UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ELIANE FIGUEIREDO LEITE

**SÍNTESES E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NOVOS TENSOATIVOS
A BASE DE OLEAGINOSAS BRASILEIRAS**

Lorena - SP

2010

ELIANE FIGUEIREDO LEITE

**SÍNTESES E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NOVOS TENSOATIVOS
A BASE DE OLEAGINOSAS BRASILEIRAS**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Jayne Carlos de Souza Barboza

Lorena - SP

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Leite, Eliane Figueiredo

Sínteses e propriedades físico-químicas de novos tensoativos a base de
oleaginosas brasileiras / Eliane Figueiredo Leite; orientadora Jayne Carlos de
Souza Barboza.--Lorena: 2010.

160 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina)
– Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Tensoativos 2. Óleos Vegetais 3. Betainas 4. Síntese orgânica. I. Título.

547.91 – CDU

AGRADECIMENTOS

À Deus que me propiciou tantas vitórias como esta e me permitiu encontrar pessoas para me apoiar nesta caminhada.

À Prof^ª. Dr^ª. Jayne Carlos de Souza Barboza, por acreditar em mim e me oferecer a oportunidade de desenvolver este projeto, pela sua amizade e orientação, conselhos e pelos ensinamentos durante todo o andamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Aarão Antônio Serra, por sua co-orientação, apoio e disponibilidade durante a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais que sempre me apoiaram e me ensinaram a não desistir diante dos obstáculos.

À minha irmã, Elaine pela inspiração, amor, admiração e apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

À minha irmã, Fátima e meu sobrinho Mateus Augusto, por me proporcionar momentos únicos de descontração e carinho.

À Deise Gonçalves não só pela amizade, disponibilidade e experiência transmitida, mas também pela ajuda nas infindáveis situações.

À Henrique Sales, pelos valiosos conselhos, orientação e compreensão durante a elaboração do trabalho sempre que solicitado.

Aos amigos pelo apoio e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Cognis Brasil, que muito bem entendeu o trabalho e, prontamente, aceitou nos auxiliar com informações e matérias-primas.

Aos funcionários da pós-graduação, pela atenção e orientação administrativas durante o período de minha formação.

A Escola de Engenharia de Lorena, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

EPÍGRAFE

"O senhor não tarda a sua promessa.
Ainda que alguns o tenham por tårdia".
II Pedro 3:9

RESUMO

LEITE, E. F. **Síntese e propriedades físico-químicas de novos tensoativos a base de oleaginosas brasileiras**. 2010. 160 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2010.

O consumo de tensoativos vem aumentando em função do crescimento da população, da melhoria geral das condições de vida e maior disponibilidade nos países menos desenvolvidos. Juntamente com o aumento de consumo, crescem os problemas no tocante às matérias-primas, resíduos e sua eliminação para o meio ambiente. A maioria dos tensoativos existentes no mercado é obtida a partir de matéria graxa. As fontes graxas convencionais incluem os óleos ou triglicerídeos de côco, babaçu, palma ou ainda os seus respectivos ácidos graxos. O Brasil possui grandes vantagens para produção de óleos vegetais, pois apresenta geografia favorável, e situa-se em uma região tropical. Além disso, a produção de oleaginosas em lavouras familiares torna-se uma importante alternativa de renda. Assim esse trabalho se propôs a desenvolver dois tensoativos anfóteros a partir de produtos da biodiversidade brasileira e estudar as suas propriedades físico-químicas. Tensoativos anfóteros são compostos que quando em solução aquosa ionizam-se produzindo ânions ou cátions, dependendo do pH. Em meio básico comportam-se como tensoativos aniônicos e, em meio ácido como catiônicos. Estes tensoativos têm alta compatibilidade com a pele e mucosas. Neste trabalho, foi efetuada uma comparação de desempenho entre os principais tensoativos comerciais do segmento de higiene e cuidado pessoal, e novos tipos de tensoativos. Este estudo foi realizado por meio da avaliação das propriedades de tensão superficial, espuma e detergência, destes tensoativos. Os resultados obtidos, dentro das condições experimentais utilizadas, indicaram que o caráter iônico do tensoativo possui pouca influência nas propriedades avaliadas, sendo o tamanho da porção apolar da molécula o fator de maior importância. A comparação entre a eficiência obtida pelos novos tipos de tensoativos com aqueles já consolidados no mercado indicou que estes se ajustam bem ao mercado.

Palavras-Chave: Tensoativos. Óleos vegetais. Betainas. Síntese orgânica.

ABSTRACT

LEITE, E. F. **Sinthesis and physical-chemical properties of new surfactants based on brazilian oil** 2010. 160 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2010.

The consumption of surfactants is increasing due to population growth, the general improvement of living conditions and greater availability in less developed countries. Along with the increase in consumption has led to increasing problems with regard to raw materials, residues and their disposal into the environment. Most of the surfactants on the market are made from fatty sources. The sources include conventional greases oils or triglycerides, coconut, babassu, palm or their respective fatty acids. Brazil has great advantages for vegetable production, because it shows favorable geography, is located in a tropical area. Furthermore, the oilseed production in family farms becomes an important alternative source of income. Thus, this study proposes to develop two amphoteric surfactants produced from the Brazilian biodiversity and study their physicochemical properties. Amphoteric surfactants are compounds that when in aqueous solution producing ionized anions or cations, depending on the pH. In basic medium behave as anionic and cationic in acid like. These surfactants have high compatibility with skin and mucous membranes. In this study, a comparison was made between the surfactants commonly used by industry of hygiene and personal care, and new types of surfactants. This study was conducted by evaluating the properties of surface tension, foam, and detergency of surfactants. The results obtained in the experimental conditions used, indicated that the ionic character of the surfactant has little influence on the properties evaluated, and the size of the nonpolar portion of the molecule the most important factor. The comparison between the efficiency of the new types of surfactants with those already established in the market indicated that they are well adjusted to the market.

Keywords: Surfactants. Vegetal oil. Betaines. Organic synthesis. Brazilian oil.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1: Estrutura de um tensoativo.....	31
Figura 2.2: Orientação das moléculas na presença de tensoativos.....	32
Figura 2.3: Estrutura do ABS.....	35
Figura 2.4: Adsorção de um tensoativo na superfície do líquido.....	37
Figura 2.5: Representação esquemática da superfície de separação.....	37
Figura 2.6: Tensão superficial de substâncias com diferentes polaridades.....	38
Figura 2.7: Esquema simplificado de um tensiômetro de anel.....	39
Figura 2.8: Progressão na adição de um tensoativo à água.....	40
Figura 2.9: Diferentes formas micelares.....	40
Figura 2.10: Equilíbrio dinâmico entre as moléculas que abandonam a micela e as que se integram à micela.....	41
Figura 2.11: Principais propriedades relacionadas à c.m.c.....	42
Figura 2.12: Camada dielétrica formada entre o tensoativo e o eletrólito.....	43
Figura 2.13: Comportamento das micelas com o aumento na concentração de eletrólito..	46
Figura 2.14: Foto da estrutura de uma espuma.....	48
Figura 2.15: Diferentes morfologias da espuma.....	49
Figura 2.16: Esquema representando os canais de Plateau.....	50
Figura 2.17: Canais de Plateau.....	51
Figura 2.18: Representação do canal entre dois filmes de espuma adjacentes.....	52
Figura 2.19: Resultados dos testes de espuma em diferentes condições.....	54
Figura 2.20: Fotos de diferentes equipamentos de formação de espuma.....	56
Figura 2.21: Ação de umectação de um tensoativo.....	57
Figura 2.22: Mecanismo de Rolling up.....	60
Figura 2.23: Mecanismo de emulsificação.....	61
Figura 2.24: Hidratação via Pontes de Hidrogênio.....	66
Figura 2.25: Foto de um Launderômetro.....	69
Figura 2.26: Princípio de funcionamento de um espectrofotômetro.....	71
Figura 2.27: Valores espectrais padrões em função do comprimento de onda.....	71
Figura 2.28: Cores no sistema L, a, b.....	72
Figura 2.29: Ilustração da avaliação de Escala de Cinza, por meio de padrões.....	73
Figura 2.30: Alquilbenzenosulfonato de sódio.....	75
Figura 2.31: Lauril Sulfato de Sódio.....	76

Figura 2.32: Lauril Éter Sulfato de Sódio.....	76
Figura 2.33: Obtenção de um tensoativo fosfatado.....	77
Figura 2.34: Estrutura de Alcanolamidas.....	77
Figura 2.35: Obtenção de um sal de alquil dimetil benzil amônio.....	79
Figura 2.36: Cloreto de Cetil Trimetil Amônio.....	79
Figura 2.37: Estrutura típica de uma betaina.....	80
Figura 2.38: Estrutura típica de uma imidazolina.....	80
Figura 2.39: Estrutura de um alquilpoliglucosídeo.....	81
Figura 2.40: Comportamento de uma betaina em função do pH do meio.....	82
Figura 2.41: Estrutura típica de um tensoativo anfótero.....	83
Figura 2.42: Obtenção de uma betaina.....	83
Figura 2.43: Estrutura de uma molécula de triglicerídeo.....	85
Figura 2.44: Castanha do Brasil.....	88
Figura 2.45 Palmeira de Murumuru.....	90
Figura 3.1: Estrutura geral de uma amidobetaina.....	97
Figura 3.2: Reação da etapa de amidação.....	98
Figura 3.3: Foto da etapa de amidação.....	98
Figura 3.4: Reação da etapa de betainização.....	99
Figura 3.5: Foto da etapa de Quaternização da Amidoamina.....	99
Figura 3.6: Equipamento para avaliação de espuma Mathis ESP-B.....	101
Figura 3.7: Foto do Launderômetro empregado.....	102
Figura 3.8: Colorímetro Color Eye – GretagMacbeth, acoplado ao computador.....	104
Figura 3.9: Tensiômetro Digital K10 – Krüss.....	104
Figura 3.10: Conjunto empregado para extrair a água Dean Sark.....	107
Figura 3.11: Equipamento Ross Milles.....	110
Figura 3.12: Foto do Viscosímetro Brookfield Digital - RVTDV-II.....	112
Figura 4.1: Perfil de abaixamento da tensão superficial.....	114
Figura 4.2: Alturas de espumas nos tempos inicial, 5 e 15 minutos, para os tensoativos aniônicos.....	119
Figura 4.3: Estrutura dos tensoativos. (a) Lauril Éter Citrato de Sódio. (b) Lauril Éter Sulfato de Sódio.....	120
Figura 4.4: Estrutura do Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio.....	120
Figura 4.5: Estrutura dos tensoativos. (a) Lauril Éter Sulfossuccinato de Sódio. (b) Lauril Glucosídeo Carboxilato de Sódio.....	121

Figura 4.6: Estrutura do Còcoil Glutamato de Sódio.....	122
Figura 4.7: Alturas de espumas nos tempos inicial, 5 e 15 minutos, para as betainas.....	123
Figura 4.8: Estrutura das betainas. (a) CòcoAmidopropilbetaina. (b) Còcoanfodiacetado de Sódio. (c) CòcoBetaina.....	124
Figura 4.9: Alturas de espumas nos tempos inicial, 5 e 15 minutos, para os tensoativos não-iônicos.....	125
Figura 4.10: Estrutura geral do Nonilfenol etoxilado.....	125
Figura 4.11: Estrutura do Decil Glucosídeo.....	126
Figura 4.12: Alturas de espumas nos tempos inicial, 5 e 15 minutos, para os tensoativos catiônicos.....	126
Figura 4.13: Alturas de espumas iniciais.....	127
Figura 4.14: Porcentagem de Perda de Espuma.....	128
Figura 4.15: Detergência em Algodão com Azeite.....	131
Figura 4.16: Médias dos valores de Escala de Cinza.....	133
Figura 4.17: Cromatograma da Betaina de Murumuru.....	138
Figura 4.18: Cromatograma da Betaina de Castanha.....	139
Figura 4.19: Distribuição Graxa das betainas comerciais (Cognis Brasil).....	140
Figura: 4.20: Perfil da espuma das betainas.....	141
Figura 4.21: Percentagens de Perda de Espuma.....	142
Figura 4.22: Curvas de Viscosidade.....	144

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Principais grupos de tensoativos, de acordo com sua origem.....	28
Tabela. 2.1: Evolução dos tensoativos.....	36
Tabela 2.2: Detergência para tensoativos puros a 40° C.....	66
Tabela 2.3: Condições de lavagem em diferentes regiões.....	68
Tabela 2.4: Relação de tecido e sujidade para testes de lavagem.....	70
Tabela 2.5: Composição de ácidos graxos dos principais óleos vegetais.....	86
Tabela 2.6: Principais produtos da Amazônia.....	87
Tabela 2.7: Dados analíticos típicos para o Óleo de Castanha do Brasil.....	89
Tabela 2.8: Dados analíticos típicos para Manteiga de Murumuru.....	91
Tabela 3.1: Tensoativos empregados no trabalho.....	94
Tabela 3.2: Reagentes empregados no trabalho.....	95
Tabela 3.3. Tipo de análise e equipamentos utilizados nos ensaios.....	96
Tabela 3.4: Concentração dos tensoativos empregada no trabalho.....	100
Tabela 3.5: Especificações do equipamento de espuma.....	102
Tabela 3.6. Condições de Lavagem.....	103
Tabela 3.7. Composição básica da formulação de xampu, sabonete líquido.....	111
Tabela 3.8. Composição empregada para a avaliação de viscosidade.....	111
Tabela 3.9. Quantidades adicionadas de cada betaina.....	112
Tabela 4.1: Média das tensões superficiais.....	113
Tabela 4.2: Resultados de tensão superficial.....	115
Tabela 4.3: Resultados de tensão superficial de diferentes tensoativos.....	115
Tabela 4.4: Resultados de tensão superficial com concentração molar.....	116
Tabela 4.5: Valores das 3 medidas de altura de espuma, à 25 °C.....	117
Tabela 4.6: Resultado da média e desvio padrão dos dados da Tabela 4.5.....	118
Tabela 4.7: Comportamento da espuma dos tensoativos derivados de aminoácidos.....	122
Tabela 4.8: Valores de F.C.....	130
Tabela 4.9: Médias dos valores de F.C.....	130
Tabela 4.10: Valores de Escala de Cinza.....	132
Tabela 4.11: Média dos valores de Escala de Cinza.....	132
Tabela 4.12: Correlação entre os resultados de Força Colorística e Escala de Cinza.....	133
Tabela 4.13: Análises realizadas.....	136

Tabela 4.14: Percentagens em ácidos graxos dos componentes da Betaina de Murumuru.....	138
Tabela 4.15: Percentagens em ácidos graxos dos componentes da Betaina de Castanha.....	139
Tabela 4.16: Valores das 3 medidas de altura de espuma (0,1% de ativo, à 25° C).....	141
Tabela 4.17: Médias e desvio padrão dos valores da Tabela 4.16.....	141
Tabela 4.18: Percentagens de Perda de Espuma.....	142
Tabela 4.19 Viscosidades obtidas com a adição progressiva de sal.....	143

Lista de Siglas

AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
ABS	Alquilbenzenosulfonato
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABIPLA	Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins
ABRALIMP	Associação Brasileira do Mercado Institucional de Limpeza
a.C.	Antes de Cristo
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAAS	Côcoanfoacetato de Sódio
CABE	Betaina de Castanha
CAPB	Côcoamidopropilbetaína
CIE	Commision Internationale d'Eclairage
COBE	Côcobetaina
CPBE	Betaina de Cupuaçu
c.m.c.	Concentração Micelar Crítica
DDS	Dodecilbenzenosulfonato
DMPA	N,N-Dimetil-1,3-propanodiamina
DPG	Decilpoliglucosídeo
E.O.	Óxido de Etileno
EUA	Estados Unidos da América
FC	Força Colorística
LESS	Lauril Éter Sulfato de Sódio
LPG	Laurilpoliglucosídeo
MUBE	Betaina de Murumuru
NBF	Newton Black Film
SLS	Lauril Sulfato de Sódio

Lista de símbolo

°C	Graus Celcius
Ca ²⁺	Cátion Cálcio
Ca ₂ CO ₃	Carbonato de Cálcio
C ₅ H ₅ N	Piridina
cm	Centímetro
cm ²	Centímetro quadrado
cP	Centi-Poise
dina/cm	Dinas por centímetro
ΔE	Força Colorística
g	Gramas
g I ₂ /100g	Gramas de Iodo por 100gramas de amostra
g/L	Gramas por Litro
HCl	Ácido Clorídrico
L	Litro
L/min	Litros por minuto
Mg ²⁺	Cátion Magnésio
MgCl ₂	Cloreto de Magnésio
μ	Micrometro
μg/g	Micrograma por grama
mgKOH/g	Miligramas de Hidróxido de Potássio por grama
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
m.N.m ⁻¹	Newton vezes metro por metro
Mol/L	Mol por Litro
mV	Milivolt
N	Normalidade
NaCl	Cloreto de Sódio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetro

O-H	Radical hidroxila
P ₄ O ₁₀	Óxido de Fósforo
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotação por minuto
SO ₃	Trióxido de Enxofre
SO ₂	Dióxido de Enxofre
(v/v)	Porcentagem volume/volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1. Contexto e Panorama do Setor.....	25
1.1.1. Tendência Verde.....	26
1.1.2. O uso de tensoativos oriundos de fontes renováveis.....	27
1.2. Justificativa e relevância do trabalho proposto.....	28
1.3. Objetivos da pesquisa.....	29
1.3.1 Objetivo Geral.....	29
1.3.2. Objetivos Específicos.....	30
 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 31
2.1. Tensoativos.....	31
2.1.1. Classificação dos Tensoativos.....	32
2.1.2. Breve História dos Tensoativos.....	34
2.2. Propriedades dos Tensoativos em Solução Aquosa.....	36
2.2.1. Tensão Superficial.....	36
2.2.2. Concentração Micelar Crítica.....	39
2.2.3. Viscosidade.....	45
2.2.4. Espuma.....	47
2.2.4.1. Formação e estrutura da espuma.....	47
2.2.4.2. Estabilidade da Espuma.....	50
2.2.4.3. Relações entre a Estrutura do Tensoativo e sua Espuma.....	53
2.2.4.4. Métodos de Medida de Espuma.....	55
2.2.5. Detergência.....	56
2.2.5.1. O processo de Limpeza.....	58
2.2.5.2. Aspectos do Banho de Lavagem.....	63
2.2.5.3. Relações entre a Estrutura do Tensoativo e sua Detergência.....	65
2.2.5.4. Interações Tensoativo-Substrato-Sujidade.....	67
2.2.5.5. Medidas da Detergência.....	68
2.3. Principais Tensoativos Comerciais.....	74
2.3.1. Sabões.....	74
2.3.2. Detergentes.....	74
2.3.3. Tensoativos não iônicos.....	77

2.3.4. Tensoativos catiônicos.....	78
2.3.5. Tensoativos Anfóteros.....	79
2.3.6. Novos Tensoativos.....	81
2.4. Betainas.....	82
2.4.1. Obtenção das Betainas.....	83
2.4.2. Fontes de Matérias-Primas Alternativas.....	84
2.4.3. Oleaginosas da Amazônia.....	85
2.4.4. Oportunidades dos Produtos Amazônicos.....	86
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	94
3.1. Materiais.....	94
3.2. Equipamentos, Acessórios e Vidrarias.....	96
3.3. Metodologia Experimental.....	96
3.3.1. Obtenção das Betainas.....	96
3.3.2. Espuma.....	100
3.3.3. Detergência.....	102
3.3.4. Tensão superficial.....	104
3.3.5. Estudo das Betainas Sintetizadas.....	105
3.3.5.1 Análises Químicas.....	105
3.3.5.2 Propriedades Físico-Químicas.....	110
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	113
4.1. Tensão Superficial.....	113
4.2. Espuma.....	117
4.2.1. Aniônicos.....	119
4.2.2. Betainas.....	123
4.2.3. Não-iônicos.....	124
4.2.4. Catiônicos.....	126
4.3. Detergência.....	129
4.3.1. Força Colorística.....	129
4.3.2. Escala de Cinza.....	131
4.4. Betainas Sintetizadas.....	136
4.4.1. Análises Físico-Químicas.....	136
4.4.2. Distribuição graxa.....	138

4.4.3. Avaliação de Espuma pelo Método Ross Miles.....	140
4.4.4. Poder de espessamento.....	143
5. CONCLUSÃO.....	146
REFERÊNCIAS.....	150

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contexto e Panorama do Setor

O consumo de tensoativos vem aumentando em função do crescimento da população, da melhoria geral das condições de vida e hábitos de higiene, sobretudo nos países menos desenvolvidos (MYERS, 1999). Em 2005, o setor movimentou US\$ 4 bilhões e empregou mais de 600 mil pessoas. Uma pesquisa realizada pela Associação Brasileira do Mercado Institucional de Limpeza (Abralimp) aponta estimativa de crescimento contínuo de 2 a 4% ao ano, até 2010 (ABIPLA, 2009).

Juntamente com o aumento de consumo, crescem os problemas referentes às matérias-primas, resíduos e sua eliminação para o meio ambiente. Isso porque a capacidade de um ecossistema de absorver e degradar certos materiais é limitada (MYERS, 1999).

Atualmente, nos países industrializados, 70 a 75% dos tensoativos consumidos são de origem petroquímica, enquanto que nos países em desenvolvimento os compostos de origem natural predominam. Observa-se então, nestes países industrializados, uma tendência para a substituição dos tensoativos sintéticos pelos naturais. Esta tendência é movida pela necessidade de produtos mais brandos, de substituição de compostos não biodegradáveis e pelo aumento da demanda por especificidade dos produtos (NITSCHKE; PASTORE, 2002). Os consumidores também iniciaram uma gradual e progressiva rejeição aos produtos sintéticos, em particular aos provenientes da indústria petroquímica. Em consequência, registra-se um retorno aos produtos naturais, cujo consumo nunca deixou de existir, ainda que em quantidades pequenas. Neste sentido, a indústria mundial de alimentos, bebidas, cosméticos, agroquímicos e a de produtos medicinais começaram um lento retorno aos produtos naturais (MAIMOM, 2000).

1.1.1. Tendência Verde

Sustentabilidade é uma palavra cada vez mais utilizada pelas empresas de diversos setores, e vem sendo responsável por uma mudança de comportamento dos consumidores e empresários. Ela impulsiona a busca por novos rumos para o desenvolvimento de matérias-primas e produtos, gestão ambiental, otimização de recursos energéticos, tratamento de resíduos, gestão de pessoas e comportamento de consumo (KEISKI, 2008; RIBEIRO, 2008; SACHS, 1996).

Pesquisas mostram haver um grupo considerável de consumidores que acha importante não consumir produtos com substâncias sintéticas, adotam produtos naturais e orgânicos por associarem a estes produtos maior segurança e estão dispostos a pagar um pouco mais por produtos que acreditam preservar o planeta (DELEU; PAQUOT, 2004; GOURSAUD et al., 2008; RIBEIRO, 2008).

Entretanto, o conceito de sustentabilidade vai muito além de fabricar produtos menos agressivos ao meio ambiente. Ribeiro (2008) define uma sociedade sustentável como aquela capaz de satisfazer suas necessidades sem comprometer as chances de atender as necessidades de sobrevivência das gerações futuras.

O conceito e a prática de sustentabilidade devem estar harmonizados e enraizados na cultura das empresas, produtos e consumidores. Não dá para uma empresa levantar a bandeira da sustentabilidade com práticas contraditórias (BASTOS, 2002; SACHS, 1996).

Os produtos chamados amigos do meio ambiente, “eco-friendly”, já atingem não só o mercado de cosméticos, mas estão presentes também nos produtos para o cuidado do lar que até pouco tempo estavam isentos desta tendência ambiental. O mercado vem testemunhando um grande número de lançamentos de produtos que empregam insumos de origem vegetal, o que indica que a demanda do consumidor por soluções eco-amigáveis para a limpeza está em ascensão (DELEU; PAQUOT, 2004; EUROMONITOR, 2008; MYERS, 1999).

Além dos produtos, a tendência ecológica afeta outras áreas como a modernização do processo de produção, de modo que seja racionalizado o emprego dos recursos naturais, tais como a água e materiais derivados do petróleo, e a energia. Embalagens também são afetadas, com um foco crescente no desenvolvimento das embalagens reutilizáveis (BASTOS, 2002; EUROMONITOR, 2008; KEISKI, 2008).

De acordo com os prospectos do Euromonitor (2008), em breve essa tendência transformar-se-á em norma, para que os produtos sejam feitos com ingredientes naturais e reivindicar-se-á credenciais eco-amigáveis.

Portanto um dos maiores desafios para a indústria química contemporânea é desenvolver-se ligada às necessidades humanas e ambientais, sem deixar de satisfazer interesses econômicos (LINDNER, 2005).

1.1.2. O uso de tensoativos oriundos de fontes renováveis

A busca por recursos renováveis e biodegradáveis para os grupos de tensoativos comerciais centrou-se nas gorduras naturais como a fonte para grupos hidrofóbicos nos hidratos de carbono e dos aminoácidos naturais (das proteínas) para grupos hidrofílicos (BALAN, 2006; MYERS, 1999).

Entre os novos tensoativos, obtidos a partir de fontes naturais e renováveis, disponíveis comercialmente, pode-se citar principalmente:

α -Metil Ester Sulfonados: Produzidos a partir da reação de ácidos graxos metil-esterificados com SO_3 . Normalmente empregam-se ácidos com cadeias contendo 12 a 18 carbonos. Apresentam boa biodegradabilidade e detergência (MYERS, 1999).

Derivados de aminoácidos: Uma característica comum a todos os derivados de aminoácidos é a presença de grupos amino e carboxil, por isso, são catiônicos em soluções ácidas, anfóteros em soluções neutras e aniônicos, em soluções básicas. São obtidos eficientemente por catálise química ou enzimática, possuem um mínimo de efeito irritante e baixa toxicidade (LORCA, 2007).

Biossurfatantes: Baseados nos compostos de origem microbiana, os biossurfatantes possuem alta capacidade emulsificante. São formados a partir de subprodutos metabólicos de bactérias, fungos e leveduras. O maior mercado para os biossurfatantes é a indústria petrolífera, onde são utilizados na produção de petróleo ou incorporados em formulações de óleos lubrificantes (DELEU; PAQUOT, 2004; NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Alquilpoliglucosídeos: São tensoativos não-iônicos, obtidos a partir da glicose e álcool graxo. São muito empregados na indústria de cosméticos, devido a sua baixa irritabilidade e boa compatibilidade com outros tensoativos (BAZITO, 2001; DELEU; PAQUOT, 2004; WARE; WAGHMARE; MOMIN, 2007).

A Tabela 1.1 apresenta os principais grupos de tensoativos comercializados, dividindo-os de acordo com sua origem.

Tabela 1. 1: Principais grupos de tensoativos, de acordo com sua origem.

Naturais	Sintéticos
Alquilpoliglucosídeos	Alcanolaminas
Biossurfatantes	Alquil e aril éter carboxilatos
Amidas de ácidos graxos	Alquil aril sulfatos
Aminas de ácidos graxos	Alquil aril éter sulfatos
Glucamidas	Alquil etoxilados
Lecitinas	Alquil sulfonatos
Derivados de proteínas	Alquil fenol etoxilados
Saponinas	Aminoóxidos
Sorbitol e ésteres de sorbitano	Betaínas
Ésteres de sacarose	Co-polímeros de óxido de etileno/propileno
Sulfatos de álcoois graxos naturais	Ácidos graxos etoxilados

Fonte: (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

1.2. Justificativa e relevância do trabalho proposto

A maioria dos tensoativos, existentes no mercado, é obtida a partir de matérias graxas. As fontes graxas convencionais incluem os óleos de côco, babaçu ou palma ou ainda os seus respectivos ácidos graxos.

O Brasil possui grandes vantagens para produção de óleos vegetais, pois apresenta geografia favorável, situa-se em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Além disso, a produção de oleaginosas em lavouras familiares torna-se uma alternativa importante para a erradicação da miséria no país (RIBEIRO et al.,

1999). O mercado é muito rico em óleos e manteigas, mas a produção de materiais mais elaborados como tensoativos ainda é insipiente.

Tendo em vista as oportunidades de mercado existentes para o desenvolvimento de produtos mais “verdes”, acredita-se que, no momento, dois produtos regionais podem ser objetos de projetos de investimento, com grandes probabilidades de sucesso. São eles: o Óleo de Castanha do Brasil e a Manteiga de Murumuru.

O Óleo de Castanha do Brasil é rico em ácidos graxos insaturados, linoleico e linolênico. A cadeia oléica é uma fonte interessante de matéria-prima pois, diferentemente da cadeia láurica, tem disponibilidade regular e não sofre impactos de sazonalidade. A cadeia oléica se destaca também, pelas propriedades condicionantes que confere às fibras, como maciez, suavidade e brilho. (DIEZ; CARAMÉZ, 2000).

A manteiga de Murumuru é rica em ácidos láurico, mirístico e oléico. Essa composição é semelhante à apresentada pelo óleo de babaçú, que possui amplo emprego na indústria (DIEZ; CARAMÉZ, 2000; HUNTER; FOWLER, 1998).

Além dos aspectos técnico-científicos mencionados, o emprego destes materiais como material de partida para a obtenção do referido tensoativo é uma forma de valorizar a riqueza da biodiversidade da região Amazônica e ainda propiciar o desenvolvimento sócio-econômico das comunidades de maneira sustentável e ambientalmente correta.

1.3. Objetivos da pesquisa

1.3.1 Objetivo Geral

Nesse trabalho pretende-se realizar a comparação entre novas matérias-primas e seus precursores, em relação às suas principais propriedades de aplicação na indústria de cuidado pessoal, além da síntese de dois novos tensoativos anfóteros, produzidas de forma sustentável com insumos da biodiversidade amazônica.

