

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Marcos César de Carvalho Fernandez

**Estudo comparativo da caracterização físico química e da cinética
de reação de obtenção dos álcoois graxos etoxilados obtidos de
fonte natural e de fonte sintética.**

São Paulo

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Marcos César de Carvalho Fernandez

Estudo comparativo da caracterização físico química e da cinética de reação de obtenção dos álcoois graxos etoxilados obtidos de fonte natural e de fonte sintética.

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, para obtenção do título de Mestre em Processos Industriais.

Área de concentração: Desenvolvimento e otimização de processos industriais

Orientador: Dr. João Guilherme Rocha Poço

São Paulo

2008

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

F363E FERNANDEZ, MARCOS CÉSAR DE CARVALHO

Estudo comparativo da caracterização físico-química e da cinética de reação de
obtenção dos álcoois graxos etoxilados obtidos de fonte natural e de fonte sintética. /

Marcos César de Carvalho Fernandez. São Paulo, 2008.

130p.

Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas
Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e
Otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

1. Álcool graxo etoxilado 2. Propriedades físico-químicas 3. Etoxilação 4. Álcool
graxo natural 5. Álcool graxo sintético 6. Tese I. Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo. Coordenadoria de Ensino Tecnológico II. Título

09-55

CDU 661.72(043)

Dedicatória

"Habitamos um universo onde os átomos são formados no centro das estrelas, onde a cada segundo nascem mil sóis, onde a vida é lançada pela luz solar e é acesa nos ares e águas dos planetas jovens, onde a matéria-prima para a evolução biológica é algumas vezes obtida de uma explosão de uma estrela na outra metade da via-láctea. Onde algo belo como uma galáxia é formada cem bilhões de vezes, um cosmos de quasars e quarks, flocos de neve e pirilampos, onde podem haver buracos negros, outros universos...Como é importante para nós, nos dedicamos a entendermos a ciência, este esforço caracteristicamente humano"

Carl Sagan

Ao Bruno...

Aos meus filhos

Bruno, Caio

e Isabela. Razão

e motivação para tudo.

Agradecimentos

A Deus em primeiro lugar.

Aos meus pais, que sempre investiram na educação dos filhos.

A minha família e amigos, pela companhia constante.

Ao meu orientador Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço, por sua paciência, compreensão e conhecimento.

Aos professores do Mestrado do IPT, pelos conhecimentos adquiridos nas disciplinas cursadas.

Aos professores que participaram de minha formação, da pré-escola a graduação.

Aos colegas e amigos da célula de Infra Estrutura em Pesquisa da Oxiteno, sem os quais esse trabalho não seria possível.

A Oxiteno S.A. pelo apoio a esse projeto de formação e de pesquisa.

A todos os amigos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os álcoois graxos etoxilados são tensoativos não iônicos amplamente utilizados na indústria de formulações cosméticas.

Com rotas de obtenção distintas, os álcoois graxos podem ser de origem natural (via fontes renováveis, com álcoois lineares de cadeia C12, C14), ou sintética (via petroquímica, com o incremento de cadeias ramificadas e ímpares, C12, C13R, C14, etc).

Formados pela reação do álcool graxo com o reagente óxido de etileno, os álcoois graxos etoxilados tem sido amplamente estudados no decorrer dos últimos anos. Características positivas agregadas a formulações cosméticas, aliadas a uma boa biodegradabilidade, o colocam como principal insumo de substituição dos alquilfenóis etoxilados, que por possuírem cadeia aromática estão sendo preteridos no mundo todo, principalmente quando aplicados a segmentos cosméticos.

.Sendo os álcoois obtidos de fontes distintas e com características peculiares a sua origem, torna-se necessário avaliar o impacto da utilização de uma ou outra fonte nos processos de obtenção do álcool etoxilado e também seus efeitos nas características físico químicas, de performance e de aplicação.

Este trabalho consiste no desenvolvimento e apresentação de duas abordagens comparativas entre os álcoois graxos etoxilados, de origem natural (oleoquímica) e de origem sintética (petroquímica).

A **primeira abordagem** apresenta um estudo comparativo da taxa de reação de polietoxilação dos álcoois, realizado em reator piloto. Foram avaliadas experimentalmente, com abordagem estatística, as influências da temperatura, concentração de catalisador e da pressão de reação sobre a taxa de reação e sobre a formação do subproduto glicol.

Para validação dos dados obtidos no reator piloto, experimentos com o objetivo de estabelecer o regime cinético foram realizados.

Já a **segunda abordagem** apresenta estudo sobre o impacto da utilização de diferentes fontes de álcoois graxos na caracterização e aplicação dos álcoois

etoxilados. Características físico químicas, de aplicação e de performance foram selecionadas.

Destacam-se os resultados obtidos com os testes de Tensão Superficial e de CMC (Concentração Micelar Crítica), umectação, viscosidade, ponto de fluidez e solubilidade (ponto de névoa).

Parte das amostras utilizadas neste estudo teve sua origem em plantas industriais, outra parte delas foi obtida em reator piloto. Com o objetivo de enriquecer e conseqüentemente, validar os resultados obtidos, um estudo comparativo entre os produtos foi realizado, tendo como diferencial o equipamento e conseqüentemente a tecnologia em que foi sintetizado.

Observou-se que os álcoois graxos de origem sintética são mais fluidos que os de origem natural e possuem uma melhor performance em avaliações de umectação e quebra de tensão superficial. Outros itens de avaliação como formação de espuma e velocidade de reação de alcoilação apresentaram resultados equivalentes.

Palavras chave: Álcool graxo natural; álcool graxo sintético; etoxilação; estudo comparativo.

ABSTRACT

The ethoxylated fatty alcohols are surfactants frequently used in a cosmetics formulation industries.

As they have distinct sources, the fatty alcohols could be natural (through renewable sources, with linear chain C12, C14) or synthetic (through petrochemical sources, adding branched and even chains, C12, C13R, C14, etc)

Formed by the reaction of fatty alcohol and ethylene oxide, the ethoxylated fatty alcohols have been widely studied in recent years. Positive characteristics added to cosmetic formulations together with good biodegradability put it like the main raw material replacing ethoxylated (alkylphenols) as they have aromatic chain they have being replaced all around the world, especially when applied in cosmetic segments

With two distinct sources with different characteristics, became necessarily evaluated the impact of utilization of one or another source in the process of ethoxylated fatty alcohols and their physical chemical and application properties as well.

This thesis consists of developing and presenting two comparative studies regarding ethoxylated fatty alcohols, from natural source (oleochemical) as well as from synthetic source (petrochemical).

The first comparative study approaches the kinetics of alcohol tested in a pilot scale. The influence of temperature, catalyst content and pressure were experimentally evaluated with statistic approach to obtain the reaction rate and the glycol sub product formation.

New experiments were executed (carried out) to validate the data obtained from the reaction in pilot scale and to establish the chemical regime.

The second study considers the impact of using different sources of fatty alcohols in characterization and application of ethoxylated alcohols. To evaluate it, physical chemical, application and performance characteristics were taken.

The outcome obtained from surface tension, CMC (critical micellar concentration), humectation, viscosity, fluidity point and solubility stood out in this work.

Part of the samples came up from industrial plants and part from a pilot vessel. Targeting to complement and to validate the obtained results, a comparative study between those two products was performed using distinct technologies.

It was observed that the synthetic ethoxilated fatty alcohols are more fluid than the natural's ones, on top of having over performed when evaluated their humectation and surface tension severance. Other analyses such as foaming and alcoxylation reaction rate showed equivalent performance.

Key words: natural fatty alcohol; synthetic fatty alcohol; ethoxylation comparative study.

Lista de ilustrações

Figura 1 -	Representação das moléculas de tensoativo, e suas representações de comportamento nas várias interfaces apresentadas, com diferentes estruturas micelares.	21
Figura 2 -	Representação da parte polar e apolar das moléculas de tensoativos	22
Figura 3 -	Efeitos dos catalisadores na reação de etoxilação	25
Figura 4 -	Diferentes configurações de reatores de etoxilação	32
Figura 5 -	Exemplo de fonte de matéria prima natural, o de dendê produz dois tipos de óleo: o óleo de dendê ou palma (CPO) e o óleo de palmiste, ou palm kernel oil (PKO), que corresponde a 12% em volume extraído	36
Figura 6 -	Reprodução de análise de ponto de névoa no momento em que o aumento de temperatura começa a provocar movimento randômico nas moléculas de água suficientes para iniciar o enfraquecimento da solvatação	47
Figura 7 -	Reprodução de análise de ponto de névoa no final do processo de enfraquecimento das ligações das moléculas de água com o ramal polioxiadoetilênico (Ponto de névoa)	48
Figura 8 -	Representação da solvatação de molécula de álcool etoxilado com 5 mols de EO	49
Figura 9 -	Tensão superficial do fluído influenciando na formação de uma gota	49
Figura 10 -	Representação das forças atuantes nas interfaces, a resultante nula no centro da gota e seu aspecto em folhagem	50
Figura 11 -	Diminuição da tensão superficial, facilitando o espalhamento de uma formulação agroquímica base água	52
Figura 12 -	Gráfico representando a tensão superficial versus a concentração de tensoativo em solução	54
Figura 13 -	Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida	55
Figura 14 -	Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida	55
Figura 15 -	Modelo esquemático do reator piloto	62

Figura 16 -	Registro fotográfico de gota pendente	73
Figura 17 -	Gancho e peso padrão em chumbo ou aço inoxidável	76
Figura 18 -	Meada de algodão antes e depois de molhar	76
Figura 19 -	Descrição do equipamento Ross-Miles	84
Figura 20 -	Representação de montagem em bancada para análise de ponto de fluidez	87
Figura 21 -	Linha descreve a evolução do número de mols de óxido de etileno em relação ao número de mols de álcool laurílico presentes no reator durante a reação de etoxilação	89
Figura 22 -	Comportamento da taxa de consumo de óxido ao longo da reação	89
Figura 23 -	Gráfico correlacionando a taxa de reação com a velocidade de rotação com catálise de 89 mols de álcool por mol de KOH	91
Figura 24 -	Gráfico correlacionando a taxa de reação com a concentração de catalisador em vários patamares de rotação	92
Figura 25 -	Gráfico correlacionando os coeficientes de transporte de massa estimados com a velocidade agitação	93
Figura 26 -	Gráfico referente à distribuição carbônica dos álcoois naturais. Análise realizada por método cromatográfico	95
Figura 27 -	Gráfico referente à distribuição graxa dos álcoois sintéticos. Análise realizada por método cromatográfico	96
Figura 28 -	Linha descreve dispersão normal dos resíduos ao longo do planejamento experimental, garantindo a aleatoriedade dos resultados	98
Figura 29 -	Gráfico indicando a normalidade da distribuição	98
Figura 30 -	Representação gráfica de Pareto para os efeitos mais significantes. Os termos, cujas barras estiverem acima da linha vermelha pontilhada são os termos com efeitos significantes, para o valor de aceitação definido (95%)	99
Figura 31 -	Representação gráfica dos efeitos principais na variável Taxa de reação	99
Figura 32 -	Histograma que descreve dispersão normal dos resíduos	105
Figura 33 -	Gráfico indicando a normalidade da distribuição dos resíduos	105

Figura 34 -	Representação gráfica de Pareto para os efeitos mais significantes. Os termos, cujas barras estiverem acima da linha vermelha pontilhada são os termos com efeitos significantes para o valor de aceitação definido	106
Figura 35 -	Representação gráfica para os efeitos mais significantes	107
Figura 36 -	Histograma que descreve dispersão normal dos resíduos	109
Figura 37 -	Gráfico indicando a normalidade da distribuição dos resíduos	109
Figura 38 -	Representação gráfica de Pareto para os efeitos mais significantes. Os termos, cujas barras estiverem acima da linha vermelha pontilhada são os termos com efeitos significantes, para o valor de aceitação definido.	110
Figura 39 -	Representação gráfica para os efeitos mais significantes	110
Figura 40 -	Gráfico que relaciona grau do ponto de turvação, com o grau de etoxilação de cada álcool estudado	112
Figura 41 -	Gráfico representativo dos valores obtidos nos testes de molhabilidade (em segundos)	114
Figura 42 -	Representação gráfica dos valores de TS com a caracterização da região de atingimento da CMC	116
Figura 43 -	Representação gráfica das alturas das espumas medidas pelo método Ross-Miles	117
Figura 44 -	Valores de densidade em função do número de mols de EO	119
Figura 45 -	Ponto de fluidez em função do grau de etoxilação	120
Figura 46 -	Curvas de viscosidade do AE EO de origem sintética e natural com aumento gradual do grau de etoxilação e da temperatura	121
Figura 47 -	Representação gráfica da amplitude dos valores obtidos, suas médias e correlações	124
Figura 48 -	Representação gráfica da amplitude dos valores obtidos, suas médias e correlações	125
Figura 49 -	Representação gráfica da distribuição do AE 7 MOLES EO Natural produzido em reator piloto	126
Figura 50 -	Representação gráfica da distribuição do AE 7 MOLES EO Natural produzido em planta industrial	126

- Figura 51** - Representação gráfica da distribuição do AE 7 MOLES EO sintético produzido em escala piloto. 127
- Figura 52** - Representação gráfica da distribuição do AE 7 MOLES EO sintético produzido em planta industrial 128

Lista de tabelas

Tabela 1 -	Tensão superficial de algumas substâncias	51
Tabela 2 -	Irritabilidade ocular e DL ₅₀ oral de alguns tensoativos	59
Tabela 3 -	Exemplo de leitura de gota pendente. Amostra de AE 7EO Natural a 0,1 g.L ⁻¹	73
Tabela 4 -	Resultados coletados durante experimento de etoxilação 02/07, onde são descritas além das condições de processo, a razão molar e a taxa de reação a cada minuto da reação	88
Tabela 5 -	Avaliação da taxa de reação, com variação na rotação e na concentração de catalisador utilizada.	90
Tabela 6 -	Valores obtidos nas equações das retas correlacionadas com a equação de estimativa do coeficiente de transporte de massa na interface gás – líquido.	93
Tabela 7 -	Avaliação da taxa de reação, e as condições de processo avaliadas	97
Tabela 8 -	Valores estimados para resposta Taxa de reação versus ; Temp. °C; Press. Kgf/cm ² ; %Cat. e MP. No destaque os efeitos de maior significância.	100
Tabela 9 -	Análise de variância com avaliação dos efeitos principais e suas interações. No destaque os efeitos mais significantes.	101
Tabela 10 -	Análise de regressão da Taxa versus Temp. °C; Press. Kgf/cm ² ; %Cat	102
Tabela 11 -	Análise de variância com avaliação do modelo	102
Tabela 12 -	Resultados para formação de glicol e as condições de processo avaliadas.	104
Tabela 13 -	Resultados para formação de glicol e as condições de processo avaliadas.	108
Tabela 14 -	Resultados obtidos pela análise de ponto de névoa para diferentes razões molares de etoxilação dos álcoois graxos.	112
Tabela 15 -	Medidas das avaliações de umectação para cada produto etoxilado, em segundos	113
Tabela 16 -	Resultados das medidas de TS em diferentes concentrações	115
Tabela 17 -	Valores obtidos para coluna de espuma ao longo do tempo,	117

com suas médias e desvios

Tabela 18 -	Resultados de densidade por moles de EO.	118
Tabela 19 -	Valores obtidos nas análises e caracterizações selecionadas	123
Tabela 20 -	Análise de variância e valor de correlação (R-Sq) obtido após análise estatística dos resultados reportados na tabela 19	123
Tabela 21 -	Análise de variância e valor de correlação (R-Sq) obtido após análise estatística dos resultados reportados na tabela 19	124
Tabela 22 -	Análise de variância e valor de correlação (R-Sq) obtido após análise estatística dos resultados reportados na tabela 19	127
Tabela 23 -	Análise de variância e valor de correlação (R-Sq) obtido após análise estatística dos resultados reportados na tabela 19	128

Lista de abreviaturas e siglas

AATCC	<i>Association of Textiles Chemistries on Colorists</i>
AGE	Álcool graxo etoxilado
AOAC	<i>Association of Official Agricultural Chemists</i>
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BSTFA	bis-trimetil-sililtrifluoroacetamida
CBF	Cia Brasileira de Fiação
CG	Cromatografia gasosa
CMC	Concentração micelar crítica
CPO	<i>Palm Oil</i>
EO	Óxido de etileno
HLB	Balanco hidrofílico/lipofílico
LC/MS	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa.
NBR	Norma Brasileira
PEG	Polietilenoglicol
PKO	<i>Palm Kern Oil</i>
(S)	Resíduos
Sn2	Substituição nucleofílica de 2º ordem
SDCD	Sistema digital de controle distribuído
TS	Tensão superficial

Sumário

1 INTRODUÇÃO	18
2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Surfactantes	20
3.2. Processo de etoxilação (Álcool Graxo)	23
3.2.1 Aspectos cinéticos (catálise)	24
3.2.2 Subprodutos	28
3.2.2.1 Dioxana	29
3.2.2.2 Glicol	29
3.2.3 Processo	30
3.3 Álcoois graxos (obtenção)	35
3.3.1 Álcoois graxos de fontes naturais	35
3.3.2 Álcoois graxos sintéticos	38
3.3.2.1 Processo Oxo (Hidroformilação)	38
3.3.2.2 Processo Ziegler	39
3.4. Óxido de Etileno	40
3.4.1 Reatividade e combustão	42
3.4.2 Decomposição	42
3.4.3 Polimerização	43
3.4.4 Características físico-químicas	44
3.5 Aplicações	44
3.6 Caracterizações dos tensoativos	46
3.6.1 HLB: Balanço hidrofílico / lipofílico	46
3.6.2 Solubilidade em água (Ponto de névoa)	47
3.6.3 Tensão superficial	49

3.6.4	Concentração micelar crítica (CMC)	53
3.6.5	Umectação e molhabilidade	54
3.6.6	Formação de espuma	56
3.6.7	Reologia	57
3.6.8	Biodegradabilidade	57
3.6.9	Toxicologia	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1.	Preparação de amostras, experimentos para estudos de glicóis	61
4.1.1	Reator Parr	61
4.1.1.1	Procedimento de operação	62
4.1.2	Concentração de glicóis	63
4.1.2.1	Resumo do método	63
4.1.2.2	Reagentes	64
4.1.2.3	Material	64
4.1.2.4	Procedimento	64
4.1.2.5	Resultados	65
4.2.	Estudo de caracterização, preparo de amostras e análises de performance.	65
4.2.1	Distribuição de oligômeros	66
4.2.2	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas	66
4.2.3	Estatística	66
4.3	Caracterizações	67
4.3.1	Ponto de névoa	67
4.3.1.1	Princípio do método	67
4.3.1.2	Resumo do método	67
4.3.1.3	Referências	67

4.3.1.4 Reagentes	68
4.3.1.5 Materiais	68
4.3.1.6 Procedimento	68
4.3.2 Tensão superficial	69
4.3.2.1 Princípio do método	69
4.3.2.2 Resumo do método	69
4.3.2.3 Interferências	70
4.3.2.4 Reagentes	70
4.3.2.5 Material	71
4.3.2.6 Procedimento	71
4.3.2.7 Resultados	72
4.3.2.8 Precisão	72
4.3.2.9 Referências	72
4.3.3 Umectação	73
4.3.3.1 Resumo do método	73
4.3.3.2 Material	73
4.3.3.3 Resultados	74
4.3.3.4 Referência	74
4.3.3.5 Reagentes	75
4.3.3.6 Procedimento	75
4.3.4 Viscosidade	77
4.3.4.1 Princípio do método	77
4.3.4.2 Resumo do método	77
4.3.4.3 Material	77
4.3.4.4 Procedimento	78
4.3.4.5 Resultados	79

4.3.4.6 Referência	80
4.3.5 Formação de espuma	80
4.3.5.1 Definição	80
4.3.5.2 Princípio do método	80
4.3.5.3 Resumo do método	81
4.3.5.4 Reagentes	81
4.3.5.5 Material	81
4.3.5.6 Procedimento	82
4.3.5.7 Resultados	83
4.3.5.8 Referência	83
4.3.6 Densidade absoluta	84
4.3.7 Ponto de fluidez	84
4.3.7.1 Resumo do método	85
4.3.7.2 Material	85
4.3.7.3 Procedimento	85
4.3.7.4 Referência	87
4.4 Validação do regime cinético	87
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.1 Solubilidade	111
5.2 Molhabilidade (umectação)	113
5.3. Tensão superficial	114
5.4. Formação de espuma	116
5.5. Densidade absoluta	118
5.6. Avaliação reológica	119
5.6.1 Ponto de fluidez	120
5.6.2 Viscosidade	121

5.7. Comparação entre os álcoois etoxilados sintetizados em piloto com os obtidos em escala industrial	122
6 CONCLUSÕES	129
Referências	131
Referências consultadas	132

1 INTRODUÇÃO

Os tensoativos são moléculas que possuem um grupamento hidrofílico (com afinidade pela água) e outro grupamento hidrofóbico (com pouca ou nenhuma afinidade pela água). Sua principal função é a quebra das tensões superficiais entre a gordura e a água em soluções.

A etoxilação é um processo amplamente utilizado na produção de surfactantes não iônicos, tendo como principais bases, os grupos alquilfenóis, álcoois hidrofóbicos e ácidos graxos. Nesse trabalho destacamos os álcoois graxos etoxilados, que têm sua demanda de mercado em franco crescimento ao longo dos últimos anos. As razões para esse crescimento são suas excelentes propriedades de detergência, aliadas a sua rápida biodegradabilidade e baixa toxidez.

Sua produção consiste na adição de óxido de eteno a um álcool com cadeia graxa, na presença de um catalisador.

