	1,3	51,0

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 37 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido

LESS 20%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,3	0	5,2	0	5,2	0	5,3	203,9
30	5	5,2	15	5,0	10	5,0	10	5,1	196,9
60	25	4,2	30	4,7	25	4,5	29	4,5	173,9
120	75	3,5	75	3,5	75	3,5	70	3,5	136,2
180	80	3,3	90	3,2	80	3,4	84	3,3	126,9
300	90	3,1	100	2,9	90	3,2	94	3,1	117,7
600	100	2,8	100	2,6	100	2,9	100	2,8	106,9

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 38 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 18% a 10%

LESS 18%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,6	0	5,6	0	5,5	0	5,6	214,1
30	15	5,5	10	5,5	10	5,4	12	5,5	210,3
60	30	5,0	30	4,9	30	4,9	30	4,9	189,8
120	70	4,1	65	4,1	75	3,8	70	4,0	153,9
180	80	3,3	80	3,4	85	3,5	82	3,4	130,8
300	100	3,3	90	3,4	100	3,2	97	3,3	126,9
600	105	3,1	100	3,0	105	3,0	103	3,0	116,7

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 39 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 16% a 10%

LESS 16%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,5	0	5,6	0	5,5	0	5,5	212,8
30	10	5,4	10	5,5	10	5,4	10	5,4	209,0
60	25	5,1	30	5,1	30	5,0	28	5,1	194,9
120	70	3,9	75	3,9	70	3,9	72	3,9	150,0
180	80	3,6	85	3,6	85	3,5	83	3,6	137,2
300	95	3,3	100	3,3	100	3,2	98	3,3	125,7
600	100	2,9	105	2,9	105	2,9	103	2,9	111,6

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 40 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 8,4% a 10%

LESS 8,4%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,4	0	5,5	0	5,5	0	5,4	205,8
30	15	5,2	10	5,4	10	5,3	10	5,2	199,1
60	35	4,7	30	4,9	35	4,7	31	4,7	180,8
120	75	3,8	70	4,0	75	3,7	74	3,7	140,4
180	85	3,5	75	3,7	85	3,4	83	3,4	129,8
300	95	3,2	90	3,3	100	3,1	96	3,1	117,3
600	100	2,9	100	3,1	100	2,9	100	2,9	109,6

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 41 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra LESS 1,5% a 10%

LESS 1,5%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,1	0	5,2	0	5,2	0	5,2	198,7
30	10	5,0	10	5,1	10	5,1	10	5,1	194,9
60	25	4,7	25	4,9	25	4,7	25	4,8	183,4
120	60	3,9	55	3,9	55	4,0	57	3,9	151,3
180	85	3,1	80	3,2	85	3,2	83	3,2	121,8
300	95	2,9	90	3,0	95	3,0	93	3,0	114,1
600	100	2,6	100	2,7	100	2,7	100	2,7	102,6

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 42 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 13% a 10%

CAPB 13%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,7	0	5,5	0	5,6	0	5,6	215,4
30	25	5,2	35	5,0	25	5,4	28	5,2	200,0
60	50	4,5	60	4,1	60	4,3	57	4,3	165,4
120	75	3,9	80	3,6	80	3,8	78	3,8	144,9
180	90	3,6	90	3,2	95	3,4	92	3,4	130,8
300	100	3,2	100	3,1	100	3,1	100	3,1	120,5
600	105	3,0	100	2,8	110	2,9	105	2,9	111,6

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 43 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 8,4% a 10%

CAPB 8,4%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,3	0	5,3	0	5,5	0	5,4	206,4
30	10	5,2	10	5,2	10	5,4	10	5,3	202,6
60	25	4,8	25	4,9	25	5,0	25	4,9	188,5
120	70	3,8	65	3,9	65	4,0	67	3,9	150,0
180	85	3,3	75	3,5	80	3,5	80	3,4	132,1
300	95	3,1	90	3,2	95	3,3	93	3,2	123,1
600	100	2,9	100	3,0	100	3,0	100	3,0	114,1

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 44 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 5% a 10%

CAPB 5%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	5,1	0	5,0	0	5,2	0	5,0	192,3
30	20	5,0	20	4,9	20	5,0	16	4,9	187,5
60	25	4,5	25	4,4	25	4,5	24	4,4	169,3
120	60	3,6	55	3,8	60	3,7	58	3,6	139,4
180	90	2,8	90	3	90	3,0	90	2,8	108,7
300	100	2,6	100	2,8	95	2,8	99	2,6	101,0
600	105	2,5	100	2,6	100	2,6	101	2,5	94,2

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 45 - Dados de volume de espuma e drenagem de líquido da amostra CAPB 1,5% a 10%

CAPB 1,5%									
Tempo (s)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume Drenado (mL)	Altura da espuma (cm)	Volume médio (mL)	Altura média (cm)	Volume de espuma (mL)
0	0	4,7	0	4,8	0	4,8	0	4,8	183,4
30	15	4,6	15	4,5	10	4,7	13	4,6	176,9
60	25	4,4	25	4,3	25	4,3	25	4,3	166,7
120	60	3,5	55	3,5	60	3,4	58	3,5	133,4
180	90	2,5	95	2,5	95	2,6	93	2,5	97,4
300	100	2,3	100	2,3	100	2,4	100	2,3	89,8
600	105	2,1	105	2,1	105	2,2	105	2,1	82,1

Fonte: A autora, 2017.