Os produtos cujas sínteses são descritas neste trabalho distinguem-se dos compostos convencionais pela fonte de ácidos carboxílicos, que são os óleos da Amazônia, os quais por apresentarem uma composição singular, permitem obter tensoativos com propriedades diferenciadas.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho e as propriedades físico-químicas entre os principais tensoativos empregados atualmente pela indústria de limpeza e higiene pessoal;
- Sintetizar e avaliar tensoativos derivados de óleos extraídos de oleaginosas da Amazônia;
- Incentivar o aproveitamento da biodiversidade da flora amazônica, com desenvolvimento de pesquisas locais e seu posterior aproveitamento industrial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tensoativos

Rosen (2004) define tensoativo como aquela substância que quando presente, mesmo em pequenas concentrações, em um sistema, possui a propriedade de adsorver à superfície ou interface e alterar sua energia livre. O termo interface indica a fronteira entre duas fases imiscíveis; e o termo superfície denota uma interface onde uma fase é gasosa, usualmente o ar.

Os tensoativos possuem uma estrutura característica que consiste em um componente molecular, que tem pouca atração pelo meio apolar, e unidades químicas que têm atração forte pelo meio apolar (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; SANCTIS, 1997).

Figura 2.1: Estrutura de um tensoativo.

Os materiais que possuem esse tipo de estrutura são chamados anfifílicos, indicando que têm alguma afinidade pelas duas fases (HOLMBERG et al. 2002; MYERS, 1999; OTTEWILL, 1983; ROSEN, 2004; SANCTIS, 1997).

As propriedades dos tensoativos originam do fato de que o grupo hidrofóbico, geralmente cadeias carbônicas, é forçado a se dissolver na água pelo grupo hidrofílico que está anexo na mesma molécula. A parcela hidrofóbica mostra grande tendência de fugir do contato com a água e assim se adsorve a superfície ou interface da solução (ROSEN, 2004).

Quando um tensoativo é dissolvido em um solvente, a presença do grupo liofóbico causa distorção desfavorável na estrutura do líquido, aumentando a energia livre total do sistema (ULLMANNS ..., 1994).

Em uma solução aquosa a distorção da estrutura da água, pelo grupo hidrofóbico, diminui a entropia total do sistema. Essa entropia é recuperada quando moléculas do tensoativo são transportadas à superfície e as moléculas de água associadas são liberadas. (MYERS, 1999; ULLMANNS ..., 1994).

Por outro lado, o grupo hidrofílico impede o tensoativo de ser expelido completamente como uma fase distinta. Assim, a estrutura anfifílica do tensoativo causa não somente a concentração do tensoativo na superfície e conseqüente redução da tensão de superfície da água, mas também a orientação da molécula com seu grupo hidrofílico na fase aquosa e seu grupo hidrofóbico orientado para fora dela, conforme Figura 2.2 (EL SEOUD et al., 2007; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; SANCTIS, 1997).

Figura 2.2: Orientação das moléculas na presença de tensoativos (MYERS, 1999).

A capacidade de adsorver as superfícies é uma das propriedades fundamentais de um tensoativo. A quantidade de tensoativo que se acumula nas interfaces depende de sua estrutura molecular e da natureza das duas fases envolvidas (HOLMBERG et al., 2002; SZYMCZYK et al., 2005).

2.1.1. Classificação dos Tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com sua aplicação como emulsificantes, como agentes espumantes, agentes molhantes, dispersantes ou similar. Entretanto a classificação mais adotada é baseada em seu caráter iônico (MYERS, 1999;

OTTEWILL, 1983; ROSEN, 2004), nestes os tensoativos são divididos de acordo com a natureza do grupo hidrofílico e os subgrupos são definidos pela natureza do grupo hidrofóbico. Assim, há quatro grupos principais de tensoativos:

Aniônicos - São aqueles que em solução aquosa se ionizam produzindo íons orgânicos negativos. Dentre os tensoativos aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (SANTOS et al., 2007). Os aniônicos são os maiores grupos de produtos disponíveis comercialmente e representam cerca de 70% do consumo mundial (ULLMANNS ..., 1994; SCHMITT, 2001).

Catiônicos - Possuem no grupo hidrofílico da cadeia um radical com carga positiva, ou seja, nestes tensoativos quem interage com a água é uma parte da molécula que possui caráter positivo, ao contrário dos tensoativos aniônicos. Não são compatíveis com os tensoativos aniônicos, formando com estes precipitados insolúveis. Tensoativos catiônicos representam somente 5% do consumo mundial. Devido à sua carga positiva, esses produtos apresentam afinidade a muitos substratos, aos quais conferem maciez, além de propriedades hidrofóbicas e antiestáticas (ULLMANNS ..., 1994).

Não-iónicos - as moléculas desses produtos não se ionizam em água e, portanto, não possuem nenhuma carga eletrônica. Sua solubilidade em água é devida à hidratação dos grupos hidrofílicos, via pontes de hidrogênio (SANCTIS, 1997; ULLMANNS ..., 1994). Possuem como características a compatibilidade com a maioria das matérias-primas utilizadas em cosméticos, baixa irritabilidade à pele e aos olhos, um alto poder de redução da tensão superficial e interfacial e baixos poderes de detergência e espuma. Estas características permitem que estes tensoativos sejam utilizados principalmente como agentes emulsionantes.

Zwittveriônicos - possuem dois ou mais grupos funcionais que, dependendo das condições do meio, podem ser ionizados em solução aquosa e adquirem as características de tensoativo aniônico ou catiônico. Uma carga dominará a outra, dependendo do pH da solução. O tensoativo se comportará como um catiônico, com valores baixos de pH, e, como aniônico, com valores altos de pH (ULLMANNS ..., 1994).

2.1.2. Breve História dos Tensoativos

Os primeiros tensoativos sobre os quais se tem relatos são os sabões de ácidos graxos, sua origem remonta a um período anterior ao século XXV a.C. (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999). As águas das chuvas arrastavam as gorduras dos animais e as cinzas de madeira das fogueiras pelas encostas do monte até o solo argiloso do rio Tibre. As mulheres que lavavam vestimentas na beira do rio perceberam que essa argila facilitava o seu trabalho (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007).

Os primeiros produtores de sabões usavam a gordura animal e cinzas de madeira e outras plantas que continham carbonato de potássio para produzir o sal neutralizado (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999). À medida que a mistura de gordura, cinzas e água eram fervidas, a gordura era saponificada, dando origem aos ácidos graxos livres, neutralizados no meio reacional (PEDRO, 2007).

Porém os sabões apresentavam como grande inconveniente, a queda de sua eficiência de limpeza quando em águas duras e águas ácidas, pois formavam substâncias insolúveis (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007).

Os primeiros detergentes sintéticos foram os óleos sulfonados, obtidos a partir do tratamento de óleos vegetais com ácido sulfúrico concentrado (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999). Os detergentes sintéticos são resultantes da indústria petroquímica. Eles começaram a ser usados intensamente a partir da Segunda Guerra Mundial, quando houve escassez de óleos e gorduras para a fabricação de sabão comum (TENSOATIVOS, 1979). Estes tipos de detergentes, diferentemente dos sabões, quando em águas duras e ácidas não formavam compostos insolúveis (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007).

Por volta de 1939-1945 nos Estados Unidos da América, foram desenvolvidos os alquilbenzeno sulfonatos, ou detergentes ABS, também referidos como DDB – dodecilbenzeno ou alquilbenzeno ramificado, produto da alquilação do benzeno com o tetrâmero do propileno (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007).

O mercado foi dominado pelo Alquilbenzeno Sulfonato sem nenhuma ameaça até 1960. Nesta época constatou-se o problema de poluição de águas, isto é, a utilização deste tipo de detergente passou a produzir densas camadas de espuma, gerando um problema ambiental (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007).

Descobriu-se, então, que a cadeia alquílica ramificada dificultava a ação dos microorganismos. Assim sendo, em 1964, os produtores de detergentes nos EUA

concordaram voluntariamente em modificar as suas formulações, empregando apenas o Linear Alquilbenzeno Sulfonato ocorrendo fato semelhante na Europa Ocidental, Figura 2.3. (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007).

Figura 2.3: Estrutura do ABS (a). Linear (b). Ramificado.

No Brasil, os produtos contendo Alquilbenzeno Sulfonado Ramificado continuaram à venda por tempo maior que nos países industrializados. A legislação brasileira envolvendo controle de poluição causada por detergentes nos cursos de água só foi promulgada no dia 15 de Janeiro de 1976, onze anos após a proibição da utilização destes produtos na Europa e nos Estados Unidos (ZAGO; PINO, 2008). Esse decreto foi amplamente criticado pelas indústrias produtoras de detergentes, em geral multinacionais que, em seus países de origem, produziam detergentes biodegradáveis. No final de 1980, dos detergentes produzidos e consumidos no Brasil, 80% ainda eram não biodegradáveis (ZAGO; PINO, 2008). A Tabela 2.1 apresenta um cronograma resumido da evolução dos tensoativos.

Tabela. 2.1: Evolução dos tensoativos.

Período	Tensoativo
a.C.	Sabões de ácidos graxos
Anos 20	Alquil sulfatos e Dodecilbenzeno sulfonatos
Anos 30	Alquilfenóis etoxilados, Amidas, Quaternários. Óxidos de aminas, Linear alquilbenzeno sulfonatos, Álcoois etoxilados, Copolímeros
Anos 40	Etoxilados/Propoxilados.
Anos 50	Alquil éter sulfatos, Alcano sulfonatos, Alfa olefina sulfonadas, Poliaminas.
Anos 60	Betaínas
Anos 70	Alquil poliglicosídeos, Ésteres metílicos sulfonados.
Anos 80	Glucamidas
Anos 90	Ésteres metílicos etoxilados
>2000	Monoglicerídeos sulfatados, Tensoativos geminados.

Fonte: (PEDRO, 2007).

2.2. Propriedades dos Tensoativos em Solução Aquosa

As propriedades dos tensoativos são a base de uma gama de aplicações importantes. A detergência depende da eficiência da substância tensoativa em solubilizar a sujeira e transportá-la no meio aquoso (PENTEADO; EL SEOUD; CARVALHO, 2007.) A facilidade de formar espuma em meio aquoso é também uma das características destas substâncias. Contudo, a mesma substância pode ser excelente para formar espuma e ter baixa ação detergente, ou ser um eficiente detergente e formar pouca espuma (MYERS, 1999).

2.2.1. Tensão Superficial

As moléculas no interior de um volume condensado de matéria sofrem a ação de forças de atração iguais em todas as direções, ao passo que aquelas situadas na superfície de separação estão submetidas à ação de forças não balanceadas (GUGLIOTTI, 2001; SANCTIS, 1997). Este desbalanceamento de forças (Figura 2.4) gera um excesso de energia na superfície, e isto define a tensão superficial.

Figura 2.4: Adsorção de um tensoativo na superfície do líquido (SANCTIS, 1997).

De acordo com Rosen (2004) a tensão superficial de um líquido é a medida da energia livre interfacial por unidade de área na interface limite entre o líquido e o ar. Substâncias condensadas (líquidos e sólidos) possuem tensão superficial porque a energia coesiva está presente entre suas moléculas. A existência de fases condensadas, especialmente o estado líquido, é o resultado da atração de Van der Waals entre as moléculas, na ausência de outros tipos de interações (ROSEN, 2004). A Figura 2.5 ilustra a rede formada pelas moléculas de água na superfície de separação.

Figura 2.5: Representação esquemática da superfície de separação.

Materiais que possuem alta energia coesiva devem possuir alta tensão superficial, como os sólidos, em contrapartida as substâncias gasosas possuem baixa energia coesiva, portanto não apresentam tensão superficial, conforme ilustra a Figura 2.6. (ZAGO; PINO, 2008).

Figura 2.6: Tensão superficial de substâncias com diferentes polaridades (ZAGO; PINO, 2008).

A unidade de tensão superficial é definida como energia por unidade de comprimento mNm^{-1} , e representa o trabalho necessário para expandir a superfície de um líquido em 1 cm^2 (GUGLIOTTI, 2001; ULLMANNS ..., 1994). A região do espaço compreendida entre a vizinhança de duas fases imiscíveis é geralmente referida como interface e representa a região de transição, entre as fases (ROSEN, 2004).

A tensão interfacial entre um líquido puro e seu vapor, ou entre dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, reflete as diferenças das forças de atração atuando nas moléculas da interface como um resultado das diferenças de densidade ou composições químicas das duas fases (GUGLIOTTI, 2001; ULLMANNS ..., 1994).

Existem vários métodos experimentais para a determinação da tensão superficial. Pode-se determiná-la por medida da pressão máxima da bolha, capilaridade e força necessária para desprender um anel da superfície do líquido, por meio de uma balança de torção (SANCTIS, 1997). A escolha do método depende da precisão desejada, disponibilidade do equipamento e condições experimentais.

O mais utilizado é o chamado método do anel, no qual se mede a força necessária para desprender um anel de platina da superfície ou interface através do braço de uma balança ou torção provocada em um fio, o que se constitui no tensiômetro de Du Noüy (SANCTIS, 1997). Essa técnica é descrita pela norma ASTM D1331 e tem sido amplamente empregada tanto para medidas de tensão superficial como tensão interfacial de líquidos, incluindo soros, óleos e suspensões coloidais, Figura 2.7 (DOSCHER; MYERS; ATKINS JR, 1950; EXEROWA; PLATIKANOV, 2008; KOTHEKAR et al., 2007).

Figura 2.7: Esquema simplificado de um tensiômetro de anel.

Uma das vantagens deste tipo de tensiômetro é a rapidez da medida, entretanto, requer um volume grande de amostra (da ordem de 20 mL) e em muitos casos a quantidade de amostra disponível é o fator determinante na escolha do método. Outra vantagem do método do anel é a eliminação de cálculos matemáticos para a obtenção da tensão superficial, que pode ser lida diretamente na escala do instrumento.

A tensão superficial é possivelmente uma das propriedades mais importantes usadas na caracterização dos tensoativos (WARSZYŃSKI; WANTKE; FRUHNER, 2001). Pode-se dizer que a maioria das propriedades dos tensoativos depende de sua eficiência na redução da tensão superficial, pois é a relação entre a estrutura química, a velocidade e o grau de adsorção na interface ou superfície, que diferencia os vários tipos de tensoativos e, com isso, determina sua utilização.

2.2.2. Concentração Micelar Crítica

A adição de um tensoativo à água provoca o surgimento de interações entre sua parte apolar e o meio. Como as forças de interação intermoleculares entre as moléculas de água presentes na superfície e o grupo apolar do tensoativo são menores do que entre duas moléculas de água, reduz-se o poder de contração da superfície ou tensão superficial (PIRES, 2002; ROSEN, 2004).

A progressão na adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces de modo que a partir de uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica (c.m.c.) tem-se a saturação do meio e formação de agregados denominados micelas, conforme ilustra a Figura 2.8 (ULLMANN'S ..., 1994).

Figura 2.8: Progressão na adição de um tensoativo à água.

A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução. A Figura 2.9 mostra duas diferentes configurações de micelas (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; SANTOS et al., 2007; ULLMANN'S ..., 1994). A micelização é um mecanismo alternativo de adsorção às interfaces, para afastar o grupo hidrofóbico do contato com a água e com isso reduzir a energia livre no sistema. Quando a distorção provocada pelo grupo hidrofóbico do tensoativo é pequena há pouca tendência de micelização (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; ULLMANN'S ..., 1994).

Figura 2.9: Diferentes formas micelares (a) Micela em uma emulsão água em óleo. (b) Micela em uma emulsão óleo em água.

Borsato, Galão e Moreira (1999), comentam que as micelas são responsáveis pela maioria das propriedades detergentes e suas utilizações. Os fenômenos de umectação, emulsão, dispersão, são devidos a micelas complexas presentes nas soluções (BAZITO, 2001; HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; PIRES, 2002).

É importante ressaltar que estas estruturas são dinâmicas, ou seja, constantemente há um fluxo de moléculas formando micelas ou adsorvendo à superfície. As micelas existem em equilíbrio com as moléculas de tensoativo que permanecem dispersas na solução, em concentração igual à concentração micelar crítica (Figura 2.10). Este equilíbrio é um processo dinâmico, em que moléculas de tensoativo abandonam a micela a

uma velocidade igual àquela com que moléculas existentes na solução se integram na micela.

Figura 2.10: Equilíbrio dinâmico entre as moléculas que abandonam a micela e as que se integram à micela.
Fonte Cognis Brasil

A formação de micelas é acompanhada por mudanças distintas em várias propriedades físicas da solução, tais como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (BAZITO, 2001; HOLMBERG et al., 2002; LINDMAN, 1983; MYERS, 1999; PIRES, 2002; ROSEN, 2004; SANTOS et al., 2007).

Dessa forma a c.m.c. de um tensoativo pode ser determinada através do estudo da variação de suas propriedades físicas, em função da concentração do mesmo (BAZITO, 2001; HOLMBERG et al., 2002; MORAES; REZENDE, 2004; MU et al., 2001; MYERS, 1999; PIRES, 2002; SANCTIS, 1997). A Figura 2.11 mostra a variação de algumas propriedades em função do aumento da concentração de tensoativo. Observa-se que acima da c.m.c. a pressão osmótica e a tensão superficial mantem-se praticamente constantes. A turbidez e a solubilização aumentam embora em proporções diferentes, a condutividade e a auto-difusão diminuem e a Ressonância magnética nuclear não apresenta correlação direta.

Figura 2.11: Principais propriedades relacionadas à c.m.c. (HOLMBERG et al., 2002).

Bazito (2001) comenta que as diferentes técnicas de determinação da c.m.c. apresentam valores divergentes, sendo estas diferenças da ordem de até 50%, em seus valores. Essa variação é devido ao fato de que a micelização não é uma transição abrupta de fase, o processo ocorre numa faixa finita de concentração.

Os dois métodos mais comuns são através da medida da tensão superficial e da solubilidade (SANCTIS, 1997). Para tensoativos aniônicos, a condutividade é uma técnica eficiente para a medida da c.m.c.. Entretanto, como há muitas propriedades físico-químicas envolvidas no processo de micelização, há outras possibilidades como medidas de difusão, RMN (Ressonância magnética nuclear) e espectroscopia de fluorescência (HOLMBERG et al., 2002).

Fatores que interferem no valor da c.m.c.

A c.m.c depende da estrutura do tensoativo: tamanho da cadeia apolar, e das condições do meio: concentração iônica, contra-íons, temperatura etc (BAZITO, 2001; GUGLIOTTI, 2001; PIRES, 2002; WARSZYŃSKI; WANTKE; FRUHNER, 2001). Rosen (1972) cita alguns fatores estruturais que inibem a micelização e, portanto, aumentam o valor da c.m.c: diminuição do grupo hidrofílico, ramificações ou insaturações, movimento do grupo hidrofílico para o centro da molécula, entre outros. Os principais fatores são:

A- Eletrólitos

O efeito de um eletrólito é um importante aspecto na micelização, sobretudo para tensoativos iônicos (GUGLIOTTI, 2001; IVANOV et al., 2007; PIRES, 2002), em sua presença, a repulsão eletrostática entre a parte polar dos tensoativos é amenizada devido à interação com o contra íon, conforme ilustra a Figura 2.12. Essa diminuição da repulsão eletrostática possibilita que maior número de moléculas coexista na solução, aumentando assim o valor da c.m.c (BAZITO, 2001; ULLMANNS ..., 1994).

Figura 2.12: Camada dielétrica formada entre o tensoativo e o eletrólito (BAZITO, 2001).

Para tensoativos de cadeia curta, esse efeito é moderado, mas para cadeias longas é muito expressivo (BALAN, 2006; HOLMBERG et al., 2002; PIRES, 2002). A valência do contra-íon também é significativa, sobretudo para tensoativos iônicos (IVANOV et al., 2007; PIRES, 2002). Enquanto contra-íons inorgânicos monovalentes praticamente não alteram o valor da c.m.c, um contra-íon com valência 2 resulta numa redução da c.m.c. aproximadamente da ordem de 4 vezes (HOLMBERG et al., 2002).

B- Temperatura

O efeito da temperatura na c.m.c é complexo, e pode tanto aumentar como diminuir seu valor. Seu aumento causa o decréscimo na hidratação do grupo hidrofílico e isso favorece a micelização. Por outro lado, também leva a ruptura da estrutura aquosa ao redor do grupo hidrofóbico, e isso desfavorece a micelização. (ROSEN, 2004; ULLMANNS ..., 1994; WARSZYŃSKI, WANTKE; FRUHNER, 2001). O primeiro comportamento, decréscimo na hidratação do grupo hidrofílico, se observa para os tensoativos não iônicos e desidratação do grupo hidrofóbico para os iônicos (ROSEN, 2004; ULLMANNS ..., 1994).

C- Grupo Hidrofóbico

O número de átomos de carbono presentes na cadeia alquílica da parte hidrofóbica de uma série homóloga de tensoativos é um fator determinante de sua c.m.c.. O aumento da cadeia carbônica provoca um aumento da hidrofobicidade do monômero, diminuindo a c.m.c. e aumentando o tamanho da micela (HOLMBERG et al., 2002; PIRES, 2002; ULLMANNS ..., 1994). Entretanto, quando o número de carbonos excede a 16 não há maior variação na c.m.c. com o aumento da cadeia, ao ultrapassar 18 carbonos a c.m.c. praticamente não se altera (ROSEN, 2004).

Para tensoativos não iônicos e anfóteros esse efeito é muito mais acentuado. Ware, Waghmare e Momin (2007), estudaram o comportamento de tensoativos não aniônicos, alquilpoliglucosídeos, aumentando o tamanho das cadeias carbônicas. Foi observado um declínio acentuado nos valores da c.m.c. com o aumento no comprimento da cadeia. A introdução de um grupo polar, como O ou OH, na cadeia hidrofóbica geralmente causa um significativo aumento na c.m.c.. O átomo de carbono cujo grupo polar está ligado perde sua atividade na c.m.c., e se este átomo de carbono estiver ligado também ao grupo hidrofílico da molécula, a c.m.c. será tal como se este átomo de carbono não estivesse presente na molécula (ROSEN, 2004).

D- Grupo Hidrofílico

Tensoativos iônicos, em geral, possuem c.m.c. muitos maiores que os não iônicos, contendo grupos hidrofóbicos equivalentes. A relação depende do tamanho da cadeia carbônica (HOLMBERG et al., 2002; ROSEN, 2004). Catiônicos têm c.m.c. levemente superior aos aniônicos. Para os não iônicos derivados do óxido de etileno, há uma leve elevação na c.m.c. com o aumento da parte polar (HOLMBERG et al., 2002).

A posição do grupo hidrofílico, dentro da molécula também afeta a c.m.c. A movimentação do grupo da posição terminal para uma região central, aumenta a c.m.c.. Moléculas que contenham mais do que um grupo hidrofílico também sofrem aumento na c.m.c. (MYERS, 1999).

Grupos hidrofílicos pequenos permitem que os contra-íons se aproximem da interface micelar, fazendo com que o grau de dissociação seja pequeno. Isso diminui a carga efetiva da micela o que resulta em um aumento da c.m.c.. Por outro lado, grupos

hidrofílicos grandes não permitem a aproximação dos contra-íons, aumentando o grau de dissociação e diminuindo a c.m.c. (BAZITO, 2001; HOLMBERG et al., 2002; PIRES, 2002).

2.2.3. Viscosidade

Viscosidade é a propriedade associada a resistência que o fluido oferece a deformação por cisalhamento. Viscosidade descreve a resistência interna de um fluido para fluir e deve ser pensada como a medida do atrito do fluido. É comumente percebida como a espessura do líquido, ou a resistência ao vazamento. A viscosidade de um fluido está relacionada à sua quantidade de fricção interna. Devido à estrutura interna ou a atração entre as moléculas, um sistema pode se comportar como se fosse constituído de camadas conectadas. Quando uma tensão de cisalhamento é aplicada à camada superior, as camadas inferiores vão sofrer ação desta força também, embora em menor intensidade. Isaac Newton postulou uma correlação linear entre a força aplicada e a mudança de velocidade: o dobro da força resultaria em dobro da velocidade. Todos os líquidos que cumprem essa correlação linear são chamados fluidos Newtonianos. Nestes casos, a viscosidade é independente da velocidade de agitação. Sistemas que apresentam viscosidades diferentes, dependendo da tensão de cisalhamento são chamados de fluidos não-newtonianos (WERNER, 2006).

Tensoativos em solução aquosa formam micelas que assumem diferentes tipos de geometria dependendo do tipo de molécula, teor de ativos, presença de eletrólitos e solventes ou adição de co-tensoativos (KLOTZ, 2007). Rehage e Hoffman (1988) comentam que soluções diluídas de tensoativos iônicos e não iônicos normalmente possuem um comportamento Newtoniano, com viscosidades muito próximas à da água. Ao contrario destas soluções simples, há sistemas tensoativos com complexas propriedades viscoelásticas.

Os eletrólitos diminuem as forças de repulsão entre as moléculas carregadas dos tensoativos, permitindo que estas se aproximem. Isso provoca uma reorganização do sistema com maior número de moléculas de tensoativos por micela, alterando as suas formas originais de aproximadamente esféricas para lamelares ou tubulares. Como consequência, ocorre a compactação dessas micelas, diminuindo a mobilidade do sistema.

O efeito macroscópico é o aumento da viscosidade (KLOTZ, 2007; PEDRO, 2007). Para os tensoativos não iônicos, a adição de eletrólitos não produz grandes variações, pois suas interações são predominantemente forças de Van der Waals, não havendo assim repulsão eletrostática (ULLMANNS ..., 1994).

Rehage e Hoffman (1988) comentam que em baixas concentrações ocorrem micelas em formatos de bastonetes (“rodlike”), que permanecem distantes na solução e, portanto sua influência na viscosidade é quase nula. Com o aumento na concentração de eletrólito, estas micelas começam a se aproximar e se sobrepor, formando estruturas hexagonais e fornecendo um aumento da viscosidade, até atingir um máximo (Figura 2.13). Com a progressão na adição de sal, a estrutura se reorganiza em agregados lamelares. Nesta fase ocorre a queda da viscosidade e a solução apresenta comportamento gel (REHAGE; HOFFMAN, 1988).

Figura 2.13: Comportamento das micelas com o aumento na concentração de eletrólito (KLOTZ, 2007).

Considerando que cada molécula de tensoativo está vinculada a um íon negativo, nesta fase haverá um grande excesso de eletrólitos na solução e a viscosidade ainda será bem maior que a inicial. Esse excesso de eletrólitos provoca uma diminuição drástica da solubilidade do tensoativo em água, e também pode provocar turvação e separação de fases. (KLOTZ, 2007).

O espessamento depende diretamente da estrutura dos tensoativos envolvidos, da formulação e da sua interação com o eletrólito e a água. Os produtos que reduzem a solubilidade das micelas funcionam como espessantes, enquanto aqueles que aumentam sua solubilidade reduzem a viscosidade do sistema e atuam como hidrótopos (PEDRO, 2007).

Os eletrólitos com um tamanho maior, considerando seu raio hidratado, ou uma maior carga podem ser mais estreitamente ligados à superfície das micelas e, portanto, tem a capacidade de diminuir mais eficientemente a carga de sua superfície, promovendo assim o seu crescimento (BAZITO, 2001). Este efeito de diminuir a carga da superfície das micelas é acentuado pela concentração de sal e faz com que a capacidade do $MgCl_2$ de promover o espessamento seja maior do que a do $NaCl$ (WANG, 1993).

2.2.4. Espuma

Compreender as leis básicas que governam a formação da espuma e o exame das características químicas dos materiais que as produzem e sustentam é de grande importância.

2.2.4.1. Formação e estrutura da espuma

Espuma é uma estrutura na qual um gás é aprisionado em celas cujas paredes são formadas de uma fina camada de líquido. Rosen (2004) define espumas como sistemas de duas fases termodinamicamente instáveis, com estrutura semelhante à de um favo de mel, onde as células possuem a forma de um poliedro e cujas paredes consistem de um filme líquido, Figura 2.14.

Figura 2.14: Foto da estrutura de uma espuma.

De acordo com Holmberg et al. (2002) há duas condições necessárias para a formação da espuma: espumas somente ocorrem em misturas, ou seja, líquidos puros não promovem espuma e o filme de espuma deve apresentar elasticidade.

Substâncias puras não têm a capacidade de formar espuma porque é necessária a presença de um soluto capaz de adsorver na interface Gás/Líquido, produzindo assim um filme, que irá aprisionar o gás formando a bolha. A capacidade do filme, de aprisionar o gás é devida à elasticidade de sua película e constitui a segunda condição para a formação e estabilidade das espumas (EISNER et al., 2007; HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004).

Morfologicamente a fase gasosa da espuma precisa estar dispersa na forma de bolhas. O processo de dispersão do gás pode ser realizado por meio de agitação, batimento ou por borbulhamento do gás no líquido (MALYSA; LUNKENHEIMER, 2008; WEAIRE; PHELAN, 1996).

Devido à natureza termodinâmica das forças envolvidas em sua formação, a espuma possui uma estrutura ordenada. Myers (1999) classifica dois tipos de espuma, de acordo com sua morfologia :

- Esférica: Bolhas esféricas extensamente separadas
- Poliédrica: bolha tendo películas estreitas de muito baixa curvatura que as separa da fase dispersa.

A Figura 2.15 ilustra estas morfologias.

Figura 2.15: Diferentes morfologias da espuma. (a) Bolhas esféricas. (b) Bolhas poliédricas (MYERS, 1999).

As bolhas esféricas geralmente possuem diâmetro pequeno e são formadas quando a tensão superficial é alta e o volume de gás difundido é baixo. A forma poliédrica ocorre quando a tensão superficial é baixa, as bolhas se tornam grandes e deformam para outras morfologias (EISNER et al., 2007).

Essa classificação morfológica de espuma é útil porque cada tipo de espuma sofre mudanças distintas com o tempo, conduzindo para seu desmoronamento ou uma configuração persistente (EISNER et al., 2007; FIGUEREDO; RIBEIRO; SABADINI 1999; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; WEAIRE; PHELAN, 1996).

Em uma espuma ideal, todas as bolhas possuem o mesmo tamanho e sua forma é pentagonal. Devido à essa morfologia onde quer que três bolhas se encontrem, formam três ângulos iguais de 120° , com isso é atingido o equilíbrio mecânico. Entretanto, na condição real haverá uma variedade de formas e tamanhos distantes do ideal (WEAIRE; PHELAN, 1996).