Os álcoois graxos utilizados como matéria-prima, são classificados como naturais ou sintéticos e são obtidos por duas rotas distintas de produção a depender da matéria-prima utilizada em seu preparo.

Álcoois graxos naturais são baseados em fontes renováveis como gorduras, óleos e ceras de origem animal ou vegetal, enquanto os álcoois sintéticos são produzidos por processos petroquímicos a partir de olefinas e parafinas. O caráter do álcool (primário ou secundário, linear ou ramificado, saturado ou insaturado) é determinado pelo processo de manufatura e pelas matérias-primas utilizadas. Processos à partir de compostos graxos naturais produzem álcoois geralmente lineares e primários, podendo ser insaturados.

A rota de processo denominada *Ziegler* gera álcoois graxos sintéticos semelhantes aos de origem natural, mas estes são saturados. Já o processo *Oxo* gera um alto percentual de álcoois de cadeia ramificada.

Leis de mercado, facilidades operacionais e de logística, indicam uma tendência cada vez maior de flexibilização na utilização variável de álcoois de rota sintética e ou natural na produção dos álcoois etoxilados. Entretanto, não é incomum, observar-se diferenças na aplicação, entre os derivados da rota sintética em comparação com os de rota natural.

2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é avaliar o impacto das diferenças estruturais dos álcoois graxos etoxilados de origem natural e sintética e suas características físico químicas.

Faz parte ainda dos objetivos do trabalho avaliar o impacto dessas diferenças na velocidade das reações de polietoxilação e também na formação do subproduto glicol.

As características físico-químicas dos surfactantes estão relacionadas intrinsecamente à estrutura da molécula do tensoativo, e na maneira como essa molécula está presente na formulação (concentração, presença de eletrólitos, temperatura, etc).

Outros aspectos relevantes para o formulador são sua reologia, fluidez, biodegradabilidade, etc. Essas propriedades e características orientam o desenvolvimento de processos e formulações para os mais diversos segmentos de aplicação e produção de tensoativos.

O estudo apresentado pretende contribuir com estudos comparativos entre as duas fontes de álcool, dentro do contexto já explicado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir são abordados diferentes aspectos do processo de obtenção dos álcoois graxos e de suas aplicações.

3.1 Surfactantes

Os tensoativos são uma classe de compostos que possuem um grupamento hidrofílico (com afinidade pela água) e um outro grupamento hidrofóbico (com pouca ou nenhuma afinidade pela água). O primeiro adere às moléculas de água, quebrando suas atrações intermoleculares, permitindo a expansão da área de contato da água com substâncias oleosas (apolares).

Já a porção hidrofílica, pode ser constituída por grupos polares como: sulfato, amônio quaternário ou cadeias polioxidoetilênicas, como no caso dos álcoois graxos etoxilados, apresentados nesse trabalho. A porção hidrofóbica é usualmente constituída de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos e ou aromáticos.

Estas estruturas moleculares, antagônicas, são a causa de sua influência na atividade superficial de uma solução.

Conforme demonstrado na figura 1, a parte hidrofílica das moléculas do tensoativo tende a voltar-se para as moléculas de água ao contrário da parte hidrofóbica que se orienta no sentido oposto. Assim, essa série de moléculas orientadas na superfície da solução acaba enfraquecendo as forças de atração intramolecular do líquido, resultando na redução da tensão superficial.

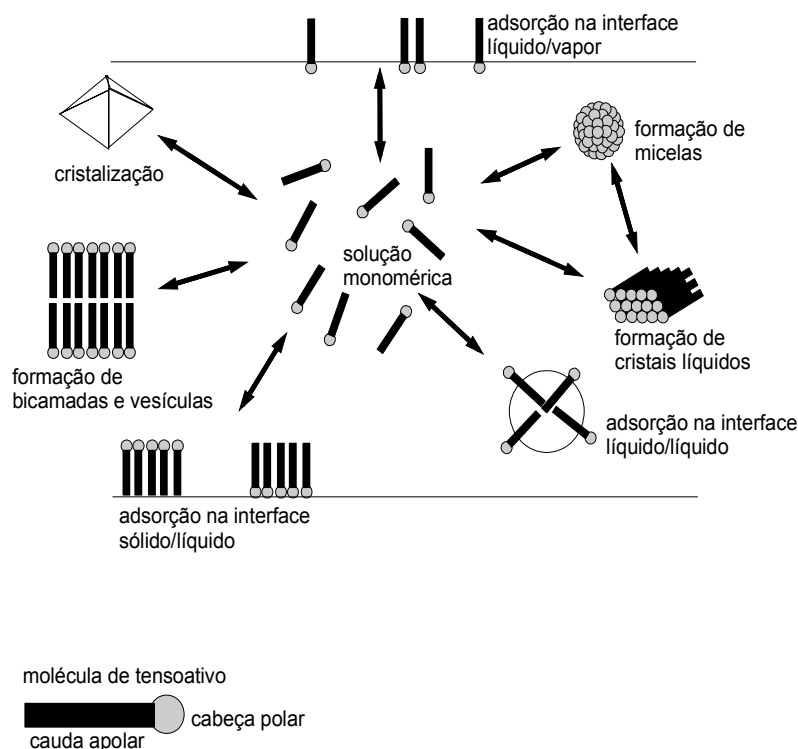


Figura 1 - Representação das moléculas de tensoativo, e suas representações de comportamento nas várias interfaces apresentadas, com diferentes estruturas micelares.

Fonte: Pedro (2007)

Em soluções com fases imiscíveis, as moléculas de tensoativos também atuam na redução da tensão superficial (ou interfacial) entre, por exemplo, uma mistura água/óleo (ou óleo/água). Essa ação não seria possível sem a atuação dos tensoativos.

As moléculas de tensoativos se adsorvem parcialmente e, primeiramente, na superfície do solvente. Na seqüência se dissolvem na solução até uma determinada concentração, após a qual as moléculas de surfactante passam a se agregar e se organizar na forma estruturada denominada *micela*.

Geralmente, os surfactantes se associam para formar micelas a partir de uma concentração crítica denominada *concentração micelar crítica*. As micelas são as estruturas responsáveis pela solubilização das gorduras ou compostos graxos. (TADROS, 1984)

Quanto a sua utilização ou função, os tensoativos podem ser classificados como emulsionantes, detergentes, espumantes ou antiespumantes, umectantes (molhabilidade), emolientes (lubrificação/hidratação), dispersantes, entre outros. (TADROS, 1984)

Já quanto a sua estrutura molecular, e conforme indicado na figura 2, os tensoativos podem ser classificados como:

- Aniônicos - substâncias cujo grupo iônico se dissocia formando ânions, por exemplo, laurilsulfato de sódio (encontrado em pastas de dente), cetilbenzenosulfonato de sódio (sabão em pó), estearato de sódio (sabão em pedra) e dodecilbenzenosulfonato de sódio (emulsionante agroquímico);
- Catiônicos - substâncias cujo grupo iônico se dissocia formando cátions, por exemplo, sais de amônio quartenário e brometo de cetil dietilamônio;
- Não-iônicos – Não se dissociam em íons, contendo grupos polares e apolares, geralmente éteres formados de reação de etoxilação (reação com o óxido de etileno);
- Anfóteros – Se dissociam de acordo com o pH do meio.

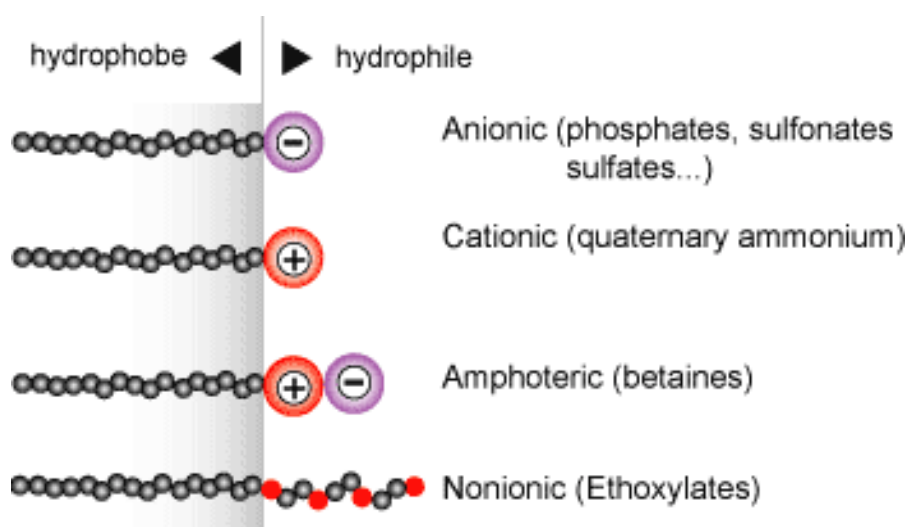


Figura 2 - Representação da parte polar e apolar das moléculas de tensoativos
Fonte: Tadros (1984)

3.2. Processo de etoxilação (Álcool Graxo)

A etoxilação é um processo amplamente utilizado na produção de tensoativos. A etoxilação de álcoois foi primeiramente relatada por Farbenindustrie (1926 apud RUIZ, 1998), que realizou a condensação de metanol, etanol, propanol e 2-butanol, com óxido de etileno, na presença de catalisadores ácidos e básicos, sem, no entanto, realizar um estudo sistemático.

Estas reações foram realizadas utilizando como matéria-prima álcoois como o dodecanol, álcool tridecílico, 1-octadecanol e 1-pentanol, constituindo-se em sistemas nos quais o solvente foi o próprio álcool utilizado (FARBENINDUSTRIE, 1926 apud RUIZ, 1997).

Os produtos etoxilados constituem uma classe significativa entre os surfactantes não-iônicos.

São produzidos comercialmente pela reação do óxido de eteno com um substrato que contém um hidrogênio ativo (RXH). Esse substrato, ou iniciador, é composto de moléculas com estrutura hidrofóbica, contendo em sua terminação um grupo polar com um hidrogênio ativo. Os etoxilados são representados pela fórmula $RX(CH_2CH_2O)_xH$, onde R representa um grupo hidrofóbico (usualmente C_1 a C_{12}) e X representa um heteroátomo, como O (para álcoois etoxilados), N (para alquilaminas ou alquilaminas etoxiladas), S (para mercaptanas etoxiladas) (VAN OS, 1998).

A classe mais importante de surfactantes não-iônicos etoxilados é a de álcoois polietoxilados derivados da reação de um álcool com óxido de eteno. São usados em diversas aplicações como detergentes industriais e domésticos, na indústria de papel e celulose, adjuvantes agropecuários, etc.

A estrutura do álcool utilizado como iniciador e o comprimento da cadeia do polietoxilado definem a aplicação deste versátil produto comercial. A maior motivação para a utilização destes surfactantes é a sua biodegradabilidade e aceitação ambiental (VAN OS, 1998).

3.2.1 Aspectos cinéticos (catálise)

Estudos publicados por Satkowski e Hsu, (1957) corroborados por estudos mais recentes de Santacesaria, et al. (1992) propõem, conforme descrição das equações 1 e 2, um mecanismo para a reação de etoxilação de álcool na presença dos catalisadores hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de potássio, carbonato de sódio, metóxido de sódio e etóxido de sódio, tendo como solvente, o álcool utilizado como matéria-prima.

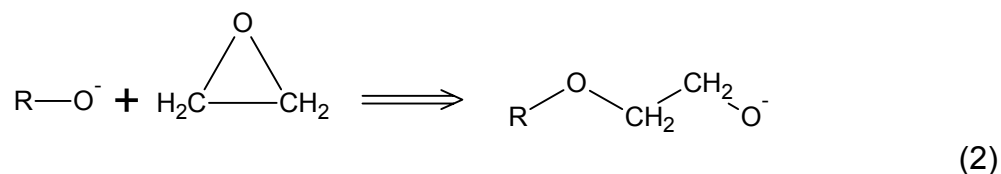
Além da avaliação quanto ao tipo de catalisador utilizado na reação foram estudadas também a influência da temperatura, da pressão, e da concentração de catalisador.

Segundo esses autores, a primeira etapa do processo é a reação de formação do alcóxido (RO^-), e a segunda etapa, a reação do alcóxido com o óxido de etileno (EO).

A formação do íon alcóxido, exemplificado pelo KOH, seria representada por:



Uma vez formado o íon alcóxido, este reage com óxido de etileno devido à maior basicidade dos íons CH_3O^- e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ em comparação com o HO^- , sendo o estabelecimento do equilíbrio (1) maior que o equilíbrio (2).



Observou-se que, em temperaturas entre 195 e 200°C, a diferença de atividade entre os catalisadores estudados é pouco significativa, esperando-se que atuem de modo semelhante. (SATKOWSKI; HSU, 1957)

Os hidróxidos de sódio e potássio têm eficiência similar, sendo o ultimo mais utilizado por ter custo mais acessível.

Conforme indicado na figura 3, os carbonatos de sódio e potássio não são eficientes para a reação. A reação entre o álcool e o carbonato de sódio ou potássio não forma rapidamente o alcóxido, pois este é mais básico que o íon carbonato.

Quanto à temperatura de reação, na faixa estudada de 105 a 200°C, verificou-se que a taxa de consumo de óxido de etileno é maior com o aumento da temperatura, porém, esta relação não é linear. (SATKOWSKI, HSU, 1957)

A influência da concentração de catalisador também foi avaliada, verificando-se que a taxa de reação somente é sensível a essa variação quando o catalisador está presente em pequenas concentrações.

Este fato indica que a molécula de óxido de etileno reage com o íon alcóxido preferencialmente ao alcóxido metálico não ionizado, pois o grau de ionização do alcóxido metálico é maior em concentrações de hidróxido de potássio menores, comparado com o grau de ionização do alcóxido metálico obtido em concentrações altas de hidróxido de potássio. (SATKOWSKI, HSU, 1957)

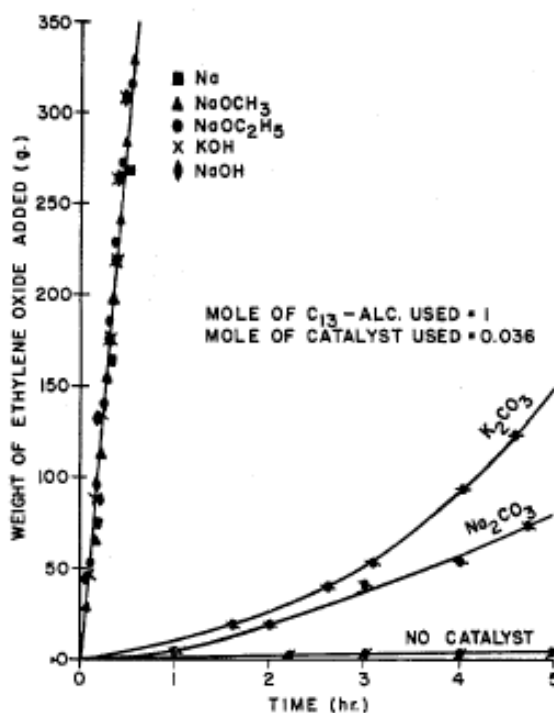
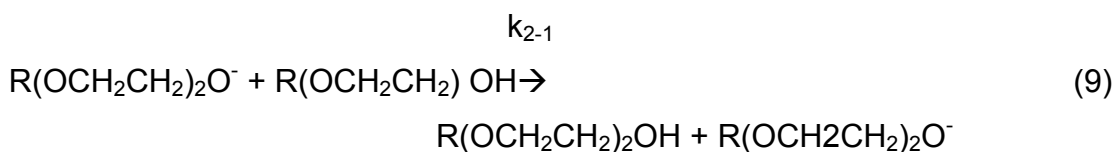
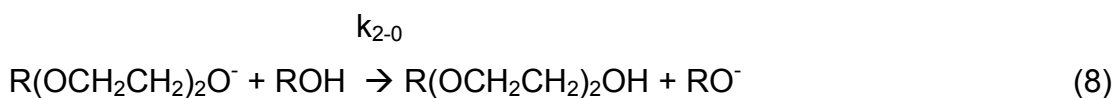
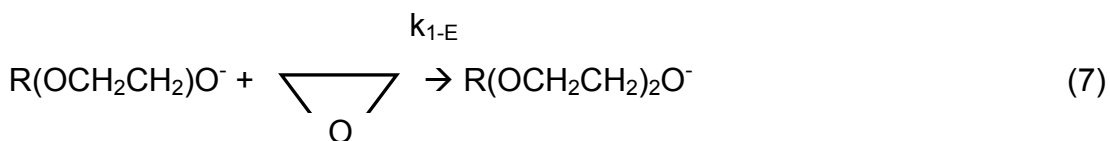
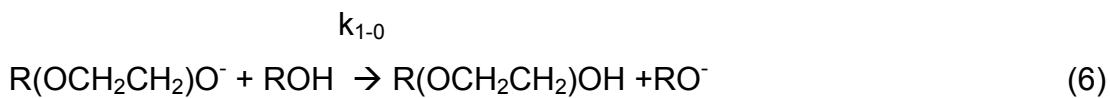
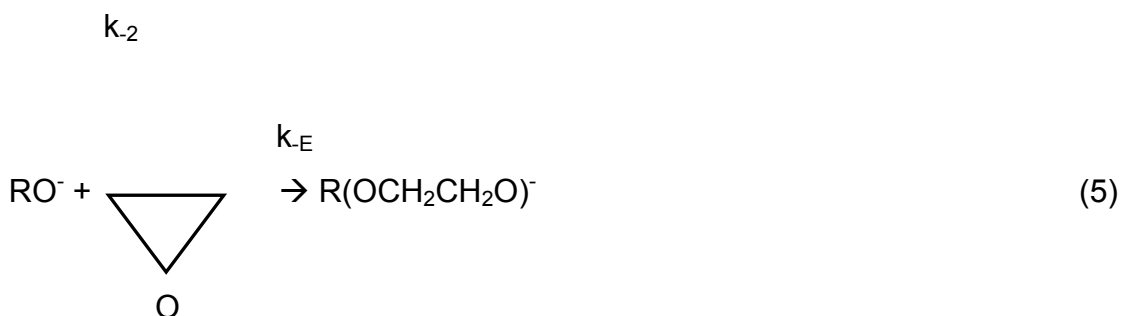
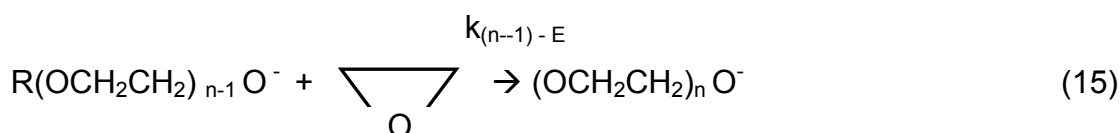
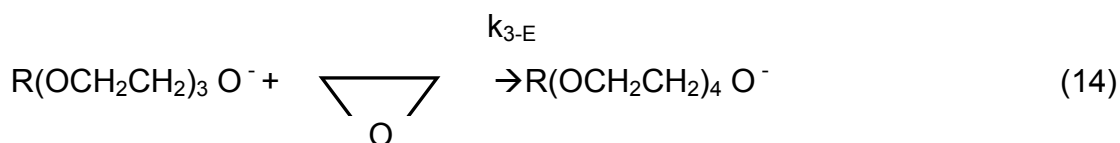
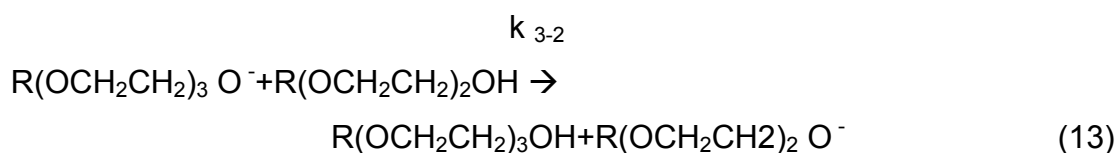
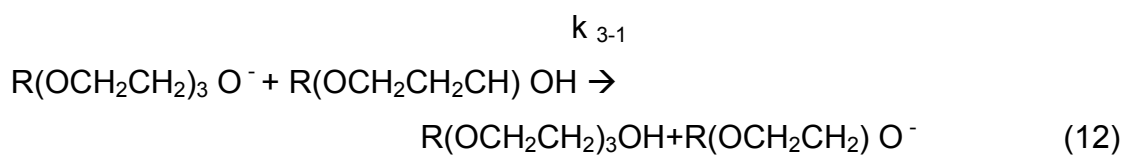
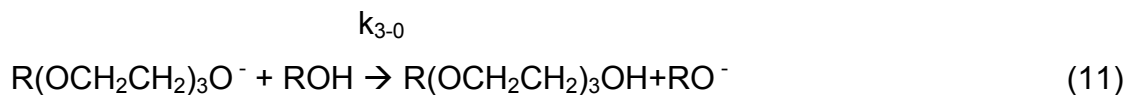
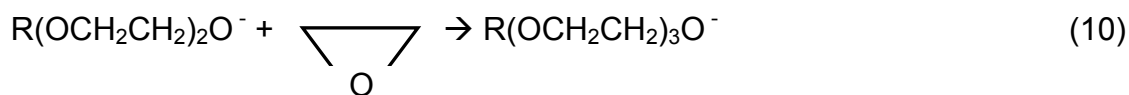


Figura 3 - Efeitos dos catalisadores na reação de etoxilação.
Fonte: Satkowski e Hsu (1957)

Assim, os autores propuseram um mecanismo para a polietoxilação de álcool, quando se usa hidróxido de potássio como catalisador. Este mecanismo consiste de uma série de reações consecutivas de classificação cinética do tipo S_N2 . (Lei de segunda ordem, onde a velocidade de reação é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes)



k_{2-E}



O produto obtido desta série de reações é uma mistura de éteres de polietileno glicóis mono alquilados, contendo varias unidades de EO.