A uniformidade na distribuição e no tamanho das bolhas está sujeita às irregularidades do dispositivo através do qual o gás é introduzido. Fatores como velocidade do gás e concentração de tensoativo nas células e, sobretudo, a natureza química dos agentes tensoativos são também significativos na estruturação da espuma (MALYSA; LUNKENHEIMER, 2008).

Contudo, independente da maneira como o gás se difunde, as bolhas formadas na solução migram para a superfície, onde se concentram. A coluna de espuma se forma quando o número de bolhas que chegam à superfície excede ao número de bolhas que se rompem (MALYSA; LUNKENHEIMER, 2008).

2.2.4.2. Estabilidade da Espuma

Espuma e filmes de espuma tem sido objeto de estudo em muitos trabalhos, porém estes fenômenos ainda não estão totalmente esclarecidos. Rosen (2004) postula que o mecanismo de elasticidade do filme depende basicamente de dois comportamentos da tensão superficial em solução aquosa (Figura 2.16):

- Triângulo de Gibbs ou Fronteira de Plateau
- Efeito Marangoni

Figura 2.16: Esquema representando os canais de Plateau. (a) Encontro de 3 bolhas adjacentes. (b). Canal de Plateau (ROSEN, 2004).

De acordo com o primeiro mecanismo quando três ou mais bolhas se encontram, as superfícies do filme sofrem uma curvatura, formando a chamada Fronteira de Plateau ou Triângulo de Gibbs, que consiste no ponto de interface entre 3 bolhas adjacentes (ROSEN, 2004).

Os três filmes adjacentes encontram-se ao longo de uma linha curva com ângulos de 120° entre eles (Figura 2.16 (a)). Quando ocorre a ruptura de uma bolha da espuma, a estrutura se rearranja de modo a manter essa conformação (EISNER et al., 2007; FIGUEREDO; RIBEIRO; SABADINI 1999; GUGLIOTTI, 2001; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; WEAIRE; PHELAN, 1996).

As colunas de líquido, formadas pelo encontro dos filmes, estão interconectadas, estruturando uma rede que constitui a fase líquida da espuma (Figura 2.17). Devido à curvatura interfacial, nos canais a pressão é menor e o filme é mais espesso, o que leva a uma sucção capilar para a área dos pontos de interseção (FIGUEREDO; RIBEIRO; SABADINI, 1999; MYERS, 1999).

Figura 2.17: Canais de Plateau (FIGUEREDO; RIBEIRO; SABADINI, 1999).

Conforme o líquido escoar, moléculas do tensoativo são carregadas com o fluxo produzindo irregularidades na sua concentração ao longo da superfície do filme. Devido à variação local de tensão superficial do filme, as moléculas difundem-se tentando restabelecer a tensão superficial de equilíbrio provocando, assim, uma força oposta ao fluxo de escoamento (FIGUEREDO; RIBEIRO; SABADINI, 1999; MYERS, 1999).

Esse movimento não é somente superficial, pois carrega líquido presente entre as interfaces. A elasticidade aumenta a resistência do filme e contribui para que sua espessura seja mantida por mais tempo. Essa movimentação para a manutenção do equilíbrio da tensão superficial é conhecida como efeito Marangoni (GUGLIOTTI, 2001).

Segundo Rosen (2004), as teorias de elasticidade são complementares. A habilidade do filme de espuma em restaurar deformações locais é resultado do efeito combinado da elasticidade de Gibbs, que considera a tensão superficial de equilíbrio, e da elasticidade de Marangoni, efeito este mais superficial, associado às variações instantâneas de tensão superficial.

A película líquida entre duas bolhas estoura por causa de flutuações espontaneamente crescentes da espessura. A diferença entre uma espuma instável e uma persistente é causada pelos tensoativos adicionados. A presença dos tensoativos permite a formação de uma película estável que, mesmo com as crescentes flutuações da espessura não se rompe facilmente (HÉDREUL; FRENS, 2001).

O tempo de vida da espuma é governado pela progressão destes mecanismos (EISNER et al., 2007). Nos estágios iniciais, onde as películas existentes entre bolhas do gás são relativamente espessas, a gravidade pode ter uma contribuição significativa. Com a diluição das películas, devido ao escoamento pelos Canais de Plateau, a espessura se reduz

a apenas alguns nanômetros e os efeitos da gravidade tornam-se não representativos (MYERS, 1999).

Mishra et al (2005) afirma que em muitos casos, as contribuições dos tensoativos nos filmes de espuma podem ser descritas por duas forças: a repulsão da dupla camada elétrica na superfície do filme e as forças de atração de Van der Waals.

No primeiro caso, em presença de eletrólitos, a distância entre dois filmes de espuma adjacentes diminui a partir de vários centésimos de nanômetros a alguns nanômetros (EXEROWA; PLATIKANOV, 2008), pois na presença de contra-íons, a repulsão eletrostática entre a cabeça polar dos tensoativos é amenizada.

Em alta concentração de eletrólitos, as forças de Van der Waals tornam-se a única interação entre as interfaces, pois sob tais condições, a distância entre dois filmes de espuma adjacentes é tão pequena que as forças de repulsão estérica das duas camadas de tensoativo adsorvidos tornam-se limitantes, conforme Figuras 2.18 (a) e (b). Estes filmes de equilíbrio são chamados Filmes Pretos de Newton (NBF) e possuem espessuras de cerca de 3-6 nm, dependendo das dimensões do tensoativo. (MISHRA et al., 2005; FARAJZADEH; KRASTEV; PACELLI, 2008). São assim chamados porque filmes com uma espessura inferior a 50 nm aparecem cinza ou pretos, quando se observa a luz refletida.

Figura 2.18: Representação do canal entre dois filmes de espuma adjacentes. (a). Estágio inicial: distância entre os dois filmes é grande. (b). Fase final, a água foi drenada e a distância entre dois filmes é diminuída até o limite da repulsão pelas forças de Van der Waals (MISHRA et al., 2005).

Nestes filmes de equilíbrio (NBF), o líquido foi demasiadamente drenado para fora da película, que se tornou tão fina que é incapaz de refletir a luz incidente. Como sua

espessura é cada vez menor, a espuma torna-se instável e desmorona-se (FARAJZADEH; KRASSTEV; PACELLI, 2008).

2.2.4.3. Relações entre a Estrutura do Tensoativo e sua Espuma.

De acordo com Myers (1999), a relação entre o poder espumante de um tensoativo e sua estrutura química pode ser muito complexa. A correlação é complicada pelo fato que não há uma relação direta entre a habilidade de uma estrutura gerar a espuma e sua habilidade de estabilizar essa espuma.

A quantidade de espuma produzida pelos membros de uma série de homólogos atravessa um máximo com aumento do tamanho da cadeia carbônica, uma vez que cadeias maiores baixam a tensão superficial mais rapidamente, entretanto uma cadeia demasiado grande possui baixa solubilidade na água (MYERS, 1999).

Ramificações na cadeia baixam a tensão superficial mais rapidamente do que uma cadeia linear, entretanto a ramificação aumenta a c.m.c. reduzindo assim a elasticidade do filme, o que trará um sistema com altura inicial de espuma mais elevada, porém menor estabilidade. O mesmo ocorre se o grupo hidrofílico da molécula for movido da extremidade para seu núcleo (MYERS, 1999).

Os tensoativos iônicos possuem grande estabilidade de espuma devido à formação da camada dielétrica na qual ocorre a repulsão eletrostática entre os dois lados do filme. A eficácia destes tensoativos é favorecida pela presença dos contra-íons, como visto anteriormente (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 1972; SANCTIS, 1997).

Vikingstad, Aarra e Skauge (2006) investigaram o comportamento de espuma para tensoativos fluorados comparando-os a um tensoativo sulfonado. Os estudos foram realizados com a variação na concentração dos tensoativos, com e sem a adição de óleos. Observou-se que a eficácia na geração de espuma está relacionada com a concentração de tensoativo. Na ausência de óleo, todos apresentaram alturas de espuma independentes da força iônica, em sua presença, entretanto, somente o tensoativo fluorado praticamente não foi afetado (VIKINGSTAD; AARRA; SKAUGE, 2006).

Os tensoativos não iônicos geram menos espuma que os aniônicos em solução aquosa. Tais materiais possuem moléculas que ocupam grandes volumes, o que torna

difícil a difusão e adsorção a um grau significativo, impedindo a formação de filmes elásticos e homogêneos (ROSEN, 2004).

Ware, Waghmare e Momin (2007), estudaram as propriedades de espuma dos tensoativos não iônicos Octilpoliglucosídeo, Decilpoliglucosídeo e Laurilpoliglucosídeo, comparando-os ao Lauril Sulfato de Sódio, tendo sido empregado o método da proveta. O maior poder espumante e também estabilidade de espuma foi observado para o Decilpoliglucosídeo, que possui predominância de cadeias C10. O mesmo comportamento foi observado por Gonçalves (1999), que realizou um estudo empregando o método da proveta, para 4 diferentes condições. Foram empregados o Decilpoliglucosídeo (DPG) e o Laurilpoliglucosídeo (LPG) nas mesmas concentrações. A Figura 2.19 apresenta os resultados obtidos.

Figura 2.19: Resultados dos testes de espuma em diferentes condições. LPG se refere ao Lauril Glucosídeo e DPG ao Decil Glucosídeo (GONÇALVES, 1999).

O poder espumante pode sofrer também influência da solubilidade. Esta deve ser equilibrada de modo que a molécula seja solúvel o bastante para alcançar uma concentração significativa na solução, mas insolúvel o suficiente para que a adsorção e conseqüente formação do filme de espuma ocorram (HOLMBERG et al., 2002).

Grupos funcionais hidratáveis, também favorecem a estabilidade da espuma, pois estes irão diminuir a taxa de migração do tensoativo para a superfície e também seguram as moléculas de água, dificultando seu escoamento (ROSEN, 1972).

2.2.4.4. Métodos de Medida de Espuma

Há muitas formas de estudar o comportamento das espumas, entretanto a maioria dos ensaios mede o tempo de vida e o volume de espuma formado. Por meio da altura inicial da espuma pode-se avaliar o poder espumante do tensoativo, isto é sua habilidade em formar as bolhas; o tempo de vida ilustra sua capacidade de manutenção das bolhas, ou seja, a estabilidade da espuma (HOLMBERG et al., 2002; MALYSA; LUNKENHEIMER, 2008; MYERS, 1999; SANCTIS, 1997).

Os dispositivos empregados para as avaliações da espuma podem ser divididos basicamente em duas classes: aqueles cuja espuma é formada por agitação mecânica da solução tensoativa e aqueles em que o gás é borbulhado na solução (LUNKENHEIMER; MALYSA, 2003; SCHWARTZ; PERRY; BERCH, 1966).

Holmberg et al. (2002) apontam como desvantagens, para os métodos nos quais a espuma é formada por agitação, sua dependência do operador, da viscosidade e volume do líquido assim como do tamanho e forma do aparato. Entretanto, fixando-se os parâmetros, torna-se possível comparar diferentes tensoativos e relacionar os dados de espuma com sua estrutura química.

O método “Bartsch” (agitação) e Ross-Miles são os mais comumente aplicados para estudar o comportamento da espuma (HOLMBERG et al., 2002; KOTHEKAR et al., 2007; MALYSA; LUNKENHEIMER, 2008; MYERS, 1999; SANCTIS, 1997). No primeiro, certa quantidade de solução é vigorosamente agitada em um cilindro vedado, a espuma é então formada por agitação e forma uma coluna medida por meio de uma régua ou graduação no cilindro (KOTHEKAR et al., 2007; LUNKENHEIMER; MALYSA, 2003). O método de Ross-Miles consiste em verter 200 mL, de uma solução tensoativa, a

90 cm de altura, em um tubo de 50 mm de diâmetro sobre 50 mL dessa mesma solução. Esse método corresponde à norma ASTM D1173-53, e é o mais difundido. Ambos permitem medir tanto a explosão de espuma quanto sua estabilidade (HOLMBERG et al., 2002; KOTHEKAR et al., 2007; LUNKENHEIMER; MALYSA 2003; MYERS, 1999; SANCTIS, 1997; SCHWARTZ; PERRY; BERCH, 1966). A Figura 2.20 ilustra diferentes equipamentos.

(a)

(b)

(c)

Figura 2.20: Fotos de diferentes equipamentos de formação de espuma. (a) Método de agitação. (b) Método de rotação. (c) Método da Proveta.

Para avaliar espumas instáveis, que se rompem rapidamente, o método mais empregado é o desenvolvido por Bikerman, onde o gás é borbulhado através da solução gerando a espuma. A leitura é realizada quando a altura de espuma atinge o estado estacionário (HOLMBERG et al., 2002).

2.2.5. Detergência

Detergência é o termo empregado para descrever o poder de limpeza dos tensoativos. Há na literatura vários estudos sobre esse tema, mas somente nos últimos anos alcançou-se uma compreensão maior sobre esse assunto (BARKER; KERN, 1950; DIEHL; CROWF, 1931; GRIESINGER; NEVISON, 1950; GRUNTFEST; YOUNG, 1948; HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; SANCTIS, 1997; SCHWARTZ, 1971; SCHWUGER, 1982; TONGCUMPOU et al., 2003; ULLMANNS ..., 1994; WINGRAVE; MATSON, 1981; WOLFROM, 1958).

A diferença essencial entre um tensoativo denominado detergente e os demais tensoativos reside em sua habilidade de remoção de sujidades. Essa capacidade está intimamente ligada às suas propriedades de umectância, redução da tensão superficial, formação de agregados micelares e emulsões (ULLMANNS ..., 1994).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (2003) estabelece que a ação de detergência “é o processo de remoção de sujidade usando um detergente ou tensoativo”. De maneira geral, o processo de detergência pode ser definido como a remoção da sujidade de um substrato imerso em um banho, geralmente com a aplicação de força mecânica, na presença de uma substância química que diminua a adesão da sujidade ao substrato. O processo também inclui a suspensão da sujidade e seu enxágue.

Verma e Kumar (1998) definem detergência como um fenômeno complexo, descrito pelo processo de transferência de massa, que inclui a adsorção do tensoativo em várias interfaces, descolamento de materiais da superfície e suspensão destas moléculas em micelas do tensoativo, ou como gotas emulsionadas.

Com isto fica claro que o tensoativo não age por si só, o processo de detergência começa com imersão do substrato no banho, o tensoativo promove a umectação da superfície suja e assim permite a lavagem, Figura 2.21.

Figura 2.21: Ação de umectação de um tensoativo

Conforme comenta Woollatt (1985) a água não molha a superfície levemente graxa do tecido, ela forma gotas na superfície. A adição de tensoativo diminui a tensão superficial da água conferindo à solução a propriedade de molhabilidade, ou a capacidade da água permear na fibra.

Em geral, três elementos são presentes no processo de limpeza (SCHWARTZ, 1971):

- O substrato: superfície a ser limpa;
- A sujidade: material que deve ser removido do substrato no processo de limpeza;
- A solução de limpeza ou banho: líquido que é aplicado ao substrato para remover a sujidade.

Não existe um mecanismo único de limpeza, a dificuldade em desenvolver um mecanismo unificado para o processo de limpeza reside na quase infinita variedade dos primeiros dois elementos - o substrato e a sujidade. O substrato pode variar de uma superfície insensível, suave, rígida como uma chapa de vidro para uma suave, porosa como um pedaço de algodão ou lã. A sujidade pode ser líquida ou sólida (geralmente uma combinação de ambos), iônica ou não iônica, inerte ou reativa em relação ao banho. O banho usado é geralmente uma solução aquosa de diferentes materiais, coletivamente chamado de detergente (GRUNTFEST; YOUNG, 1948; MYERS, 1999; ROSEN, 1972; SCHWARTZ, 1971; SCHWUGER, 1982; TONGCUMPOU et al., 2003; WOLFROM, 1958).

A ANVISA (2003) define detergente como: “um produto formulado para promover o fenômeno da detergência, compreendendo um composto básico ativo (agente tensoativo) e componentes complementares (coadjuvantes, sinergistas, aditivos e produtos auxiliares)”.

2.2.5.1. O processo de Limpeza

Podemos diferenciar no processo de limpeza essencialmente dois processos distintos: remoção e suspensão da sujidade e prevenção da sua redeposição (ROSEN, 2004; SCHWARTZ, 1971; SCHWUGER, 1982; WOLFROM, 1958).

Remoção da Sujidade

Sujidades são fixadas aos substratos por vários tipos de forças e por isso são removidas através de diferentes maneiras: trabalho mecânico, reagentes químicos, tais como branqueadores, agentes redutores ou enzimas, etc (ROSEN, 2004).

Remoção da sujeira é o processo reverso à adsorção, por isso requer energia. A sujidade precisa ser transferida do estado ligado ao substrato, baixa energia, para a solução, que é um estado de alta energia. Esta energia necessária é obtida de fontes externas, como a máquina de lavar ou fricção (ROSEN, 2004). Contudo, as forças mecânicas também podem inibir a ação de limpeza, especialmente em materiais fibrosos com particulados sólidos, devido ao aprisionamento da sujeira entre as fibras (ROSEN, 2004).

Substâncias adsorvidas via interações covalentes geralmente podem ser removidas apenas por produtos químicos capazes de destruir tais interações (por exemplo, através da utilização de enzimas); sujidades que podem ser removidas pela utilização de tensoativos são, geralmente, aquelas que apresentam apenas adsorção física ou forças eletrostáticas (ROSEN, 2004).

Gruntfest e Young (1948) comentam que as principais variáveis no processo da detergência são: a natureza do substrato, a natureza da sujidade e a composição do detergente.

Sujidades

Assim, as sujidades são convenientemente divididas em duas classes (ROSEN, 2004; TONGCUMPOU et al., 2003; WOLFROM, 1958):

Líquidas: consiste de materiais líquidos como gorduras (sebo), ácidos graxos, minerais e óleos vegetais, álcoois graxos, e os componentes líquidos encontrados em cosméticos, vestígios de pele, etc (ROSEN, 2004).

Sólidas: pode consistir tanto de sólidos orgânicos, tais como ceras minerais ou vegetais, que podem ser liquefeitos por meio da aplicação de calor ou a ação dos aditivos, ou não fundíveis como o carbono, óxido de ferro, argila entre outros (ROSEN, 2004).

Sujidades Líquidas

A remoção das sujidades líquidas envolve pelo menos três mecanismos distintos: “rolling up”, solubilização e emulsificação. (WINGRAVE; MATSON, 1981; SANCTIS, 1997). Dentre eles, o mais expressivo é o “rolling up”, definido como a remoção da sujidade oleosa do substrato através do aumento do ângulo de contato entre a sujidade líquida e o substrato, Figura 2.22 (SCHWARTZ, 1971; TONGCUMPOU et al., 2003).

a) O tensoativo presente no banho, por interação eletrostática se orienta, com sua porção hidrofílica para o banho e sua porção hidrofóbica para a sujidade e substrato.

b) Em função do ângulo de contato formado entre o tensoativo-substrato e tensoativo-sujidade ocorre o desprendimento da sujidade.

c) A sujidade é removida e permanece em suspensão devido à sua emulsificação.

Figura 2.22: Mecanismo de Rolling up

Os tensoativos aderem à interface substrato-banho e sujidade-banho de tal forma que a soma das tensões interfaciais sujeira-tecido, tecido-solução e sujeira-solução será

negativa ou igual à zero. Desta forma, o processo de remoção será espontâneo (SANCTIS, 1997; SCHWARTZ, 1971).

A importância do ângulo de contato foi estudada por muitos pesquisadores tanto em tecidos como em superfícies duras, os quais constataram que a redução ou aumento do ângulo de contato entre a sujidade e o substrato é fundamental para a detergência (MYERS, 1999; SANCTIS, 1997; WINGRAVE; MATSON, 1981; WOLFROM, 1958).

O segundo mecanismo é a solubilização que geralmente ocorre simultaneamente ao rolling up, devido à atração intermolecular entre o tensoativo e as parcelas anfifílicas da sujidade. Esse processo de solubilização é um fenômeno essencialmente micelar, ou seja, não ocorre em concentrações abaixo da c.m.c e torna-se ineficiente quando se tem alta concentração de sujidade envolvida (LANGE, 1967). Sua ocorrência é comum quando o tensoativo contém compostos polares como ácidos graxos ou ésteres, ou etoxilações (SANCTIS, 1997; SCHWARTZ, 1971).

O terceiro mecanismo, a emulsificação, normalmente ocorre com moléculas altamente anfifílicas, como ácidos ou álcoois graxos. Esse processo ocorre espontaneamente, se a tensão interfacial for extremamente pequena, e consiste na emulsificação das sujidades oleosas, Figura 2.23.

a) O tensoativo presente no banho, por interação eletrostática se orienta, com sua porção hidrofílica para o banho e sua porção hidrofóbica para a sujidade e substrato.

b) a sujidade é atraída pelo tensoativo.

c) A sujeidade é removida do substrato.

Figura 2.23: Mecanismo de emulsificação.

Nenhum dos mecanismos ocorre isoladamente, mas em conjunto com os outros mecanismos (LANGE, 1967).

Sujidades Sólidas

No caso de sujidades sólidas, a remoção pode ser dividida em três mecanismos distintos (ROSEN, 2004):

- Molhamento do substrato e das partículas da sujeidade pelo banho.
- Adsorção do tensoativo às interfaces do substrato - líquido e sujeidade - líquido.
- Aumento do potencial negativo entre sujeidade e substrato e ânions do banho. Esse aumento favorece a repulsão eletrostática entre ambos, promovendo remoção da sujeidade (WINGRAVE; MATSON, 1981).

De acordo com Lange (1967), partículas sólidas são mais bem removidas em função de seu tamanho, partículas menores que 1 μ não podem ser totalmente removidas de uma fibra têxtil.

Substratos

Os processos de adsorção de sujidades e limpeza são muito influenciados pela natureza da superfície. Aspectos como rugosidade, dureza, natureza iônica, molhabilidade e reatividade química são determinantes destes processos. Dependendo do tamanho das

partículas da sujidade, viscosidade e molhabilidade da sujidade, o grau de impregnação no substrato pode variar muito (WOLFROM, 1958).

Schwartz (1971) comenta que a natureza do substrato é um fator determinante para a detergência, mas a geometria dos tecidos também deve ser considerada. Dois tecidos feitos com a mesma fibra podem ter propriedades de detergência distintas em função de sua trama. O tecido de seda é altamente expansível, portanto quando imerso no banho, os interstícios entre as fibras se fecham rapidamente. Esse inchaço das fibras limita sua limpeza, pois o banho não permeia eficientemente. Por outro lado, para o tecido de lã, os interstícios permanecem totalmente abertos e o banho de lavagem pode exercer o seu efeito de limpeza mais eficientemente.

Suspensão da sujidade e Prevenção de Redeposição

Este processo também é caracterizado por diferentes mecanismos, dependendo da natureza da sujidade (WOLFROM, 1958).

- **Sujidades sólidas:** A suspensão ocorre com a formação de uma camada dielétrica e uma barreira de impedimento estérico (WINGRAVE; MATSON, 1981). Aditivos especiais são muitas vezes adicionados ao banho para esse efeito.
- **Sujidades líquido-cerosas:** Solubilização é um fator importante na manutenção da sujidade oleosa no banho (SANCTIS, 1997). Quando o tensoativo é insuficiente para solubilizar todo o óleo, o restante é provavelmente suspenso no banho por agentes anti-redeposição e emulsificadores (ROSEN, 2004).

2.2.5.2. Aspectos do Banho de Lavagem

A presença de cátions polivalentes, sobretudo Ca^{2+} e Mg^{2+} , no banho prejudica o processo de limpeza por pelo menos três fatores:

- A adsorção de cátions polivalentes na camada negativa reduz os potenciais elétricos, dificultando assim a remoção da sujidade, facilitando a sua redeposição.
- Podem funcionar como ligações entre a camada carregada negativamente do substrato e a parcela carregada positivamente da sujidade, promovendo assim sua deposição. Eles também podem atuar como elos entre a carga negativa dos tensoativos aniônicos e a camada carregada negativamente da sujidade ou substrato, causando inversão na orientação do tensoativo, que passa a se posicionar com sua parcela polar em direção ao substrato e sua parcela hidrofóbica na direção do banho. A orientação desta forma resulta no aumento da aderência, impedindo a remoção da sujidade.
- Em altas concentrações, os correspondentes sais de metais dos tensoativos aniônicos e de outros aniões (por exemplo, fosfatos, silicatos) podem precipitar sobre o substrato.

Para diminuir esses efeitos, visto que a dureza da água varia muito de região para região, muitas substâncias que auxiliam na eliminação destes cátions tem sido empregadas. Podem-se classificar estes eliminadores em dois grandes grupos: quelantes e precipitantes (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999):

- Agentes quelantes: trifosfatos e boratos. Agem retirando estes cátions da solução.
- Precipitantes: carbonatos, silicatos e metassilicatos. O carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) podem ser utilizados para corrigir o pH dos detergentes neutralizando sua acidez natural. Fosfatos, como o trifosfato de sódio, também auxiliam na redução da acidez da água, mas atuam como agentes complexantes, que retiram do banho cátions polivalentes, como Ca^{2+} e Mg^{2+} (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007; LANGE, 1967).

2.2.5.3. Relações entre a Estrutura do Tensoativo e sua Detergência

Correlações entre a estrutura química do tensoativo e sua detergência são complicadas pela quantidade de variáveis presentes no processo. Assim essas correspondências são válidas somente quando essas variáveis são especificadas e controladas (ROSEN, 2004):

Efeito do Grupo Hidrofóbico

Na maioria dos processos de adsorção, relacionados à detergência é a interação da porção hidrofóbica da molécula do tensoativo que produz a ação detergente, observa-se que bons detergentes apresentam longa cadeia hidrofóbica e seu grupo hidrofílico localiza-se em sua porção terminal. Isso ocorre, pois o aumento da porção hidrofóbica aumenta sua eficiência de adsorção. O aumento excessivo do grupo hidrofóbico, entretanto, pode interferir em sua solubilidade no banho, e esta é a limitação para o tamanho da cadeia graxa (LANGE, 1967).

Efeito do Grupo Hidrofílico

Tensoativos aniônicos geram carga superficial concentrada que atrai os contra íons da solução formando duas camadas de polaridades opostas conhecidas como dupla camada elétrica a qual promove a repulsão das partículas sólidas dispersa e dos glóbulos coloidais emulsionados, deixando assim, a sujeira em suspensão (SANCTIS, 1997; TONGCUMPOU et al., 2003).

Para os tensoativos aniônicos etoxilados, um aumento no número de grupos óxido de etileno nas cadeias diminui a eficiência de adsorção do tensoativo e esta é, por vezes, acompanhada por uma diminuição na detergência (LANGE, 1967).

Os tensoativos não-iônicos não se dissociam em água, mas adsorvem-se sobre a superfície das partículas com seus grupos hidrófilos fortemente hidratados, via pontes de hidrogênio, formando uma camada espessa na solução, chamada barreira estérica, Figura 2.24 (LANGE, 1967; SANCTIS, 1997).

Figura 2.24: Hidratação via Pontes de Hidrogênio.

Ware, Waghmare e Momin (2007), comentam que como os alquilpoliglucosídeos baixam eficientemente a tensão superficial e possuem uma c.m.c. relativamente baixa, apresentam boas propriedades de detergência. Em seu estudo de detergência para alquilpoliglucosídeos com cadeias C8, C10 e C12, realizado em Tergômetro, à 40° C, foi observado que a detergência do Laurilpoliglucosídeo (C12) foi tão alta quanto à do Lauril Sulfato de Sódio (SLS), segundo os valores de refletância (Tabela 2.2), na qual a detergência é obtida pela diferença entre a refletância antes e após a lavagem.

Tabela 2.2: Detergência para tensoativos puros a 40° C (WARE; WAGHMARE; MOMIN, 2007).

Concentração (g/L)	Valores de Refletância			
	C10	C12	SLS	C8
0,10	18,21	20,06	24,45	26,86
0,25	26,32	32,74	28,77	27,69
0,50	28,58	30,53	32,55	42,88
1,00	31,74	28,05	30,38	37,53

A baixa tensão interfacial geralmente facilita a suspensão da sujidade no banho, seja por emulsificação ou pela solubilização, portanto, ajuda a reduzir redeposição.

Contudo no caso de tensoativos catiônicos pode ter um efeito prejudicial na detergência, uma vez que em água a maioria dos tipos de sujeira e fibras têxteis é negativamente carregada. Em tais casos, a adsorção do tensoativo, usualmente, é o resultado de interações eletrostáticas específicas entre os grupos iônicos, levando à redução da carga negativa líquida e a uma separação ineficiente da sujeira ou mesmo sua redeposição (ROSEN, 2004).

2.2.5.4. Interações Tensoativo-Substrato-Sujidade

Devido à adsorção da sujeira ser predominantemente através de interações de Van der Waals, os materiais não polares, tais como óleos, podem ser especialmente difíceis de remover de superfícies hidrofóbicas, como poliésteres. As sujeiras hidrofílicas (argilas, ácidos graxos, etc.), por outro lado, podem ser mais difíceis de remover das superfícies hidrofílicas, como algodão (MYERS, 1999).

Em substratos e sujidades apolares, tensoativos etoxilados são adsorvidos com os grupos hidrofóbicos orientados para a sujidade e seus grupos hidrofílicos para o banho. Adsorção do tensoativo desta forma sobre o substrato reduz a tensão interfacial substrato-banho e facilita a remoção da sujidade. Essa conformação também produz uma barreira de impedimento estérico que inibe a redeposição.

Sobre um substrato de celulose, hidrofílico, ocorre a interação entre o tensoativo etoxilado e o hidrogênio dos grupos hidroxila da celulose. Isso resulta na orientação do tensoativo com a sua parte hidrofílica orientada para o substrato e a hidrofóbica para o banho. Nesse caso a orientação causa o aumento do ângulo de contato, gerando um desempenho de detergência inferior em substratos celulósicos, como algodão, do que em substratos apolares.

Sujidades particuladas, em substratos de algodão ou suas misturas, que são hidrofílicos, são mais bem removidas por aniônicos. O mecanismo prioritário na remoção deste tipo de sujidade é o aumento de potencial elétrico. Por isso os tensoativos não iônicos apresentam menor efetividade na remoção deste tipo de sujidade, embora possuam bom desempenho como agentes antiredeposição.