Todas as reações descritas competem entre si. As qualidades existentes dos vários éteres seguem a lei de distribuição de Poisson. (A distribuição de Poisson é uma distribuição de probabilidade discreta que expressa, por exemplo, a probabilidade de certo número de eventos ocorrerem num dado período tempo, caso estes ocorram com uma taxa média conhecida e caso cada evento seja independente do tempo decorrido desde o último evento).

O grau de polimerização desta reação também é determinado pela lei de distribuição de Poisson.

A taxa global de reação não é governada somente pela rapidez com que o ânion ataca a molécula de óxido de etileno, mas também pela facilidade com que o ânion se combina com hidrogênio ionizável da molécula neutra, para formar um novo ânion.

Na etoxilação de álcoois, após uma unidade de óxido de etileno reagir com a molécula de álcool ou com o íon alcóxido, o ambiente em torno do centro reativo (HO^- ou O^-) torna-se muito similar. Os autores concluem então, que a reatividade destas moléculas deve ser semelhante (SATAKOWSKI, HSU, 1957).

Embora com sua produção em crescimento, poucos estudos foram publicados sobre os aspectos cinéticos da etoxilação. Grande parte dos estudos existentes foi publicada por Santacesaria et al. (1992) e outros estudos baseiam-se no trabalho realizado por estes autores. Eles exploraram a cinética de etoxilação de álcoois graxos catalisada por hidróxido de potássio e por dodecanoato de bário, mostrando as diferenças na distribuição de oligômeros, resultante do uso de diferentes catalisadores (SANTACESARIA, et al. 1992):

A cinética de etoxilação é modelada como uma polimerização iônica com equilíbrio entre os oligômeros protonados. A velocidade de reação pode ser igual ou não para a reação de todos os oligômeros, dependendo do tipo de radical presente na molécula iniciadora.

O equilíbrio depende do tipo e da quantidade de catalisador utilizado e da acidez do substrato inicial em relação ao etoxilado. Quanto maior a quantidade de catalisador, maior a quantidade de espécies protonadas.

O número de moléculas de óxido de eteno no produto representa os graus médios de etoxilação, podendo desta forma não ser um número inteiro. O produto consiste de uma mistura de surfactantes etoxilados, cujas propriedades dependem da sua distribuição molecular (VAN OS, 1998).

3.2.2 Subprodutos

As reações de polietoxilação de moléculas hidrófobas podem gerar subprodutos indesejáveis para o processo de fabricação e para o mercado.

Variáveis de processo, procedimentos operacionais, e controle de qualidade das matérias primas, podem ser determinantes para um melhor controle dos subprodutos descritos.

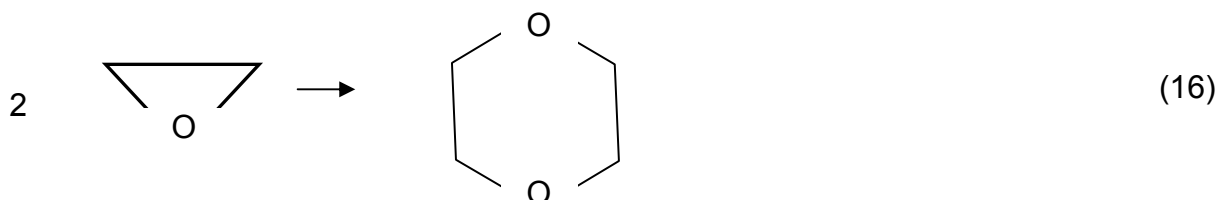
3.2.2.1 Dioxana

Formado pela reação de duas moléculas de EO, esse subproduto é altamente indesejável, sendo considerado agente carcinogênico e mutagênico.

A dioxana tem sua formação vinculada a processos de alcoxilação com baixa eficiência de transferência de massa. As condições experimentais do estudo de cinética contidos nesse trabalho não possibilitaram sua formação.

Entretanto são usuais nas indústrias, etapas de processo que visam exclusivamente a garantia de retirada desse subproduto. Para isso são realizadas purgas contínuas (desodorização) com agentes inertes (N_2 atuando como arrastador) ou vapor (atuando como arrastador e agente solubilizante).

Sendo assim a formação de dioxana não foi avaliada nesse trabalho.



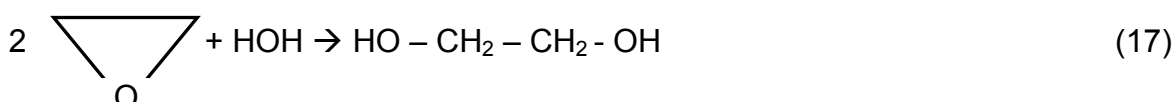
3.2.2.2 Glicol

A formação de poliglicóis ocorre em pequena quantidade na maioria das cadeias hidrofóbicas utilizadas para reações de etoxilação.

Em alguns compostos alcoxilados, a presença de glicóis na formulação final do surfactante é desejável por conferirem condição anti congelante e de melhor solvência. Entretanto, no caso principalmente dos álcoois graxos etoxilados, a formação desse subproduto é indesejável, especialmente nos etoxilados de cadeia etoxilada mais curta (1 a 3 mols de EO), por serem intermediários de etapa de

sulfatação, onde invariavelmente o glicol existente é convertido em dioxana. Tal conversão ocorre em etapa do processo que praticamente impossibilita sua retirada, onerando o ciclo produtivo.

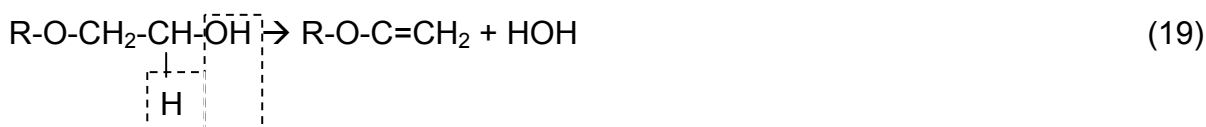
A principal via de formação dos glicóis se dá pela reação do EO, conforme equação 17, com a água presente no sistema, seja proveniente dos equipamentos ou de suas matérias primas (ENEYART, 1987).



Outra fonte de presença de água na alcoxilação é a reação da molécula iniciadora, no caso o álcool graxo, com o catalisador, conforme equação 18. (ENEYART, 1987)



Ainda é abordado o efeito da desidratação por ação de altas temperaturas nas moléculas etoxiladas, que acabam gerando duplas ligações e conseqüente formação de água.



3.2.3 Processo

Industrialmente, os etoxilados são produzidos em reatores batelada, devido à necessidade de tratamentos posteriores à reação, para alcançar a especificação do produto.

A reação é altamente exotérmica. O iniciador e o catalisador são carregados ao reator e aquecidos até a temperatura de reação. Uma quantidade de óxido de eteno específica para obter o número de mols desejado é adicionado lentamente ao reator até o seu esgotamento.

A reação ocorre na fase líquida e na fase gasosa há óxido de eteno e nitrogênio. Quanto maior a temperatura e as pressões parciais de óxido de eteno, maior a taxa de reação. Porém, em temperaturas muito altas, podem sofrer degradação e a pressão de projeto do reator limita o aumento da pressão de reação (KHUU, et al. 2000 apud AMARAL, 2007).

Os reatores utilizados podem ser: (SANTACESARIA; TESSER; DI SERIO, 2005):

- Com agitação **(A)**
- Com recirculação externa e spray da fase líquida na fase gasosa (*Spray Tower Loop Reactors*) **(B)**
- Com recirculação externa e mistura da fase gasosa com a fase líquida em misturador tipo Venturi (*Venturi Loop Reactors*) **(C)**

O reator com agitação, representado no item A da figura 4, apresenta problemas relacionados à produtividade e à segurança do processo. Os problemas de produtividade são decorrentes da limitação na transferência de massa e da transferência de calor associado a este tipo de reator.

Os problemas de segurança são resultados da operação do agitador. A zona de atrito do agitador em contato com uma atmosfera gasosa de óxido de eteno, pode causar ignição. Qualquer atrito pode liberar a energia necessária para iniciar a decomposição do óxido de eteno. Além disso, pode haver vazamentos de óxido de eteno se houver quebra ou falha no selo mecânico do agitador (SANTACESARIA; TESSER; DI SERIO, 2005).

A transferência de massa limita a produtividade do reator por limitar a concentração de óxido de eteno na fase líquida, onde ocorre a reação. Além disso, a baixa área limita a transferência de calor e a produtividade do processo reativo. (entalpia de reação 500 kcal/kg).

Um grande aumento ou descontrole de temperatura durante a reação pode levar a ocorrência de reações em cadeia (*runaway reactions*) altamente exotérmicas. (SANTACESARIA; TESSER; DI SERIO, 2005)

Para evitar estes problemas, foram desenvolvidos os reatores com misturador tipo Venturi, representado no item C da figura 4, (tecnologia *Buss Loop Reactor*) e com

spray da fase líquida na fase gasosa, representado no item B da figura 4 (tecnologia *Pressindustria*, licenciado pela *Scientific Design Company Inc*).

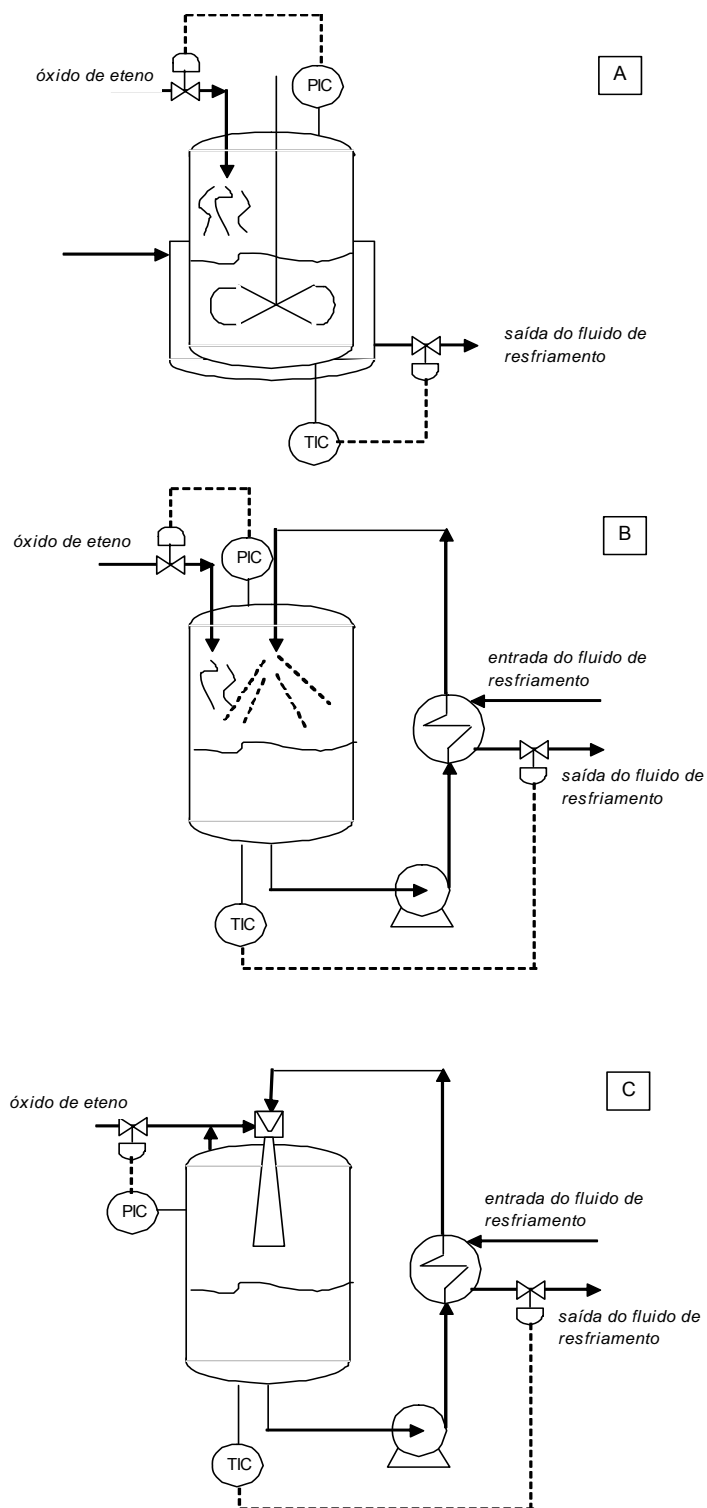


Figura 4 - Diferentes configurações de reatores de etoxilação.
Fonte: Amaral (2007)

As principais variáveis que exercem influência sobre a reação são:

- **Catalisador**

Fator que exerce maior influência na distribuição de oligomêros, como citado, é o tipo de catalisador, seguido pela relação entre a acidez do iniciador e do 1º. Aduto formado.

Os catalisadores podem ser ácidos ou básicos. No grupo dos catalisadores básicos, os mais usados são os hidróxidos de potássio ou sódio, que produzem distribuições amplas. Trabalhos recentes desenvolveram catalisadores básicos heterogêneos capazes de produzir distribuições bastante estreitas (VAN OS, 1998).

O uso de catalisadores ácidos também resulta em produto com distribuição mais estreita. A principal diferença entre os catalisadores básicos e ácidos é a associação do catalisador básico com o iniciador RXH, enquanto o ácido se associa com o óxido de eteno.

Essa diferença é determinante para o tipo de distribuição obtida. Entretanto, catalisadores ácidos são raramente usados comercialmente devido à formação de dioxana, subproduto indesejável e que necessita de operações especiais para sua remoção (VAN OS, 1998).

A atividade do catalisador pode ser diretamente relacionada com o tamanho do cátion metálico: quanto maior o raio iônico, maior seu caráter básico sendo mais ativo o catalisador. Hidróxido de potássio é comumente adicionado ao reator em soluções aquosas de hidróxido de potássio 50%. Algumas razões para este sistema de catálise são: facilidade de manuseio, baixo custo, alta atividade, alta seletividade para os produtos desejados e baixos níveis de sub-produtos (VAN OS, 1998).

O catalisador é adicionado ao álcool em solução aquosa de KOH. A mistura é ativada convertendo KOH a alcóxido de potássio do álcool a ser reagido. Para minimizar a formação de glicol a água é removida da mistura de reação mediante processo de secagem, através de incremento de temperatura em atmosfera de vácuo, com uso auxiliar de fluxo de nitrogênio.

▪ Temperatura

As temperaturas normais de operação para álcoois etoxilados são de 140-180°C. Um aumento na temperatura leva a um aumento da velocidade de reação. A solubilidade de óxido de eteno na mistura catalisada é menor quanto maior a temperatura a uma dada pressão parcial deste componente.

Conseqüentemente, como a velocidade é de 1ª. Ordem com relação à concentração de óxido de eteno, a temperatura afeta fortemente a velocidade de reação, em parte por seu efeito na solubilidade do óxido de eteno (VAN OS, 1998).

▪ Pressão

Para manter o sistema em níveis de segurança adequados, a pressão e a temperatura do reator devem ser controladas. A pressão do reator é diretamente afetada pela concentração de óxido de eteno e pela temperatura do reator.

Manipulando a vazão de óxido de eteno, é possível controlar a pressão (KHUU, et al. 2000 apud AMARAL, 2007). A pressão durante a reação usualmente varia entre 4-5 bar absoluta e é ajustada de um lado pela produtividade do reator e por outro pela segurança do sistema.

Quanto maior a pressão, maior a absorção de óxido de eteno no líquido e conseqüentemente maior a taxa de reação. Porém, devido à natureza explosiva do óxido de eteno, quanto maior a pressão, maior a energia dissipada numa eventual explosão decorrente de perda do controle da reação. Além disso, um acúmulo de óxido de eteno na fase líquida pode ocasionar instabilidade no processo (SANTACESARIA; TESSER; DI SERIO, 1995).

Garantindo a ausência de atmosfera de oxigênio, alguns reatores podem operar com diluição do óxido de eteno na fase vapor com um gás inerte. Por exemplo nitrogênio, trazendo a atmosfera do reator para o limite inferior de explosividade, porém com a desvantagem de reduzir a produtividade do reator se a pressão não for corrigida (ROMAGNOLI, 1998 apud AMARAL, 2007).

Comercialmente, não é ultrapassado o limite de 40% molar na concentração de óxido de eteno na fase vapor, valor reportado como limite inferior para a explosividade do óxido de eteno em sua reação de auto ignição (VAN OS, 1998).

▪ Estrutura do álcool

A estrutura do álcool afeta significativamente a velocidade de reação e a distribuição da cadeia. Álcoois primários lineares reagem mais rapidamente do que álcoois secundários, sendo a posição da ramificação de grande importância (VAN OS, 1998).

3.3 Álcoois graxos (obtenção)

Dependendo da matéria-prima utilizada em seu preparo, os álcoois são classificados como naturais ou sintéticos. Álcoois graxos naturais são baseados em fontes renováveis como gorduras, óleos e ceras de origem animal ou vegetal, enquanto os álcoois sintéticos são produzidos por processos petroquímicos à partir de olefinas e parafinas.

O caráter do álcool (primário ou secundário, linear ou ramificado, saturado ou insaturado) é determinado pelo processo de manufatura e pelas matérias-primas utilizadas.

3.3.1 Álcoois graxos de fontes naturais

Comercialmente, a primeira fonte de álcoois graxos primários para fabricação de detergentes foi a de origem natural, a partir de óleos vegetais.

As fontes mais comuns e atrativas de óleo naturais são os óleos de coco (Coconut oil) e o óleo de palma (Palm kernel oil), conforme o ilustrado na figura 5.

O principal atrativo desses óleos é a configuração majoritária de sua cadeia graxa (C_{12} - C_{18}) que acaba por favorecer a fabricação de surfactantes.



Figura 5 - Exemplo de fonte de matéria prima natural, o de dendê produz dois tipos de óleo: o óleo de dendê ou palma (CPO) e o óleo de palmiste, ou palm kernel oil (PKO), que corresponde a 12% em volume extraído

Fonte: Oleodedende (2007)

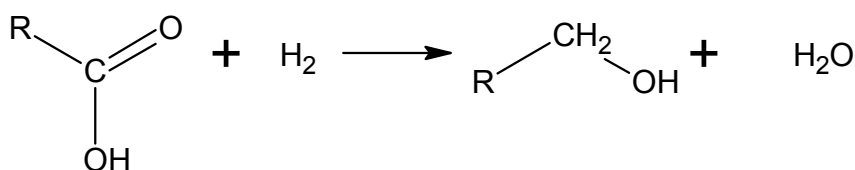
Podemos citar como processos de obtenção de álcoois à partir de fontes naturais:

- Hidrogenação de éteres ou ácidos graxos,
- Redução de ésteres graxos com um álcool e hidróxido metálico.

A hidrogenação é a redução de um ácido graxo, anidrido, éster de ácido graxo ou um sal de ácido graxo gerando um álcool graxo.

Essa rota de produção exige temperaturas e pressões muito altas, entre 50 e 350 °C, e pressão de 10 a 200 atm, na presença de catalisador. Essa rota resulta ainda em compostos com menor seletividade.

A equação para a reação é:

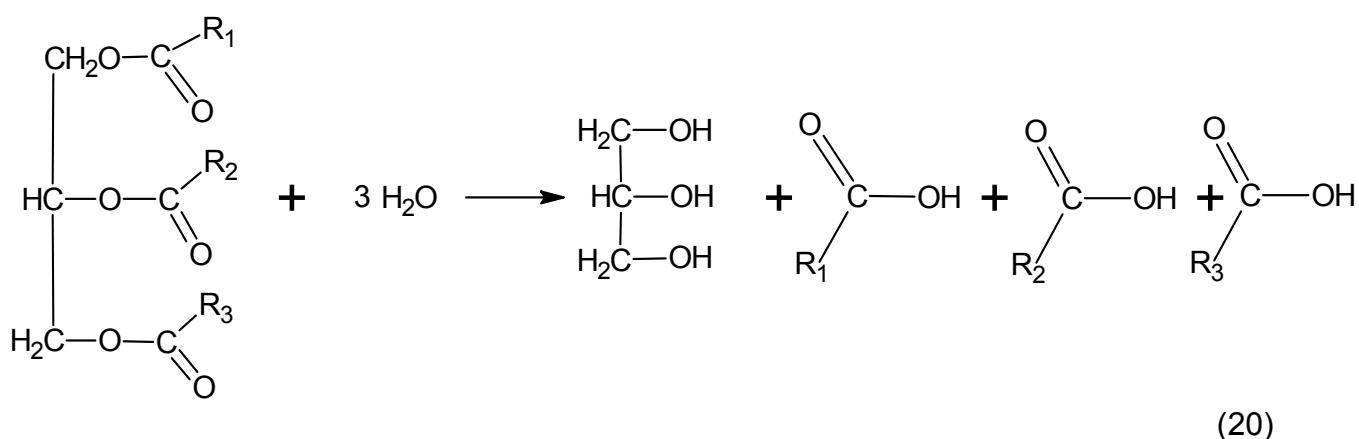


(19)

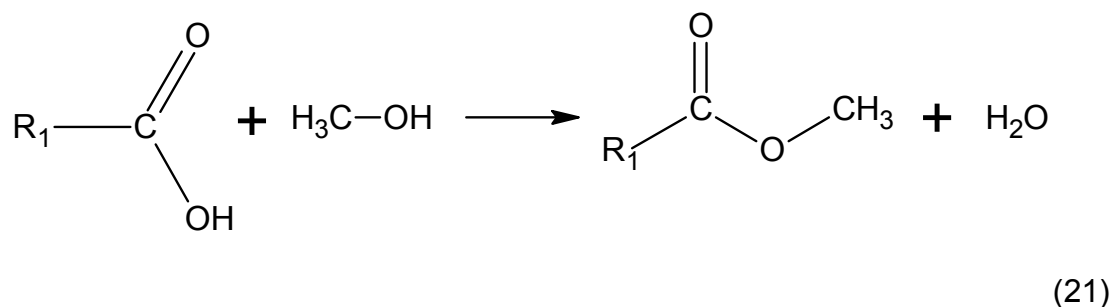
Essa rota consiste na redução de ésteres saturados e insaturados de ácidos graxos, ao álcool correspondente. O processo é específico para grupos éster. A reação é conduzida sob pressão atmosférica e envolve a adição de uma solução neutra do éster, álcool e solvente, a uma suspensão de hidróxido de sódio em um solvente inerte. Após a reação, o produto final é hidrolisado (VAN OS, 1998).

O processo global é apresentado pelas reações:

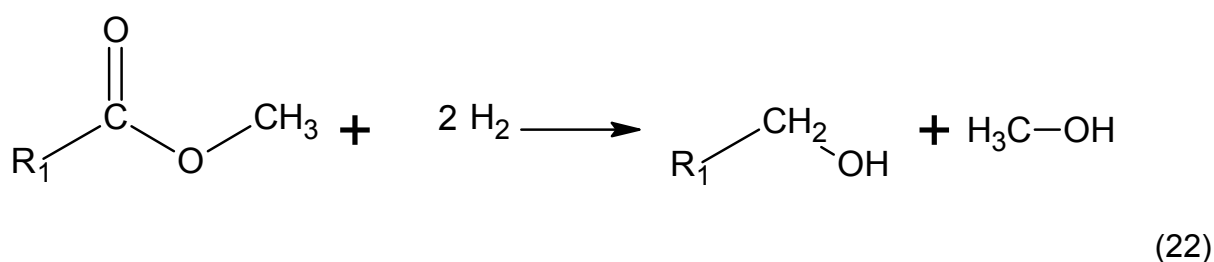
Hidrólise de um triglicerídeo



Esterificação com Metanol



Hidrogenação



3.3.2 Álcoois graxos sintéticos

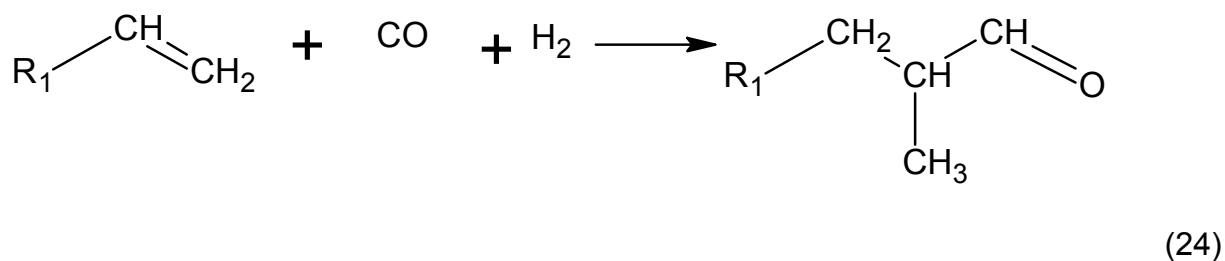
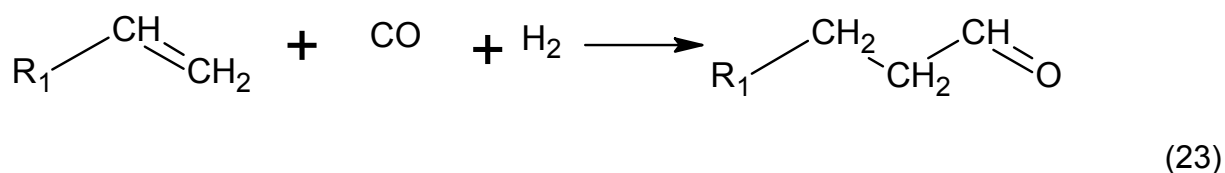
A limitada disponibilidade de compostos com 12-14 átomos de carbono à partir de fontes naturais, levou ao desenvolvimento de processos petroquímicos para a produção de álcoois, onde se destacam o processo Ziegler e o processo Oxo.

3.3.2.1 Processo Oxo (Hidroformilação)

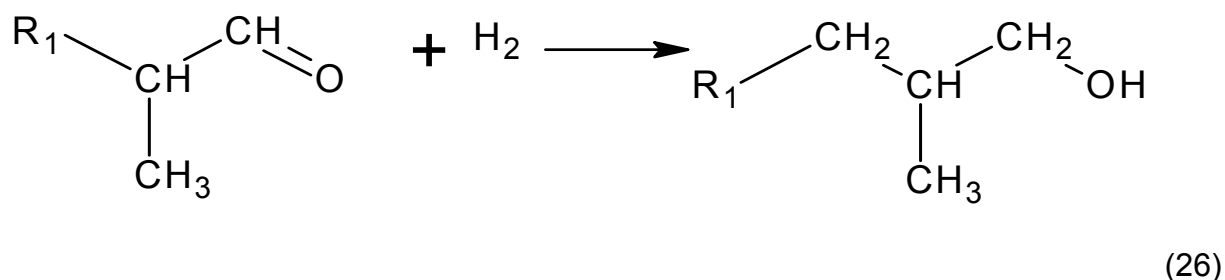
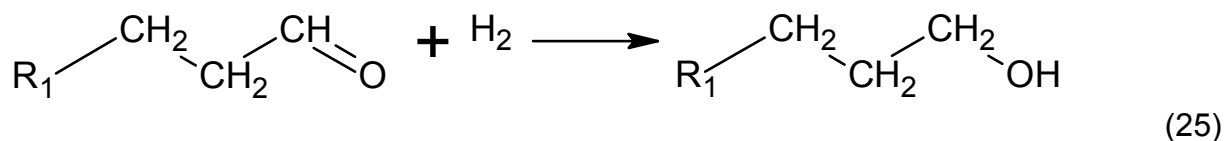
Este processo é uma derivação da síntese catalítica de Fischer-Tropsch de hidrocarbonetos de alto peso molecular e compostos oxigenados à partir de monóxido de carbono e hidrogênio.

A reação envolve a adição de CO e H₂ em uma olefina, na presença de cobalto como catalisador, gerando um aldeído contendo um átomo de carbono a mais que o composto inicial.

As equações que descrevem o processo são:



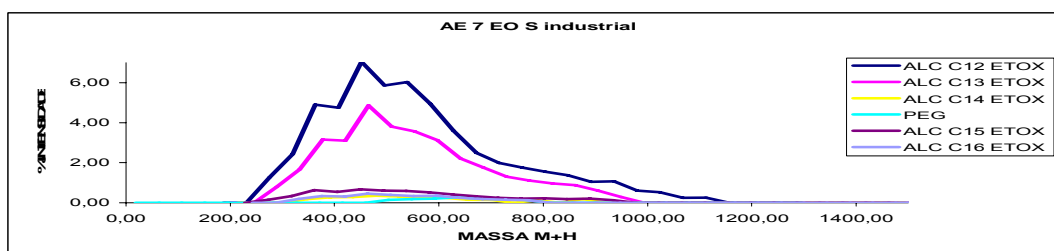
O processo Oxo para a síntese de álcoois é conduzido em duas etapas. A segunda etapa consiste na hidrogenação do aldeído obtido na primeira etapa:



As condições de reação variam, dependendo dos resultados desejados e da olefina utilizada. Três conceitos fundamentais orientam as condições específicas: estabilidade do catalisador, taxa de reação desejada e produtos ou isômeros desejados (VAN OS, 1998).

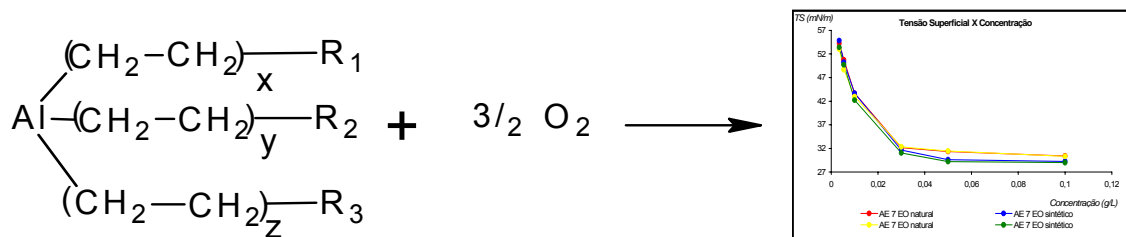
3.3.2.2 Processo Ziegler

A primeira etapa do processo *Ziegler* é a reação de etileno com trietilato de alumínio, sob condições controladas de temperatura, 100°C, e pressão, 800 a 1200 psi, para obter um produto de alto peso molecular:



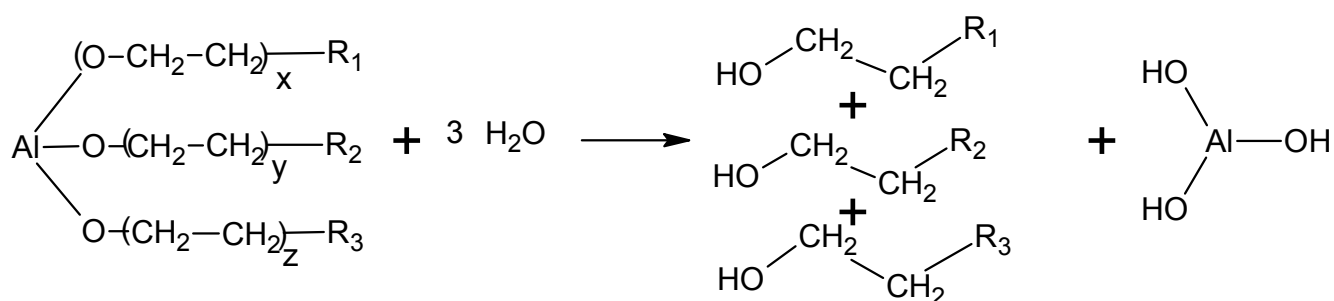
(27)

O alquilato de alumínio é então oxidado com o ar, formando um alcoolato:



(28)

O alcoolato de alumínio é hidrolisado com ácido diluído, H_2SO_4 , gerando um álcool primário de cadeia linear.



(29)

A distribuição da cadeia do álcool é governada pela distribuição de Poisson. Entretanto, ajustes nas condições de reação alteram facilmente a distribuição da cadeia.

Os álcoois com cadeia carbônica de C_6 a C_{10} são utilizados na produção de ésteres ftalato e adipato e, os álcoois de C_{12} a C_{20} , na indústria de detergentes (VAN OS, 1998).

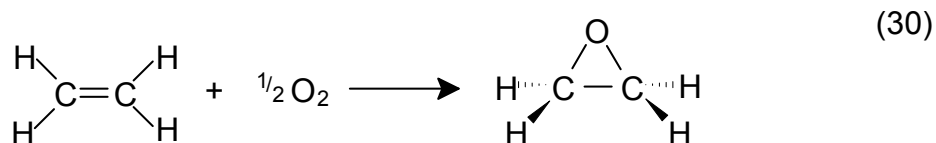
3.4 Óxido de Etileno

Entre os derivados industriais do etileno, o óxido de etileno ocupa lugar de destaque, sendo o segundo colocado em toneladas produzidas, perdendo por pequena margem para o polietileno.

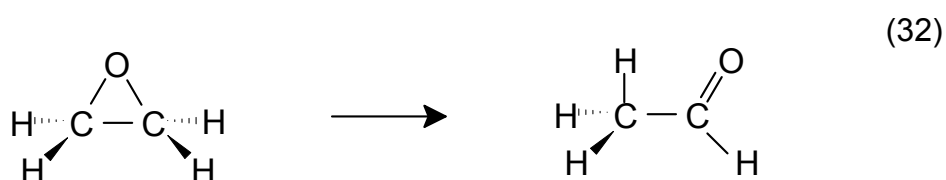
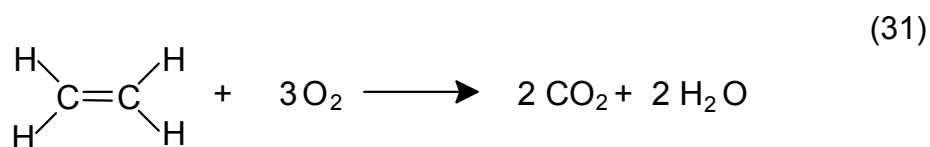
Sua principal aplicação é como reagente na formação de um vasto número de derivados, que são aplicados em praticamente todos os ramos da indústria química.

Em seu estado primário, o óxido de etileno é utilizado como agente esterilizante e como aditivo de combustível para foguetes e jatos de aplicação militar.

Óxido de eteno atualmente é obtido pela oxidação direta do eteno com oxigênio sobre um catalisador heterogêneo de prata a 250°C-300°C e 10-20 atmosferas de pressão. As concentrações de eteno e oxigênio são mantidas sempre baixas para evitar grandes riscos de explosões e as reações secundárias de combustão e de isomerização em acetaldeído.



Utilizando catalisador de prata, a reação de formação do óxido de etileno resulta na obtenção de aldeídos como subprodutos.



A estrutura do óxido de eteno mostra um anel de três membros submetidos a tensões consideráveis já que seus ângulos de ligação são muito diferentes dos encontrados para os átomos de carbono nos compostos orgânicos. Desta estrutura instável é que provém sua alta reatividade com diferentes compostos (MILLER, 1969).

Este composto foi primeiramente preparado em 1859 por Wurtz utilizando uma solução de hidróxido de potássio para eliminar ácido clorídrico à partir de etilenocloridrina. A produção industrial de óxido de etileno pelo processo da

etilenocloridrina teve início em 1914. A importância e produção comercial do óxido de etileno têm crescido amplamente desde então.

A oxidação catalítica direta de etileno para a produção do óxido de etileno, descoberta em 1931 por Lefort, foi substituindo gradativamente o processo a partir da cloridrina.

Atualmente, o EO é o principal reagente em muitas rotas produtivas do ramo petroquímico. Seu mais importante derivado é o etileno glicol, que é utilizado em produtos anticongelantes para automóveis e na produção de poliéster. Outros derivados de óxido de etileno incluem tensoativos, solventes, aminas e polietilenoglicóis.

Porém, mesmo sendo um produto versátil e comercialmente importante, óxido de etileno tem sido envolvido em um número razoável de acidentes graves. É necessário entender suas propriedades para poder gerenciar os riscos na sua utilização.

3.4.1 Reatividade e combustão

O entendimento das propriedades de reatividade e combustão do óxido de etileno é importante para gerenciar os riscos na sua utilização.

O valor mínimo citado na literatura para o limite de explosividade do óxido de etileno no ar é de 2,6%. O limite superior de explosividade é 100%, pois o óxido de etileno puro pode decompor na ausência de ar ou oxigênio. A temperatura de auto-ignição no ar a pressão de 1 atmosfera é de 450°C (MILLER, 1969).

3.4.2 Decomposição

O vapor do óxido de etileno puro ou misturas com ar ou gases inertes, podem gerar decomposições explosivas. A violência da explosão depende da pressão, temperatura e concentração, a forma e a energia da fonte de ignição e o tipo de

container. Alta pressão pode ser gerada na decomposição explosiva do óxido de etileno.

A pressão máxima teórica é de aproximadamente dez vezes a pressão inicial, mas pode aumentar em vinte vezes a pressão inicial se óxido de etileno líquido estiver presente. Este fenômeno ocorre, pois o óxido de etileno na fase líquida evapora e participa da reação de decomposição na fase gasosa.

A decomposição de óxido de etileno gasoso inicia-se à temperatura de 40°C formando compostos que incluem monóxido de carbono, metano, etano, hidrogênio, carbono e acetaldeído. A primeira etapa na decomposição presumivelmente é a isomerização do óxido de etileno a acetaldeído.

Uma vez que a reação de decomposição tenha iniciado, ela pode ser propagada pela fonte de ignição por meio da fase gasosa como uma chama e, sob certas condições, pode ser explosiva. É importante salientar que estas reações podem ocorrer na ausência de ar ou oxigênio.

A propagação da decomposição do vapor pode ser prevenida pela diluição com um gás inerte. O gás nitrogênio é usualmente escolhido, mas metano e outros diluentes podem ser utilizados (MILLER, 1969).

3.4.3 Polimerização

O óxido de etileno possui a tendência de polimerizar. Para óxido de etileno puro, a reação é lenta a temperatura ambiente. A reação é exotérmica, liberando 500 cal/g de óxido de etileno reagido.

A reação pode ser catalisada por bases fortes e ácidos. Quando catalisada por ácidos pode, em condições industriais, provocar problemas no equipamento e produtos fora de especificação. A contaminação por hidróxido de potássio ou superaquecimento pode levar à aceleração da polimerização. A contaminação e a aceleração da polimerização podem provocar explosão (MILLER, 1969).

3.4.4 Características físico-químicas

Óxido de Etileno é incolor, com odor característico e ponto de ebulição em cerca de 10°C. É completamente miscível com água e com a maioria dos solventes orgânicos.

Carcinogênico e mutagênico, sua manipulação deve seguir todas as recomendações de segurança estabelecidas (MILLER, 1969).

Especificações:

- Flash Point em copo aberto: 18 °C.
- Temperatura de ebulição: 10 °C. (1 atm)
- Ignição espontânea no ar: 429 °C (1 atm)

3.5 Aplicações

O principal uso dos surfactantes não iônicos encontra-se na área de detergentes e em formulações para produtos de higiene pessoal, em combinação com surfactantes aniônicos, porém encontra aplicação também na indústria de papel e celulose, filmes e tratamento ambiental (VAN OS, 1998).

Os produtos da linha de álcoois graxos etoxilados são tensoativos não iônicos cuja parte hidrofóbica da molécula é constituída da cadeia carbônica do álcool de partida e a parte hidrofílica, é resultante da cadeia de óxido de eteno.

Com o aumento do grau de etoxilação obtém-se o aumento da hidrofiliidade da molécula ocasionando um maior HLB (balanço hidrofílico lipofílico) alterando sua solubilidade em água, poder espumante, molhabilidade e detergência. Isto permite que tais produtos sejam utilizados como emulsionantes, detergentes, solubilizantes, umectantes, desengraxantes e intermediários de síntese na obtenção de tensoativos sulfatados.

Essa linha de produtos também apresenta propriedades típicas exigidas pela maioria das aplicações. Além disso, podem-se obter propriedades intermediárias pela

combinação de diferentes produtos da série, o que pode ser vantajoso para algum uso específico. As principais características destes produtos são:

- estabilidade química e física em extremos de pH e temperatura;
- excelentes propriedades de umectação, detergência, emulsificação, dispersão, solubilização e redução da tensão superficial;
- moderado poder espumante com alta estabilidade de espuma;
- resistência à dureza da água;
- baixa irritabilidade da pele quando em contato com o produto;
- alta velocidade de biodegradação.

Seguem as principais aplicações dos álcoois graxos etoxilados, discriminados por mols de óxido:

- 1 a 3 mols de EO - são usados como intermediários de síntese para produtos sulfatados. Por possuírem baixo HLB e forma líquida, são indicados como solubilizantes de óleos e fixadores;
- 4 e 6 mols de EO - devido à sua solubilidade em uma ampla gama de solventes, podem ser utilizados como componentes em formulações detergentes para lavagem de roupa a seco, detergentes clorados e desengraxantes para peças automotivas. Podem ser utilizados também como emulsionantes para cera líquida, e como umectante no processamento têxtil;
- 7 a 8 mols de EO - devido ao alto poder de detergência e redução da tensão superficial, são recomendados como componentes em formulações de detergentes líquidos e pós para lavagem de roupas, detergentes multiuso, xampus para automóveis, conferindo excelente efeito de estabilização da espuma;
- 9 a 10 mols de EO - forte emulsionante é recomendado em formulações desinfetantes a base de óleo de pinho, detergentes multiuso, em pó.

As propriedades dos agentes tensoativos e, portanto suas aplicações dependem basicamente de sua estrutura química. Todas as propriedades dos agentes tensoativos são relacionadas a fenômenos de superfície, destacando-se a diminuição da tensão superficial ou interfacial, a detergência, a umectância ou molhabilidade, a formação, estabilização, quebra ou supressão de espuma, a emulsificação, entre outras (VAN OS, 1998).

Em geral, a propriedade de caráter mais marcante dita à aplicação principal do agente tensoativo, que é, com isso, classificado como agente detergente, umectante, espumante, anti-espumante, estabilizante ou supressor de espuma, emulsionante, entre outros.

3.6 Caracterizações dos tensoativos

A seguir estão descritas importantes características dos tensoativos

3.6.1 HLB: Balanço hidrofílico / lipofílico

O sistema *Hidrofílic Lipofílic Balance* (HLB) é um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula em solução. Introduzido por Griffin em 1949 permite uma excelente indicação do comportamento do tensoativo, ou de uma mistura deles, na formação de uma emulsão. Seja essa uma emulsão óleo em água (O/A) onde tensoativos com maior hidrofílicidade são indicados, seja em uma emulsão água em óleo (A/O), onde tensoativos mais solúveis em óleo são indicados.

No sistema HLB cada emulsionante recebe um valor numérico, os quais podem ser calculados ou estimados por meio de vários métodos, em função da estrutura molecular do agente tensoativo (SCHIK, 1967).

O HLB determina o grau de afinidade do tensoativo em relação à água ou ao óleo, e varia de zero a vinte, sendo que o caráter hidrofílico aumenta quanto maior o HLB.

Um emulsionante de caráter lipofílico tem um número de HLB baixo (abaixo de 9,0) e um hidrofílico tem um número HLB alto (acima de 11,0).

Quando dois ou mais emulsionantes são combinados, o HLB da mistura pode ser calculado através de uma média ponderada.