Lange (1967) relata que tensoativos catiônicos não são eficientes para detergência, pelo menos para fibras têxteis, pois cancelam as cargas negativas da solução, com isso podem inclusive promover a redeposição. Isso ocorre porque o substrato adquire carga negativa em pH alcalino ou neutro, e os tensoativos catiônicos podem se adsorver com a parte positivamente carregada voltada para a fibra, e seu grupo hidrofóbico voltado para o banho. Essa orientação tornará a fibra mais hidrofóbica e aumentará o ângulo de contato, impedindo a remoção da sujidade e facilitando sua redeposição. Somente em concentrações muito altas de tensoativos, onde a adsorção de multicamadas pode produzir a reversão de cargas, tais efeitos podem ser úteis na ação detergente (ROSEN, 2004). Após a remoção da sujeira, entretanto, a ação de materiais catiônicos adsorvidos pode ser

bastante desejável, como evidenciado pela sua popularidade como amaciante têxtil, adicionado normalmente no enxágue.

2.2.5.5. Medidas da Detergência

A detergência é comumente avaliada medindo a quantidade de sujeira que permanece no substrato após a lavagem (GRUNTFEST; YOUNG, 1948; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; SANCTIS, 1997; SCHWARTZ, 1971; SCHWUGER, 1982; TONGCUMPOU et al., 2003; WOLFROM, 1958; WOODHEAD; VITALE; FRANTZ, 1944).

O procedimento mais empregado para superfícies moles, é o descrito pela norma ASTM D3050 para testes de laboratório, no qual a medida da detergência é realizada pela lavagem de tecidos impregnados com sujeira padrão, sendo realizada a leitura da refletância antes e depois da lavagem (BARKER; KERN, 1950; DIEHL; CROWF, 1931; GRIESINGER; NEVISON, 1949; HARRIS, 1952; WINGRAVE; MATSON, 1981; WOODHEAD, VITALE; FRANTZ, 1944). Os parâmetros de temperatura, dureza da água e concentração do detergente no banho são variáveis e devem ser controlados de acordo com o estudo pretendido. A Tabela 2.3 ilustra diferentes condições de lavagem, de acordo com a região do mundo:

Tabela 2.3: Condições de lavagem em diferentes regiões.

Parâmetro	Japão	América do Norte	Europa
Temperatura de lavagem (°C)	23	29	42
Quantidade de detergente (g)	30	60	120
Duração da lavagem (min)	11	12	40
Volume de água (L)	45	60	15

Fonte: (FREY, 2008)

Tongcumpou et al. (2003) realizaram um estudo de detergência mantendo a temperatura da água, durante as duas etapas de lavagem e enxague, constante em 25 ° C. As lavagens foram realizadas em 1.000 mL de solução, ciclos de 20 minutos e velocidade de agitação de 110 rpm. Dois enxagues foram realizados, de 3 e 2 minutos respectivamente, empregando água deionizada. Para estimar o desvio, foram realizadas

quatro repetições. A concentração do banho foi de 0,112% em peso de ativo para todos os experimentos de lavagem.

Linfield, Jungermann e Sherrill (1962) avaliaram a influência da velocidade de agitação e o tempo de imersão. Para isto, empregaram 0,2% de concentração de detergente no banho de lavagem, 135 ppm de dureza e 48,5°C de temperatura.

Sanctis (1997) descreve as condições brasileiras de lavagem como: 0,2 % de detergente líquido, pois essa representa a dosagem recomendada pelos fabricantes; a temperatura é baixa, pois não se emprega aquecimento e a temperatura ambiente gira em torno de 25° C; a dureza da água é baixa (25 ppm, expressa como CaCO₃). Woollatt (1985) comenta que, em países tropicais, a lavagem é realizada com água à temperatura ambiente, pois esta temperatura já seria considerada alta para os países frios.

Esses parâmetros influenciam fortemente o desempenho dos tensoativos e as suas misturas, por isso devem ser ajustados de forma que se aproximem das condições reais de uso, ou que melhor representem a situação que se deseja simular (SCHWARTZ, 1971).

Os equipamentos mais difundidos para a lavagem são o Launderômetro e o Tergômetro, Figura 2.25. Ambos simulam o processo de lavagem de uma máquina de lavar doméstica (GRUNTFEST; YOUNG, 1948; SCHWARTZ, 1971; SCHWUGER, 1982; TONGCUMPOU et al., 2003; WOODHEAD; VITALE; FRANTZ, 1944).

Figura 2.25: Foto de um Launderômetro.

Como substratos, empregam-se tecidos artificialmente sujos. Nestes, quantidades definidas de sujidade são homogeneamente aplicadas, sob condições controladas, ao tecido (SANCTIS, 1997). De acordo com o parâmetro que se deseja avaliar, deve-se escolher o tipo de tecido e sujidade adequados. A Tabela 2.4 mostra diferentes tipos de tecidos e sujidades indicadas para o tipo de parâmetro que se deseja avaliar.

Tabela 2.4: Relação de tecido e sujidade para testes de lavagem.

Sujidade	Tecido	Tipo de avaliação desejada			
		Temperatura	Detergência	Remoção de Mancha	Ação Enzimática
Carvão/Óleo de Oliva	Algodão	Não indicado	Indicado	Não indicado	Celulase
Carvão/Óleo de Oliva	Algodão/Poliéster	Não indicado	Indicado	Não indicado	Não indicado
Carvão/Óleo Mineral	Algodão	Não indicado	Indicado	Não indicado	Não indicado
Carvão/Óleo Mineral	Lã	Não indicado	Indicado	Não indicado	Não indicado
Sangue	Algodão	Indicado	Indicado	Indicado	Protease
Chocolate	Algodão	Não indicado	Indicado	Indicado	Amilase e Protease
Vinho tinto	Algodão	Não indicado	Não indicado	Indicado	Não indicado
Batom	Algodão	Não indicado	Indicado	Não indicado	Lípase
Batom	Algodão/Poliéster	Não indicado	Indicado	Não indicado	Lípase
Chá Preto	Algodão	Não indicado	Não indicado	Indicado	Não indicado
Maquiagem	Algodão	Não indicado	Indicado	Não indicado	Não indicado
Maquiagem	Algodão/Poliéster	Não indicado	Indicado	Não indicado	Não indicado

Fonte: (FREY, 2008)

De acordo com (SANCTIS, 1997) a quantidade de sujeira removida pode ser estimada por comparação visual ou determinada por análises químicas (gravimetria, calorimetria, microscopia, fluorescência de raios X) e métodos radioativos e espectrofotométricos (refletância e transmissão de luz). As análises químicas ou métodos radioativos determinam a exata quantidade de sujeira sobre o tecido, enquanto que métodos espectrofotométricos consomem menos tempo e se correlacionam com a avaliação visual da remoção da sujeira.

Barrett (2002) discrimina dois principais tipos de equipamentos para as leituras de refletância:

- **Colorímetros tristímulos:** Simulam a percepção do olho humano por meio de três filtros sobre o espectro de luz visível. O resultado de sua medição é dado de acordo com um sistema de cores padrão.
- **Espectrofotômetros:** medem a taxa entre a luz refletida pela amostra e seu padrão. Seus resultados podem ser convertidos, da mesma forma que os colorímetros, em sistemas de cores e comparados ao padrão.

Ambos os equipamentos trabalham por meio de um monocromador, uma luz branca é usada para irradiar a amostra, e com o auxílio de célula fotoelétrica, a luz refletida é medida pelo galvanômetro. A intensidade da radiação em toda a faixa visível pode ser medida com precisão por meio de espectrofotômetros disponíveis comercialmente, Figura 2.26.

Figura 2.26: Princípio de funcionamento de um espectrofotômetro.

O olho humano possui três tipos de receptores de estímulos de cores (vermelho, verde e azul), que correspondem a valores espectrais padrões. Estes valores são ilustrados na Figura 2.27.

Figura 2.27: Valores espectrais padrões em função do comprimento de onda.

Do ponto de vista físico, a cor é a distribuição espectral da radiação emitida, refletida ou transmitida. Considerando-se o aspecto visual ou da percepção, as cores são representadas por sistemas de ordenação de cores e descritas em termos de três características: a tonalidade, a luminosidade e a saturação.

Tonalidade (“hue”) é a qualidade da cor comumente descrita pelas palavras vermelho, amarelo, verde, azul etc. Luminosidade (“value”) é o atributo da cor o qual é

geralmente descrito pelas palavras claro, escuro, relacionando tal cor a um cinza de luminosidade similar. Saturação ou croma (“chroma”) é aquela qualidade da cor, pela qual se distingue uma cor forte de uma cor fraca, ou que está relacionada à quantidade de cor existente.

Os símbolos X, Y e Z da CIE (Commission Internationale d’Eclairage) representam as frações das três cores: X (vermelho), Y (verde), Z (azul). Os sistemas de cor CIELAB e Hunter Lab, são os mais conhecidos da indústria, Figura 2.28.

Figura 2.28: Cores no sistema L, a, b . L = medida de brilho, varia de 100 a 0 (branco a preto); a = vermelho (positivo) e verde, (negativo); b = amarelo, (positivo), azul (negativo); (Longo et al. 2009).

Utilizando este método, o valor ΔE que é a Força Colorística (diferença de cor, ou variação de tonalidade) pode ser medido conforme equação 2.1:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (2.1)$$

Os valores podem ser expressos como porcentagem ou fração decimal do padrão, entretanto expressos dessa forma os valores de refletância não se correlacionam linearmente com o conteúdo de sujeira real. Isso ocorre porque a remoção da sujeira não é homogênea, por isso é recomendado trabalhar com pelo menos 4 leituras para cada pedaço de tecido (PONNUSAMY; DUBAL; MOMIN, 2008; SANCTIS, 1997; VARGAS, 2002).

Para conhecer a remoção de sujeira do tecido, quando se trabalha com refletância, emprega-se a equação 2.2 (VOLZ, 1987):

$$\frac{R_w - R_s}{R_0 - R_s} * 100 \quad (2.2)$$

Onde

R_w é a medida da refletância do tecido lavado.

R_s é a medida da refletância do tecido sujo.

R_0 é a medida da refletância do tecido antes do sujamento.

Como, ao empregarem-se tecidos industrializados não se conhece o valor da refletância do tecido antes do sujamento, usualmente se emprega a expressão simplificada, equação 2.3:

$$R_w - R_s \quad (2.3)$$

Onde

R_w é a medida da refletância do tecido lavado

R_s é a medida da refletância do tecido sujo

A avaliação de perda de cor também pode ser obtida por meio da escala de cinza, ilustrada na Figura 2.29 (GRAY SCALE FOR COLOR CHANGE, 2004). Essa escala avalia a mudança de cor, seja na luminosidade, matiz ou chroma, ou qualquer combinação destes. A perda de cor é avaliada pela comparação, através de pares de tecido cinza padrão. Uma parte de cada padrão permanece inalterada e a outra é submetida ao tratamento. Assim, nessa escala, o número 5 indica que o tratamento não alterou as características do padrão e o número 1 indica forte perda de cor. A alteração de cor é definida então como a resistência do material (GRAY SCALE FOR COLOR CHANGE, 2004; HUNTERLAB, 2008).

Figura 2.29: Ilustração da avaliação de Escala de Cinza, por meio de padrões.

2.3.Principais Tensoativos Comerciais

2.3.1.Sabões

Os sabões são sais alcalinos de ácidos graxos, tensoativos carboxilados, amplamente utilizados na fabricação de sabonetes em barra, pois seu desempenho é satisfatório e seu custo é baixo. É normalmente a classe de aniônicos mais suscetíveis à dureza da água (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999). Diferentes tipos podem ser obtidos variando o tamanho, origem da cadeia graxa e o tipo de sal obtido:

- Derivados de sais de sódio de ácidos graxos, conhecidos como sabões duros ou sabão em pedra de uso doméstico;
- Derivados de sais de potássio de ácidos graxos, conhecidos como sabões moles, os quais são normalmente utilizados nas formulações de sabonetes, cremes de barbear e sabões líquidos;
- Derivados de sais de amônio de ácidos graxos, que são normalmente utilizados na formulação de sabões líquidos;
- Derivados de sais de lítio de ácidos graxos são adicionados a óleos minerais em formulações de lubrificantes, para torná-los mais espessos (formando os chamados "óleos detergentes") e também podem ser utilizados na fabricação de graxas para motores. Eles impedem o acúmulo de resíduos de carvão e de produtos polimerizados (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007).

2.3.2. Detergentes

Os tensoativos aniônicos sintéticos podem ser divididos em três grandes grupos: Sulfonados, Sulfatados, Fosfatados. (TENSOATIVOS, 1979; ULLMANN'S ..., 1994).

Sulfonados

A classe dos sulfonados é representada pelos Alquilbenzenosulfonatos, primeira classe de detergentes sintéticos e que ainda encontra aplicação na indústria devido ao seu baixo custo de produção e alto desempenho de limpeza. (HOLMBERG et al., 2002).

Através da reação de uma α -olefina com benzeno (Reação de Friedel-Crafts) obtêm-se o alquilbenzeno, cuja sulfonação pode ser realizada empregando Oleum, ácido sulfúrico ou SO_3 gasoso. O processo industrial comumente empregado utiliza SO_3 gasoso em reatores Falling Film. O alquilbenzenosulfonato é um produto estruturalmente não uniforme, apresentando maior concentração de cadeias C12, Figura 2.30.

Figura 2.30: Alquilbenzenosulfonato de sódio (BEHLER et al., 2004).

Outra classe importante é a dos alquil sulfossuccinatos, os quais são obtidos pela reação de dialquil maleatos ou sais de monoalquil maleatos com hidrogenossulfito de sódio em solução aquosa. Possuem excelente poder umectante, embora produzam pouca espuma e possuam baixo poder detergente (TENSOATIVOS, 1979; HOLMBERG et al., 2002).

Existem ainda as parafinas e alfa-olefinas sulfonadas, ambas são misturas complexas de isômeros cujas propriedades variam muito. O consumo de parafinas sulfonadas concentra-se na Europa, e estas são obtidas pela síntese de Fischer-Tropsch ou sulfoxidação dos hidrocarbonetos parafínicos (HOLMBERG et al., 2002).

Sulfatados

O maior representante desta classe é o Lauril Sulfato de Sódio que é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição constituídos de cadeias alquiladas lineares variando de C10 a C16 com predominância de C12, Figura 2.31. (PENTEADO; EL SEOUD; CARVALHO, 2007).

Figura 2.31: Lauril Sulfato de Sódio.

A classe dos alquil éter sulfatos é especialmente importante, pois possui propriedades diferenciadas: são mais hidrofílicos (50%) que seus correspondentes não etoxilados, possuem baixa irritabilidade aos olhos e à pele, baixo ponto de turvação, fácil controle de viscosidade a partir de adição de eletrólitos e maior resistência à dureza de água (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999).

São obtidos através da etoxilação do álcool laurílico, seguido da sulfonação, gerando um ácido que é neutralizado por uma base como hidróxido de sódio, trietanolamina, amônia ou monoetanolamina, Figura 2.32.

Figura 2.32: Lauril Éter Sulfato de Sódio.

Fosfatados

Os tensoativos fosfatados são obtidos pela reação do álcool graxo ou álcool graxo etoxilado com um agente fosfatante, normalmente P_4O_{10} , Figura 2.33.

Figura 2.33: Obtenção de um tensoativo fosfatado.

Seu emprego majoritário é na indústria de metal, devido as suas propriedades anticorrosivas (HOLMBERG et al., 2002).

2.3.3. Tensoativos não iônicos

As três principais classes de não iônicos são: alcanolamidas de ácido graxos, etoxilados e ésteres de ácidos graxos com polióis (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999; TENSOATIVOS, 1979).

Alcanolamidas

São obtidas pela reação da dietanolamina ou monoetanolamina com ácidos graxos de côco, Figura 2.34 (TENSOATIVOS, 1979).

Figura 2.34: Estrutura de alcanolamidas.

Ésteres de ácidos graxos com polióis

Os mais comuns são os mono e di glicerídeos de ácidos graxos. São obtidos pela reação de ácidos graxos com glicerol, ou outro poliol. São comumente empregados como emulsificantes e agentes de consistência em formulações cosméticas. Tem-se ainda a classe dos derivados de glicóis, da qual os ésteres de glicóis são os componentes mais simples (TENSOATIVOS, 1979).

Etoxilados

A tecnologia mais importante na síntese de tensoativos não iônicos são as reações dos álcoois graxos com óxido de etileno ou propileno (BEHLER et al., 2004). A reação com óxido é frequentemente empregada aos álcoois graxos para lhes conferir afinidade à água. Os maiores representantes desta classe são: Nonil-fenóis etoxilados, álcoois graxos etoxilados, ácidos graxos etoxilados, ésteres e aminas (TENSOATIVOS, 1979).

2.3.4. Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos são majoritariamente representados pelos sais de amônio quaternário, dentre os quais, o mais usado no Brasil é o cloreto de cetiltrimetilamônio (TENSOATIVOS, 1979; HOLMBERG et al., 2002).

Sais de amônio quaternário

São obtidos pela alquilação de aminas terciárias, em geral, aminas terciárias com um ou dois resíduos alquílicos (TENSOATIVOS, 1979).

Sais de alquil dimetil benzil amônio

São obtidos pela reação de uma alquil dimetil amina e um cloreto de benzila. São empregados principalmente em desinfetantes, Figura 2.35.

Figura 2.35: Obtenção de um sal de alquil dimetil benzil amônio.

Sais de alquil trimetil amônio

São obtidos pela reação de uma alquil dimetil amina e um haleto de alquila. Os representantes mais comuns são os cloretos de cetil trimetil amônio, Figura 2.36. (HOLMBERG et al., 2002).

Figura 2.36: Cloreto de Cetil Trimetil Amônio.

2.3.5. Tensoativos Anfóteros

Os maiores representantes desta classe são as betaínas (ULLMANNS ..., 1994). As betaínas tornaram-se amplamente difundidas devido à sua ampla variedade de aplicações (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999). Podem-se citar também os anfóteros, do tipo imidazolininas (TENSOATIVOS, 1979).

Betainas

São obtidas pela condensação do ácido graxo de côco com dimetilaminopropilamina e posterior reação com monocloroacetato de sódio para obter a alquilamidopropil betaina, Figura 2.37 (HOLMBERG et al., 2002).

Figura 2.37: Estrutura típica de uma betaina (BEHLER et al., 2004).

Imidazolinas

Os derivados de imidazolina são obtidos pela condensação de ácido graxo de côco com monoetiletanolamina, resultando na imidazolina graxa, que reagindo com o monocloroacetato de sódio produz a imidazolina anfoterizada. Estes compostos são referidos comumente como côcoanfocarboxiacetatos, ou ainda, propionatos, no caso de reação com monocloropropionato de sódio ou acrilato de etila, Figura 2.38 (HOLMBERG et al., 2002),

Figura 2.38: Estrutura típica de uma imidazolina.

2.3.6. Novos Tensoativos

Alquilpoliglicosídeos

São uma família, relativamente nova, de tensoativos não iônicos, provenientes de fontes renováveis de matérias-primas, como óleo de côco ou palmiste, de onde se obtém os álcoois graxos, e de amido de milho ou batata, de onde provém a glicose. A molécula resultante é um tensoativo não-iônico de boa solubilidade em água devido aos grupos hidroxila, Figura 2.39 (HOLMBERG et al., 2002; LINDNER, 2005; ULLMANNS ..., 1994.).

Figura 2.39: Estrutura de um alquilpoliglucosídeo.

Tensoativos derivados de aminoácidos

Os aminoácidos, em geral, são cristais incolores ou brancos, praticamente insolúveis em solventes orgânicos, mas solúveis em água e soluções aquosas ácidas ou básicas. Uma característica comum a todos é a presença de grupos amino e carboxil, por isso, são catiônicos em soluções ácidas, anfóteros em soluções neutras e aniônicos, em soluções básicas (LORCA, 2007). Os tensoativos derivados de aminoácidos possuem características favoráveis, também do ponto de vista de conservação do meio ambiente, pois são biodegradáveis, além de possuírem baixa irritabilidade e boa compatibilidade com a pele.

2.4. Betainas

Tensoativos anfóteros possuem cada vez mais destaque devido a sua ampla faixa de pH e compatibilidade com os outros três tipos de tensoativos, podendo ser empregados em conjunto com estes materiais. Além disso, apresentam baixa irritação e propriedades únicas como a estabilidade da espuma e viscosidade (BLEWETT; GARRETT, 1972).

Os tensoativos anfóteros são caracterizados pela estrutura molecular que contem dois grupos funcionais com caracteres distintos, um aniônico e outro catiônico. (HOLMBERG et al., 2002; ULLMANNS ..., 1994).

São classificados como compostos que possuem pelo menos um próton ativo, cujo ponto isoelétrico varia de acordo com o pH sendo, em meio ácido, catiônico e em meio básico, aniônico, conforme ilustra a Figura 2.40 (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999; HOLMBERG et al., 2002; ULLMANNS ..., 1994).

Figura 2.40: Comportamento de uma betaina em função do pH do meio.

As betainas, em virtude do seu átomo de nitrogênio estar ligado a 4 grupos alquil, não possuem nenhum próton para ser liberado na faixa alcalina. Assim, em meio ácido apresentam as mesmas propriedades dos tensoativos catiônicos, entretanto em pH alcalino não apresentam a estrutura típica dos aniônicos (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999).

Os anfóteros possuem menor importância industrial e são obtidos pela reação de uma amina graxa com ácido monocloroacético, em meio alcalino Figura 2.41, (ULLMANNS ..., 1994).

Figura 2.41: Estrutura típica de um tensoativo anfótero.

As betainas são extensivamente usadas em produtos cosméticos, de cuidado pessoal como xampus, banhos de espuma, sabonetes, entre outros (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999; HOLMBERG et al., 2002; ULLMANN'S ..., 1994).

2.4.1. Obtenção das Betainas

As betainas podem ser obtidas pela reação de uma amina terciária com ácido monocloroacético, em meio alcalino (Figura 2.42) (DIEZ; CARAMÉZ, 2000; HOLMBERG et al., 2002; ROSEN, 2004; ULLMANN'S ..., 1994).

Figura 2.42: Obtenção de uma betaina.

A classe de maior emprego comercial é a das amidobetainas, obtidas pela reação de uma amidoamina com ácido monocloroacético, em meio alcalino (HOLMBERG et al., 2002).

A côcoamidopropilbetaina é o tipo mais difundido. É utilizada em xampus, condicionadores e outros produtos de cuidados pessoais e limpeza doméstica, por possuir bom desempenho de limpeza e espuma, com baixo índice de irritação da pele. Também tem sido amplamente utilizada em detergentes como um co-tensoativo para aumentar o desempenho de espuma (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999; TAMURA et al., 1999).

A maioria das amidas comerciais possui como matéria-prima o óleo láurico ou os correspondentes ácidos graxos hidrogenados e éster metílico, obtidos a partir da hidrólise do óleo de côco ou palma, variando o comprimento da cadeia de 6 a 18 carbonos, com predominância do ácido láurico (DIEZ; CARAMÉZ, 2000; HUNTER; FOWLER, 1998).

Grande parte das propriedades das amidobetainas está intimamente ligada à sua fonte, ou seja, ao óleo vegetal que lhe dá origem. Em função da rota empregada, pequenas alterações nas características de aplicação são observadas. O produto base óleo apresenta melhor competitividade em custo, entretanto é mais suscetível à turvação, devido à presença de glicerina, óleo residual (DIEZ; CARAMÉZ, 2000).

Com isto, no presente trabalho, são apresentadas duas fontes de matérias-primas alternativas para a produção de amidobetainas, cuja composição apresenta além das cadeias graxas diferenciadas, elementos que podem trazer benefícios cosméticos como hidratação e a propriedade de proporcionar condicionamento das fibras, como os cabelos (CHANG et al., 1995).

2.4.2. Fontes de Matérias-Primas Alternativas

A busca de alternativas que garantam o desenvolvimento sustentável é, sem dúvida, uma das grandes preocupações da atualidade, o que torna mais freqüente os questionamentos sobre as possibilidades de substituição de tecnologias baseadas em fontes esgotáveis por aquelas que exerçam menos impacto sobre o meio ambiente (MAIMOM, 2000).

Os óleos e gorduras vegetais, animais ou de outra procedência natural, constituem uma opção altamente promissora à substituição parcial ou total, dos materiais derivados do petróleo e dos recursos fósseis não renováveis.

As matérias-primas derivadas de fontes vegetais oferecem grande versatilidade na sua transformação industrial devido à ausência de enxofre e de metais pesados na sua composição, os quais estão presentes nos óleos de origem mineral. Apresentam características combustíveis similares às dos hidrocarbonetos fósseis e não têm risco de radiação como os combustíveis nucleares.

Esses recursos naturais apresentam diferentes campos de aplicação e rendimentos. O aproveitamento racional deste potencial dependerá de esforços tecnológicos adequados.

Neste contexto, a Amazônia possui muitos produtos que apresentam um potencial industrial promissor. A Região Amazônica, tradicional fornecedora de produtos vegetais, como a borracha, as castanhas, os óleos e essências, vislumbra agora uma oportunidade de ampliação e desenvolvimento de sua indústria extrativista (BLOISE, 2003).

A diversidade da flora tropical e o conhecimento da utilização popular dos produtos vegetais sugerem que existam cerca de 200 espécies vegetais com possibilidades de serem transformadas em plantas cultivadas, com expressão econômica (BLOISE, 2003; HAAG; PASTORE JR.; FARIA 1999; SILVA, 2002).

2.4.3. Oleaginosas da Amazônia

Oleaginosas são vegetais que possuem óleos e gorduras que podem ser extraídos através de processos físicos ou químicos. Os óleos são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), que na temperatura de 20° C exibem aspecto líquido. As gorduras distinguem-se dos óleos por apresentar um aspecto sólido à temperatura de 20° C. São formados, predominantemente, por triglicerídeos, compostos resultantes da condensação entre um glicerol e ácidos graxos, Figura 2.43.

Figura 2.43: Estrutura de uma molécula de triglicerídeo.

Os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos vegetais apresentam cadeias de 12 a 18 átomos de carbono. Essas cadeias podem ser saturadas ou insaturadas (SONNTAG, 1979). A Tabela 2.5 apresenta a composição em ácidos graxos dos principais

óleos vegetais. Cada tipo de óleo, de acordo com sua origem, com a sazonalidade e/ou até mesmo do local de cultivo da espécie oleaginosa, possui características próprias.

A viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental, passando inclusive por importantes aspectos agronômicos, tais como (a) o teor em óleos vegetais; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados ao ciclo de vida da planta; (d) a atenção aos diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da planta (sazonalidade); e (f) sua adaptação territorial (MAIMOM, 2000).

Tabela 2.5: Composição de ácidos graxos dos principais óleos vegetais.

Óleo ou gordura	Composição em ácidos graxos (% m/m)									
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
Amendoim	-	-	7-12	1,5-5	64-86	4-15	0,5-1	<1,5	2-4	1-2
Banha	<0,5	<1,5	24-30	12-18	36-52	10-12	<1	<0,5	-	-
Côco	41-46	18-21	9-12	2-4	5-9	0,5-3	Vest.	Vest.	Vest.	-
Colza	Vest.	Vest.	2-4	1-2	52-66	17-25	8-11	0,5-1	0,5-2,0	0,5
Girassol	Vest.	Vest.	5,5-8	2-6,5	14-34	55-73	<0,4	<0,5	0,5-1	<0,5
Milho	Vest.	Vest.	9-12	1-3	25-35	40-60	<1	<0,5	<0,5	<0,5
Palma	Vest.	1-2	41-46	4-6,5	37-42	8-12	<0,5	<0,5	-	-
Sebo	Vest.	2-4	23-29	20-35	26-45	2-6	<1	<0,5	Vest.	-
Algodão	Vest.	0,5-2	21-27	2-3	14-21	45-58	<0,2	<0,5	Vest.	Vest.
Soja	-	<0,5	8-12	3-5	18-25	49-57	6-11	<0,5	Vest	-

Onde: Cn:m n representa o número de carbonos e m o número de insaturações

Fonte: ULLMANN'S ..., 1994.

2.4.4. Oportunidades dos Produtos Amazônicos

As oleaginosas amazônicas apresentam vantagem sobre outras fontes naturais, por serem abundantes, renováveis, e praticamente inesgotáveis desde que exploradas racionalmente. Além da contribuição para o desenvolvimento da economia regional, possibilitam um aproveitamento mais racional dos recursos naturais, satisfazendo, portanto os pressupostos do Desenvolvimento Sustentável, Tabela 2.6. (MAIMOM, 2000).

Segundo Pesce (1941), a classificação das plantas mais importantes que produzem sementes oleaginosas na Bacia Amazônica, seja pela quantidade de produção, como pelo valor comercial de seus óleos, são aquelas produzidas pelas palmeiras, muito numerosas e de diversas variedades.

Para o desenvolvimento do presente projeto optou-se pela utilização dos óleos de Castanha do Brasil e Manteiga de Murumuru, pois ambos já possuem emprego em produtos cosméticos, apresentam composição graxa favorável à obtenção de betainas e já possuem uma cadeia produtiva definida.

Tabela 2.6: Principais produtos da Amazônia.

Tipos	Propriedades	Indicação
Andiroba	Repelente natural de insetos, anti-séptico, regenerador do tecido cutâneo.	Repelente de insetos, pomadas antiinflamatórias, velas aromaterápicas.
Castanha do Brasil	Rico em ácido linolêico é um excelente emoliente. Forma filme protetor na pele evitando a perda de água, prolongando a hidratação.	Noz aperitivo. Hidratantes para corpo e cabelo, óleos pós banho, óleos de massagem.
Copaíba	Seu principal ativo é o beta carofileno, é um óleo germicida, que atua de forma a evitar infecções na pele e couro cabeludo.	Pomadas e cremes antiinflamatórios e cicatrizantes.
Urucum	Corante natural. Na indústria de cosméticos é um coadjuvante dos filtros solares devido a presença de carotenóides. Tem alta absorção pela pele.	Corante natural, fotoprotetores.
Safrol	Piperonal e butóxido de piperonila.	Indústria de cosméticos e fragrâncias e de inseticidas.
Pau Rosa	O linalol é um fixador para a indústria de perfumes	Matéria-prima para perfumes.
Manteiga de Cupuaçu	Apresenta excelente absorção de água prolongando dessa forma o tempo de hidratação dos produtos onde é aplicada.	Cremes, loções, sabonetes. Produtos de tratamento intensivo para os cabelos, pomadas.
Manteiga de Murumuru	É uma gordura emoliente de altíssima qualidade que pode ser usada em várias formulações cosméticas para o cuidado da pele.	Sabonetes, cremes e loções, óleos para banho, shampoos, condicionadores, batons, e produtos de limpeza facial.