Para álcoois graxos, alquilfenóis ou outras bases etoxiladas:

$$\text{HLB} = \frac{\%p\text{EO}}{5} \quad \text{ou} \quad \text{HLB} = \frac{\text{PM parte hidrofílica}}{\text{PM total}} \times 20 \quad (33)$$

Onde: EO = % de polioxietileno presente na molécula.

3.6.2 Solubilidade em água (Ponto de névoa)

O ponto de névoa é definido como a temperatura em que, para uma dada concentração de tensoativos em solução aquosa, têm início a separação em fases na forma de pequenas gotas com a conseqüente turvação da solução (chamado ponto de névoa, conforme representado nas figuras 6 e 7).



Figura 6 - Reprodução de análise de ponto de névoa no momento em que o aumento de temperatura começa a provocar movimento randômico nas moléculas de água suficientes para iniciar o enfraquecimento da solvatação.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 7 - Reprodução de análise de ponto de névoa no final do processo de enfraquecimento das ligações das moléculas de água com o ramal polioxiadoetilênico (Ponto de névoa).

Fonte: Elaborado pelo autor.

As soluções aquosas dos produtos da linha de álcoois graxos etoxilados tornam-se turvas com o aumento da temperatura, apresentando assim, a chamada curva de solubilidade inversa, característica de todo tensoativo não-iônico (SCHIK, 1967).

O átomo de oxigênio da cadeia do óxido de etileno possui a facilidade em formar compostos de adição. Em solução aquosa, moléculas de água ficam ligadas à cadeia de óxido de etileno via pontes de hidrogênio (solvatação), que são as responsáveis pela solubilidade do tensoativo (JONSSON, et al. 1999).

O aumento da temperatura enfraquece as ligações do hidrogênio, diminuindo a hidratação da cadeia do óxido de etileno, e como consequência a própria solubilidade do tensoativo, até que seja atingido o ponto de turvação da solução (ponto de névoa).

A solubilidade dos produtos estudados depende da extensão da hidratação dos grupos hidrofílicos, conforme figura 8 a seguir. Para um mesmo grupo hidrofóbico, o aumento do número de mols de óxido de etileno aumenta o grau de hidratação da molécula, proporcionando maior solubilidade e conseqüente maior ponto de névoa.

Quando a parcela etoxilada corresponde a menos de 50% do tamanho da molécula do álcool graxo etoxilado, esta se torna insolúvel. Os tensoativos com cadeias carbônicas ramificadas apresentam pontos de névoa menores que seus similares lineares (DUARTE, 2005).

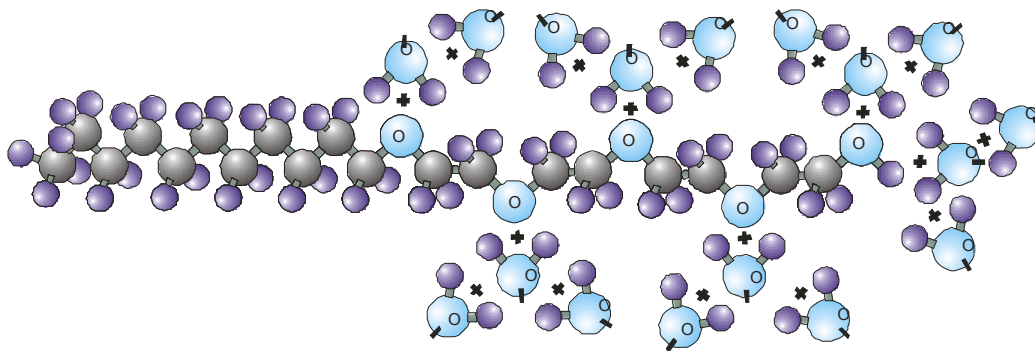


Figura 8 - Representação da solvatação de molécula de álcool etoxilado com 5 mols de EO

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.6.3 Tensão superficial

A tensão interfacial entre um líquido puro ou em solução reflete as diferenças das forças de atração (Van der Waals) atuando nas moléculas da interface como um resultado das diferenças de densidade ou composições químicas das duas fases.

A força de atração atuando nas moléculas da superfície causa uma contração espontânea para formar, na ausência de gravidade, uma gota esférica.

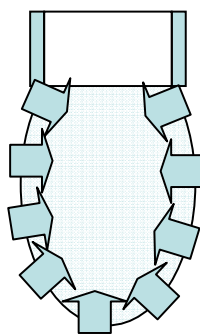


Figura 9 - Tensão superficial do fluido influenciando na formação de uma gota

Fonte: Elaborado pelo autor

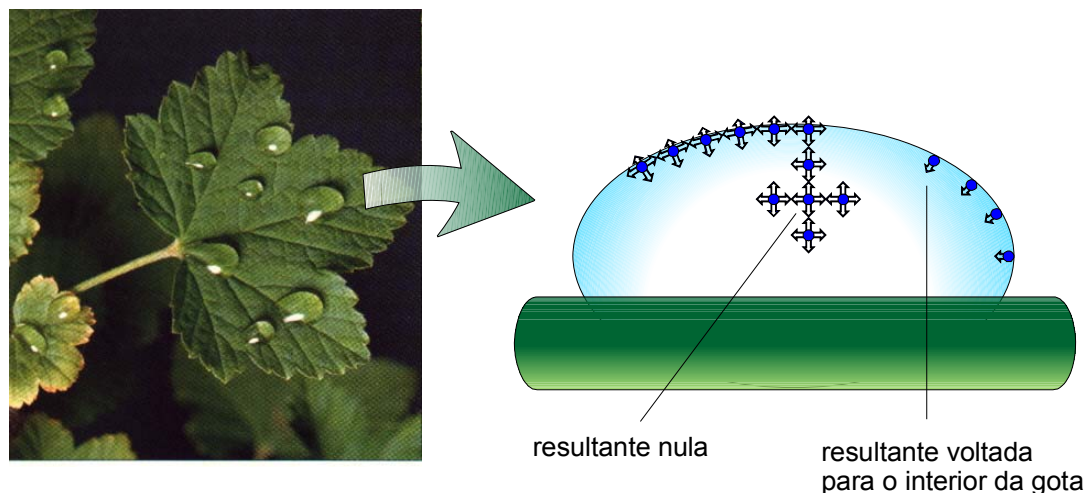


Figura 10 - Representação das forças atuantes nas interfaces, a resultante nula no centro da gota e seu aspecto em folhagem

Fonte: Pedro (2007)

Nas figuras 9 e 10, podem-se visualizar as forças que atuam entre as moléculas no seio do líquido, onde a soma vetorial das forças de atração tem uma resultante nula. Isto faz com que as moléculas da superfície estejam “desbalanceadas” com uma força resultante de atração perpendicular à superfície e voltada para dentro do líquido.

Uma definição termodinamicamente apropriada de tensão superficial é o trabalho requerido para aumentar a área de uma superfície reversível e isotermicamente por uma unidade de área.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T, P} \quad (34)$$

Onde:

γ = trabalho requerido.

∂G = área de superfície de contato.

∂A = unidade de área.

T= Temperatura

P= Pressão

A presença de eletrólitos inorgânicos geralmente resulta num aumento da tensão superficial da solução, embora o efeito não seja drástico e requeira grandes concentrações de sal para tornar-se significativo. Diferentemente dos eletrólitos

inorgânicos, a presença num material orgânico na solução resulta em um decréscimo da tensão superficial do sistema. A extensão de tal redução depende de fatores como a miscibilidade relativa do sistema (solubilidade do soluto orgânico) e da tendência do material orgânico em se adsorver preferencialmente na interface ar/água.

A tensão superficial da água a 20°C é aproximadamente 73 mN/m. Um tensoativo é considerado eficiente quando a 20°C e concentração de 0,1% diminui a tensão superficial da água para, aproximadamente, 35 mN/m. A tabela 1 traz a tensão superficial de várias substâncias, incluindo-se alguns tensoativos pertencentes a diferentes classes.

Tabela 1 - Tensão superficial de algumas substâncias

Substância	Tensão superficial a 20°C (mN/m)
água	72,8
n-octano	21,8
benzeno	28,9
n-octanol	27,5
mercúrio	485
lauril sulfato de sódio ^a	25,8
coco betaína ^a	33,4
dietanolamida de ácido graxo de coco ^a	30,0
cloreto de cetil trimetil amônio ^a	42,4

Fonte: Pedro (2007)

^(a) Solução aquosa a 0,1%p

A maioria dos líquidos exibe tensão superficial da ordem de 10 a 80mN/m. Os metais líquidos e os materiais inorgânicos fundidos apresentam valores de tensão superficial muito maiores devido a interações muito mais fortes e mais diversificadas

quando comparados aos sistemas líquidos. Os hidrocarbonetos em geral possuem tensão superficial de magnitude próxima de vinte e a tensão interfacial resultante de seu contato com a água mostra-se intermediária entre a tensão superficial dos líquidos puros.

Existem vários métodos experimentais para a determinação da tensão superficial. A escolha do mais adequado depende da precisão desejada, disponibilidade do equipamento e condições experimentais. Desta forma algumas opções são o método da altura do capilar, do volume ou de gota pendente, do anel de Du Noüy, da pressão da bolha, da balança de Wilhelmy, entre outros.

A medida da tensão superficial é possivelmente uma das propriedades mais importantes usadas na caracterização dos tensoativos. Uma vez que a tensão de um líquido é determinada pela energia das moléculas na região da interface, o deslocamento destas moléculas por um soluto adsorvido nesta região irá afetar diretamente o valor medido.

É a relação entre a estrutura química e a velocidade e grau de adsorção na interface ou superfície, sob determinadas condições, que diferencia os vários tipos de tensoativos e, com isso, determina sua utilização onde a redução da tensão superficial é importante. Pode-se dizer que a maioria das propriedades dos tensoativos depende de sua eficiência na redução da tensão superficial (PISCUREANU, 1997).

A figura 11 mostra um exemplo de aplicação dos tensoativos em formulações agroquímicas, nas quais os tensoativos são aditivos usados para a redução da tensão superficial, possibilitando um melhor espalhamento do ativo por toda a superfície da folha.

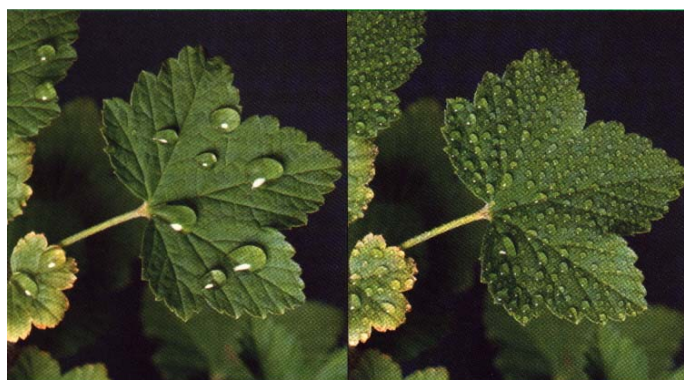


Figura 11 - Diminuição da tensão superficial, facilitando o espalhamento de uma formulação agroquímica base água
Fonte: Pedro (2007)

3.6.4 Concentração micelar crítica (CMC)

Para cada tipo de tensoativo existe uma concentração onde todas as superfícies já estão ocupadas e a quantidade de tensoativo excedente atinge uma concentração mínima necessária para o início de formação de micelas. Portanto esta concentração é uma característica físico-química do tensoativo utilizado e é chamada de concentração micelar crítica (CMC). À partir desta concentração o sistema usado como exemplo adquire a organização mostrada na figura 1.

Já a figura 12, mostra que a tensão superficial cai com o aumento da concentração de tensoativo devido ao fato de este tensoativo estar ocupando ao mesmo tempo a interface líquido-ar e líquido-sólido, já que não há superfície líquido-líquido disponível.

Enquanto houver espaço na superfície líquido-ar, mais altas concentrações de tensoativo proporcionam maior preenchimento desta superfície continuando a provocar a queda da tensão superficial. Quando a superfície líquido-ar e líquido-sólido estiverem ocupadas, uma maior concentração de tensoativo não mais causará redução da tensão superficial, pois não há como novas moléculas de tensoativo ocuparem a superfície. À partir daí o gráfico segue com um patamar que representa a mínima tensão superficial da solução daquele tensoativo em água na temperatura do experimento. À partir da concentração onde não há mais redução da tensão superficial, as moléculas do tensoativo passam a se localizar distribuídas no meio da solução, estando a disposição para o início da organização de micelas dentro da solução. Esta concentração é a já discutida CMC. A figura 12 revela regiões de concentração menores que a CMC onde não há a formação de micelas. Em concentrações acima da CMC existem micelas organizadas na solução.

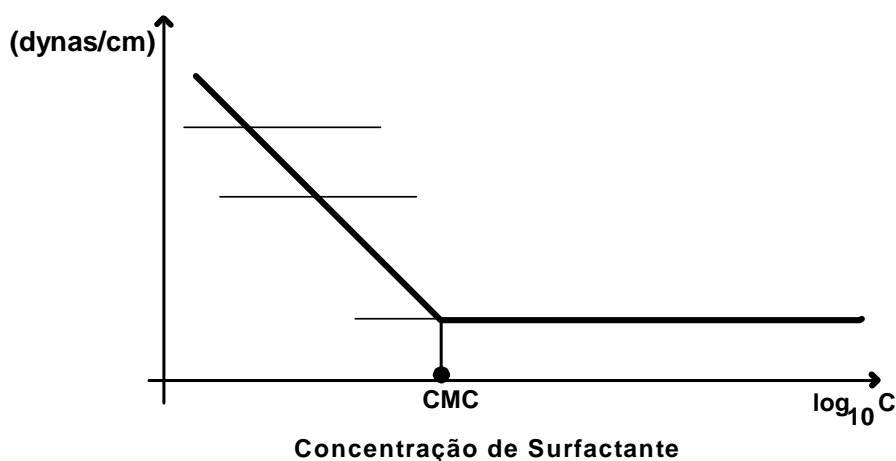


Figura 12 - Gráfico representando a tensão superficial versus a concentração de tensoativo em solução
 Fonte: Pedro (2007)

Como visto na seção 3.6.3 de tensão superficial, a molhabilidade e a umectação das soluções dependem diretamente de sua tensão superficial. A adição de um tensoativo á solução diminui a sua tensão superficial destas. A adição de um tensoativo á solução diminui a sua tensão superficial e proporciona uma melhor umectação ou molhabilidade (SCHIK, 1967).

3.6.5 Umectação e molhabilidade

A umectância é a capacidade que uma substância líquida possui de umedecer ou molhar uma superfície sólida, promovendo seu rápido espalhamento. Quanto menor o tempo de contato necessário para que um líquido umedeça um sólido, maior é seu poder umectante e, conseqüentemente, mais rápida sua ação.

Inversamente relacionada com a tensão superficial, conforme ilustrado na figura 13, o poder umectante dos tensoativos pode ser mensurado por meio do método de Draves, que consiste em medir o tempo necessário para que um feixe padronizado de fibras de algodão hidrófobo vá ao fundo do recipiente contendo a solução teste. Este tempo é de cerca de oito horas para a água pura e de apenas alguns segundos para um bom umectante.

U m e c t a ç ã o

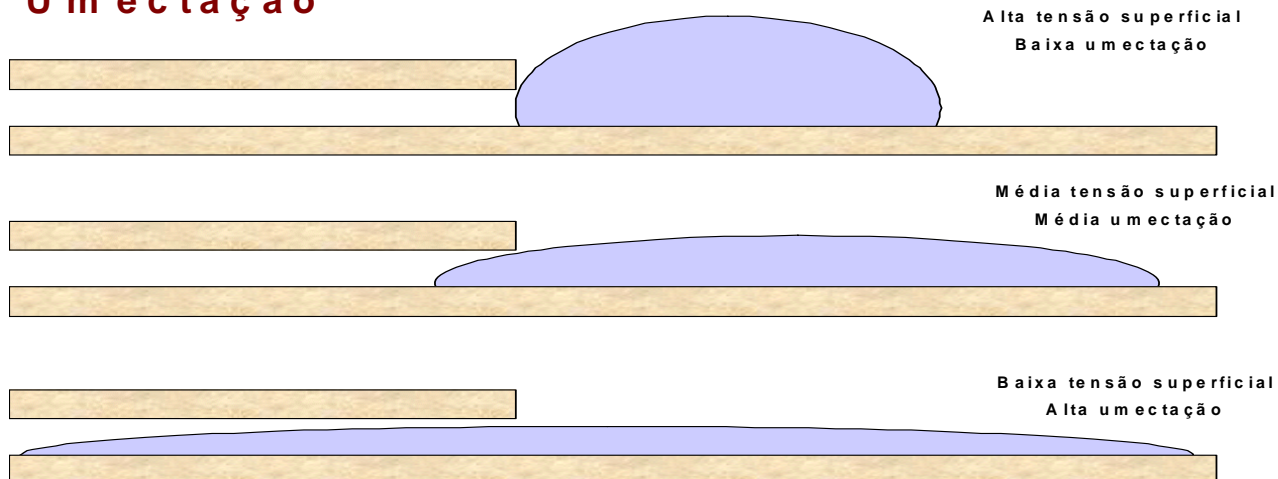


Figura 13 - Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida
Fonte: Pedro (2007)

Usualmente, uma boa molhabilidade significa que o ângulo de contato entre o líquido e o sólido é zero ou tão próximo de zero que o líquido se espalha sobre o sólido facilmente, deslocando as moléculas de ar contidas neste. A figura 14 representa as tensões superficiais estabelecidas quando da formação de ângulo de contato entre fase sólida e líquida.

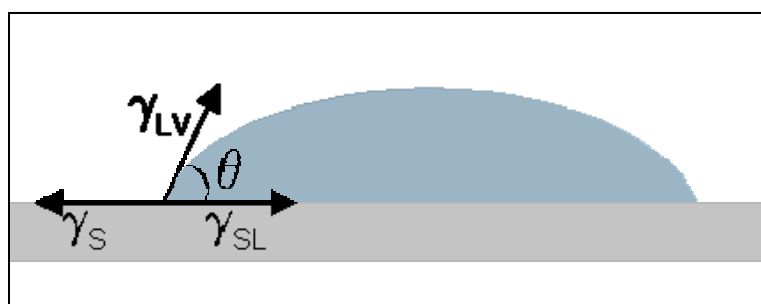


Figura 14 - Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida
Fonte: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2008)

O coeficiente de espalhamento SL/S é dado por:

$$SL/S = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (35)$$

Onde γ_{SV} , γ_{LV} e γ_{SL} são as tensões interfaciais entre as fases sólida, líquida e vapor, presentes.

Para um bom espalhamento e molhabilidade, os valores de γ_{LV} e γ_{SL} devem ser os menores possíveis. Isto é geralmente obtido com a adição de um tensoativo a fase líquida. O tensoativo se absorve nas interfaces sólido-líquido e líquido ar, minimizando, então, as áreas de contato.

Os métodos mais comumente usados para determinação do poder de molhabilidade de tensoativos, para tecidos, é o teste de meada de algodão de Draves-Clarkson. Embora medições do ângulo de contato também possuam correlação direta como poder de molhabilidade.

O fenômeno de molhabilidade é complexo e depende de diversos fatores como tensão superficial, estrutura e concentração do tensoativo, das características da superfície a ser molhada e da temperatura da solução.

No caso específico da molhabilidade em meada de algodão pelo método Draves-Clarkson quanto menor o tempo, maior o poder de molhabilidade (SCHIK, 1967).

3.6.6 Formação de espuma

Espumas são dispersões de um volume relativamente grande de gás num volume relativamente pequeno de líquido, fazendo com que a fase líquida fique reduzida a um finíssimo filme.

Como muitas bolhas se formam e crescem na superfície da solução, há um escoamento do líquido de cada bolha até que um fino filme é formado entre as bolhas, eventualmente podendo entrar em colapso (SCHIK, 1967).

Tensoativos não iônicos são usualmente considerados de baixo ou moderado poder espumante. É uma classe bastante versátil em relação à propriedade espumante já que diferentes balanços de HLB podem ser obtidos.

Por sua natureza, as moléculas de tensoativo se acumulam nas interfaces ar/água e causam a redução na tensão superficial. Similarmente, os tensoativos são adsorvidos na interface ar/líquido quando uma bolha é formada numa solução de tensoativo.

Em geral, tensoativos de baixo poder espumante fornecem filmes de rápido escoamento, enquanto tensoativos de alto poder espumante fornecem filmes de escoamento lento.

3.6.7 Reologia

Uma das características físicas mais importantes de um tensoativo é sua habilidade de formar micelas num meio aquoso, e sua habilidade de passar por transformações físicas devidas a sua concentração e estrutura molecular, entre outros fatores.

Assim, em concentrações extremamente pequenas (abaixo da cmc) o tensoativo existe como moléculas discretas dissociadas em solução.

Com o aumento da concentração formam-se micelas e com um aumento subsequente o tensoativos se orienta em mesofases condensadas.

Quando presentes em xampus as mesofases levam a formulações de aspecto gelatinoso e muito viscoso de pouca aceitação mercadológica.

A estrutura do tensoativo, assim como a natureza dos aditivos normalmente presentes em formulações de xampus, determina sua viscosidade. A tendência de uma molécula apresentar um maior empacotamento e um menor CMC deve causar um incremento da viscosidade (SCHIK, 1967).

3.6.8 Biodegradabilidade

O uso de tensoativos em todo o mundo está crescendo a uma velocidade excedente à velocidade de crescimento populacional devido à melhoria das condições de vida e disponibilidade de materiais nos países menos desenvolvidos industrialmente. Paralelamente ao maior uso de tensoativos está a dificuldade de seu descarte e impacto no meio ambiente (SWISHER, 1970).

Embora seja física e quimicamente possível remover os tensoativos dos efluentes industriais, tal operação é muito onerosa, com custos proibitivos para as indústrias. A maneira de solucionar o problema é permitir à natureza encarregar-se desta

função, por meio da biodegradação dos materiais em questão. Assim, uma pronta e completa biodegradação é uma propriedade extremamente desejável, hoje em dia indispensável, não somente aos agentes tensoativos, mas também a toda matéria-prima de uso cosmético e de uso geral (SWISHER, 1970).

A biodegradação de tensoativos e de outros produtos orgânicos é o resultado da ação bacteriana. Nesta degradação, a molécula orgânica passa por vários estágios intermediários (biodegradação primária), até a completa conversão em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (SWISHER, 1970).

Os microorganismos são capazes de degradar grande variedade de compostos orgânicos, usando-os para sua alimentação e fonte de energia. A biodegradabilidade de um produto pode ser mensurada pela formação de subprodutos, ou o consumo de oxigênio do meio, quando na presença de microorganismos.

A maioria dos produtos existentes é biodegradável somente por bactérias aeróbicas, daí os processos de oxigenação nas estações de tratamento de água. O ideal seria ter-se produtos biodegradáveis também em condições anaeróbicas.

Estudos sugeriram que a resistência dos tensoativos à biodegradação, está relacionada as estruturas ramificadas da molécula, propondo explicitamente que era a natureza do grupo hidrofóbico do tensoativo que determinava a sua susceptibilidade relativa à biodegradação e a natureza e modo de ligação do hidrófilo foram verificadas de menor importância. O álcool graxo de cadeia linear é o mais utilizado pela indústria para a obtenção de surfactantes, sendo estes os mais de maior biodegradabilidade (RANEY, 2000).

3.6.9 Toxicologia

Os tensoativos são avaliados toxicologicamente por intermédio dos parâmetros de irritação à pele, irritação aos olhos e dose letal via oral (DL_{50}), por meio de testes *in vivo* e *in vitro*.

Quanto à irritabilidade à pele pode-se dizer, com relativa segurança, que a maioria dos tensoativos utilizados em cosméticos não é potencialmente irritante, embora várias respostas irritativas possam ocorrer. Os tensoativos catiônicos são

considerados os mais agressivos, porém são aplicados em concentrações baixas e não chegam a causar preocupação.

A irritabilidade aos olhos também é um parâmetro muito importante já que muitos tensoativos são utilizados em preparações para os cabelos e, por isso, atingem os olhos com muita facilidade. A tabela 2, traz os dados de irritabilidade de alguns tensoativos e permite verificar que os tensoativos catiônicos são os mais irritantes segundo a irritabilidade ocular e, ainda, que o aumento da cadeia hidrofóbica promove a diminuição do grau de irritação.

Quanto à DL₅₀ pode-se dizer que somente os tensoativos catiônicos são potencialmente tóxicos, pois a DL₅₀ se situa na faixa de 0,2g/kg (via oral) em camundongos. Os demais tensoativos utilizados em cosméticos possuem DL₅₀ cerca de 10 a 20 vezes mais alta que os catiônicos (ATTWOD; FLORENCE, 1983).

Em geral, o grau de irritabilidade decresce na ordem: catiônicos > aniônicos > anfóteros > não-iônicos.

Tabela 2 - Irritabilidade ocular e DL₅₀ oral de alguns tensoativos.

Tensoativo	Classe	Ingrediente ativo tolerado frente à irritação ocular (%)	DL ₅₀ (g/kg)
Cloreto de lauril dimetil benzil amônio	Catiônico	0,5	0,5
Cloreto de cetil trimetil amônio	Catiônico	0,8	0,15
Cloreto de estearil dimetil benzil amônio	Catiônico	1,0	0,35
Lauril sulfato de sódio	Aniônico	20,0	1,5
Lauril éter sulfato de sódio	Aniônico	25,0	-
Alcanolamidas graxas	não-iônico	20,0	-
Monoestearato de glicerila	não-iônico	100,0	-
Monoestearato de propilenoglicol	não-iônico	100,0	-

Fonte: Attwod e Florence (1983)

Recentes estudos tem correlacionado o HLB do álcool etoxilado com o potencial de irritabilidade ocular. Estes mesmos estudos indicam que álcoois etoxilados com HLB de 8 ou menos apresentam irritabilidade menor que os de valores próximos a 12. Existem indicações, ainda a serem confirmadas, que demonstram que acima do

valor de HLB 16, os índices de irritabilidade voltam a subir, sugerindo a existência de uma curva quando se comparam a estrutura dos surfactantes com sua irritabilidade (HEINZE; CASTERTON; AL-ATRASH, 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão descritas as metodologias utilizadas nesse trabalho.

4.1 Preparação de amostras.

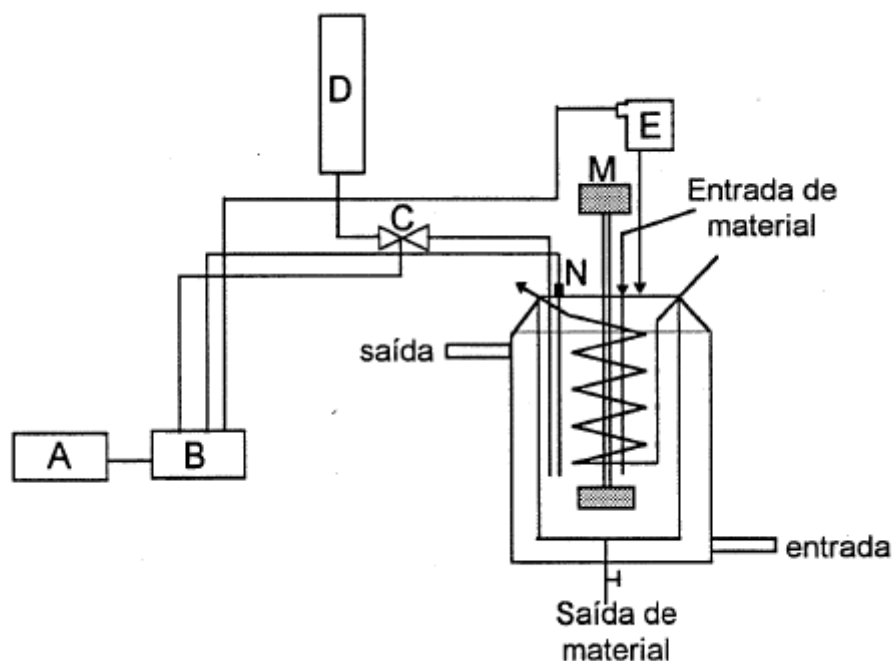
A seguir estão descritas as metodologias utilizadas na avaliação cinética e de formação de glicóis.

4.1.1 Reator Parr (Reator de laboratório)

O reator utilizado nos experimentos conforme a figura 15 consiste de um vaso de aço inox 316, com agitação mecânica, de volume útil de 1,5 litros. Apresenta serpentina interna de refrigeração e aquecimento externo, com resistência elétrica (à prova de explosão).

O controle de pressão, temperatura e alimentação de óxido de etileno são feitos automaticamente por meio do Sistema digital de controle distribuído (SDCD). O consumo de óxido de etileno é diretamente medido e registrado a cada minuto, com uma balança conectada ao sistema de controle.

O EO é injetado automaticamente no reator sob pressão controlada.



- A=SDCD
 B= Interface
 C= Válvula controladora de vazão
 D= Cilindro de EO
 E= Transmissor de pressão
 M= Agitador
 N= Termopar

Figura 15 - Modelo esquemático do reator piloto.
 Fonte: Elaborado pelo autor com dados da Empresa Oxiteno

4.1.1.1 Procedimento de operação

O reator é carregado com a massa determinada de álcool laurílico com pureza de 98% e a quantidade desejada de catalisador.

Elimina-se a água presente na mistura reacional mantendo a mesma sob vácuo, à temperatura de 110°C, até obter teor de água inferior a 0,1% (análise pelo método de Karl Fischer).

Em seguida, ajusta-se a velocidade de agitação para ~1000 rpm e inicia-se o aquecimento até a temperatura de operação.

Atingida a temperatura de trabalho, procede-se a injeção de óxido de etileno, elevando-se a pressão o mais rápido possível, até o valor estipulado. Este procedimento é executado de modo que a temperatura seja mantida sob controle.

A massa de óxido de etileno consumida é registrada a cada minuto, até completar a relação molar óxido de etileno/álcool laurílico desejada, quando se interrompe a injeção de óxido de etileno.

Procede-se então a etapa de digestão do óxido de etileno ainda não reagido. Essa digestão realizada mediante injeção de nitrogênio ao vaso, e a observação da conseqüente estabilização do valor da pressão, que indica que todo o óxido foi consumido. Posteriormente, desodoriza-se sob o vácuo, a 110°C, por quinze minutos.

Em seguida, o reator é descarregado e as amostras disponibilizadas para as análises necessárias.

4.1.2 Método para determinação de glicóis

O método aplica-se a determinação de teor de glícois, produtos secundários formados na reação de etoxilação.

O Polietileno Glicol é separado do material não iônico por extração com solventes e determinado gravimetricamente com resíduo após evaporação do solvente.

Todo o processo de extração deve ser feito com controle de temperatura à 35 ± 1 C.

4.1.2.1 Resumo do método

Uma quantidade adequada de amostra é pesada, solubilizada em Acetato de Etila e extraída em funil de separação com solução de NaCl (solução salina).

O PEG contido na solução salina é extraída com clorofórmio em funil de separação. A fase de clorofórmio é drenada para um béquer, evaporado em banho-maria e o resíduo é determinado gravimetricamente como PEG.

4.1.2.2 Reagentes

- Acetato de Etila PA;
- Clorofórmio PA;
- Solução NaCl 5N;
- Sulfato de Sódio Anidro P.A.

4.1.2.3 Material

- Balança Analítica;
- Estufa a 105 ± 2 °C;
- Banho-Maria;
- Agitador Magnético com aquecimento;
- Béquer de 250 ml;
- Bastão de vidro;
- Funil de separação com torneira de vidro (500 ml);
- Termômetro de 0 a 100 C;
- Proveta de 100 ml;
- Dessecador;
- Papel de filtro.

4.1.2.4 Procedimento

- Pesar analiticamente cerca de 10g de amostra em béquer de 250 ml e adicionar 100 ml de Acetato de Etila e agitar com bastão de vidro ou agitação magnética, até solubilização total;
- Transferir a solução para um funil de separação;

- Lavar o béquer com 100 ml de solução NaCl 5 N à 35 °C e transferir ao funil. Tampar e agitar vigorosamente por um minuto e aguardar a perfeita separação das fases;
- escoar a solução salina para outro funil de separação;
- Repetir os itens (c) e (d) coletando a solução salina no mesmo funil de separação. Descartar a camada de Acetato de Etila;
- Lavar a solução salina com mais 100 ml de Acetato de Etila e agitar. Escoar a solução salina para o segundo funil de separação. Descartar a camada de Acetato de Etila;
- Extrair da solução salina duas vezes com porção de 100 ml. de clorofórmio, drenar a camada inferior (clorofórmio) por meio do papel de filtro Whatman nº 40 ou similar, dobrado em 2v que contenha sulfato de sódio anidro para reter a umidade;
- Evaporar até a secura em banho-maria e colocar em estufa a 105 °C por 30 minutos, esfriar em dessecador e pesar.

4.1.2.5 Resultados

$$\% \text{ PEG} = \frac{\text{peso do resíduo(g)} \times 100}{\text{peso da amostra(g)}} \quad (36)$$

4.2 Preparo de amostras para análises de performance e estudo de caracterização

Para os testes de aplicação avaliados, foram priorizadas, as amostras dos etoxilados que atingiram HLB entre 12 e 13, (Álcool com 7 e 8 mols de EO) exatamente por serem aqueles que têm uma gama maior de utilização na indústria cosmética. Sendo esta muito sensível a qualquer alteração de suas características.

As amostras utilizadas no estudo de caracterização foram obtidas no mesmo equipamento piloto utilizado nos experimentos de avaliação cinética.

Para a geração das amostras foram utilizadas as condições normais de produção industrial. Temperatura de reação de 150°C, pressão 3,5 kgf/cm³ e catalise de 0,4%.

Todos os álcoois etoxilados gerados, tanto os de obtenção natural quanto os de obtenção sintética, utilizaram fonte de MP única e controlada.

4.2.1 Distribuição de oligômeros

A amostra é esterificada por produção do silil derivado (silanizada) utilizando bis-trimetil-sililtrifluoroacetamida (BSTFA).

O método baseia-se na substituição do hidrogênio do grupo hidroxila pertencente a substancia em análise, pelo grupo trimetilsilil (TMS) do reagente BSTFA. A separação dos componentes é realizada em coluna de polifenilmetilsiloxano, operando a uma alta temperatura 320°C.

A detecção é feita por ionização de chama e a quantificação, utilizando o método de cálculo por porcentagem de área.

4.2.2 Cromatografia liquida acoplada a espectrometria de massas

O método baseia-se na união de duas técnicas de quantificação instrumental.

O equipamento necessário é um sistema conjugado de HPLC convencional, acoplados a um espectrômetro de massa de alta resolução.

Essa metodologia tem capacidade de medir a massa exata de íons positivos e negativos, determinando a composição elementar com mais confiança.

4.2.3 Estatística

Os tratamentos estatísticos realizados nesse estudo utilizaram o software estatístico Minitab 15 ® (MINITAB BRASIL, 2007).

4.3 Caracterizações

A seguir são descritos os métodos analíticos utilizados.

4.3.1 Ponto de névoa

Ponto de névoa é a temperatura em que ocorre a inversão de solubilidade ou turvação, quando do aquecimento ou resfriamento dos surfactantes não-iônico puro ou em formulações.

4.3.1.1 Princípio do método

A determinação do ponto de névoa é em síntese a determinação da temperatura de inversão de solubilidade de surfactantes não-iônico que são caracteristicamente menos solúveis em altas temperaturas que em baixas temperaturas.

4.3.1.2 Resumo do método

Uma alíquota da amostra é solubilizada com agitação, aquecida e/ou aquecida e resfriada até ocorrer o ponto de névoa (ponto de turvação).

4.3.1.3 Referências

- ASTM D 4252-89 - Standard Test Methods for Chemical Analysis of Alcohol Ethoxylates and Alkylphenol Ethoxylates;
- ASTM D 2024-65 (Reapproved 1986) - Standard Test Methods for Cloud Point of Nonionic Surfactants.

4.3.1.4 Reagentes

Água destilada ou deionizada conforme ASTM D-1193.

4.3.1.5 Materiais

- Balança semi analítica;
- Chapa de aquecimento com agitador magnético;
- Termômetro ASTM com divisões de 1°C, com subdivisões de 0,2 °C;
- Banho-maria;
- Béquer 150 ml;
- Frasco para armazenamento de soluções;
- Frasco cilíndrico de forma alta de 150 ml, com tampa e furo central para o termômetro, ou em dimensões adequadas ao termômetro utilizado;
- Proveta de 100ml;
- Banho de gelo;
- Barra Magnética.

4.3.1.6 Procedimento

- Pesar um grama da amostra em frasco cilíndrico de 150 ml;
- Adicionar 99 g de água;
- Solubilizar a amostra com agitação, aquecendo-a se necessário para facilitar a solubilização;
- Acoplar a tampa com termômetro ao frasco da amostra;

- Aquecer a amostra solubilizada em banho-maria ou chapa aquecedora agitando-a lentamente até 5 °C acima do PN esperado ou até a solução tornar-se definitivamente turva (branco leitoso);
- Remover a fonte de aquecimento, manter a agitação e resfriar a amostra enquanto está em agitação;
- Anotar a temperatura no instante em que amostra se apresentar límpida ou opalescente novamente de acordo com a natureza dos produtos não iônicos.

Nota: A mudança visível de solubilidade deve ocorrer dentro de um limite de 1 °C.

4.3.2 Tensão superficial

Tensão superficial de um líquido é definida como a força resultante do desbalanço das forças de atração entre moléculas na interface líquido/ar. Energia livre necessária para romper a interface de um líquido. Esta resultante é voltada para o interior da solução e perpendicular à superfície.

4.3.2.1 Princípio do método

Este método baseia-se na contagem de gotas contidas em 5 mL, por intermédio do orifício de uma bureta. Quanto menor o tamanho da gota menor a tensão superficial.

4.3.2.2 Resumo do método

Prepara-se a solução aquosa do tensoativo, na concentração específica, levando-a em seguida a termostatização à 25°C (ou a temperatura solicitada). Termostatiza-se, também, a água deionizada na temperatura de análise solicitada para o ensaio.

Após estabilizadas, água e solução a ser ensaiada, iniciar a contagem das gotas.

A bureta é calibrada com água deionizada. Em seguida é feita a contagem de gotas da solução. Após a dispensa do líquido, pela agulha de dosagem do equipamento, uma superfície é criada, formando a gota.

Há duas forças em atuação sob a gota: a força gravitacional, que “puxa” a gota para baixo, e as interações intermoleculares, que “puxam” as moléculas que estão na superfície para dentro do líquido.

A determinação da Tensão Superficial pelo Método da Gota Pendente é realizada quando há um equilíbrio entre as duas forças descritas acima. Para isso é necessário obter a maior gota possível, sem que esta caia. Ao obter este tipo de gota, que dependendo da amostra irá variar de tamanho, formato e volume, o perfil da gota é extraído pela câmera do equipamento (conforme tabela 3 e figura 16) e a Tensão Superficial é determinada pela aplicação da equação de Laplace-Young.

4.3.2.3 Interferências

- Limpeza da bureta: deve estar perfeitamente limpa, pois qualquer material presente, pode ocorrer dispersão dos valores obtidos. Após cada utilização, deverá ser lavada abundantemente com água deionizada;
- Temperatura da Solução a ser Avaliada: certificar-se com auxílio de termômetro que a temperatura da solução presente no copo, realmente seja a que se deseja para o teste, pois pequenas variações, possibilitam alterações de resultado,
- Ar condicionado: manter o ambiente à temperatura requerida do ensaio durante a realização das leituras;
- Qualidade da Água para Calibração: utilizar água deionizada.

4.3.2.4 Reagentes

Água destilada.

4.3.2.5 Material

- bureta de 10 mL;
- balão volumétrico de 100 mL;
- balança analítica com resolução de 0,1g;
- água deionizada;
- béquer de 50 mL;
- termômetro.

4.3.2.6 Procedimento

- Preparar uma solução a $(1,0 \pm 0,1)$ % m/m do produto a ser ensaiado, em balão volumétrico de 100 mL;
- Complete o volume com água destilada;
- Tampar o recipiente;
- Agitar manualmente, de modo a formar uma substância homogênea;
- Passar para a bureta de 10 mL de água destilada;
- Gotejar, pela bureta (Nota 1), 5 mL de água destilada a (25 ± 1) °C no béquer, contando-se as gotas (Nota 2);
- Passar para a bureta 10 mL da solução a ser ensaiada;
- Gotejar, pela bureta, 5 mL da solução a ser ensaiada a $(1,0 \pm 0,1)$ % m/m, contando-se as gotas novamente;

Nota: Fazer três determinações, tanto da água como da solução a ser ensaiada, e tirar uma média para efeito de cálculo, para assegurar a constância do escoamento das gotas.

4.3.2.7 Resultados

A determinação da tensão superficial de produtos agrotóxicos é feita pela seguinte equação:

$$C = \frac{A \times 71,97 \times 10^{-3}}{B} \quad (37)$$

Onde:

C = tensão superficial, em Newton; metro (N/m)

A = número de gotas da água destilada

$71,97 \times 10^{-3}$ = tensão superficial da água a 25°C (N/m)

B = número de gotas da solução

4.3.2.8 Precisão

Repetibilidade: (*r*) = 1,8, ao nível de 30 N/m a 40 N/m;

Reprodutibilidade: (*R*) = 5,7, ao nível de 30 N/m a 40 N/m.

4.3.2.9 Referências

NBR-13241 - Determinação da tensão superficial

Observação: Para análises presentes no trabalho foi utilizado equipamento: OCA 15-
Aparelho para medição do ângulo de Contato

Software SCA 21 – Método da Gota Pendente

Tabela 3 - Exemplo de leitura de gota pendente.
Amostra de AE 7EO Natural a 0,1 g.L⁻¹

TS, dina/cm	30,30	30,28	30,28
-------------	-------	-------	-------

Fonte: Elaborado pelo autor

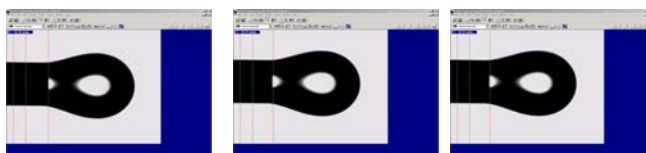


Figura 16 - Registro fotográfico de gota pendente

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.3 Umectação

O método baseia-se na capacidade (velocidade) da solução de tensoativos em molhar uma meada de fio de algodão crua. Quanto menor o tempo de molhabilidade/umectação ou a concentração da solução, melhor é o agente molhante/umectante.

4.3.3.1 Resumo do método

São preparadas soluções dos agentes tensoativos a serem avaliados e estas são colocadas em provetas. Nestas soluções são colocados os corpos de prova, ligados a um peso padrão, sendo então, medidos os tempos de afundamento da meada.

4.3.3.2 Material

- Gancho e peso padrão conforme figura 16;
- Balões de 1000 ml;
- Balança analítica;
- Aspadeira (para produção de meadas de 5,0 g ± 0,5 g);

- Aquecedor térmico;
- Termômetro (0 - 100 °C);
- Cronômetro;
- Provetas de 500 ml;
- Corpo de Prova (meadas de fio de algodão - NE 40/2 UR 100% Penteado L. 05 RS (do fornecedor Cia Brasileira de Fiação - CBF).