Fonte: (MAIMOM, 2000)

Castanha do Brasil

A Castanheira (*Bertholletia excelsa* H. B. K.) é uma árvore muito grande, com altura de 30 a 50 metros, até 2 metros de diâmetro na base do caule que é liso, cilíndrico e desprovido de galhos até a fronde. O gênero *Bertholletia* ocorre em países da América do Sul, na região Amazônica e as maiores concentrações estão na Amazônia Brasileira (O PORTAL DO EXTRATIVISMO, 2010). A copa possui aproximadamente 40 metros de

diâmetro, com folhas esparsas, alternadas e pecioladas. Os frutos são do tipo cápsula, de 8 a 15 cm de diâmetro, de casca dura e lenhosa, contendo de 12 a 25 sementes de testa dura, triangulares e compridas, envolvendo a polpa amarelada da qual se extrai o óleo. A floração ocorre em novembro, sendo a colheita dos frutos realizada apenas 14 meses depois. A castanheira desenvolve-se em solos de terra-firme, com textura argilosa ou argilo-arenosa, Figura 2.44 (CORREA, 1984; PESCE, 1941).

Figura 2.44: Castanha do Brasil.

(a) Árvore de castanha do Brasil

(b) Ouriço da castanha

(c) Amêndoas de castanha do Brasil

O processo de extração do óleo da Castanha do Brasil inicia-se com a lavagem e limpeza da castanha “in natura”, seguida da imersão em água para amolecimento da casca que é retirada posteriormente. A polpa é então prensada para a extração do óleo. A árvore da castanha é tipicamente encontrada na área norte do Brasil. A fruta é altamente nutritiva, contendo 67% aproximadamente de óleos. Uma castanheira adulta produz cerca de 25 litros de óleo aos 11 anos de idade (MAIMOM, 2000; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998; PESCE, 1941).

O óleo é rico em ácidos graxos insaturados linoléico e linolênico, que são nutrientes essenciais nos processos bioquímicos de formação do tecido epitelial. O óleo também apresenta teores significativos de tocoferóis que são importantes anti-oxidantes e anti-radicais livres, agindo na prevenção ao envelhecimento cutâneo. (ALVEREZ; RODRIGUEZ, 2000; BLOISE, 2003; MAIMOM, 2000). Em sua fração insaponificável, o óleo de castanha-do-pará contém os fitoesteróis (-1,0%) que atuam a nível celular, regulando o equilíbrio hídrico e a atividade dos lipídeos da camada superficial da pele. Os fitoesteróis têm sido utilizados topicamente no tratamento de dermatites e ulcerações para estimular o processo de cicatrização. Dentre os fitoesteróis do óleo de castanha-do-pará

destaca-se o β -sitosterol, com aproximadamente 75% da concentração. (AMAZÔNIA, 2010).

O óleo também contém diversos minerais e oligoelementos, tais como Cálcio, Ferro, Zinco, Sódio e Potássio, apresentando, também, selênio em concentrações de 16 μ g/g a 30 μ g/g, o qual tem sido bastante estudado como elemento importante na prevenção do câncer. (AMAZÔNIA, 2010; CHANG et al., 1995). A Tabela 2.7 apresenta os índices analíticos típicos obtidos para o óleo de Castanha do Brasil.

Tabela 2.7: Dados analíticos típicos para o óleo de Castanha do Brasil.

Item Analítico	Valores típicos
Aspecto 25 °C	líquido
Cor	Castanho claro
Índice de Saponificação (mgKOH/g)	180 a 200
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	90 a 110
Teor de ácido mirístico (C14, %)	0,0 - 1,0
Teor de ácido palmítico (C16, %)	10,0 – 20,0
Teor de ácido esteárico (C18, %)	5,0 - 15,0
Teor de ácido oléico (C18:1, %)	25,0 – 40,0
Teor de ácido linoléico (C18:2, %)	30,0 – 45,0
Teor de ácido linolênico (C18:3, %)	0,0 - 1,0

Fonte: Cognis Brasil Ltda.

Manteiga de Murumuru

O murumuru (*Astrocaryum murumuru*) é uma palmeira de porte visualmente atraente e exuberante, de altura modesta, tronco pouco desenvolvido e folhas compridas. É encontrada nos estados amazônicos ao longo dos rios e em áreas temporariamente inundadas. Seus frutos são de coloração amarelo ouro que formam cachos pouco volumosos quando maduros. Ao amadurecer o cacho cai inteiro no chão, servindo como importante fonte de alimentos para a fauna local, Figura 2.45.

Figura 2.45 Palmeira de Murumuru.

(a) Foto da Palmeira de Murumuru

(b) Foto de cacho do fruto da Palmeira de Murumuru

Segundo Pesce (1941), o peso médio do caroço do Murumuru é de 12 g, composto de 50% – 55% de casca lenhosa e 50% – 45% de amêndoa. As amêndoas contêm de 40% a 42% de óleo. A gordura tem como vantagem uma maior consistência por causa do seu ponto de fusão (32,5° C), é branca, inodora, sem gosto especial e não rancificar facilmente, pois é rica em ácidos graxos saturados de cadeia curta como láurico e mirístico. Esta sua qualidade faz com que seja adicionada às gorduras vegetais que fundem a temperatura mais baixa e como matéria-prima na industrialização de margarinas, seu principal aproveitamento comercial (AMAZÔNIA, 2010; SILVA, 2002).

De cada 100 quilos de caroços secos tira-se um rendimento de 27 a 29 quilos, que tem ainda umidade de 12 a 15% sendo reduzida até 5 – 6% nos armazéns tomando o cuidado para que a umidade que é evaporada não condense e forme uma espécie de mofo na superfície do produto (PESCE, 1941).

O côco de murumuru registra a quantidade de 50 mil unidades de vitamina A por 100 gramas de polpa, três vezes mais do que a cenoura, considerada o vegetal-referência na dieta dessa vitamina (AMAZÔNIA, 2010). A Tabela 2.8 lista os índices analíticos típicos obtidos para a Manteiga de Murumuru.

Tabela 2.8: Dados analíticos típicos para Manteiga de Murumuru.

Item Analítico	Valores típicos
Aspecto 25 °C	Sólido
Cor	Amarelo claro
Índice de Saponificação (mgKOH/g)	220 - 250
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	12 - 14
Teor de ácido láurico (C12, %)	42,0 – 48,0
Teor de ácido mirístico (C14, %)	28,0 – 31,0
Teor de ácido palmítico (C16, %)	5,0 - 10,0
Teor de ácido esteárico (C18, %)	0,0 – 5,0
Teor de ácido oleico (C18:1, %)	5,0 – 12,0
Teor de ácido linoleico (C18:2, %)	2,0 – 8,0
Teor de ácido linolênico (C18:3, %)	0,0 – 1,0

Fonte: Cognis Brasil Ltda.

A Manteiga de Murumuru (*Astrocaryum murumuru*) possui grande aplicação na fabricação de sabonetes devido à alta porcentagem de ácidos láuricos (HAAG; PASTORE JR.; FARIA, 1999). Por possuir uma composição balanceada de ácidos graxos, restauram a camada hidrolipídica natural, proporcionando brilho, emoliência, hidratação e proteção aos cabelos; é ideal no tratamento de cabelos sem vida e danificados (AMAZÔNIA, 2010; SILVA, 2002).

O mercado de produtos Amazônicos: Breve avaliação

Na Amazônia, cerca de 30% da população, encontra-se aglomerada em pequenas vilas ou núcleos populacionais isolados. Para estas comunidades, o que prevalece é uma situação de baixas condições de vida. Em consequência, a busca por melhores condições sócio-econômicas, tem como alternativa a extração predatória e rápida das riquezas naturais, as quais invariavelmente, resultam na destruição acelerada dos ecossistemas locais. (MIRANDA et al., 2004) O conceito de sustentabilidade coloca em questão as modalidades do desenvolvimento econômico e as reservas extrativistas são apontadas como melhor forma de valorização da região, tendo as populações extrativistas como guardiãs do patrimônio natural comum: a floresta. (PORTAL OFICIAL DO GOVERNO DO ESTADO DO AMAPÁ, 2010).

As Reservas Extrativistas são espaços territoriais destinados à exploração auto-sustentável e conservação dos recursos naturais renováveis, por populações extrativistas. (MIRANDA et al., 2004). A base da economia local na Reserva Extrativista combina a agricultura de subsistência, a criação de animais domésticos (galinhas, patos e porcos), a

caça, a pesca e a coleta de produtos florestais. As principais fontes de renda são as aposentadorias e os auxílios governamentais (bolsa-escola e bolsa-família) (MIRANDA et al., 2004). Esta alternativa garante o controle do acesso aos recursos naturais por seus usuários, assegurando assim os direitos dos trabalhadores da floresta (PORTAL OFICIAL DO GOVERNO DO ESTADO DO AMAZONAS, 2010).

No caso específico de cosméticos naturais, como o mercado está em expansão, ainda não há problemas de excesso de demanda ou carência. A negociação (compra e venda da matéria-prima) direta com os povos da floresta tende também a melhorar a qualidade dos óleos e garantir a rastreabilidade dos mesmos, além de proporcionar uma renda constante aos fornecedores de matéria-prima. Nesse contexto, aparecem as parcerias entre empresas e comunidades, auxiliando no processo produtivo e na organização das atividades comerciais.

Em 1999, a multinacional alemã Cognis entrou no segmento de óleos amazônicos com o objetivo de produzir alternativas de renda para as comunidades tradicionais da região e, portanto, facilitar o seu desenvolvimento social e econômico. O projeto também visava desenvolver produtos e ingredientes ativos naturais da biodiversidade amazônica. Desde a sua concepção, o projeto foi estruturado de forma a reconhecer o papel fundamental das comunidades, principalmente no que diz respeito à utilização e manuseio dos recursos da floresta e sua conservação. Hoje, cerca de 700 famílias já foram beneficiadas com o projeto através da coleta e beneficiamento das sementes, promovendo emprego e renda com a produção de óleos vegetais. A empresa industrializa seis tipos de especialidades em sua fábrica de Jacaréi-SP, incluindo óleos e manteigas vegetais e seus derivados hidrossolúveis. A unidade fabril recebe os óleos brutos, para filtrá-los e purificá-los.

A empresa Chemyunion começou um relacionamento com comunidades produtoras em 1999, num trabalho conjunto com o Laboratório de óleos e Gorduras da Unicamp.

A Croda do Brasil criou a Crodamazon em 2001, em Manaus, com o objetivo de pesquisar e desenvolver produtos e subprodutos derivados de plantas da região, com uma política permanente de preservação dos recursos naturais e da promoção do desenvolvimento sócio-econômico das regiões e comunidades envolvidas. A Crodamazon conta com “know-how” e tecnologia local e internacional da Croda que auxiliam no desenvolvimento e aplicação de novos produtos objetivando a sua utilização e a geração de evidências de eficácia que tornam as matérias-primas interessantes e de grande valor para a indústria cosmética local e internacional. As linhas de produtos Crodamazon e derivados

inclui: Óleos Vegetais, Óleos Hidrodispersíveis e Esfoliantes Naturais (CRODAMAZON, 2010).

A empresa Beraca, desde 2000 estruturou um extenso “Programa de Valorização da Biodiversidade”, cujo maior objetivo é garantir a rastreabilidade no fornecimento de matérias-primas da biodiversidade brasileira, principalmente da Amazônia. Tendo como foco a comunidade, os projetos da empresa contribuem para o desenvolvimento regional e prezam pela conservação da maior floresta tropical do planeta. Com a promoção desse programa, a Beraca estimula a coleta seletiva, aplicando o conceito de desmatamento evitado. A linha Rain Forest Specialties é formada por ingredientes naturais e orgânicos. (BERACA, 2010).

A seguir serão detalhadas as metodologias, materiais, equipamentos e reagentes empregados para a realização deste trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Tensoativos

Todos os tensoativos foram fornecidos pela empresa Cognis Brasil Ltda, com exceção apenas ao Nonilfenol 9,5 E.O. fornecido pela Oxiteno S/A Indústria e Comércio e as betainas de Murumuru e Castanha, cuja síntese será descrita. A Tabela 3.1 relaciona os tensoativos empregados:

Tabela 3.1: Tensoativos empregados no trabalho.

	Produto	Número CAS	% Ativo
1	Lauril Éter Citrato de Sódio	565429-75-6	99,8
2	Lauril Éter Sulfato de Sódio	68891-38-3	70,5
3	Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio	25155-30-0	49,9
4	Lauril Sulfato de Sódio	151-21-3	29,5
5	Lauril Sulfato de Amônio	68081-96-9	27,95
6	Lauril Éter Sulfossuccinato de Dissódio	68815-56-5	31,5
7	Lauril Glucosídeo Carboxilato de sódio e Lauril glucosídeo	383178-66-3/ 110615-47-9	30,6
8	Côcoil Glutamato de Dissódio	68487-30-4/ 68187-32-6	31,6
9	Côco Betaina	68424-94-2	29,7
10	Betaina de Murumuru	Não Possui	19,04
11	Betaina de Castanha	Não Possui	25,7
12	Côcoamidopropil Betaina	61789-40-0	29,94
13	Côcoanfoacetato de Sódio	61791-32-0	29,92
14	Betaina de Cupuaçu	657350-94-2	21,46
15	Lauril Glucosídeo	110615-47-9	49,59
16	Decil Glucosídeo	68515-73-1	51,26
17	Nonilfenol 9,5 E.O.	09016-45-9	99,9
18	Dicôcoiletil Hidroxietilamônio Metilsulfato	91032-11-0	74,8
19	Cloreto de Cetil Trimetil Amônio	112-02-7	25,5

Reagentes

A Tabela 3.2 relaciona os reagentes empregados no trabalho:

Tabela 3.2: Reagentes empregados no trabalho.

Reagente	Fornecedor
Hidróxido de sódio	Alquilabor Comercial Ltda Epp
Cloreto de sódio	Alquilabor Comercial Ltda Epp
Fenolftaleína	Alquilabor Comercial Ltda Epp
Indicador azul de bromofenol	Merck Art. 108122
Benzila de petróleo P.A.	Merck Art. 15891
Etanol 95% P.A.	Merck Art.21500
Indicador verde bromocresol	Merck art. 8121
Ácido clorídrico P.A.	Merck Art. 317
Butanol	Merck 1.01990
Éter Etílico	Merck 822270
Etanol	Merck 983
N,N-Dimetil-1,3-propanodiamina	Rhodia Acetow Brasil Ltda
Soda Cáustica Rayon	Solvay Quimica LTDA
Ácido Monocloroacético	Murta Especialidades Químicas
Fosfato Monossódico Anidro	Sannoh do Brasil Com. e Imp. LTDA

Outros Materiais

Para a síntese das Betainas foram empregadas amostras de óleo de Castanha do Brasil e Manteiga de Murumuru fornecidas pela Cognis Brasil Ltda.

3.2. Equipamentos, Acessórios e Vidrarias.

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 3.3:

Tabela 3.3. Tipo de análise e equipamentos utilizados nos ensaios.

Tipo de análise e/ou ensaio	Equipamentos	Modelo/ fabricante
Pesagem de materiais	Balança analítica	Modelo XS6002S, Mettler Toledo
Preparo das soluções	Agitador mecânico	Modelo RW20 digital, IKA
Medida de Tensão Superficial	Tensiômetro Digital	Modelo Digital K 10, Krüss
Medida de Espuma	Equipamento	Modelo ESP-B, Mathis
Lavagem	Launder O meter	Atlas
Medidas de Colorimetria	Colorímetro	Color-Eye 2180 GretagMacbeth
Secagem	Estufa	Nova Ética
Secagem	Dessecador	Pyrex
Medidas de pH	Potenciômetro	Modelo B474, Micronal
Titulação	Titulador automático	Modelo 775 Dosimat, Metrohm
Medidas de Temperatura	Termômetro	Modelo Salvterm 700C, Salcas
Distribuição Graxa	Cromatógrafo gasoso	Modelo HP 6890 com Injetor automático
Medida de Cor	Colorímetro	Líquido Color Meter - BYK – Gardner
Medida de Viscosidade	Viscosímetro	Brookfield Digital - RVTDV-II
Medias do teor de água	Karl Fischer	Karl Fischer Modelo Automat E 547
Banho Termostático		

3.3. Metodologia Experimental

3.3.1. Obtenção das Betainas.

A literatura descreve várias rotas de síntese, contudo por razões práticas, somente algumas rotas possuem interesse comercial. A principal é aquela que envolve a quaternização de um composto terciário, por meio de monocloroacetato (FALBE, 1986).

A reação é realizada em solução aquosa para garantir a dissociação sob condições fracamente alcalinas. Devido à tendência em atingir alta viscosidade e gelatinização a

concentração máxima de betaína deve corresponder a cerca de 40-45%. Para obter uma concentração maior é necessária adição de agentes especiais como ácidos graxos ou polióis.

A obtenção desta classe de tensoativos se dá em duas etapas (BEHLER et al., 2004, BIAGGIO et al., 2004; UPHUES, 1999), sendo a primeira a reação de formação da amida (amidoamina intermediária) e a outra a reação de quaternização, resultando a amidobetaína de interesse, cuja estrutura é mostrada na Figura 3.1 (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999).

Figura 3.1: Estrutura geral de uma amidobetaina.

A primeira reação ocorre em temperatura entre 140° C até 210° C, no tempo de quatro horas. Na segunda etapa a amidoamina reage com o agente quaternizante, o ácido monocloroacético. A reação deve ser entendida como uma reação de quaternização de uma amina terciária com monocloroacetato como agente alquilante (ULLMANN'S ..., 1994; UPHUES, 1999). Um elevado grau de conversão ocorre se durante o processo de alquilação, a reação é realizada em solução aquosa.

A amidoamina é acrescentada a 80-85° C, a temperatura é mantida até que a conversão seja atingida. O resultado é uma concentração final de 20%, em massa, até no máximo 40-45 % em massa de betaína em solução. Maiores concentrações de betaina a solução se tornará gel. (HUNTER; FOWLER JÚNIOR, 1998; UPHUES, 1999).

Primeira Etapa - Formação da amida

Na primeira etapa do processo, a N,N-Dimetil-1,3-propanodiamina (DMPA) reage diretamente com o Óleo de Castanha ou Manteiga de Murumuru. Quando utiliza-se um óleo vegetal como material de partida, glicerina é liberada como subproduto. A temperatura é mantida em torno de 170° C, sob agitação. A Figura 3.2 ilustra a reação da etapa de obtenção da amidoamina.

Figura 3.2: Reação da etapa de amidação.

As condições são mantidas até a conversão total, controlada pelo Índice de amina. Um excesso de DMPA é usado nesta reação e este excesso pode ser reduzido a níveis muito baixos, no final do processo, na forma de amidoamina, por destilação ou lavagem da amina livre. A Figura 3.3 mostra a aparelhagem empregada nessa etapa.

Figura 3.3: Foto da etapa de amidação.

Determinação do Índice de amina

O teor de amina é determinado por alcalimetria, através da neutralização em meio alcoólico com HCl até a viragem do indicador Azul de Bromofenol (pH 3,0). Em erlenmeyer de 250 mL, pesam-se aproximadamente 2g de amostra, 30 a 40 mL de álcool previamente neutralizado, gotas do indicador azul de bromofenol e titula-se com HCl - 0,5 N até viragem da coloração de azul para amarela. O Índice de Amina é calculado pela equação 3.1:

$$\text{Índice de Amina} = \frac{V \times F \times N \times 56,1}{\text{PA}} \quad \text{mg KOH/g} \quad (3.1)$$

Onde:

V e F = volume gasto (mL) e fator de correção do titulante.

N = normalidade nominal do titulante utilizado

PA = peso da amostra (g)

Segunda Etapa - Quaternização da Amidoamina

A reação direta da alcoilamidopropilamina com o ácido monocloroacético é conduzida a temperatura em torno de 80° C, e produz uma solução aquosa da betaina. O cloreto de sódio, formado como subproduto, está presente na solução de betaina na faixa de aproximadamente 5%. A reação é ilustrada na Figura 3.4.

Figura 3.4: Reação da etapa de betainização.

Dependendo da distribuição da graxa do óleo, ou ácido graxo, empregado é preciso diluir a betaina em água, pois o produto formado se torna extremamente viscoso, adquirindo aspecto gelatinoso e impedindo a homogeneização. A Figura 3.5 mostra a aparelhagem empregada nessa etapa da síntese.

Figura 3.5: Foto da etapa de Quaternização da Amidoamina.

3.3.2. Espuma

Método desenvolvido

O procedimento de operação do equipamento assemelha-se ao método da proveta, no qual certa quantidade de solução é vigorosamente agitada em um cilindro vedado. (LUNKENHEIMER; MALYSA, 2003; KOTHEKAR et al., 2007).

A solução dos tensoativos, com concentração conforme Tabela 3.4, foi colocada em um bulbo de vidro, semelhante a uma proveta, com graduação móvel para medir a altura da coluna da espuma que se forma.

Tabela 3.4: Concentração dos tensoativos empregada no trabalho.

Produto		Massa que corresponde a 0,1% do teor de ativo (g).
1	Lauril Éter Citrato de Sódio	0,10
2	Lauril Éter Sulfato de Sódio	0,14
3	Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio	0,20
4	Lauril Sulfato de Sódio	0,34
5	Lauril Sulfato de Amônio	0,36
6	Lauril Éter Sulfossuccinato de Dissódio	0,32
7	Carboxilato Lauril Glicose de sódio/Lauril glucosídeo	0,33
8	Côcoil Glutamato de Dissódio	0,32
9	Côco Betaina	0,34
10	Betaina de Murumuru	0,39
11	Betaina de Castanha	0,52
12	Côcoamidopropil Betaina	0,33
13	Côcoanfoacetato de Sódio	0,33
14	Betaina de Cupuaçu	0,47
15	Lauril Glucosídeo	0,20
16	Decil Glucosídeo	0,19
17	Nonilfenol 9,5 E.O.	0,10
18	Dicôcoiletil Hidroxietilamônio Metilsulfato	0,13
19	Cloreto de Cetil trimetil Amônio	0,39

A solução de tensoativo é inserida no bico injetor (entrada) do equipamento (Figura 3.6). É recirculada por 30 segundos e então desligada a bomba. A leitura inicial foi tomada 30 segundos após o desligamento da bomba, pois imediatamente após seu desligamento o banho ainda apresenta oscilação de volume, devido ao escoamento da solução.

Foram utilizados 500 mL de solução à 25° C e os ensaios realizados em triplicata. A espuma é formada pelo impacto da solução bombeada dentro do equipamento. Foi medida a altura de espuma inicial e nos tempos 5 e 15 minutos.

A altura da espuma foi medida por meio de uma régua móvel sobre o bulbo de vidro. A velocidade da bomba é ajustável por um potenciômetro no painel e o tempo de circulação do banho é controlado manualmente.

Figura 3.6: Equipamento para avaliação de espuma Mathis ESP-B.

A concentração da solução de tensoativo, bem como os tempos de agitação e repouso foram determinados por meio de experimentos que avaliaram a altura da coluna de espuma formada em função da concentração, de forma que a espuma não extrapolasse os limites do bulbo de vidro, que é de 1,4 litros. Assim, foram utilizados tensoativos com os maiores poderes espumantes (ROSEN, 2004, ULLMANN'S ..., 1994), Lauril Sulfato de Sódio e Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio, e realizados experimentos variando a concentração da solução. Com isto, observou-se que 0,1% do teor de ativo seria uma concentração suficiente para avaliar todos os tensoativos, sem que nenhum extrapolasse os limites do equipamento. A Tabela 3.5 apresenta os dados do equipamento.

Tabela 3.5: Especificações do equipamento de espuma.

Condições de Operação de Equipamento	
Volume de Solução	0,5 litro
Concentração da Solução	0,1% do teor de Ativo
Diâmetro do bulbo de vidro	60 mm
Dureza da Água	35 ppm Ca^{2+} e 5 ppm Mg^{2+}
Diâmetro do bico injetor	4 mm
Vazão	2,57 L/min
Temperatura do banho	25 °C
Altura do bulbo de vidro	600 mm
Volume máximo da coluna de espuma	1,4 litro

3.3.3. Detergência

A detergência foi avaliada em Launderômetro baseando-se na metodologia ASTM D 3050 – 75, que compreende a lavagem de tecidos sujos padrões em solução tensoativa, com determinação da quantidade de sujeira removida através de leituras de refletância.

Para a realização dos testes foram empregados como padrão de sujidade, os tecidos artificialmente sujos, fabricados pela empresa Testgewebe GmbH, com a sujidade Gordura Vegetal em tecido 100% algodão. A escolha dos padrões foi regida pela indicação do fornecedor e pelos dados da literatura.

O Launderômetro empregado é constituído de 15 potes termostatizados por meio de um banho, e agitação oscilante que simula a agitação de uma máquina de lavar roupa doméstica, Figura 3.7.

(a) Foto ilustrativa do interior

(b) Canecas onde são colocados os tecidos e a solução.

Figura 3.7: Foto do Launderômetro empregado.

Procedimento de Lavagem

Os tecidos foram colocados nos potes de lavagem do Launderômetro em seguida, adicionadas às soluções aquosas dos tensoativos na concentração 0,1% do teor de ativo. Os parâmetros de temperatura, dureza da água e concentração do detergente no banho foram adaptadas, de acordo com as condições brasileiras de lavagem. A dosagem recomendada pelos fabricantes é de 0,2 % de detergente líquido. A temperatura adotada é a ambiente (25 ° C), pois não se emprega aquecimento, a dureza da água é baixa (25 ppm, expressa como CaCO_3) (SANCTIS, 1997). A Tabela 3.6 mostra as condições empregadas no estudo.

Tabela 3.6. Condições de Lavagem.

Condições de Lavagem	
Número de leituras em colorímetro para a média.	4 leituras
Tamanho dos tecidos empregados	10 x 10 cm
Número de repetições por pote de lavagem	3
Tipos de tecido por pote de lavagem	1
Concentração da solução tensoativa	0,1% do teor de Ativo
Número de enxágues	Enxágue manual.
Temperatura	30° C
Tempo de molho/lavagem	15/15
Relação roupa/solução em massa	1 parte de tecido e 13 partes de solução.
Concentração de íons cálcio e magnésio	35ppm Ca^{2+} e 5ppm Mg^{2+}

Após a lavagem, os tecidos foram secos em ambiente climatizado (25° C) por 24 horas, e submetidos novamente à leitura em colorímetro.

Medidas de Perda de Cor

As medidas de mudanças de cor dos tecidos foram obtidas através de medidas de refletância difusa realizada em um espectrofotômetro GretagMacbeth 2180UV. O equipamento verifica a faixa espectral entre 360-740 nm com iluminação da luz difusa de uma lâmpada de xenônio. As condições operacionais foram: C: configuração (C: calibração com cerâmica branca, R: refletância; I: inclui radiação ultravioleta; I: inclui componente especular e S: abertura para as pequenas amostras), D65 leve e 10 ° de ângulo de observação. O equipamento é acoplado a um computador no qual o software ProPalette 4.0 converte a leitura em um valor numérico que pode ser comparado ao do padrão, Figura 3.8.

Figura 3.8: Colorímetro Color Eye – GretagMacbeth, acoplado ao computador.

3.3.4. Tensão superficial

A tensão superficial dos tensoativos foi avaliada empregando o equipamento Tensiômetro Digital K10 da marca Krüss conforme o método do anel (DU NOÛY), ASTM D 1331 – 56. O tensiômetro de Du Nouy é um instrumento de precisão usado para medidas de tensão superficial ou interfacial de líquido. Os valores medidos são reprodutíveis dentro de $\pm 0,05$ dina/cm e podem ser obtidos pela leitura direta na escala do aparelho.

O tensiômetro consiste basicamente de uma balança de torção que usa um fio para aplicar a força necessária para remover um anel de platina da superfície do líquido a ser testado. O anel é facilmente removido para a limpeza e deve ser guardado numa embalagem especial sempre que não estiver em uso, pois qualquer descuido poderá inutilizá-lo, Figura 3.9.

Figura 3.9: Tensiômetro Digital K10 – Krüss.

Medida da Tensão Superficial

A solução tensoativa foi colocada no recipiente do equipamento, extremamente limpo, e levada à plataforma do tensiômetro. Com o parafuso ajustou-se a altura da solução de modo que o anel ficasse na superfície da solução e centrado em relação às paredes do frasco. Acionou-se então o motor do equipamento que torcionou o anel e forneceu o valor da tensão diretamente em m.N.m^{-1} . Foram realizadas medias nas concentrações 0.1; 0.25; 0.50; 1.0; 2.5 e 5.0 % m/m, em triplicata.

Para a limpeza, enxágua-se bem o anel e o recipiente com água destilada. Em adição, o anel é imerso em acetona, pois esta elimina traços de contaminantes e possui alta volatilidade. Este procedimento foi realizado entre duas medidas.

3.3.5 Estudo das Betainas sintetizadas

Para a avaliação dos produtos sintetizados, foram realizadas análises físico-químicas para caracterização dos parâmetros de maior relevância, considerando a sua aplicação em produtos cosméticos, além da avaliação do poder de espessamento e determinação do poder espumante pela metodologia de Ross Miles (UPHUES, 1999).