4.3.3.3 Resultados

Os dados obtidos devem ser relatados descrevendo a(s) concentração(ões) de tensoativos utilizada(s) e a(s) temperatura(s) de ensaio.

Os dados podem ser grafados na forma de tempo de molhabilidade x concentração.

Média dos tempos obtidos:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_N}{\text{n}^\circ \text{ de repetições}} = \frac{\sum X}{n} \quad (38)$$

Desvio médio (sx)

$$Sx = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n - 1}} \quad (39)$$

Onde:

n = Número de testes efetuados (repetições).

X = Valores dos tempos medidos.

4.3.3.4 Referência

AATCC 17-1985 - Wetting agents, Evaluation of; Norma de American Association of Textiles Chemistris on Colourist, de 1985.

ASTM D- 2281-68 (1979).

4.3.3.5 Reagentes

- Tensoativo a ser avaliado;
- Água deionizada.

4.3.3.6 Procedimento

- Utilizando a concentração indicada na descrição do ensaio, ou indicada pelo cliente, preparar quantidade suficiente de solução do tensoativo em água deionizada;
- Temperatura de teste conforme indicação do cliente, ou na falta deste, fazer o teste na temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- Transferir para proveta de 500 ml a solução de tensoativo;
- Preparar as meadas (corpos de prova) em Aspadeiras (meadeira), com as seguintes características:

Nº de voltas: 195.

Peso Total: $5,0 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$.

Altura: $46 \text{ cm} \pm 4 \text{ cm}$ (Quando dobrado para o teste $\cong 19,0 \text{ cm}$).

- Prender o corpo de prova (figura 17) ao conjunto gancho-peso e medir, com auxílio de um cronômetro, o tempo de umectação;
- Deve-se iniciar a contagem de tempo de umectação à partir do momento em que o conjunto corpo de prova/ gancho/ peso tocar o fundo da proveta (figura 18);
- Finalizar a contagem do tempo quando o conjunto corpo de prova/ gancho/ peso, sair da posição estática em que se encontrava no início, ou seja, o gancho tocar o peso, o que indicará a umectação do corpo de prova;

- Repetir o ensaio de 2 a 4 vezes (réplicas) para que se tenha a média e o desvio,
- Anotar os resultados.

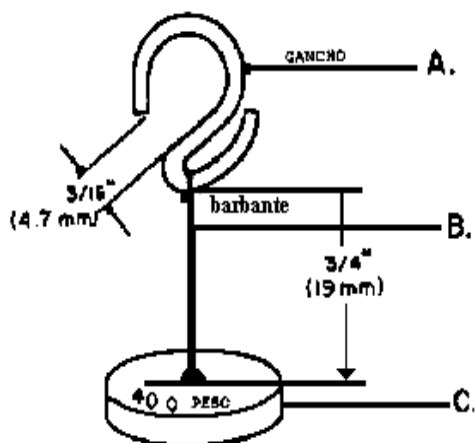


Figura 17 - Gancho e peso padrão em chumbo ou aço inoxidável.
Fonte: Oxiteno Brasil ([2007])

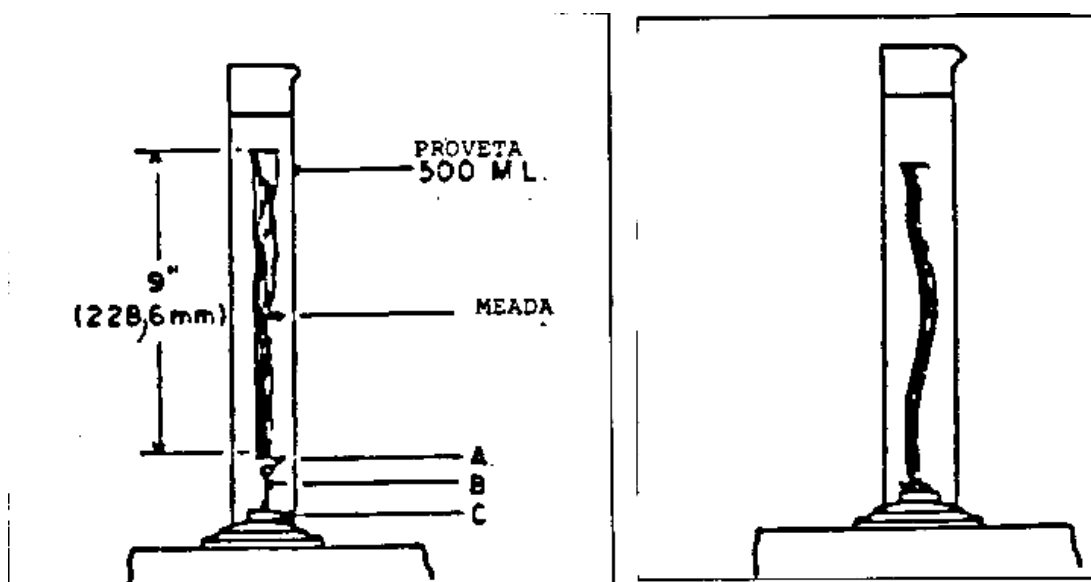


Figura 18 - Meada de algodão antes e depois de molhar.
Fonte: Oxiteno Brasil ([2007])

4.3.4 Viscosidade

É a resistência oposta por um corpo à fluidez, ou seja, a resistência que as moléculas do líquido opõe ao fluir.

4.3.4.1 Princípio do método

Medir a força necessária para girar um determinado “spindle” (fuso, cilindro) imerso num fluido, sob uma determinada e constante velocidade.

4.3.4.2 Resumo do método

Uma amostra é acondicionada num recipiente apropriado sob determinada temperatura, e medida sua viscosidade com a ajuda do viscosímetro Brookfield.

4.3.4.3 Material

- Viscosímetro Brookfield;
- Banho termostático;
- Balança semi-analítica;
- Béqueres de 600 ml forma baixa;
- Béquer de 50 ml;
- Baguetas;
- Espátulas;
- Proveta de 500 ml;
- Agitador mecânico;

- Termômetro de vidro conforme especificações ASTM E-1, cobrindo as faixas de temperaturas indicadas no método.

4.3.4.4 Procedimento

Para viscosímetro analógico:

- Conectar o “spindle” no aparelho, rosqueando-o no sentido anti-horário. Tomar precauções para não sair do alinhamento, pois pode ocorrer movimento excêntrico que prejudica a leitura. Nunca rodar o pino superior;
- Mergulhar o “spindle” no fluido a ser testado, até cobrir a marca de imersão. Com o spindle tipo disco, algumas vezes é necessário mergulhar com certa inclinação para que não haja retenção de ar na sua superfície;
- Quanto maior a viscosidade do produto, tanto mais crítica é esta operação. Por vezes é preferível imergi-lo antes de rosqueá-lo;
- Nivelar o viscosímetro servindo-se dos parafusos do suporte e tomar como referência o nível de bolha;
- Pressionar a trava do ponteiro para leitura e acionar o motor ligando o interruptor, soltar a trava e deixar girar o dial de leitura até o ponteiro deflexionar e estabilizar num ponto visível no dial. O tempo necessário para estabilização do ponteiro depende da velocidade;
- Quando a rotação for baixa, observar a paralisação do ponteiro sem parar o motor.

Quando a rotação for alta, pressionar a trava de leitura. Mantenha a trava presa, desligar o motor, desta forma o ponteiro se mantém na posição deflexionada permitindo a leitura antes de ser solto.

Observação: Se ao parar o motor o ponteiro não aparecer no dial, continuar mantendo a trava pressionada e, em movimentos rápidos, ligar e desligar o motor até o dial de leitura aparecer com o ponteiro no visor.

- Testar as leituras, ainda mantendo a trava pressionada, ligar o motor mantendo o ponteiro na posição de leitura anterior; soltar a trava e proceder a nova leitura, na qual a repetibilidade deve ser de $\pm 2\%$.
- Obtida a leitura no dial, dentro da escala de 0 a 100, usar a tabela de fatores dos spindles em conjunção com a velocidade para converter a leitura em centipoises;

Observações:

- A velocidade deve ser mudada com o motor em funcionamento;
- A amostra sempre deve ser lida usando um béquer de 600ml de forma baixa;
- Selecionar o spindle que fornecer a maior leitura possível;
- Após o término do teste, deixar o indicador de velocidade em 12 rpm.

4.3.4.5 Resultados

Viscosímetro Brookfield Analógico

Anotar:

- modelo do viscosímetro;
- número do “spindle”;
- A velocidade (rpm);
- valor lido no dial do aparelho;
- fator, obtido por meio da tabela (para cada velocidade, relacionada com o n° do spindle, há um fator);
- A viscosidade será: o valor lido no dial multiplicado pelo fator obtido, em cPs. Exemplo:

Spindle n° 3

Velocidade 12 rpm

Fator = 40 (tabela)

Leitura no dial = 90

Viscosidade = $90 \times 40 = 3600$ cPs.

4.3.4.6 Referência

“Solutions to Sticky Problems” Brookfield Engineering Laboratories Inc. 240 Cushing, Stoughton, Mass.

4.3.5 Formação de espuma

Determinar o poder espumante de uma espécie química tensoativa. Este método é aplicado quando se deseja avaliar o volume inicial e a estabilidade de espuma dos tensoativos.

4.3.5.1 Definição

Finíssima película de água e tensoativos que possui ar em seu interior. Teoricamente espumas são sistemas coloidais de um gás disperso num líquido, com aspecto de formação de bolhas, separadas por um filme líquido.

4.3.5.2 Princípio do método

Simular a formação e decaimento (quebra) de espuma em função do tempo, das soluções de agentes tensoativos.

4.3.5.3 Resumo do método

Prepara-se a solução do agente tensoativo a ser avaliado e com o auxílio da pipeta de Ross-Miles colhe-se uma alíquota de 200 ml da solução (figura 19). A pipeta com a solução é posicionada na parte superior do aparelho e, a seguir, abre-se a torneira da pipeta tendo-se então por gravidade, a queda do líquido e conseqüente formação da espuma.

4.3.5.4 Reagentes

- Água deionizada (Testes laboratoriais);
- Agente tensoativo a ser testado;
- Solução de dureza de água (se necessário) (MS-050);
- Solução Sulfocrômica (MS-270).

4.3.5.5 Material

- Balança eletrônica Semi-analítica;
- Aparelho Ross-Miles;
- Cronômetro;
- Banho circulador termostatizado acoplado ao Ross-Miles (na temperatura estipulada para o teste);
- Termômetro (0 - 100 °C);
- Proveta de 50 ml,
- Proveta de 200 ml;
- Balão ou Béquer de 1 litro;
- Régua de 30 cm;

4.3.5.6 Procedimento

- a) Limpar o equipamento com solução sulfocrômica (se necessário), ou simplesmente lavar com água deionizada até a remoção completa dos resíduos do teste anterior;
- b) Preparar em balão volumétrico, a solução do agente tensoativo, na concentração desejada em água deionizada, potável ou ainda com dureza adicionada.;
- c) Transferir com auxílio de uma proveta, 50 ml da solução de tensoativo para a parte inferior do aparelho de Ross-Miles;
- d) Coletar com auxílio da pipeta de Ross-Miles, 200 ml de solução de tensoativo previamente tesmostatizada;
- e) Encostar a régua no aparelho de Ross-Miles (não fixá-la), de forma que o zero da escala da régua coincida com a marcação de 250ml do aparelho;
- f) Encaixar a pipeta de 200 ml na parte superior do aparelho de Ross-Miles e centralizá-la;
- g) Abrir totalmente a torneira da pipeta de 200ml e deixar fluir o líquido pela ação da gravidade;
- h) Acionar o cronômetro, quando da queda da última gota da pipeta e iniciar a marcação da altura de espuma formada;
- i) Anotar os resultados da altura de espuma para cada tempo estipulado em formulário padrão;
- j) Anotar a aparência das bolhas , por exemplo, tamanho (pequenas, médias e grandes), transparência ou opacidade, seca ou úmida após 30s e 300s;
- k) Lavar o aparelho Ross-Miles de forma a não deixar resíduos nas paredes do recipiente inferior e da pipeta.

4.3.5.7 Resultados

Os resultados são expressos em altura de espuma (mm) em função do tempo.

Média para cada tempo e Concentração.

$$X = \frac{\sum x}{n} \quad (40)$$

Onde:

n = Número de medidas efetuadas em cada tempo (réplicas).

X = valores das medidas.

Desvio Padrão (Sx):

$$Sx = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}} \quad (41)$$

- Porcentagem de retenção de espuma para valores médios

$$R = \frac{\text{altura de espuma após 300s (média)}}{\text{altura de espuma inicial (média)}} \times 100 \quad (42)$$

4.3.5.8 Referência

ASTM D - 1173-53

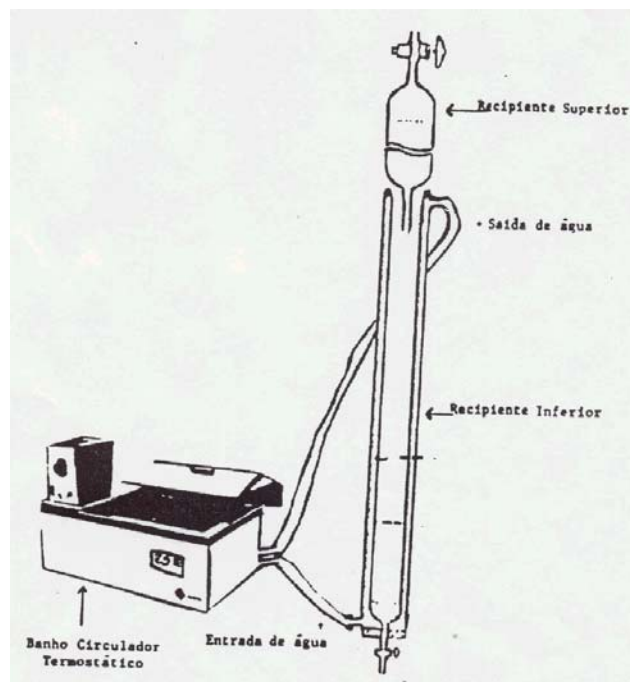


Figura 19 - Descrição do equipamento Ross-Miles
 Fonte: Oxiteno Brasil ([2007])

4.3.6 Densidade absoluta

Define-se como sendo a massa de uma unidade de volume do produto a uma determinada temperatura.

Metodologia baseada no método: ASTM D1250.

4.3.7 Ponto de fluidez

A temperatura de congelamento ou solidificação é o ponto no qual existe uma mistura da fase líquida e da fase sólida (pequena quantidade, porém aumentando gradativamente) de uma substância.

Portanto, o ponto de fluidez (ou congelamento) é a temperatura na qual uma substância passa do estado líquido para o estado sólido, sob resfriamento.

4.3.7.1 Resumo do método

Quando as amostras são resfriadas e começam a solidificar, o calor da fusão causa um repentino aumento da temperatura. Neste teste, a amostra é resfriada e agitada no tubo, sob condições específicas, até que a velocidade da queda da temperatura se torne muito lenta. A agitação é então descontinuada e a maior temperatura alcançada pela massa é anotada como ponto de solidificação.

4.3.7.2 Material

- Recipiente de vidro, cilíndrico, com jaqueta externa, capacidade 2 litros, com diâmetro e altura de 15 centímetros, com uma bobina de resfriamento (de cobre);
- Frasco de boca larga, \pm 480mL;
- Tubos de 100 x 25mm;
- Tampa de borracha para o frasco de boca larga;
- Agitador de aço inox ou níquel-cromo, diâmetro 2-3mm, com uma das extremidades terminando em alça;
- Termômetro ASTM apropriado para cobrir a faixa de -20°C a $+ 150^{\circ}\text{C}$;
- Tampa de borracha com 2 buracos;
- Lead shot = Granalha de chumbo.

4.3.7.3 Procedimento

1. Se a substância for um sólido, fundí-la a uma temperatura não superior a 20°C acima do ponto de congelamento esperado e colocá-la no tubo de ensaio, até uma altura entre 50 e 57mm;
2. Colocar o termômetro de modo que o bulbo fique na metade da distância entre o fundo do tubo e a superfície da amostra (Figura 20);

3. Encher o banho, até cerca de 12mm do topo do tubo, com líquido apropriado na temperatura de 10°C abaixo do ponto de congelamento esperado, observado no termômetro;
4. No caso da substância ser um líquido, à temperatura ambiente, fazer o teste usando um banho de temperatura ao redor de 15°C abaixo do ponto de congelamento esperado;
5. Quando a amostra tiver esfriado ao redor de 5°C acima de seu ponto de congelamento esperado, ajustar a temperatura do banho para 7-8°C abaixo do ponto de congelamento esperado;
6. Misturar a amostra constantemente durante o resto do teste, movendo o aro para cima e para baixo, entre a superfície e fundo da amostra, a uma proporção regular de 20 ciclos completos por minuto;
7. O congelamento freqüente pode ser induzido pela fricção das paredes internas do tubo, com termômetro, ou pela adição de um pequeno fragmento congelado da substância;
8. Super-resfriamento pronunciado, pode causar desvios do padrão normal de mudanças de temperatura. Se isso acontecer, repetir o teste, introduzindo pequenas partículas da substância em teste, na forma sólida a intervalos de 1°C à medida que se aproxima a temperatura do ponto de congelamento esperado;
9. Anotar a leitura do termômetro do tubo cada 30 segundos;
10. Quando a temperatura da amostra permanecer constante, por um intervalo de 30 segundos, ou começar a subir a qualquer instante, parar a agitação. O calor de fusão está sendo liberado e qualquer movimento na amostra, pode interferir com a temperatura final;
11. Continuar a anotar a temperatura a cada 30 segundos até alcançar um máximo e começar a cair novamente;
12. A temperatura máxima é o ponto de solidificação.

Nota: As duplicatas devem concordar de 0,2°C entre si.

4.3.7.4 Referência

USP XIX - pág. 642.

Método oficial do AOAC e AOCS.

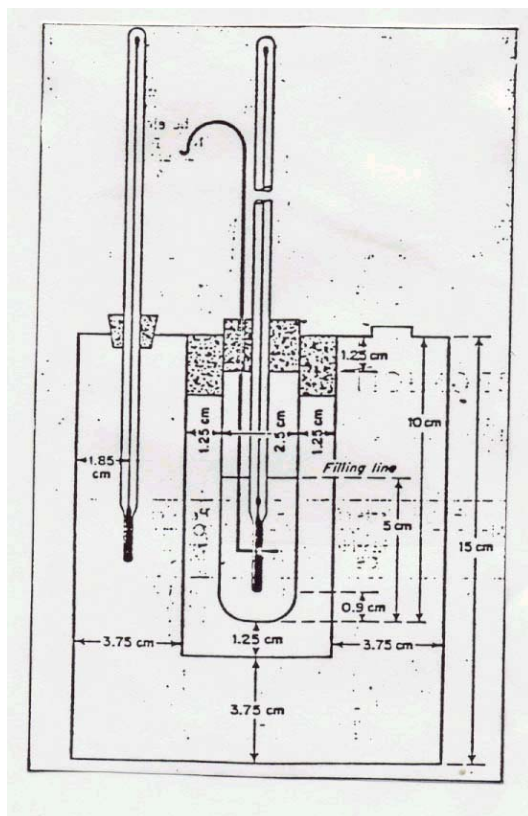


Figura 20 - Representação de montagem em bancada para análise de ponto de fluidez
 Fonte: Oxiteno Brasil ([2007])

4.4 Estudo do regime químico

O tratamento dos dados obtidos durante os experimentos que resultaram nos valores de taxa de reação e de razão molar ao longo da reação de etoxilação é exemplificado nas figuras 21 e 22. A metodologia de tratamento consiste em à partir dos dados coletados da massa de óxido por tempo de injeção, calcular a razão molar e a taxa de reação a cada minuto de reação.

A figura 21 representa graficamente a evolução da taxa de reação ao longo do ensaio. Os valores pontuais da taxa de reação foram calculados pelo coeficiente angular da regressão linear dos dados coletados durante o experimento.

As figuras 21 e 22 e a tabela 4, indicam o tratamento dado ao experimento de número 02/07. No exemplo foram considerados os dados de 5 em 5 minutos.

Tabela 4 - Resultados coletados durante experimento de etoxilação 02/07, onde são descritas além das condições de processo, a razão molar e a taxa de reação a cada minuto da reação.