3.3.5.1. Análises Químicas

Determinação do pH

As medidas de pH foram determinadas segundo as normas ISO 4316. A metodologia baseia-se na determinação eletrométrica do pH através de um eletrôdo combinado de vidro. O pH é definido como o co-logaritmo da atividade hidrogeniônica, e sua medida baseia-se no fato de que a diferença de potencial, em mV, entre o eletrôdo de referência e a membrana de vidro, depende da atitude dos íons hidrogênio na solução. Antes do início da análise, o aparelho foi aferido com soluções-tampão pH 7,0 e pH 4,0 (Merck), à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$), que permitem linearidade nas respostas

em relação às alterações de potencial observadas. Ajustou-se então o pH da água empregada para a faixa de 6,8 a 7,2, adicionando gotas de NaOH ou HCl 0,01 N ou 0,5 N.

Determinação de água

A determinação do teor de água foi realizada por duas metodologias distintas, sendo que a primeira considera somente o teor de água livre no produto e segunda, por se tratar de destilação azeotrópica, permite avaliar se há solventes, no caso glicerina, no produto.

Karl Fischer: O reagente Karl Fischer é composto de iodo (I), piridina (C_5H_5N), anidrido sulfuroso (SO_2) e éter metílico do monoetileno glicol. A presença de água na amostra causa a redução do Iodo pelo anidrido sulfuroso. Na presença de piridina e álcool, a reação torna-se quantitativa. No exato momento em que não houver mais água na solução, o iodo livre age como depolarizador e provoca alterações na corrente ou tensão, que é captada eletronicamente por um indicador de corrente.

Para avaliação do teor de água de cada uma das duas betaínas, foi usado Aparelho de Karl Fischer com indicador do ponto final eletrométrico, (Karl Fischer automat E 547 acoplado ao Multi DOSIMAT E 415, sendo ambos da METROHM HERISAU (Suíça)), baseando-se nas normas, Norma ASTM - D 4017 – 90, ISO 4317.

Dean Stark: A água existente no produto é extraída por destilação com a ajuda de um líquido orgânico não miscível com a água (xilol ou toluol). A mistura é então condensada, caindo num tubo graduado, havendo a separação de ambos os líquidos (não miscíveis). A água, sendo mais densa, permanece no fundo do tubo. O excesso de xilol retorna para o balão "buscando" mais água. Após estabilização, faz-se a leitura do volume de água extraída, calculando-se em porcentagem o teor da mesma no produto. A metodologia se baseia nas normas DGF - Einheitsmethoden C III, 13 (1968) (I.U.P.A.G. " Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and derivatives -Sixth edition – 1979), Figura 3.10.

Figura 3.10: Conjunto empregado para extrair a água - Dean Stark.

Teor de Sólidos

A metodologia baseia-se na determinação de material não volátil por secagem em estufa a 150/160°C, por 15 minutos. Para determinação do teor de sólidos foram empregadas formas de palpel alumínio, nas quais pesou-se aproximadamente 0,3 gramas de cada amostra. Após secagem na estufa, as amostras foram deixadas em dessecador por 20 minutos e realizada a pesagem. O cálculo é feito pela diferença entre o peso inicial e final da amostra, sendo desconsiderado o peso da forma, conforme equação 3.2.

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{TR - T}{TA - T} \times 100 \quad (3.2)$$

Sendo:

TR=peso da tara + resíduo (g)

TA=peso da tara + amostra (g)

T=tara da forminha (g)

Ponto de Turvação

A metodologia baseia-se na determinação do ponto em que o aspecto do produto muda de transparente para turvo, devido ao esfriamento gradual sob agitação. A determinação foi realizada empregando um tubo de ensaio, ao qual foi adicionado cerca de

5 mL de cada amostra (3 cm de amostra no tubo) e inserido o termômetro. Em um béquer de 150 mL foi adicionado gelo picado, água e sal. A este banho foi mergulhado o tubo de ensaio. A amostra foi constantemente homogeneizada cuidadosamente com o termômetro, evitando a formação de espuma, até a turvação do produto. A leitura, em graus Celsius ($^{\circ}$ C), foi efetuada no momento em que o produto ficou turvo.

Cloreto de Sódio

Empregou-se o Método Volhard modificado. A solução contendo cloreto é acidulada com ácido nítrico e adiciona-se a esta pequena quantidade de tiocianato de potássio e sal férrico (indicador) os quais reagem formando sulfocianeto férrico de coloração avermelhada. O cloreto é titulado com nitrato de prata (Argentometria). O excesso de nitrato de prata reage com o sulfocianeto férrico descolorindo a solução.

Cor Gardner

Cor Gardner é uma unidade de medida de cor, representada por padrões que recebem numeração de acordo com uma escala . É realizado através da comparação da cor da amostra com as cores contidas em discos padrões do aparelho espectrofotométrico, sendo o resultado expresso em número igual a cor padrão ou a mais próxima desta, de acordo com a norma A.S.T.M - D 1544 - 63T / D1544 – 74, (AOCS), method Td 1a - 64. Empregou-se o equipamento Colorímetro LCM - Líquido Color Meter - BYK – Gardner calibrado e Tubo de vidro -Glass Cuvettes nº CR 9504 ou CR-9505 - BYK Gardner. As leituras foram efetuadas à temperatura ambiente (25° C $\pm$ 3° C).

Teor de Alquilamido Propilbetaina

A betaina e o alquilamido propil são extraídos com a mistura de butanol e éter etílico (solução 1:2 v/v), em solução ácida aquosa. Uma alíquota da extração é titulada no potenciômetro com solução aquosa de NaOH 0,1 N. São obtidos dois pontos de inflexão, o primeiro (pH 5,0 a 8,5) determina a côcoamida propil betaína e o segundo (pH 8,5 e 10,0) a amido amina. Foi pesado diretamente no funil de separação de 125 mL, por diferença empregando seringa de 10 mL, aproximadamente 6g de amostra. Ao funil, adicionou-se então 10 mL de água destilada, 10 mL de cloreto de sódio 5N, 10 mL de HCl 2N e mais 25

ml de água destilada. Agitou-se o funil até obter solução totalmente homogênea. Em seguida, adicionou-se 20 mL de éter etílico e 10 mL de butanol agitando novamente. Após deixar em repouso por 5 minutos, a fase inferior, aquosa, foi transferida para outro funil, deixando o primeiro somente com a fase etérea. Transferiu-se então a fase etérea para balão volumétrico de 100 mL, tendo sido repetida a lavagem com éter/butanol por mais duas vezes. Completou-se o volume para 100mL com solução éter/butanol 2:1 (v/v). Retirou-se então uma alíquota de 25 mL da solução do balão em um erlenmeyer de 125 mL. A mistura foi levada para evaporar em banho de glicerina a 105° C utilizando ar comprimido para auxiliar a evaporação. A amostra foi evaporada até atingir um aspecto viscoso. Em seguida, adicionou-se 10 mL de etanol e retornando à evaporação por 20 minutos. Após a evaporação foi adicionado 30 mL de água e 30 mL de etanol e transferido quantitativamente para um béquer de 150mL. A solução do béquer foi então titulada com solução NaOH 0,1 N.

Distribuição graxa.

A análise de distribuição graxa permite confirmar a composição dos ácidos graxos presentes nas betainas. A análise foi realizada empregando Cromatógrafo gasoso HP 6890 com Injetor automático HP 7683, Coluna capilar Supelcowax - 60m, DI= 0,25 mm, filme= 0,25 µm., de acordo com as condições analíticas : Injetor: 200° C , Detector = 220° C, Colunas - temperatura inicial 190° C, Tempo inicial 16 min. Uma amostra de 2 gramas foi pesada diretamente em erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se, com pipeta, 5 mL de água deionizada e 2 mL de ácido clorídrico concentrado. Acoplou-se então o erlenmeyer ao condensador deixando sob refluxo na chapa elétrica por 2 horas. Após esse período, com a solução ainda quente, adicionou-se 35 mL de solução de cloreto de amônio /ácido sulfúrico em metanol, pelo condensador, deixando em refluxo por mais 60 minutos. Em seguida, acrescentou-se 15 mL de hexano e deixou-se resfriar. Após esfriar, a solução foi transferida quantitativamente para um funil de separação de 125 mL. Extraiu-se então, a parte superior, descartando a parte inferior. Essa solução foi lavada 4 vezes usando cerca de 5 mL de água destilada. Após a última lavagem, verificou-se o pH devendo este estar neutro. Recolheu-se a amostra em um vial de 1,8 mL, injetando 2 µl no cromatógrafo.

3.3.5.2. Propriedades Físico-Químicas

Além dos testes de espuma, detergência e medidas de tensão superficial realizados para todos os tensoativos apresentados na Tabela 3.1, para a classe das betainas foram realizados teste de espuma pelo método Ross Miles e avaliação de espessamento para estudos das propriedades das betainas sintetizadas.

Avaliação de espuma: Método Ross Miles

O teste de espuma pelo método de Ross Miles, é descrito pela norma ASTM D 1173-53. O equipamento consiste de duas peças (Figura 3.11).

- a) Coluna com 200 mL da solução   b) Pipeta de 200 mL contendo a mesma solução

Figura 3.11 - Equipamento Ross Miles.

Na primeira, recipiente com formato de uma coluna cilíndrica, foi colocado 200 mL da solução dos tensoativos, com concentração conforme Tabela 3.5. A segunda peça consiste em uma pipeta de 200 mL, nesta adiciona-se a mesma solução. A espuma é formada pelo impacto do escoamento da solução contida na pipeta sobre a superfície da solução recipiente

No tempo zero é aberta a válvula da pipeta, que está a uma altura fixa, e se forma a espuma inicial. Foi medida a altura de espuma inicial no tempo 0 e nos tempos 5 e 15 minutos, sendo realizadas triplicatas.

Avaliação do poder de espessamento

Formulações nas quais os anfóteros são os constituintes principais ocorrem muito raramente. Geralmente, são incorporados a éter-sulfatos, sendo estes os tensoativos principais. Essas misturas usadas na prática mostram-se extremamente vantajosas, no que concerne à obtenção de sistemas com viscosidades elevadas (BECKER, 1985; FÖRSTER et al., 1995).

Assim, avaliação do poder de espessamento foi realizada em uma formulação aniônica, considerando que sua aplicação será como tensoativo secundário. De acordo com Haag, Pastore Jr. e Faria (1999), uma formulação do sabonete líquido é muito semelhante à de um xampu. A Tabela 3.7 mostra os principais componentes presentes em formulações básicas de xampus e sabonetes líquidos.

Tabela 3.7. Composição básica da formulação de xampu, sabonete líquido (HAAG; PASTORE Jr.; FARIA, 1999).

Composição básica da formulação de xampu, sabonete líquido.			
Componente	Função	Xampu	Sabonete líquido
Lauril éter sulfato de sódio	Tensoativo primário	30	34
Côcoamidopropil betaína	Co-tensoativo	4	5
Dietanolamida de ácido graxo de côco	Agentes sobreengordurantes	1,5	2
Poliquaternium-7	Ativo condicionador	2	1
Água	Veículo		

Assim empregou-se a formulação apresentada na Tabela 3.8, descartando-se o polímero para condicionamento, pois não teria função nas propriedades de viscosidade.

Tabela 3.8. Composição empregada para a avaliação de viscosidade.

Componente	Quantidade	% em Matéria Ativa
Lauril éter sulfato de sódio	30	8,0
Betaína	x	0,9
Dietanolamida de ácido graxo de côco	3,0	2,7
Água	qsp	100

A quantidade da betaina adicionada, à cada formulação, é variável devido ao fato de que cada betaina possui um teor de matéria ativa diferente, sendo, portanto adicionadas quantidades diferentes de cada amostra.

A Tabela 3.9 apresenta os teores de matéria ativa e as quantidades adicionadas de cada betaina, à formulação mostrado na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Quantidades adicionadas de cada betaina.

Betaina	Matéria Ativa - %	Quantidade de Betaina adicionada - %
Côco Betaina	29,7	3,30
Betaina de Murumuru	19,04	4,70
Betaina de Castanha	25,7	3,50
Côcoamidopropil Betaina	29,94	3,30
Côcoanfoacetato de Sódio	29,92	3,30
Betaina de Cupuaçu	21,46	4,30

A curva de viscosidade foi realizada com a adição do eletrólito NaCl pois este é o eletrólito mais largamente empregado. Mediu-se então a quantidade de eletrólito necessária para atingir a saturação do sistema, demonstrada pela inflexão na curva de viscosidade. As medidas de viscosidade foram realizadas empregando o Viscosímetro Digital Brookfield, baseando-se na norma ASTM D 2196 – 1991. Este viscosímetro mede o torque requerido para virar um fuso (Splindle) imerso no produto em teste, a uma velocidade constante e pré-estabelecida. Esse torque requerido é diretamente proporcional à viscosidade do produto e é lido diretamente na tela do equipamento, Figura 3.12.

Figura 3.12: Foto do Viscosímetro Brookfield Digital - RVTDV-II

Os resultados obtidos para cada estudo realizado são apresentados a seguir.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos. Os experimentos foram conduzidos empregando os produtos e concentrações listados na Tabela 3.1, cuja numeração será mantida para facilitar a visualização dos gráficos.

4.1. Tensão Superficial

Foram obtidos valores, em triplicata, para a Tensão Superficial. A média dos valores é apresentada na Tabela 4.1. Observa-se que todos os produtos apresentam valores em torno de 30 m.N.m^{-1} e estes variam muito pouco.

Tabela. 4.1: Média das tensões superficiais.

Tensoativo	Concentração (g/l)					
	0,1	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0
1	36,20	34,94	33,45	32,45	32,25	32,35
2	38,55	37,10	36,85	36,35	36,25	35,85
3	35,80	34,75	34,05	33,25	32,25	29,90
4	32,70	33,15	35,20	35,10	34,70	33,55
5	31,90	30,70	30,10	29,95	29,40	28,95
6	33,20	32,70	32,40	31,90	31,75	31,50
7	31,20	29,95	29,75	29,65	29,25	28,55
8	47,85	39,35	38,35	37,60	37,45	36,30
9	35,10	34,35	33,90	33,80	33,75	33,80
10	35,70	35,35	35,20	34,70	34,10	33,55
11	29,75	28,80	29,15	29,40	31,15	37,20
12	35,35	34,55	34,00	33,65	33,10	32,90
13	34,05	33,20	32,90	32,70	32,60	32,20
14	28,95	28,35	28,05	29,05	28,85	29,40
15	30,20	29,75	29,60	29,30	29,00	28,75
16	31,10	30,75	30,45	30,30	29,65	29,55
17	33,35	32,60	32,40	32,25	32,15	31,80
18	31,50	31,30	28,75	28,90	28,55	28,10
19	39,00	38,55	37,65	36,50	36,50	36,30

A Figura 4.1 mostra os valores da Tabela 4.1, e permite visualizar o comportamento típico de queda da tensão superficial com o aumento da concentração de tensoativo na solução. De acordo com Ware, Waghmare e Momin (2007), o declínio no

valor da c.m.c. é mais acentuado com o aumento no comprimento da cadeia carbônica, contudo todos os tensoativos avaliados apresentam curvas similares. Observa-se para o produto 4, Lauril Sulfato de Sódio, oscilação no valor da tensão superficial e um comportamento inverso dos produtos 11 e 14, Betaina de Castanha e Betaina de Cupuaçu, respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que estes dois produtos possuem as maiores cadeias e por isso afetam mais a viscosidade da solução. A viscosidade da solução pode interferir na leitura do valor da tensão superficial, uma vez que o método se baseia no torque.

Figura 4.1: Perfil de abaixamento da tensão superficial.

A comparação dos resultados possibilita verificar algumas proposições da literatura como a de Holmberg et al. (2002) que cita que a maioria dos tensoativos, neste campo de aplicação, apresentam valores de tensão superficial em torno de 26-28 m.N.m⁻¹.

Ware, Waghmare e Momin (2007), também obtiveram valores próximos, praticamente constantes, de tensão superficial para o Octilglucosídeo, Decil glucosídeo, Lauril Glucosídeo e SLS, em uma concentração de 1%. Como após a c.m.c. a atividade do monômero permanece aproximadamente constante ou diminui um pouco, a tensão superficial também se torna praticante constante (PIRES, 2002).

Para determinar, então, a c.m.c. dos tensoativos seria necessário baixar as concentrações utilizadas. Optou-se, entretanto, por não buscar esse refinamento na medida da tensão superficial, pois todos os produtos avaliados são comerciais e possuem impurezas inerentes ao processo, tais como eletrólitos, álcool graxo residual não sulfatado, glicerina, entre outras. De acordo com Balan (2006), essas impurezas conferem incerteza na mediada da tensão superficial. Ottewill (1983) comenta que cada tensoativo, a uma temperatura e concentração de eletrólitos específica, possui um valor de c.m.c. característico. De acordo ainda com Verma e Kumar (1998), para uma determinação criteriosa da tensão superficial de tensoativos é necessário considerar a molécula tensoativa isolada, com pureza rigorosa, condições de dureza da água e presença de outras impurezas totalmente determinadas. Em adição, a medição da tensão interfacial com amostras de tensoativo comerciais tem que ser feita em função do tempo, pois estes frequentemente são misturas.

Biaggio (2003) realizou um estudo semelhante de síntese de betainas a partir de oleaginosas da Amazônia. Os resultados de tensão superficial mostraram pouca variação e são próximos aos obtidos no presente trabalho, conforme destacado na Tabela 4.2.

Tabela. 4.2: Resultados de tensão superficial. (BIAGGIO, 2003)

Tensoativo	Concentração (g/l)					
	0,1	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0
Betaina de castanha	30,4	30,1	30,3	30,1	30,1	30,0
Betaina de Cupuaçu	29,2	29,1	29,2	29,1	29,2	28,4
Côcoamidopropil Betaina	32,5	33,3	34,3	34,2	34,8	34,5
Betaina de Murumuru	35,70	35,35	35,20	34,70	34,10	33,55
Betaina de Castanha	29,75	28,80	29,15	29,40	31,15	37,20

A c.m.c. para muitos tensoativos já foi determinada, conforme mostra a Tabela 4.3.

Tabela. 4.3: Valores de c.m.c. de diferentes tensoativos.

Produto	c.m.c. (Mol/L)	Referência
Lauril Éter Sulfato de Sódio	2,60E-04	(SANCTIS; PALMA, 2001)
Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio	2,92E-03	(SANCTIS; NAKASHIMA, 2000)
Lauril Éter Sulfossuccinato Dissódio	9,823E-05	(SANCTIS; PALMA, 2001)
Côcoamidopropil Betaína	1,80E-03	(SHAPIRO, 1968)
Cloreto de Cetil Trimetil Amônio	9,00E-04	(SZYMCZYK et al., 2005)

Os valores são muito baixos, o que confirma o fato de que nas concentrações empregadas no trabalho os valores da c.m.c. já haviam sido atingidos para todos os

tensoativos avaliados. A Tabela 4.4 apresenta as concentrações empregadas em Mol/L para uma melhor comparação. Verifica-se, portanto que nas concentrações estudadas a c.m.c. já foi ultrapassada.

Tabela. 4.4: Resultados de tensão superficial com concentração molar.

Tensoativo	Concentração (Mol/L)					
	0,1	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0
1	1,48E-04	3,70E-04	7,40E-04	1,48E-03	3,70E-03	7,40E-03
2	3,68E-04	9,21E-04	1,84E-03	3,68E-03	9,21E-03	1,84E-02
3	5,86E-04	1,46E-03	2,93E-03	5,86E-03	1,46E-02	2,93E-02
4	1,15E-03	2,86E-03	5,73E-03	1,15E-02	2,86E-02	5,73E-02
5	1,23E-03	3,07E-03	6,15E-03	1,23E-02	3,07E-02	6,15E-02
6	6,24E-04	1,56E-03	3,12E-03	6,24E-03	1,56E-02	3,12E-02
7	6,54E-04	1,63E-03	3,27E-03	6,54E-03	1,63E-02	3,27E-02
8	8,42E-04	2,10E-03	4,21E-03	8,42E-03	2,10E-02	4,21E-02
9	1,16E-03	2,90E-03	5,81E-03	1,16E-02	2,90E-02	5,81E-02
10	1,08E-03	2,70E-03	5,40E-03	1,08E-02	2,70E-02	5,40E-02
11	1,20E-03	3,00E-03	6,00E-03	1,20E-02	3,00E-02	6,00E-02
12	9,28E-04	2,32E-03	4,64E-03	9,28E-03	2,32E-02	4,64E-02
13	9,69E-04	2,42E-03	4,84E-03	9,69E-03	2,42E-02	4,84E-02
14	1,06E-03	2,66E-03	5,32E-03	1,06E-02	2,66E-02	5,32E-02
15	4,80E-04	1,20E-03	2,40E-03	4,80E-03	1,20E-02	2,40E-02
16	4,88E-04	1,22E-03	2,44E-03	4,88E-03	1,22E-02	2,44E-02
17	1,57E-04	3,92E-04	7,84E-04	1,57E-03	3,92E-03	7,84E-03
18	1,97E-04	4,92E-04	9,83E-04	1,97E-03	4,92E-03	9,83E-03
19	1,23E-03	3,06E-03	6,13E-03	1,23E-02	3,06E-02	6,13E-02

Esse dado é interessante, pois as concentrações estudadas são as mais frequentemente empregadas na aplicação dos tensoativos. É possível, então, verificar que frequentemente se trabalha com valores acima da c.m.c.. Também se verifica a propriedade citada na literatura de que ainda que muito acima da c.m.c., as propriedades da solução tensoativa pouco variam. Fica claro que os dois novos tensoativos sintetizados, em destaque na Tabela 4.4, atingem resultados compatíveis com os principais tensoativos comerciais.

4.2. Espuma

A Tabela 4.5 mostra as 3 medidas de altura de espuma, nos tempos inicial, 5 e 15 minutos, para cada tensoativo. O tensoativo número 8 não formou espuma nas condições do teste.

Tabela 4.5: Valores das 3 medidas de altura de espuma à 25° C.

Produto	Volume de espuma (mL)								
	Inicial			5 minutos			15 minutos		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	710	675	750	675	655	710	660	645	620
2	1215	1155	1270	1160	1100	1200	1140	1085	1185
3	1220	1205	1250	1145	1130	1180	375	230	300
4	1160	1160	1215	1080	1065	1115	1060	1050	1115
5	1200	1215	1200	1075	1090	1080	1050	1070	1045
6	1175	1090	1155	1110	1020	1090	1105	1005	1085
7	1125	1110	1155	1055	1055	1095	1050	1050	1095
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	1210	1220	1180	1170	1180	1155	1125	1150	1120
10	1190	1135	1170	1150	1115	1130	1130	1110	1115
11	890	925	910	850	885	870	820	835	820
12	1215	1185	1220	1155	1130	1170	1140	1110	1155
13	1210	1210	1205	1145	1150	1155	1150	1145	1150
14	560	530	500	550	520	490	550	415	490
15	1135	1155	1140	1070	1055	1125	1055	1050	1070
16	1235	1200	1225	1165	1135	1140	1160	1125	1130
17	935	885	890	885	815	830	230	160	160
18	725	720	745	695	695	710	700	700	705
19	1170	1105	1140	1025	1055	1095	995	1000	1060

A Tabela 4.6 mostra os resultados da média e o desvio padrão dos dados da Tabela 4.5.

Tabela 4.6: Resultado da média e desvio padrão dos dados da Tabela 4.5.

Produto	Volume de Espuma (mL)					
	Inicial		5 minutos		15 minutos	
	Valor	Desvio Padrão	Valor	Desvio Padrão	Valor	Desvio Padrão
1	712	38	680	28	642	20
2	1213	58	1153	50	1137	50
3	1225	23	1152	26	302	73
4	1178	32	1087	26	1075	35
5	1205	9	1082	8	1055	13
6	1140	44	1073	47	1065	53
7	1130	23	1068	23	1065	26
8	-	--	-	--	-	--
9	1203	21	1168	13	1132	16
10	1165	28	1132	18	1118	10
11	908	18	868	18	825	9
12	1207	19	1152	20	1135	23
13	1208	3	1150	5	1148	3
14	530	30	520	30	485	68
15	1143	10	1083	37	1058	10
16	1220	18	1147	16	1138	19
17	903	28	843	37	183	40
18	730	13	700	9	702	3
19	1138	33	1058	35	1018	36

Os desvios obtidos são menores que 10% do valor da medida, portanto coerentes com os valores aceitos nesse mercado. De acordo com a literatura, espera-se que os tensoativos aniônicos apresentem poder espumante significativamente maior que os demais (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; SANCTIS, 1997). Contudo pela análise da Tabela 4.6, este comportamento não é observado.

Se considerarmos que os tensoativos de 1 a 8 são aniônicos, de 9 a 11 são não-iônicos, de 12 a 17 são betainas e os demais catiônicos, não há grande diferenciação em função de sua característica iônica. Contudo, avaliando separadamente cada classe de tensoativos, é possível verificar a influência das diferentes estruturas dos tensoativos, bem como a influencia dos eletrólitos.

4.2.1. Aniônicos

A Figura 4.2 mostra as alturas de espuma obtidas para os tensoativos aniônicos.

Figura 4.2: Alturas de espumas nos tempos inicial, 5 e 15 minutos, para os tensoativos aniônicos.

Os tensoativos 1 e 2 representam o Lauril Éter Citrato de Sódio e Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS), respectivamente. Observa-se que o primeiro apresenta menor poder espumógeno e estabilidade de espuma, possui 7 mols de óxido de etileno (E.O.). Este alto teor de E.O., em relação ao LESS, que possui apenas 2 mols, interfere na solubilidade do tensoativo no meio e também, em sua estabilidade, pois uma cadeia muito grande sofre mais ação da gravidade e das forças de escoamento. Há também a diferença entre o grupo aniônico presente, o LESS é sulfatado, enquanto o primeiro apresenta um grupo citrato, que possui grupos O-H hidratáveis e também volume maior, comparativamente ao LESS, embora ambos possuam sua cadeia graxa com 12 carbonos. Figuras 4.3 (a) e (b).

Figura 4.3: Estrutura dos tensoativos. (a) Lauril Éter Citrato de Sódio. (b) Lauril Éter Sulfato de Sódio.

De acordo com Myers (1999) cadeias maiores baixam a tensão superficial mais rapidamente, entretanto uma cadeia muito grande possui baixa solubilidade na água, dificultando assim a formação da espuma. O LESS é citado na literatura como um tensoativo de alto poder espumante, muito solúvel em água e baixa sensibilidade à dureza (SANCTIS, 1997).

Em relação ao terceiro tensoativo, Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio, seu comportamento concorda com a literatura, pois apresenta alta explosão de espuma, entretanto sua estabilidade é mínima. O núcleo aromático da molécula favorece a redução da tensão superficial, reduzindo assim a elasticidade do filme, o que se traduz em um sistema com altura inicial de espuma alta, porém baixa estabilidade (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999).

Figura 4.4: Estrutura do Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio.

Os tensoativos Lauril Sulfato de Sódio e Lauril Sulfato de Amônia, 4 e 5 (Figura 4.2) respectivamente, apresentam pouca diferença no comportamento de espuma, tendo o primeiro apresentado maior estabilidade. Isso ocorre porque o Sódio é uma molécula menor que a Amônia, podendo interagir mais facilmente na repulsão eletrostática entre grupos hidrofílicos similarmente carregados deste tensoativo, promovendo assim o empacotamento de suas moléculas no filme líquido ao redor da bolha de espuma, o que favorece a estabilidade da espuma (SANCTIS, 1997).

Para o Lauril Éter Sulfossuccinato de Sódio e o Lauril Glucosídeo Carboxilato de Sódio, 6 e 7 respectivamente, o comportamento observado é muito semelhante o que pode ser explicado pelo fato de ambos possuírem cadeias volumosas e grupos O-H, hidratáveis, (Figura 4.5). Contudo testes realizados empregando outras metodologias apresentam maior diferenciação no comportamento.

Figura 4.5: Estrutura dos tensoativos. (a) Lauril Éter Sulfossuccinato de Sódio. (b) Lauril Glucosídeo Carboxilato de sódio.

O último tensoativo aniônico estudado, o Côcoil Glutamato de Sódio (Figura 4.6), não apresentou manutenção de espuma nas condições do teste realizado. Durante o tempo de agitação, houve a formação de espuma, contudo, ao desligar a bomba houve um colapso imediato, não permitindo nem mesmo a leitura inicial, uma vez que esta era tomada 30 segundos após o desligamento da bomba. Se observar a Tabela 4.2, este produto

apresentou baixa eficiência no abaixamento da tensão superficial da água e isto pode representar ineficiência na formação de um filme suficientemente elástico (ROSEN, 1972).

Figura 4.6: Estrutura do Còcoil Glutamato de Sódio.

Lorca (2007) avaliou o comportamento espuma dos tensoativos derivados de aminoácidos, Còcoil Glutamato de Sódio, Lauroil Glutamato de Sódio, Miristoil Glutamato de Sódio e Còcoil Glicinato de Sódio, comparando-os ao Lauril Sulfato de Sódio. Para isto, foi realizada uma adaptação do ensaio de Ross Miles, empregando 5% de concentração. A altura da espuma formada foi medida no instante após a última agitação e após 5 minutos de descanso. Os resultados (Tabela 4.7) mostram baixas alturas de espuma, porém houve manutenção, mesmo para o Còcoil Glutamato de Sódio cujos valores se encontram próximo aos obtidos pelo demais tensoativos.

Tabela 4.7: Comportamento de espuma dos tensoativos derivados de aminoácidos.

Tensoativo	Imediatamente (cm)	Após 5 minutos (cm)
Lauril Sulfato de Sódio	6,3	5,5
Còcoil Glutamato de Sódio	8,0	7,5
Lauroil Glutamato de Sódio	8,5	7,5
Miristoil Glutamato de Sódio	4,0	4,0
Còcoil Glicinato de Sódio	7,0	6,0

Fonte: LORCA (2007)

Assim, pode-se inferir que a não manutenção da espuma observada para o Còcoil Glutamato de Sódio, neste trabalho, pode ser devida à baixa concentração empregada, 0,1% do teor de ativo.

4.2.2. Betainas

A Figura 4.7 mostra as alturas de espuma obtidas para as betainas.

Figura 4.7: Alturas de espumas nos tempos inicial, 5 e 15 minutos, para as betainas.

Observa-se que as maiores diferenças ocorrem nos produtos 11 e 14, Betaina de Castanha e Cupuaçu respectivamente, revelando que o tamanho da cadeia carbônica exerce maior influência no comportamento de uma classe para outra de tensoativos, uma vez que ambos possuem cadeias carbônicas ricas em C18, os demais apresentam predominância de C12 (Figura 4.8). Como discutido anteriormente, cadeias muito grandes possuem baixa solubilidade na água, portanto não reduzem eficientemente a tensão superficial, impactando na formação da espuma. (MYERS, 1999, ROSEN, 1974).

As betainas de Castanha, Cupuaçu, Murumuru e a Cocoamidopropilbetaina possuem estruturas semelhantes, conforme mostra a Figura 4.8(a), que é a estrutura típica de uma amidobetaina. A diferenciação entre estas é a distribuição graxa, marcada pela predominância de C18 na castanha e no cupuaçu e C12-14 na murumuru e Cocoamidopropilbetaina. O Coadoanfoacetato de Sódio embora seja rico em C12, apresenta uma estrutura extremamente volumosa, marcada pela presença de 2 ramificações conforme Figura 4.8(a). Contudo, observa-se que não há grande diferença na espuma, em relação às amidobetainas. A côcobetaina, embora possua a menor estrutura da série estudada, também

não destoa em seu comportamento, uma vez que sua cadeia graxa também é baseada em C12.

Assim observa-se que o fator mais relevante é o tamanho da cadeia carbônica da porção hidrofóbica das betainas.

Figura 4.8: Estrutura das betainas. (a) Còcoamidopropilbetaina. (b) Còcoanfoacetato de Sódio. (c) Còcobetaina.

4.2.3. Não-iônicos

Para os tensoativos não-iônicos observa-se diferença significativa apenas para o tensoativo 17, Nonilfenol 9,5 E.O., que apresenta menor poder espumante e baixa estabilidade de espuma (Figura 4.9).

Figura 4.11: Estrutura do Decil Glucosídeo

4.2.4. Catiônicos

O tensoativo catiônico Cloreto de Cetil Trimetil Amônio, devido à sua boa solubilidade em água e menor tamanho da molécula, apresenta maior volume de espuma em comparação ao Dicocoiletil Hidroxietilamônio Metilsulfato (Figura 4.12).

Figura 4.12: Alturas de espumas nos tempos inicial, 5 e 15 minutos, para os tensoativos catiônicos.

A altura inicial de espuma, também chamada de explosão de espuma, se relaciona com a tensão superficial da solução tensoativa, quanto menor sua tensão superficial, maior será a altura inicial da espuma, respeitando-se o limite da solubilidade do tensoativo na solução (ROSEN, 1972). Assim, analisando a Figura 4.13 fica claro que a maioria dos tensoativos apresenta alta explosão de espuma, uma vez que todos são eficientes redutores de tensão superficial, conforme mostrado na Tabela 4.1. Destacam-se apenas os tensoativos 1, 11, 14, 17 e 18 por apresentarem as menores alturas iniciais.

Figura 4.13: Alturas de espumas iniciais.

Para a espuma ser estável, é necessário que o filme formado seja elástico. A estrutura da espuma está sempre se rearranjando, pois a fase líquida é constantemente drenada pela ação da gravidade e a variação na concentração do tensoativo no filme da espuma deve ser equilibrada rapidamente para que este não se rompa (ROSEN, 1972).

Para avaliar a estabilidade da espuma, calcula-se a % de Perda, pela equação 4.1:

$$\text{Perda de Espuma} = \frac{(\text{Volume Inicial}) - (\text{Volume final})}{\text{Volume Inicial}} * 100 \quad (4.1)$$

A Figura 4.14 mostra os valores de Perda de Espuma e evidência que os produtos 3 e 17 apresentam acentuada perda de espuma, sendo estes os dois produtos que apresentam o grupo aromático: Dodecilbenzeno e NonilFenol 9,5 E.O. Esse comportamento concorda com a literatura, que postula que o núcleo aromático da molécula favorece a redução da tensão superficial, reduzindo assim a elasticidade do filme, o que se traduz em um sistema com boa altura inicial de espuma, porém baixa estabilidade. (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999).

Para apresentar alta estabilidade de espuma o tensoativo deve apresentar cadeia longa e linear, pois a baixa adsorção promoverá elasticidade e mobilidade. Contudo, como o aumento da cadeia também causa a diminuição da efetividade da molécula em reduzir a tensão superficial, assim há um pico máximo para o tamanho da cadeia (ROSEN, 1972).

Figura 4.14: Porcentagem de Perda de Espuma.

Ware, Waghmare e Momin (2007), comentam que apesar dos aniônicos serem classicamente considerados excelentes agentes espumantes, os alquilpoliglucosídeos (tensoativos não iônicos) apresentam um desempenho muito bom, conforme observado neste trabalho, com a vantagem de terem origem vegetal.

Amaral, Jaigobind e Jaisingh (2008) compararam o comportamento do Brometo de Cetil Trimetil Amônio (tensoativo catiônico), DodecilSulfato de Sódio (tensoativo aniônico) e do Polisorbato 80 (Tween 80) (tensoativo não iônico) em diferentes

concentrações e durezas e velocidades de agitação das soluções. Foi observado que o tensoativo aniônico produziu maior volume inicial de espuma, entretanto ao aumentar a concentração e velocidade de agitação essa diferença torna-se insignificante, evidenciando como as condições de realização dos ensaios interferem nos resultados.

Assim, é importante salientar que os resultados obtidos nos testes de espuma realizados foram feitos somente com os tensoativos em solução aquosa, enquanto na literatura geralmente emprega-se misturas de tensoativos. Outro fator é a sensibilidade do equipamento, o grande volume de espuma formado pelos aniônicos, pode ter saturado o meio e impedido sua maior expansão.

4.3. Detergência

Para avaliação da detergência foram medidas a Força Colorística e a Escala de Cinza. Ambos os valores de Força Colorística (FC) e Escala de Cinza foram obtidos diretamente pelo software e são expressos como porcentagem do padrão.

4.3.1. Força Colorística.

A Tabela 4.8 apresenta os valores de ΔE , que é a Força Colorística (FC), obtidos para as 6 amostras avaliadas de tecido de algodão impregnado com Azeite. Foram realizados dois ciclos de lavagem, em triplicatas.

Tabela 4.8: Valores de FC.

Valores de Força Colorística						
Produto	1	2	3	4	5	6
1	90,72	91,23	90,45	91,34	90,67	90,81
2	94,38	91,63	86,05	94,96	91,96	86,67
3	91,19	86,01	87,12	90,86	86,53	87,34
4	92,4	94,16	89,54	93,28	94,87	89,81
5	87,66	90,2	83,9	87,79	91,02	83,62
6	92,62	91,58	86,92	92,5	91,54	87,17
7	86,87	88,03	86,59	86,65	88,19	87,51
8	93,22	92,76	92,12	91,5	93,84	90,23
9	92,01	88,55	90,79	92,31	89,71	91,5
10	86,05	86,78	84,43	86,16	86,07	84,67
11	90,68	88,59	86,78	91,37	90,02	88,31
12	90,6	94,88	91,72	90,2	95,13	92,38
13	88,71	90,87	89,39	89,21	89,09	89,71
14	74,35	77,62	78,64	74,31	78,35	78,93
15	84,16	86,36	81,47	84,56	87,74	82,04
16	92,58	94,07	91,75	92,57	94,34	92,05
17	90,36	92,17	92,75	91,15	91,35	93,18
18	104,01	101,75	102,34	104,59	102,05	102,74
19	98,11	100,59	104,49	98,25	101,27	105,27

A Tabela 4.9 apresenta os valores médios de FC para os ciclos de lavagem e o desvio padrão obtido.

Tabela 4.9: Médias dos valores de FC.

Valores de Força Colorística				
Produto	1º ciclo	2º ciclo	Média	Desvio das Médias
1	90,80	90,94	90,87	0,10
2	90,69	91,20	90,94	0,36
3	88,11	88,24	88,18	0,10
4	92,03	92,65	92,34	0,44
5	87,25	87,48	87,37	0,16
6	90,37	90,40	90,39	0,02
7	87,16	87,45	87,31	0,20
8	92,70	91,86	92,28	0,60
9	90,45	91,17	90,81	0,51
10	85,75	85,63	85,69	0,08
11	88,68	89,90	89,29	0,86
12	92,40	92,57	92,49	0,12
13	89,66	89,34	89,50	0,23
14	76,87	77,20	77,03	0,23
15	84,00	84,78	84,39	0,55
16	92,80	92,99	92,89	0,13
17	91,76	91,89	91,83	0,09
18	102,70	103,13	102,91	0,30
19	101,06	101,60	101,33	0,38

A relação que se tem é de que quanto menor a diminuição na FC, menor é a remoção na sujidade. Essa relação é feita porque o tecido sem a sujidade é branco, portanto se toda a sujidade fosse removida após a lavagem, a FC deveria ser próxima de zero. À leitura inicial é atribuído o valor de 100%, e este é o padrão daquela amostra, portanto a leitura final mostra qual a porcentagem de perda de cor, em relação ao padrão. Como a remoção da sujidade é basicamente função dos tensoativos presentes no banho de lavagem, pode-se dizer que os tensoativos mais eficientes, neste caso, são aqueles que apresentam os menores valores de FC, Tabela 4.9.

A Figura 4.15 ilustra os dados da Tabela 4.9 dividindo os tensoativos por grupos.

Figura 4.15: -Detergência em algodão com azeite

4.3.2. Escala de Cinza

A Tabela 4.10 apresenta os valores obtidos para a variação da Escala de Cinza das 6 amostras.

Tabela 4.10: Valores de Escala de Cinza.

Valores de Variação da Escala de Cinza						
Produto	1	2	3	4	5	6
1	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,0
2	4,5	4,5	4,0	4,5	4,5	4,5
3	4,5	4,0	4,0	4,5	4,0	4,0
4	4,5	4,5	4,5	5,0	4,5	4,5
5	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
6	4,5	4,5	4,0	4,0	4,5	4,5
7	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,5
8	4,5	4,5	4,5	4,5	4,0	4,5
9	4,5	4,0	4,5	4,5	4,5	4,5
10	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
11	4,0	4,5	4,0	4,0	4,0	4,0
12	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,0
13	4,0	4,5	4,0	4,0	4,0	3,5
14	3,0	3,0	3,5	3,0	3,0	3,5
15	4,0	4,0	3,5	4,0	4,0	4,0
16	4,5	4,5	4,5	4,5	4,0	4,5
17	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
18	5,0	4,5	5,0	5,0	5,0	4,5
19	5,0	5,0	4,5	4,5	4,5	4,5

A perda de cor usando a escala de cinza é avaliada pela comparação com o padrão, sendo que o número 5 indica que o tecido não sofreu alteração e o número 1 indica forte perda de cor. A Tabela 4.11 apresenta a média dos valores da Tabela 4.10.

Tabela 4.11: Média dos valores de Escala de Cinza.

Valores de Escala de Cinza				
Produto	1º ciclo	2º ciclo	Média	Desvio das Médias
1	4,5	4,3	4,4	0,1
2	4,3	4,5	4,4	0,1
3	4,2	4,2	4,2	0,0
4	4,5	4,7	4,6	0,1
5	4,0	4,0	4,0	0,0
6	4,3	4,3	4,3	0,0
7	4,0	4,2	4,1	0,1
8	4,5	4,3	4,4	0,1
9	4,3	4,5	4,4	0,1
10	4,0	4,0	4,0	0,0
11	4,2	4,0	4,1	0,1
12	4,5	4,3	4,5	0,1
13	4,2	3,8	4,0	0,2
14	3,2	3,2	3,2	0,0
15	3,8	4,0	3,9	0,1
16	4,5	4,3	4,4	0,1
17	4,5	4,5	4,5	0,0
18	4,8	4,8	4,8	0,0
19	4,8	4,5	4,7	0,2

A Figura 4.16 ilustra os resultados da Tabela 4.11.

Figura 4.16: Médias dos valores de Escala de Cinza.

Os resultados da escala de cinza confirmam os obtidos para a Força Colorística, no qual os valores menores indicam que houve maior alteração na coloração conforme mostra Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Correlação entre os resultados de Força Colorística e Escala de Cinza.

Produto	Força Colorística	Escala de Cinza
1	90,87	4,4
2	90,94	4,4
3	88,18	4,2
4	92,34	4,6
5	87,37	4,0
6	90,39	4,3
7	87,31	4,1
8	92,28	4,4
9	90,81	4,4
10	85,69	4,0
11	89,29	4,1
12	92,49	4,5
13	89,50	4,0
14	77,03	3,2
15	84,39	3,9
16	92,89	4,4
17	91,83	4,5
18	102,91	4,8
19	101,33	4,7

Para os aniônicos os valores são próximos, sendo os mais eficientes o Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (3) e Lauril Glucosídeo Carboxilato de sódio (7). Embora os tensoativos aniônicos sejam reconhecidos por sua eficiência em remoção de sujidades, eles atuam sobretudo pelo mecanismo rolling-up, que é a remoção de sujidades pela afinidade do tensoativo com a mesma, durante um ciclo de lavagem. Deve-se considerar que este mecanismo de remoção da sujidade é importante, mas não o único a atuar, especialmente quando se têm componentes polares na sujidade graxa. Lange (1967) comenta que para sujidades naturais, o mecanismo de remoção predominante é a solubilização, ou seja, a sujidade é solubilizada pelas micelas do tensoativo. Entretanto, somente uma parcela da sujidade pode ser solubilizada, sobretudo para tensoativos aniônicos, pois geralmente são empregados em concentração não muito acima da c.m.c.. Por outro lado, para os não iônicos a c.m.c. é mais baixa, assim uma maior parcela de sujidade pode ser solubilizada, quando comparados aos aniônicos. A emulsificação ocorre somente quando a sujidade graxa contém uma parcela apreciável de componentes polares como álcoois graxos, ácidos graxos (LANGE, 1967).

As betainas também apresentam valores de detergência elevados, próximos até aos dos aniônicos, destacando-se a Betaína de Cupuaçu (14) (ver Tabela 4.16), que apresentou o mais elevado valor de detergência. Esse fato pode ser explicado pelo tamanho de sua cadeia uma vez que possui a maior cadeia da série de betainas estudada. De acordo com Lange (1967) um considerável aumento da eficiência de limpeza ocorre acima da c.m.c., também o aumento da cadeia carbônica favorece a detergência, desde que esse aumento não prejudique a solubilidade no meio. Foster (1995) comenta que para a remoção de pigmentos e sujidades graxas, os mais eficientes são alquil éter sulfatos e os tensoativos anfóteros.

Para os não iônicos também observa-se valores elevados de detergência. Pode-se novamente evidenciar a influencia do tamanho da cadeia carbônica, pois o Lauril Glucosídeo (15) que possui predominância C12-14 apresentou maior detergência que o Decil Glucosídeo (16), cuja predominância é C8-10 e o Nonilfenol 9.5 E.O.(17).

Os elevados valores de detergência alcançados pelos tensoativos não iônicos já foram observados por alguns autores. Woollatt (1985) comenta que os não iônicos podem apresentar detergência superior aos aniônicos em algumas circunstâncias, são difíceis de padronizar. Ponnusamy, Dubal e Momin (2008) observaram que os alquilpoliglucosídeos alcançaram mesma detergência que o Dodecilbenzenosulfonato de Sódio e, em algumas concentrações, foram mais eficientes.

Segundo Ponnusamy, Dubal e Momin (2008) o algodão é uma fibra negativamente carregada, a repulsão eletrostática entre a fibra e a carga dos aniônicos, dificulta a remoção de sujeira. Em adição, os aniônicos sofrem o efeito da desativação de cargas pela dureza da água, efeito este que não afeta os não iônicos. Também devido à sua longa e volumosa estrutura, os alquilpoliglucosídeos previnem a redeposição de gotas ou partículas.

Woollatt (1985) comenta ainda que os não iônicos são particularmente eficientes em remover tipos de sujeira graxa de tecidos sintéticos, em baixas temperaturas, e os aniônicos são exímios para sujeiras particuladas em tecidos de algodão. Ware, Waghmare e Momin (2007), comentam que a menor c.m.c., para os não iônicos, possibilita a presença de maior concentração de micelas na solução, em uma mesma concentração, e, portanto indica uma melhor capacidade de limpeza.

Para os catiônicos fica claro seu efeito de deposição sob as fibras, em função da desativação das cargas elétricas, pois os valores de detergência obtidos para ambos são maior que 100%, sugerindo a deposição e não a remoção de sujeira. Conforme explica Lange (1967), tensoativos catiônicos geralmente não são empregados para ação de limpeza, pelo menos para fibras têxteis, porque diminuem ou cancelam as cargas negativas das partículas e do substrato. Em determinadas concentrações isso pode causar uma inversão da limpeza, ou seja, limpar menos que a própria água, ou no caso a deposição de partículas do banho.

Sabe-se que o sinergismo entre uma mistura de tensoativos promove resultados muitas vezes melhores do que aqueles obtidos para a substância pura, devido à formação de micelas mistas, com propriedades distintas e específicas (NOGUEIRA, et al., 2008). Por isso as formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas comerciais, trazem sempre uma mistura de tensoativos, buscando atingir a melhor sinergia entre os componentes.

Sanctis (1997) estudou as propriedades de detergência, molhabilidade, tensão superficial e espuma de formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas, por meio de um planejamento de experimentos, avaliando a viabilidade de incorporação de álcoois graxos em formulações contendo LESS, Lauril Sulfato de Sódio e os adjuvantes: tripolifosfato de sódio e carbonato de sódio. Foi observado melhor resultado com a máxima concentração de Lauril Sulfato de Sódio, contudo não foi encontrada uma fórmula que permita otimizar todas as propriedades ao mesmo tempo. Isso evidencia que cada sistema se comporta de uma maneira distinta, sendo as interações entre os três principais

componentes da lavagem, o banho, a sujidade e o substrato, únicas e impossível de abranger todas as possibilidades.

4.4. Betainas Sintetizadas.

Serão apresentadas, a seguir, as análises de caracterização e aplicação das betaínas sintetizadas, comparando-as com as comerciais. Para realizar esta comparação é preciso notar que as betaínas comerciais Còcoamidopropilbetaína (CAPB) e Còcoanfodiacetato de Sódio (CAAS) são produzidas á partir de ácido graxo, não possuindo glicerina residual. Para as demais, Còcobetaina (COBE) e Betaina de Cupuaçú (CPBE), são empregados óleo e manteiga, nestes casos haverá um teor residual de glicerina, da mesma forma que para as betainas sintetizadas, Betaina de Murumuru (MUBE) e Betaina de Castanha (CABE).

4.4.1. Análises Físico-Químicas

Os resultados das análises físico-químicas para caracterização das betaínas sintetizadas, bem como os valores típicos destas análises para as betainas comerciais, são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Análises realizadas.

Análise	MUBE	CABE	CAPB	COBE	CAAS	CPBE
Cor Gardner	2,2	2,7	--	--	--	2
pH 10%	7,0	8,2	5,0	6,0	7,0	-
Ponto de Turvação - °C	-8°C	-7°C	--	--	--	--
Teor de Água Dean Stark - %	61	74	--	--	--	74
Teor de Cloreto de Sódio - %	8,5	5,6	5,0	7,0	7,0	4
Teor de Sólidos - %	40,9	27	35	36	39	25
Teor de Matéria Ativa -%	25,7	19,0	28	30	30	20
Teor de Água Karl Fisher -%	63,4	72,5	65	60	60	--

Nem todas as análises são efetuadas para as betainas comerciais, e optou-se por não realizá-las, pois isto constituiria um resultado pontual e não valor típico para comparação. Os valores de cor, pH e ponto de turvação obtidos são muito parecidos. Com relação à cor Gardner, quanto maior o seu valor numérico, que varia de 1 a 18, mais escura é a amostra. Assim, a Betaina de Castanha (CABE) é levemente mais amarelada e possui também um ponto de turvação ligeiramente menor que a de Murumuru (MUBE), em virtude da ocorrência de cadeias maiores. Em relação às betainas comerciais a maioria não controla estes itens.

O teor de água, pela metodologia Karl Fisher revela a quantidade de água livre no sistema, já a metodologia de Dean Stark é influenciada pela presença de solventes, uma vez que sua determinação é feita por meio de uma destilação azeotrópica. Isso pode explicar os valores tão discrepantes para ambas as análises de água. A metodologia Dean Stark não é um item de controle frequente para os produtos comerciais, como mostra a Tabela 4.13, devido ao seu tempo de execução ser elevado e a acurácia de seus resultados é dependente da habilidade do analista.

O teor de ativo para betainas pode ser obtido pelo cálculo da diferença entre a % de sólidos e o teor de sal. Contudo, há também uma metodologia de análise titulométrica para betainas, a qual foi utilizada para a determinação deste. Esta análise não é comumente empregada, pois é fortemente dependente da presença de glicerina. A comparação com as betainas comerciais mostra que o teor de ativo se concentra em torno de 30%, sendo que a Betaina de Cupuaçu tem o menor valor. O mesmo ocorre para a Betaina de Castanha, em virtude de suas cadeias maiores, é preciso diluí-la para que não apresente viscosidade muito alta, formando um gel.

A análise de sólidos indica a quantidade de matéria não volátil presente na amostra, portanto a betaina, o sal formado, a glicerina e os reagentes de partida residuais. Nesse caso novamente observa-se que as Betainas de Castanha e Cupuaçu apresentam os menores teores. Não foi possível quantificar o teor de glicerina formado, por análises via úmida, pois a betaina constitui um interferente na análise, impossibilitando uma extração eficiente da mesma.

O teor de sal obtido para a Betaina de Murumuru foi elevado, considerando que as betainas comerciais possuem teor de sal na faixa de 4 a 6 %, contudo este é formado durante a reação e para ajustar seu conteúdo deve-se ajustar o processo.

4.4.2 Distribuição graxa

A análise da composição química dos óleos obtidos foi feita por cromatografia gasosa. A análise dos cromatogramas possibilita a determinação da composição dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais. A Figura 4.17 mostra o cromatograma da Betaina de Murumuru:

Figura 4.17: Cromatograma da Betaina de Murumuru

As percentagens em ácidos graxos, da porção hidrofóbica da Betaina de Murumuru, apresentaram valores similares aos descritos na literatura (Tabela 4.14). Verifica-se a elevada composição em ácidos graxos láurico (12 carbonos) e mirístico (14 carbonos), 49,55% e 29,70%, respectivamente.

Tabela 4.14: Percentagens em ácidos graxos dos componentes da Betaina de Murumuru.

Ácidos graxos	Betaína de Murumuru (%)	Valores Típicos na Manteiga de Murumuru (%)
C8	1,19	---
C10	1,41	---
C12	49,55	42 – 48
C14	29,70	28 – 31
C16	6,87	5 – 10
C18	2,50	0 – 5
C18'	3,72	5 – 12
C18''	1,25	2 – 8
C18'''	0,8	---

Fonte: Cognis Brasil

A Figura 4.18 mostra o cromatograma da Betaina de Castanha.

Figura 4.18: Cromatograma da Betaina de Castanha.

Verifica-se (Tabela 4.15) que a Betaina de Castanha possui composição química baseada nos ácidos graxos palmítico (16 carbonos), esteárico (18 carbonos), oléico (18 carbonos e uma ligação dupla) e linoléico (18 carbonos e duas ligações duplas).

Tabela 4.15: Percentagens em ácidos graxos dos componentes da Betaina de Castanha.

Ácidos graxos	Betaina de Castanha (%)	Valores Típicos no óleo de Castanha (%)
C12	12,37	---
C14	0,24	0 – 1
C16	15,74	10 – 20
C18	11,36	5 – 15
C18'	34,94	25 – 40
C18''	22,93	30 - 45
C20	0,25	---

Fonte: Cognis Brasil.

Os maiores teores observados foram para o ácido oléico e para o linoléico, conforme os valores típicos. Os valores encontrado na amostra empregada não são muito próximos aos listados na literatura pois tais itens não são passíveis de controle, a composição graxa dos óleos vegetais é altamente influenciada pela sazonalidade, método de extração, entre outros fatores, de forma que a composição graxa não pode ser controlada.

A Figura 4.19 apresenta os valores típicos de distribuição graxa para algumas betainas comerciais.

Figura 4.19: Distribuição Graxa das betainas comerciais (Cognis Brasil)

Se comparar a distribuição graxa das Betainas de Murumuru e Castanha com as das Betainas comerciais (a base de côco ou palmiste), observa-se que a Betaina de Murumuru apresenta semelhança com a C6amidopropilbetaina e C6anfodiacetato de Sódio, mas possui a maior quantidade de C14.

A Betaina de Castanha apresenta grande semelhança com a Betaina de Cupuaçu. Contudo, apresenta os maiores teores de C16. Estas diferenças conferem a cada uma das betainas propriedades únicas.

4.4.3. Avaliação de Espuma pelo Método Ross Miles

A espuma foi formada pelo impacto do escoamento da solução contida na pipeta sobre a superfície da solução recipiente. Foi medida a altura de espuma inicial e nos tempos 5 e 15 minutos, sendo realizadas triplicatas, conforme mostra a Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Valores das 3 medidas de altura de espuma (0,1% de ativo, à 25° C).

Produto	Média da Altura de Espuma (mL)								
	0 (inicial)			5 minutos			15 minutos		
CAPB	290	260	260	280	250	240	270	240	230
COBE	180	220	220	140	210	200	140	200	200
CAAS	290	280	290	280	260	270	270	250	260
CPBE	70	70	70	60	50	60	60	50	60
MUBE	180	190	190	170	180	190	170	180	190
CABE	120	130	130	110	120	120	100	110	110

A Tabela 4.17 apresenta as médias dos valores da Tabela 4.16.

Tabela 4.17: Médias e desvio padrão dos valores da Tabela 4.16.

Produto	Média da Altura de Espuma (mL)					
	0 (inicial)		5 minutos		15 minutos	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
CAPB	270	17	257	21	247	21
COBE	207	23	183	38	180	35
CAAS	287	6	270	10	260	10
CPBE	70	0	57	6	57	6
MUBE	187	6	180	10	180	10
CABE	127	6	117	6	107	6

A Figura 4.20 mostra as médias apresentadas na Tabela 4.17.

Figura: 4.20: Perfil da espuma das betainas.

Observa-se que as Betainas de Castanha e Cupuaçu respectivamente, apresentaram menor altura de espuma, pois são ricas em C18, e C22 no caso do Cupuaçu. As betainas obtidas a partir de ácido graxo, CAPB e CAAS, apresentam os maiores volumes de espuma, possivelmente em função da ausência de glicerina, presente em todas as demais. Estes resultados permitem validar a nova metodologia de espuma empregada uma vez que o comportamento foi semelhante ao verificado no item 4.2.2. A Tabela 4.18 mostra as percentagens de Perda de Espuma, calculados conforme a equação 4.1.

Tabela 4.18: Percentagens de Perda de Espuma

Produto	% Perda
CAPB	8,64
COBE	12,9
CAAS	9,3
CPBE	19
MUBE	3,56
CABE	15,8

A Figura 4.21 ilustra os valores apresentados na Tabela 4.18.

Figura 4.21: Percentagens de Perda de Espuma

A Betaina de Murumuru apresentou o melhor resultado em relação à perda espuma, revelando uma alta estabilidade de espuma. Esse resultado é interessante, pois mostra que mesmo havendo semelhança na distribuição graxa com CAPB, COBE e CAAS, sua

estabilidade de espuma é diferenciada. Em contrapartida, as Betainas de Castanha e Cupuaçu apresentam fragilidade na estabilidade de espuma, apresentando os maiores valores, novamente em função de suas cadeias grandes.

4.4.4. Poder de espessamento

O poder de espessamento foi avaliado por meio da adição de cloreto de sódio à formulação da Tabela 3.8. A Tabela 4.19 mostra os valores de viscosidade, em cPs.

Tabela 4.19: Viscosidades obtidas com a adição progressiva de sal.

% NaCl	Valores de Viscosidade – cPs					
	CAPB	COBE	CAAS	CPBE	CABE	MUBE
0,0	17,6	17,7	18,9	16,3	16,5	15,1
0,4	20,3	30,7	23,1	21,3	22	26,6
0,8	39,4	71,3	45,5	49,3	72,5	68,7
1,2	99,3	454	93,6	138	332,5	299
1,6	655	485	631	1120	2440	1950
2	4440	17500	3200	5640	9000	5900
2,4	18500	29800	8430	16200	9750	14000
2,8	33200	7840	13500	34000	18300	18500
3,2	39600	7520	16500	31800	19900	19700
3,6	38000	---	16100	---	13400	16400

Os valores de viscosidade, em cPs, foram obtidos para as formulações, após cada adição progressiva de sal.

A Figura 4.22 apresenta os valores da Tabela 4.19.

Figura 4.22: Curvas de Viscosidade.

É possível notar que em baixas concentrações de sal, a viscosidade é muito semelhante para todas as betaínas. Contudo, começa a ocorrer uma mudança do comportamento a partir de 1,2% de sal, onde observa-se que a Betaina de Castanha e a Còcobetaina já apresentam alto valor de viscosidade, se comparadas às demais.

Essa tendência, no comportamento de espessamento, mais rápida da Còcobetaina se mantém, entretanto atinge menor pico de viscosidade. Como a molécula da Còcobetaina é menor, facilita o efeito de diminuição das forças de repulsão entre as moléculas carregadas dos tensoativos, pela adição do sal, gerando o incremento de viscosidade mais eficiente. Contudo, a saturação também ocorre mais rapidamente. As Betainas de Cupuaçu e Castanha apresentam comportamentos muito semelhantes até a concentração de 1,2% de sal, a partir desta quantidade, a Betaina de Castanha apresenta valores maiores de viscosidade. No geral, a Betaina de Cupuaçu fornece maiores valores de viscosidade do que a de castanha, em função da presença de cadeias maiores, mas também é menos suscetível ao eletrólito, pois cadeias maiores são menos solúveis.

O Còcoanfoacetato de Sódio, embora possua uma molécula grande, não apresentou bom desempenho de espessamento, em função de seu alto teor de eletrólitos presentes, sendo por isso pouco susceptível à adição de mais sal.

A Còcoamidopropilbetaina apresentou excelente desempenho, fornecendo os maiores valores de viscosidade. Esse comportamento já é conhecido e deve-se a diversos fatores, como a ausência de glicerina residual, uma vez que é obtida a partir de ácidos graxos e também a sinergia entre os tensoativos presentes na fórmula. Becker (1985) comenta que misturas de LESS e CAPB possuem excelente poder de espessamento mostrando sinergia no aumento de viscosidade com o aumento da proporção de CAPB na mistura. A Betaina de Murumuru, embora tenha apresentado desempenho inferior à Còcoamidopropilbetaina, forneceu viscosidade satisfatória.

Klein e Bator (1981), estudaram este sinergismo entre aniônicos e anfóteros, avaliando o potencial de espuma, viscosidade e irritabilidade, obtendo resultados comparáveis aos deste trabalho.

Segundo Becker (1985) as betainas fornecem viscosidades elevadas, mesmo com pequenas adições de sal, por 2 motivos principais: primeiramente porque os anfóteros, como consequência de seus processos de obtenção, já contem cloreto de sódio residual, e por outro lado, porque ao incorporar éter-sulfatos, formam-se micelas mistas com diferentes estruturas capazes de se arranjar e empacotar de maneira a promover a elevação de viscosidade.

5. CONCLUSÃO

Considerando que, este trabalho tem como objetivo a síntese de dois novos tensoativos e a sua avaliação de desempenho em relação aos principais tensoativos comerciais, pode-se concluir:

Tensão Superficial

Todos os produtos apresentam forte ação de redução desta propriedade. Pode-se citar as Betainas de Cupuaçu e Castanha como os tensoativos que apresentaram maior eficiência na redução da tensão superficial da água, nas condições estudadas. Este resultado concorda com a literatura (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004) que postula que existe uma dependência significativa entre o tamanho da cadeia carbônica e a eficiência na redução da tensão superficial. Assim, os resultados são coerentes, pois embora tenham sido empregados tensoativos com estruturas diferentes, a maioria destes possui predominância de cadeias com 12 carbonos.

Observa-se também a forte influência da c.m.c. no comportamento da avaliação de tensão superficial, uma vez que, por terem sido empregadas concentrações acima desta, a tensão superficial, praticamente não variou. Esse resultado também concorda com a literatura. (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004). Contudo não se verificou diferenciação significativa para os quatro grupos de tensoativos estudados, conforme cita a literatura. Assim pode-se inferir que o caráter iônico do tensoativo teve pouca influência nesta propriedade, nas condições experimentais empregadas.

Espuma

Embora os tensoativos aniônicos sejam citados na literatura (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; SANCTIS, 1997) como tensoativos de alto poder espumante, os demais grupos avaliados também apresentaram alto desempenho.

Verificou-se que a presença e o volume de grupos polares na porção aniônica interferem no poder espumógeno, pela comparação entre os resultados obtidos para o Lauril Éter Sulfato de Sódio e Laril Éter Citrato de Sódio. O grupo citrato, possui um

volume maior e não permite um empacotamento tão eficiente quanto o grupo sulfato, impossibilitando que o filme de espuma seja mais denso e estável. Embora a etoxilação favoreça a interação com a água, esta confere à molécula um volume maior sendo, portanto, mais influenciada pelas forças de escoamento e gravidade, resultando numa menor estabilidade de espuma, como foi observado.

Pelo estudo do comportamento dos tensoativos Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio e Nonilfenol 9,5 E.O., foi possível observar a influencia do núcleo aromático da molécula traduzida por um sistema com altura inicial de espuma alta e baixa estabilidade.

A influência do contra-íon, nas condições estudadas, mostrou-se muito pequena tendo sido observada pouca diferença no comportamento de espuma entre os tensoativos Lauril Sulfato de Sódio e Lauril Sulfato de Amônia, mesmo o Sódio sendo uma molécula menor que a Amônia.

Os resultados concordam com a literatura no tocante ao fato de que as maiores cadeias apresentam menores estabilidades de espuma. Através dos resultados obtidos, dentro das condições experimentais utilizadas verificou-se que o caráter iônico, bem como o contra íon, tem pouca influência na espuma, sendo o tamanho da porção apolar da molécula o fator de maior importância.

Detergência

Todos os tensoativos apresentam alta eficiência de limpeza. Isso ocorreu possivelmente em função de que a avaliação de detergência ter sido realizada para um único tipo de tecido e sujidade, sendo estes parâmetros determinantes para os resultados. Becher (1985) reforça que, os estudos para determinar a ação de limpeza, devem, contudo, ser avaliados de forma crítica já que seus resultados são fortemente dependentes de parâmetros metodológicos e por isso podem ser inesperados. Nesse contexto, os resultados concordam com a literatura.

Embora os tensoativos aniônicos sejam reconhecidos por sua eficiência em remoção de sujidades, os resultados obtidos não mostraram grande diferenciação entre os grupos de tensoativos estudados, dentro das condições experimentais empregadas. Os resultados obtidos para os catiônicos vêm confirmar sua propriedade de adsorção às fibras, segundo os valores de detergência acima de 100%. Esse comportamento é conhecido e

desejado, em sua maior aplicação que é como agentes condicionantes. Cabe ainda notar a relação com os resultados obtidos para a tensão superficial, como todos apresentaram eficiência no abaixamento, poder-se-ia inferir que não haveria muitas variações nas demais propriedades, sobretudo na detergência, uma vez que o valor da tensão superficial afeta diretamente a dinâmica de remoção de sujidades.

Vale ressaltar também que os testes realizados foram feitos considerando uma aplicação comercial, na qual a pureza das moléculas não foi priorizada, uma vez que comercialmente, para este campo de aplicação, alguns contaminantes estão presentes. Cabe então, para o melhor detalhamento do estudo, uma análise mais pormenorizada das estruturas isoladas e ampliar os testes, variando os demais parâmetros.

O dado importante a se extrair é a comparação entre a eficiência obtida pelos novos tipos de tensoativos com aqueles já consolidados no mercado de cuidados pessoais. Embora não tenha havido nenhuma grande diferenciação nos estudos realizados, esse resultado é positivo, pois mostra que é possível empregar os novos tipos de tensoativos, mesmo os mais vegetais, nesse caso, sem grande ou nenhuma perda no desempenho.

Novas betainas

O estudo das rotas de síntese das betaínas não constituiu o foco deste trabalho, tendo sido empregada uma rota já comumente utilizada industrialmente. É evidente que há a necessidade de uma revisão crítica dos parâmetros da síntese para obter um produto viável comercialmente. Contudo, os testes realizados já sinalizam a adequação ao mercado uma vez que o desempenho obtido pelas betaínas sintetizadas foi satisfatório, embora haja oportunidades de melhorias, para o processo de obtenção.

Considerações Finais

Para melhor acurácia dos estudos da tensão superficial seria necessário obter produtos com alto teor de pureza e empregar concentrações menores. Em relação à espuma, os resultados não destoaram da literatura, mas os obtidos para a metodologia

desenvolvida mostram que ainda são necessários ajustes para obter valores mais precisos. O estudo da detergencia foi insuficiente para a real avaliação do poder de limpeza dos tensoativos, porque foi empregada uma única condição de avaliação de sujidade e substrato.

Verifica-se que as oleaginosas representam opções importantes de insumos para a produção de especialidades para a indústria de cosméticos. É fato que para tal, estudos detalhados da melhor rota produtiva, e também das cadeias produtivas para a obtenção dos óleos, são necessários. Também, há que se estudar a real capacidade de absorção destas especialidades por parte do mercado.

Ficam então as propostas para estudos futuros.

REFERÊNCIAS

ABIPLA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE PRODUTOS DE LIMPEZA E AFINS. **Um mercado promissor.** Disponível em: <http://www.abipla.org.br/anuario/index.html>. Acesso em: 15/02/ 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Orientações para os consumidores de saneantes.** 2003. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/saneantes/cartilha_saneantes.pdf. Acesso em: 07/02/ 2008.

ALVEREZ, A. M. R.; RODRIGUEZ, M. L. G. Lipids in pharmaceutical and cosmetics preparations. **Grazas Y Aceites**, v. 51, n. 1-2, p. 74-96, 2000.

AMARAL, L.; JAIGOBIND, A. G. A.; JAISINGH, S. **Dossiê técnico: Detergente Doméstico**, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007. Disponível em: <http://www.respostatecnica.org.br> Acesso em: 07/02/2008.

AMAZÔNIA - Portal Cheiros da Terra. Disponível em: <http://cheirosdaterra.hd1.com.br> Acesso em: 29/04/2010. AMAZÔNIA, 2010

ASTM D 3050 - 1975. Disponível em: <http://www.astm.org> > Acesso em: 30/01/2009

ASTM D 1331 - 1956. Disponível em: <http://www.astm.org> > Acesso em: 30/01/2009

ASTM D 1173 - 1953. Disponível em: <http://www.astm.org> > Acesso em: 30/01/2009

ASTM D 2196 - 1991. Disponível em: <http://www.astm.org> > Acesso em: 30/01/2009

BALAN, J. C. **Estudo da interação de derivados aquo-solúveis de celulose com tensoativo catiônicos.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Instituto de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2006.

BARKER, G. E.; KERN, C. R. A Comparison of Two Methods for Testing Detergents I. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 27, n.4, p. 113-116, 1950.

BARRETT, L. R. Spectrophotometric Color Measurement in Situ in Well Drained Sandy Soils. **Geoderma**, v. 108, p. 49-77, 2002.

BASTOS, A. L. A. **Modelo de apoio à seleção de produtos para fabricação baseado na performance ambiental e nos objetivos estratégicos da organização.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis, 2002.

BAZITO, R. C. **Novos Tensoativos Derivados da 2-D-Glucosamina.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química - Instituto de Química, Universidade de São Paulo - São Paulo, 2001.

BECKER, R. P. **O significado de tensoativos anfóteros para a formulação de preparados cosméticos** – IN: VII CONGRESSO LATINO-AMERICANO E IBÉRICO DE QUÍMICOS COSMÉTICOS, 1985, Rio de Janeiro.

BEHLER, A.; BIERMANN, M.; HILL, K.; RATHS, H.; VICTOR, M.; UPHUES, G.; "Reactions and Synthesis in Surfactant Systems. IN: Industrial Surfactant Syntheses [S.L.]: Marcel, 2004.

BERACA. Programa de valorização da biodiversidade http://www.beraca.com/sustentabilidade_bio.php> acesso em: 10/02/ 2010. BERACA, 2010

BIAGGIO, R. M. **Amazon Care Chemicals Project.** Relatório Técnico. 2003. Disponível em: <<http://deffmimp01eas.de.emea.cognisgroup.net>>

BLEWETT, C. W.; GARRETT, W. R. **Fatty Nitrogen Compounds.** 1972 - Relatório Técnico F4260. Disponível em: <<http://deffmimp01eas.de.emea.cognisgroup.net>>

BLOISE, M. I. Óleos vegetais e especialidades da floresta Amazônica, **Cosmetics & toiletries**, v. 15, n. 5, set/out 2003.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Detergentes naturais e sintéticos: Um guia prático.** Londrina: Editora UEL, 1999.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. SUPRAMA. Produtos Potenciais da Amazônia - Brasília, 1998.

CHANG, C. C.; GUTENMANN, W. H.; REID, C. M.; LISK, D. J. Selenium content of Brazil nuts from two geographic locations in Brazil. **Chemosphere**, v. 30, n. 4, p. 801–802, 1995.

CRODA BRASIL. Crodamazon. Disponível em: <<http://www.croda.com.br>>. Acesso em: 04/01/ 2008.

DELEU, M.; PAQUOT, M. From Renewable Vegetables Resources to Microorganisms: New Trends in Surfactants. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, p. 641– 646, 2004.

DIEHL, F. L.; CROWF, J. B. Detergency Measurement Using Artificially-Soiled Cloths. **The Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v.31, p.404 - 408, 1931.

DIEZ, M. A.; CARAMEZ, F. **Agentes Espessantes/ Estabilizantes de Espuma/ Condicionantes Para Xampus, 2000, Artigo técnico**. Disponível em: <<http://www.oxiteno.com.br/aplicacoes/mercados/doc/documento.asp?artigotecnico>>. Acesso em: 04/01/2008.

DOSCHER, T. M.; MYERS, G. E.; ATKINS JR., D. C. **The behavior of nonionic surface active agents in salt solutions**. Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, 1950, p. 223-235.

EISNER, M. D.; JEELANIA, S. A. K.; BERNHARDA, L.; WINDHABA, E. J. Stability of Foams Containing Proteins, Fat Particles and Nonionic Surfactants. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 1974 - 1987, 2007.

EL SEOUD, O. A.; PIRES, P. A. R.; MOGHNY, T. A.; BASTOS, E. L. Synthesis and Micellar Properties of Surface-active Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chlorides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 296-304, 2007.

EUROMONITOR. Disponível em: <http://www.portal.euromonitor.com>.> Acesso em fev. 2009.

EXEROWA, D.; PLATIKANOV, D. Thin Liquid Films from Aqueous Solutions of Non-ionic Polymeric Surfactants. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147-148, p. 74-87, 2009.

FALBE, J.; **Surfactants in Consumer Products – Theory, Technology and Application**. Germany: Springer-Verlag, 1986.

FARAJZADEH, R.; KRASDEV, R.; PACELLI, L. J. Z. Foam Film Permeability: Theory and Experiment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 137, p. 27 - 44, 2008.

FIGUEREDO, R. C. R.; RIBEIRO, F. A. L.; SABADINI, E. Ciência de Espumas - Aplicação na Extinção de Incêndios. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 126-130, 1999.

FÖRSTER, T.; HENSEN, H.; HOFMANN, R.; SALKA, B. A. **Physiochemical Properties of Alkyl Polyglycosides in Personal Care Products**. Jacareí: Cognis Brasil, Henkel Referate, n. 32, p. 94-100, 1996.

FREY, F. **Test Materials for Wash Performance Testing EMPA Testmaterialien AG**. In: IEC 60456 Workshop, 2008, São Paulo.

GONÇALVES, D. **Estudo de Espuma de Diferentes APG's**. Jacareí: Cognis Brasil, 1999, Relatório técnico.

GOURSAUD, F.; BERCHEL, M.; GUILBOT, J.; LEGROS, N.; LOÏC, L.; MARCILLOUX, J.; PLUSQUELLEC, D.; BENVEGNI, T. Glycine Betaine as a Renewable Raw Material to "Greener" New Cationic Surfactants. **Green Chemical**, v. 10, p. 310-320, 2008.

GRAY SCALE FOR COLOR CHANGE IN: AATCC Technical Manual. [S.L.]: American Association of Textile Chemists and Colorists, 2004. p. 378-379, 2004. AATCC Evaluation Procedure 1.

GRIESINGER, W. K.; NEVISON, J. A. Choice and Application of a Detergency Test Method. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 96-100, 1950. IN: FALL MEETING, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, Chicago, 1949.

GRUNTFEST, I. J.; YOUNG, E. M. The Chemistry of Detergency. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 236-238, 1949. IN: 22nd FALL MEETING, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, New York City, 1948.

GUGLIOTTI, M. E. S. **Novas aplicações de técnicas fototérmicas para o estudo de interfaces**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

HAAG, R. M. C.; PASTORE JÚNIOR, F.; FARIA A. B. **Produção não-madeireira e Desenvolvimento Sustentável na Amazônia**. Brasília: Universidade de Brasília – UnB Instituto de Química, 1999. Apostila do Curso de Extensão: Introdução à Produção de Cosméticos . Disponível em: <<http://www.lateq.unb.br/produtos/manual.doc>> . Acesso em: abr. 2009.

HARRIS, J. C. Detergency Evaluation. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 582-586, 1952.

HÉDREUL, C.; FRENS, G. Foam Stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 186, p. 73–82, 2001.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2. ed., England, John Wiley & Sons, Ltd., 2002.

HUNTER, E. J.; FOWLER JÚNIOR, J. F. Safety to Human Skin of Cocamidopropyl Betaine: A Mild Surfactant for Personal-Care Products. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 1, n. 2, p.235-239, 1998.

HUNTERLAB. Archive. APPLICATIONS NOTE, **Gray change and gray stain scale**. V. 7, n. 1, Insight on Color, Hunter Lab, 2008. Disponível em: <http://www.hunterlab.com/appnotes/an01_96r.pdf> Acesso em: 13/10/2009.

IVANOV, I. B.; MARINOVA, K. G.; DANOV, K. D.; DIMITROVA, D.; KAVSSERY, P. A.; LIPS, A. Role of the Counterions on the Adsorption of Ionic Surfactants. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 134 - 135, p.105–124, 2007.

KEISKI, R. **Sustainable Production: The Role of Green Chemistry and Engineering, and Catalysis**. IN: 19th HELSINKI DRUG RESEARCH CONGRESS, 2008 Finland.

KLEIN, K., BATOR, P., **Synergistic Interactions of Anionic/Amphoteric Surfactants in Cosmetic**, 1981. Relatório Técnico. Disponível em: <<http://deffmimp01eas.de.emea.cognisgroup.net>>

KLOTZ, B. **Introduction to Rheology**. Jacareí: Cognis Brasil, 2007. Apresentação técnica.

KOTHEKAR, S. C.; WARE, A. M.; WAGHMARE, J. T.; MOMIN, S. A. Comparative Analysis of the Properties of Tween-20, Tween-60, Tween-80, Arlacel-60, and Arlacel-80 **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, p. 477 - 484 , 2007.

LANGE, H. Physical Chemistry of Cleansing Action IN: Shinoda, K. **Solvent of Surfactant Solutions**. New York: Marcel Dekker, 1967, p. 117-187.

LINDMAN, B. Structural Aspects of Surfactant Micellar Systems. In. TADROS, T. F. **Surfactants**. London: Academic Press, 1983, p. 54-83.

LINDNER, A. **Síntese de Surfatantes Altamente Biodegradáveis pela Transesterificação de Ésteres de Ácidos Graxos com Sacarose**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - Campinas, 2005.

LINFIELD, W. M, E.; JUNGERMANN, R.; Sherrill, J. C.; Statistical approach to detergency evaluation. Correlation of performance data with gas chromatographic patterns of alkylbenzenes. **J. Am. Chem Oil. Soc.**, v. 39, p. 47, 1962.

LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; BULHÔES, L. O. S.; CILENSE, M.; TAFT, C. A., Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica–UNESP–Araraquara, SP. Disponível em <<http://www.liec.iq.unesp.br/portal/pesquisa/pigmentos/fundamentos.php>>. Acesso em: 20/01/ 2009.

LORCA, B. S. S. **Desenvolvimento e Avaliação de Sabonete Granulado para Limpeza da Pele**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

LUNKENHEIMER, K.; MALYSA, K. Simple and Generally Applicable Method for Determination and Evaluation of Foam Properties. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 6, n. 1, p. 69-74, 2003.

MAIMOM, D. **Estudo de Mercado de Matéria-Prima: Corantes Naturais (Cosméticos, Indústria de Alimentos), Conservantes e Aromatizantes, Bio-Inseticidas e Óleos Vegetais e Essenciais (Cosméticos e Oleoquímica)**- Relatório Final - Trabalho elaborado no âmbito do Projeto BRA/96/025 - SUDAM/PNUD Belém, 2000. Disponível em: <<http://www.genamaz.org.br/estudcosmetico01.html>>. Acesso em 24/04/2009.

MALYSA, K.; LUNKENHEIMER, K. Foams under Dynamic Conditions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 13, p. 150–162, 2008.

MIRANDA I, P., A.; RABELO, A.; BARBOSA, E.; RAMOS, J. F.; MORAIS, F. F.; OLIVEIRA, J., G. **Levantamento quantitativo de espécies oleaginosas para produção de biodiesel na reserva extrativista do Capanã**. Projeto realizado na RESEX Capanã Grande. Município de Manicoré-AM. Relatório Técnico: MCT/CNPq/028/2004. Disponível em:

<www.inpa.gov.br/labpalm/arq.../Relatorio_Ibama_Capana-Final.pdf>. Acesso em: 08/01/2010.

MISHRA, N. C.; MURUGANATHAN, R. M.; MULLER, H. J.; KRUSTEV, R. The Dependence of the Interactions in Foam Films on Surfactant Concentration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 256, p. 77 - 83, 2005.

MORAES, S. L. M.; REZENDE, M. O. O. Determinação da Concentração Micelar Crítica de Ácidos Húmicos por Medidas de Condutividade e Espectroscopia. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 701-705, 2004.

MU, J. H.; LI, G.; ZHANG, W.; WANG, Z. Determination of the Second C.M.C.s of Dodecyl Polyoxyethylene Polyoxypolypropylene Ether by the Methods of Cloud Point, Fluorescence, and Viscosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 194, p. 1-6, 2001.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and Applications**. 2. nd. New York: John Wiley & Sons, 1999.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772 - 776, 2002.

NOGUEIRA, A. C. S., ANNE, M., SATO, S.; SIQUEIRA, J. F.; SALES, H. J. **Vegetable origin surfactants – Efficacy assessment of anionic alkyl polyglucoside in cosmetic applications**. IN: BRAZILIAN CONGRESS OF COSMETOLOGY : Integrating Science and Art to New Markets, May 15-17, 2008, São Paulo, Brazil.

O PORTAL DO EXTRATIVISMO. **Castanha do Brasil**. Disponível em <www.florestavivaextrativismo.org.br> Acesso em 08.01.2010.

OTTEWILL, R. H. Introduction. IN: TADROS, T. F. **Surfactants**. London: Academic Press, 1983, p. 1-19.

PEDRO, R. **Tensoativos: Considerações Gerais e Breve Histórico**. Artigos técnicos. 2007. Disponível em: <<http://www.freedom>>. Acesso em: abr. 2007.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno Sulfonato Linear: Uma Abordagem Ambiental e Analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n5/31068.pdf>>. Acesso em: set. 2007.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia**, Belém - Pará, 1941, p. 65-69.

PIRES, P. A. R. **Síntese e Propriedades de Soluções de Tensioativos Catiônicos Derivados da (3-Dimetilaminopropil) amidas de Ácidos carboxílicos**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

PONNUSAMY, T.; DUBAL, S. A.; MOMIN S. A. Studies in Detergency: Influence of Different Factors for Removing Motor Oil Stain from the Cotton Fabric. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, n. 8, p. 1123-1128, 2008.

PORTAL OFICIAL DO GOVERNO DO ESTADO DO AMAZONAS. **Temas Florestais** Disponível em: <<http://www.amazonas.am.gov.br/>> Acesso em 08/01/2010.

REHAGE, H., HOFFMAN, H. Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant Systems, **Journal Physical Chemistry**, v. 92, n. 16, p. 4712 – 4719, 1988.

RIBEIRO, C. **Cosmético Orgânico, com Matérias-Primas Orgânicas e Naturais**. 2008 Disponível em <http://www.ibd.com.br/downloads/COS_NAT_ORG-%20NORMASIBD-CLAUDIORIB.pdf> Acesso em: 20/04/2009.

RIBEIRO, J. E. L. S.; HOPKINS, M. J. G.; VICENTINI, A.; SOTHERS, C. A.; COSTA, M. A. S.; BRITO, J. M.; SOUZA, M. A. D.; MARTINS, L. H. P.; LOHMANN, L. G.; ASSUNÇÃO, P. A. C. L.; PEREIRA, E. C.; SILVA, C. F.; MESQUITA, M. R.; PROCÓPIO, L. C. **Flora da Reserva Ducke - Guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra-firme na Amazônia Central**. Manaus: INPA, 1999.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. rd. New York: John Wiley & Sons, 2004.

ROSEN, M. J. The Relationship of Structure to Properties in Surfactants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 49, p. 294 - 297, 1972.

SACHS, I. **Desenvolvimento Sustentável: Cenários futuros em nível global. Vias de desenvolvimento sustentável. As dimensões do desafio**. IN: ENCONTRO INTERNACIONAL, novembro 1996, Belém, Série Poema 6.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS, A. A.; DUTRA JÚNIOR, T. V.; BARROS, E. L. N. **Determinação da Concentração Micelar Crítica**

de Tensoativos Obtidos a partir de Óleos Vegetais para Uso na Recuperação Avançada de Petróleo. In: 4º PDPetro, 2007, Campinas. p. 2.1.72 .1- 2.1.72 .9.

SANCTIS, D. S. **Uso de Derivados de Álcoois Graxos em Formulações Detergentes.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 1997.

SANCTIS, D., NAKASHIMA, F. F. **Uso de tensoativos de baixo poder espumante em formulações detergentes** - Oxiteno S/A Indústria e Comércio, 2000 > disponível em: www.oxiteno.com.br/aplicacoes > . Acesso em: jan. 2009.

SANCTIS, D., PALMA, E. J. **Tensoativos em xampus: um compromisso entre propriedades físico-químicas e atributos do consumidor** - Oxiteno S/A Indústria e Comércio, 2001 > disponível em: www.oxiteno.com.br/aplicacoes>. Acesso em: jan. 2009.

SCHMITT, T. M. **Analysis of Surfactants.** 2. nd. New York: Marcel Dekker, 2001, p. 1-57.

SCHWARTZ, A. M.; PERRY, J. W.; BERCH, J. **Surface Active Agents and Detergents.** 2 nd. Nova York: Interscience, 1966, v. 2.

SCHWARTZ, A. M. Recent Advances in Detergency Theory. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 48, p. 566 - 570, 1971.

SCHWUGER, M. J. Effects of Adsorption on Detergency Phenomena: I. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, n. 6, 1982, p. 258 – 264.

SHAPIRO, S. H.; Commercial Nitrogen Derivatives of Fatty Acids, IN: PATTISON, E. S. **Fatty Acids and their Industrial Applications**, Nova York, Marcel Dekker, 1968, p. 77 – 143.

SILVA, C. R. Bioativos tropicais com eficácia comprovada. **Cosmetics & Toiletries**, v. 14, n.1, jan/fev 2002.

SONNTAG, N. O. V. **Structure and composition of fats and oils.** Bailey's industrial oil and fat products. 4th ed. New York: John Wiley and Sons, 1979, v. 1, p. 1 – 343.

SZYMCZYK, K.; ZDZIENNICKA, A.; BRONISLAW, J.; WIESLAW, W. The Properties of Mixtures of Two Cationic Surfactants in Water at Water/air Interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 264, p. 147 - 156, 2005.

TAMURA, T.; IIHARA, T.; NISHIDA, S.; OHTA, S. Cleaning Performance and Foaming Properties of Lauroylamidopropylbetaine/Nonionics Mixed Systems. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 2, n. 2, p. 207 - 211, 1999.

TEIXEIRA TAGE, B. R. M.; SATO, S.; BUCCHI ALENCASTRE, J.; MOURA, C. A.; SALES, H.; COSTA BEBER, T.; DA CUNHA, C. F. R. M.; DE SENNE, P. V. T. M.; DOS SANTOS, L. E. **Use of Cupuassu Butter Based Amphoteric Amidoamines as Amphoteric Surfactants**. US 20080167494, 2008.

TENSOATIVOS: Princípios Fundamentais e aspectos Básicos. Jacareí: Divisão Química – Gerência de Desenvolvimento e Aplicação, 1979, Apostila técnica da Henkel.

TONGCUMPOU, C.; ACOSTA E. J.; QUENCER, L. B.; JOSEPH, A. F.; SCAMEHORN, J. F.; SABATINI, D. A.; CHAVADEJA, S.; YANUMETA, N. Microemulsion Formation and Detergency with Oily Soils:II. Detergency Formulation and Performance. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 6, n. 3, 2003, p. 205 - 214.

ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: VCH, 1994, v. A 25, p. 747 - 814.

UPHUES, G. **Chemistry of Amphoteric Surfactants**. Excerpts from Henkel Research Papers Referate / 35, 1999. p. 7 – 15.

VARGAS, W. E. Inversion Methods from Kubelka–Munk Analysis. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 4, p. 452 - 456, 2002.

VERMA, S.; KUMAR, V. V. Relationship between Oil–Water Interfacial Tension and Oily Soil Removal in Mixed Surfactant Systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 207, p. 1-10, 1998.

VIKINGSTAD, A. K.; AARRA, M. G.; SKAUGE, A. Effect of Surfactant Structure on Foam–oil Interactions Comparing Fluorinated Surfactant and Alpha Olefin Sulfonate in Static Foam Tests. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, p. 105 - 112, 2006.

VOLZ, H. G. The Principle of Spectral Evaluation in Pigment Testing. A Review of 20 Years' Application of a Successful Method. **Progress in Organic Coatings**, v. 15, p. 99 - 124, 1987.

WANG, J. The effect of inorganic salts on the viscosity behavior of sodium dodecyl benzenesulfonate solution with high concentration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 15-21, 1993.

WARE, M.; WAGHMARE, A.; MOMIN, J. T. Alkylpolyglycoside: Carbohydrate Based Surfactant. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, p. 437 - 444, 2007.

WARSZYŃSKI, P.; WANTKE, K. D.; FRUHNER, H. Theoretical Description of Surface Elasticity of Ionic Surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 189, p. 29 - 53, 2001.

WEAIRE, D.; PHELAN, R. The Physics of Foam. **J. Phys.: Condens. Matter**, p. 89519-9524, 1996.

WERNER, S. **Viscosity- Different thichener systems**. Jacareí: Cognis Brasil, 2006, Apresentação técnica.

WINGRAVE, J. A.; MATSON, T. P. Are Theoretical Surface Chemistry Measurements Really Practical? **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 347 - 355, 1981. IN: MEETING THE NEEDS OF THE 80's, 1980, Hershey.

WOLFROM, R. E. General Detergency. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 35, p. 652 - 664, 1958.

WOODHEAD, J. A.; VITALE, P. T.; FRANTZ, A. J. A Method to Improve Reproducibility in Detergency Tests. **Oil & Soap**, p.333 - 337, 1944.

WOOLLATT, E. **The Manufacture of Soaps, other detergentes and glycerine**. Chichester – England: Ellis Horwood Limited, 1985.

ZAGO, O. G. N.; PINO, J. C. **Trabalhando a Química dos Sabões e Detergentes**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. [s.n] 2008. Disponível em: < <http://www.iq.ufrgs.br/aeq/html/publicacoes/matdid/livros/pdf/sabao.pdf>>. Acesso em: set. 2008.