T (min.)	Temp. °C	Pressão kgf/cm ²	Massa de EO (g)	nEO/nAL	Taxa por min. (molEO/molAL/min.)
2	145,0	1,6	36,4	0,3617	-
5	149,3	3,3	87,1	0,8651	-
10	148,7	3,5	172,5	1,7125	0,1691
15	148,5	3,4	248,8	2,4698	0,1512
20	147,9	3,4	316,6	3,1430	0,1375
25	146,9	3,4	383,4	3,8067	0,1289
30	145,5	3,4	440,5	4,3735	0,1173
35	145,2	3,4	498,4	4,9477	0,1176
40	149,3	3,5	546,0	5,4208	0,1007
45	148,7	3,4	596,4	5,9212	0,1101
50	148,5	3,4	643,6	6,3892	0,0945
55	147,9	3,4	684,8	6,7984	0,0962
60	146,9	3,4	725,7	7,2043	0,0993
65	146,1	3,4	759,7	7,5428	0,0956
70	146,4	3,4	797,2	7,9144	0,0129
72	146,5	3,5	806,5	8,0070	0,0110

Fonte: Elaborado pelo autor

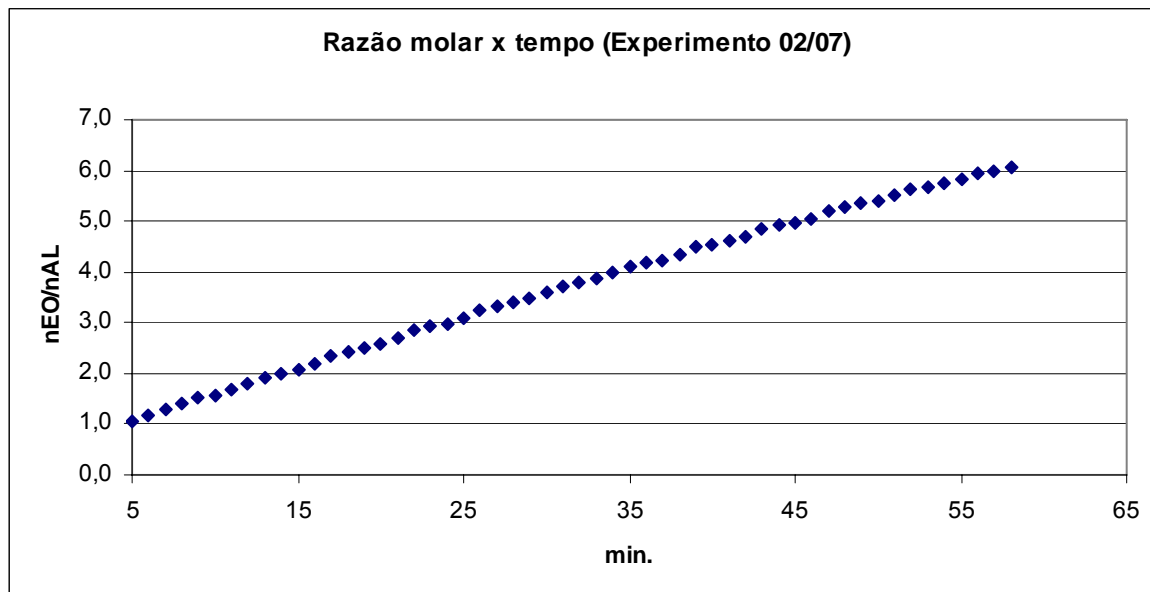


Figura 21 - Linha descreve a evolução do número de mols de óxido de etileno em relação ao número de mols de álcool laurílico presentes no reator durante a reação de etoxilação

Fonte: Elaborado pelo autor

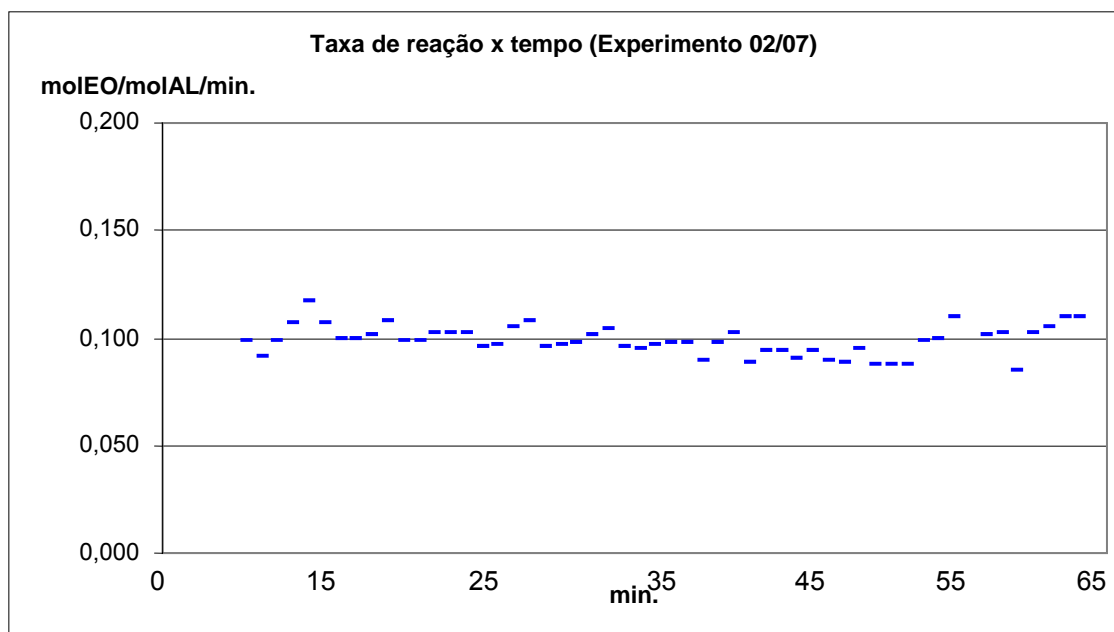


Figura 22 - Comportamento da taxa de consumo de óxido ao longo da reação

Fonte: Elaborado pelo autor

Para validação dos resultados experimentais do estudo comparativo de cinética de reação foi necessário avaliar e validar a região experimental em que se estabelece o regime químico.

Para este estudo foram realizados dez experimentos exploratórios, todos obedecendo ao procedimento descrito no item 4.2., tendo como variável manipulada a rotação do impelidor e a quantidade de catalisador utilizada, e como resposta a taxa de consumo de óxido de etileno durante a reação. Os valores apresentados para a taxa de reação foram obtidos com o cálculo da média dos valores pontuais.

Foi adotada a razão molar de 8 mols de EO para 1 mol de álcool graxo. A escolha se deve a necessidade de um ciclo de reação que permitisse a estabilização das variáveis de processo e propiciasse um número de dados representativo, só possível com reações de maior peso molecular.

A tabela 5 descreve as condições de processo utilizadas nos ensaios. A variação das massas tanto das matérias primas quanto do catalisador é explicada pelo controle de umidade realizado previamente a reação de etoxilação conforme procedimento já referenciado.

Tabela 5 - Avaliação da taxa de reação, com variação na rotação e na concentração de catalisador utilizada.

Experimento	Álcool graxo (g)	Óxido de etileno (g)	KOH 50% (g)	Temp. °C	Pressão Kgf/cm ²	RPM	Taxa (molEO/molAL/min.)
<i>CATALISE DE 0,42% DA MASSA DE ÁLCOOL</i>							
01/07	446,2	815,2	5,26	145	3,5	400	0,0639
02/07	447,2	815,0	5,25	145	3,5	600	0,1110
03/07	448,0	818,9	5,24	145	3,5	800	0,1770
04/07	446,9	816,0	5,25	145	3,5	1000	0,1882
05/07	476	790,0	5,56	145	3,5	1200	0,1951
<i>CATALISE DE 0,21% DA MASSA DE ÁLCOOL</i>							
06/07	492,0	840,0	2,85	145	3,5	400	0,0768
07/07	500,0	805,5	2,91	145	3,5	600	0,0699
08/07	501,1	849,3	2,62	145	3,5	800	0,1022
09/07	510	787,8	2,98	145	3,5	1000	0,0960
10/08	510	880	3,0	145	3,5	1200	0,0991
<i>CATALISE DE 0,30% DA MASSA DE ÁLCOOL</i>							
01/09	498,7	838,2	4,05	145	3,5	400	0,0702
02/09	499,3	840,1	3,99	145	3,5	600	0,0907
03/09	501,2	841,2	3,89	145	3,5	800	0,1401
04/09	489,7	839,2	4,11	145	3,5	1000	0,1183
05/09	495,3	830,2	3,96	145	3,5	1200	0,1469

Fonte: Elaborado pelo autor

Na literatura são reportados ensaios realizados em reator agitado com temperaturas entre 68,5 e 128°C. A agitação utilizada foi a necessária para a obtenção da saturação do substrato com o óxido de etileno, pois o incremento da rotação de agitação não influenciou a velocidade de reação. (SANTACESARIA, et al. 1992).

Nos ensaios realizados em que um reagente na fase gasosa é adicionado a substrato na fase líquida, a rotação do impelidor tem a tarefa de diminuir o diâmetro das bolhas de gás (EO), aumentando sua área de contato com a fase líquida (álcool). Esse aumento da área de contato é promovido por uma rotação maior, sendo crescente até o ponto que não mais limita a velocidade da reação. Desse ponto em diante, pode-se concluir que a velocidade de reação é proveniente da própria natureza da transformação das substâncias, eliminando-se a influência do transporte de massa.

A figura 23 apresenta o efeito da rotação sobre a velocidade da reação na concentração de catálise de 0,2% sobre a massa de álcool (89 mols de álcool por mol de KOH). Verifica-se que na região experimental destacada, não houve limitação no rendimento da reação devido à transferência de massa.

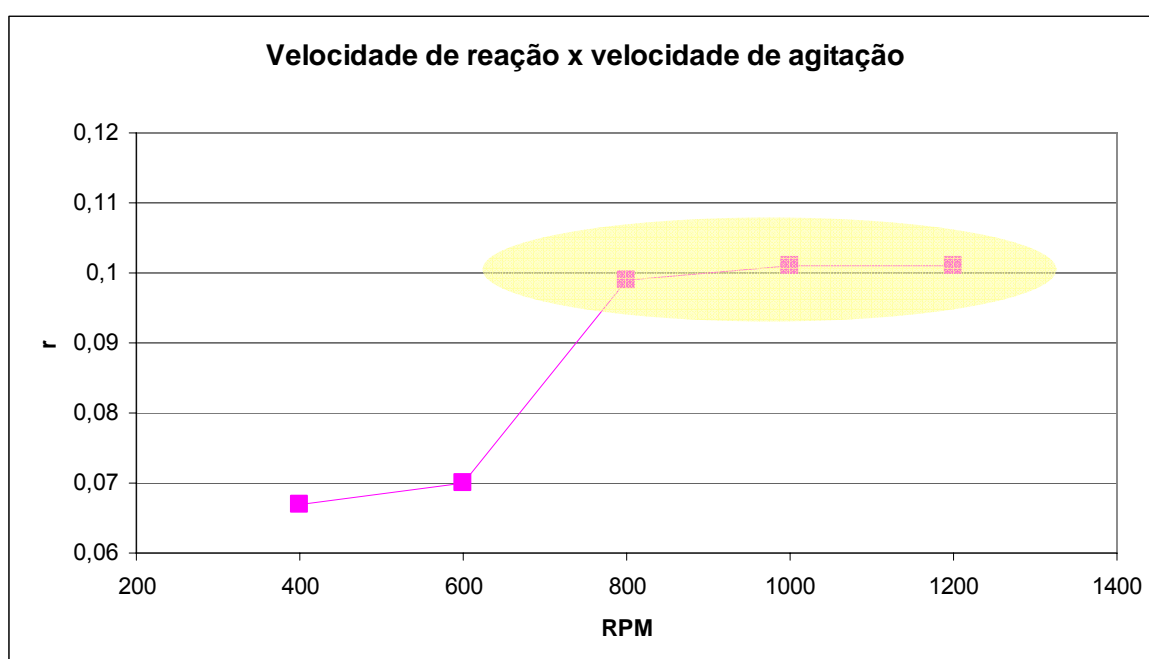


Figura 23 - Gráfico correlacionando a taxa de reação com a velocidade de rotação com catálise de 89 mols de álcool por mol de KOH

Fonte: Elaborado pelo autor

Para uma melhor avaliação da influência da concentração catalítica no estabelecimento do regime químico, novos experimentos com uma maior concentração de catalisador foram realizados. A figura 24 demonstra que a rotações próximas ou superiores a 1000 RPM a única influência a atuar na velocidade de transformação das substâncias é a própria velocidade de reação.

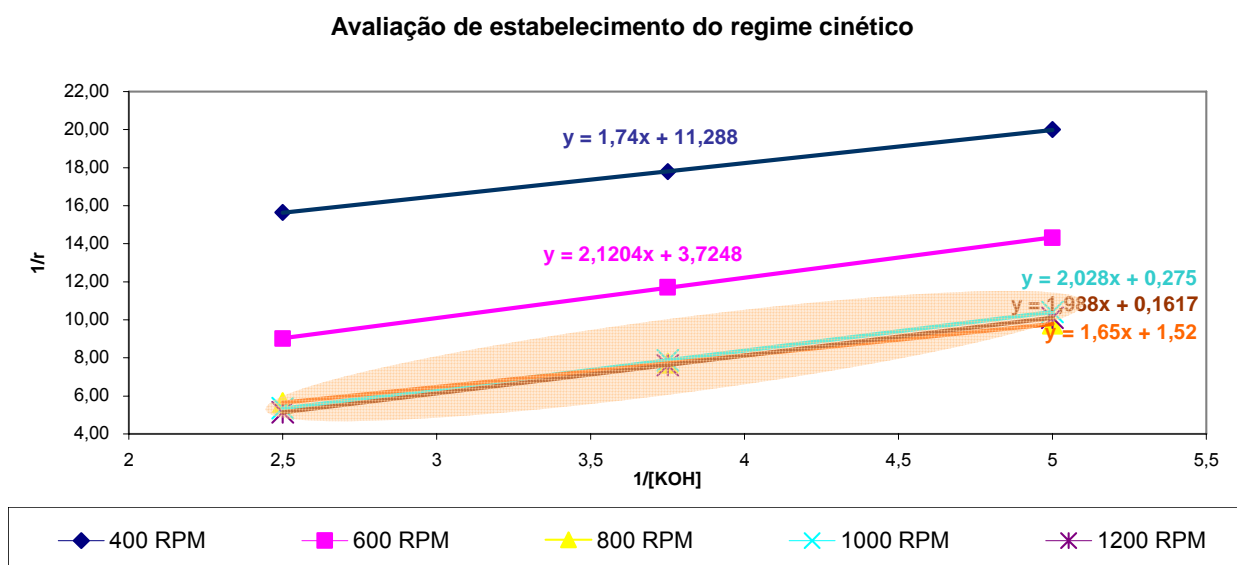


Figura 24 –Gráfico correlacionando a taxa de reação com a concentração de catalisador em vários patamares de rotação

Fonte: Elaborado pelo autor

Complementando a avaliação do estabelecimento do regime cinético uma estimativa dos coeficientes de transporte de massa na interface gás – líquido foi estipulada.

O x da equação das retas é o inverso da concentração de catalisador utilizado nos experimentos e seus valores estão descritos na tabela 6. Os valores de intercepto e dos coeficientes angulares encontrados nas equações das retas obtidas na figura 24, foram correlacionados com a equação descrita por Moesdijk. (MOESDIJK.C.G.M, 1979)

$$rEO = k_L \cdot S_L (C_i - C_s) = k_1 \cdot C_s$$

$$C_i - C_s = rEO/k_L \cdot S_L \quad (1^\circ \text{ igualdade})$$

$$C_s = rEO/k_1$$

$$C_i = rEO/k_L \cdot S_L + C_s = rEO/k_L \cdot S_L + rEO/k_1$$

$$C_i = r_{EO}(1/k_L * S_L + 1/k_1)$$

$$1/r_{EO} = 1/k_L * S_L * C_i + 1/k_1 * C_i * (1/[KOH])$$

Onde:

r_{EO} = mol EO/Mol Álcool/ min.

K_L = coeficiente de transporte de massa para o EO no líquido ao redor das bolhas.

S_L = área das bolhas por unidade de volume da fase líquida.

C_i = concentração de gás no filme líquido ao redor das bolhas.

K_1 = Constante cinética

C_S = concentração de sólido no filme líquido ao redor das bolhas.

Tabela 6 - Valores obtidos nas equações das retas correlacionadas com a equação de estimativa do coeficiente de transporte de massa na interface gás – líquido.

RPM	$1/k_L * S_L * C_i$	$1/k_1 * C_i$
	a - intercepto	b - coeficiente angular
400	11,289	1,744
600	3,7119	2,1189
800	1,851	1,519
1000	2,028	0,28
1200	1,988	0,16

Fonte: Elaborado pelo autor

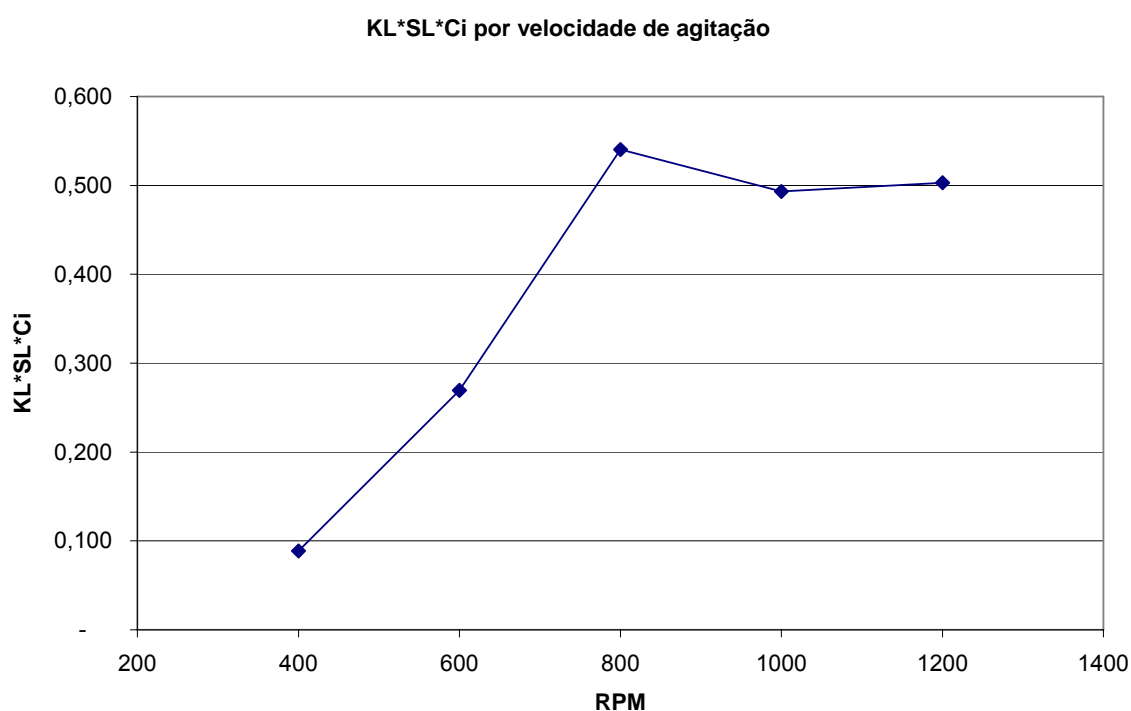


Figura 25 - Gráfico correlacionando os coeficientes de transporte de massa estimados com a velocidade agitação

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos valores de $k_L \cdot S_L \cdot C_i$ obtidos, foi construída a figura 25 que confirmou que a rotações superiores a 1000 RPM obtemos valores próximos ao estabelecimento do regime químico. Para uma determinação precisa do k_L seria necessario conhecer a concentração de óxido de etileno no filme líquido ao redor das bolhas (C_i). Entretanto esses valores não foram encontrados na literatura além de estar fora do escopo do presente trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão relatados os resultados das análises realizadas visando caracterizar os diferentes álcoois graxos.

▪ Distribuição carbônica

Estão caracterizadas abaixo as matérias primas utilizadas ao longo de todo o estudo.

As amostras foram submetidas ao mesmo tratamento e processo de detecção e caracterização descritas na seção 4.2.1.

A figura 26 representa a distribuição carbônica do **álcool natural** obtida após análise de CG. Pode-se observar a comprovação de uma distribuição livre de ramificações e exclusivamente formada por cadeias pares. Destacam-se as cadeias com 12 e na seqüência com 14 carbonos.

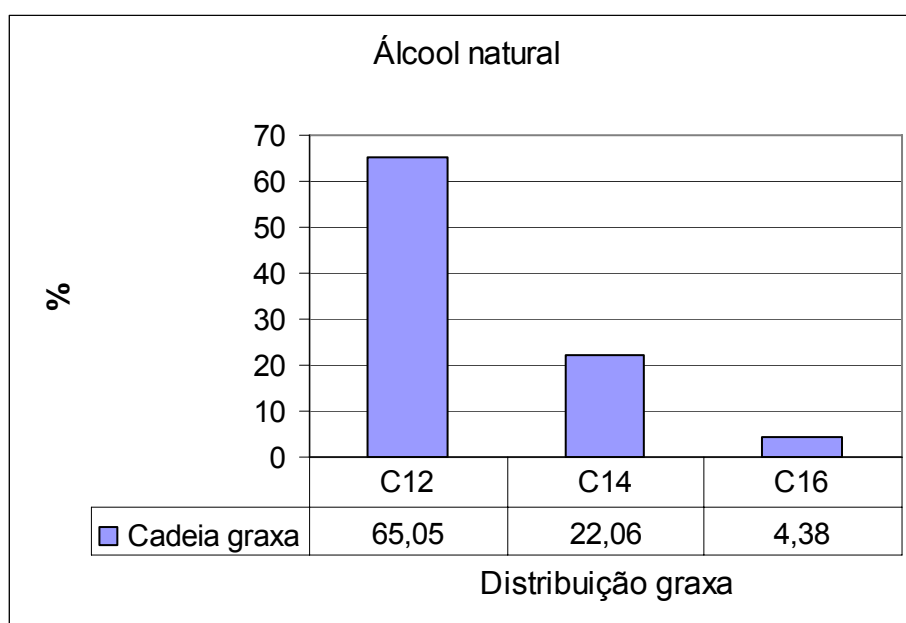


Figura 26 - Gráfico referente à distribuição carbônica dos álcoois naturais. Análise realizada por método cromatográfico

Fonte: Elaborado pelo autor

Já a figura 27 representa a distribuição carbônica do **álcool sintético** também obtido após análise de CG já descrita. Pode-se observar a comprovação de uma distribuição com presença de ramificações e com predominância de cadeias

ramificadas e ímpares. Destacam-se, além da cadeia com 12 carbonos sem ramificações, as cadeias com 13 e 12 carbonos ramificadas.

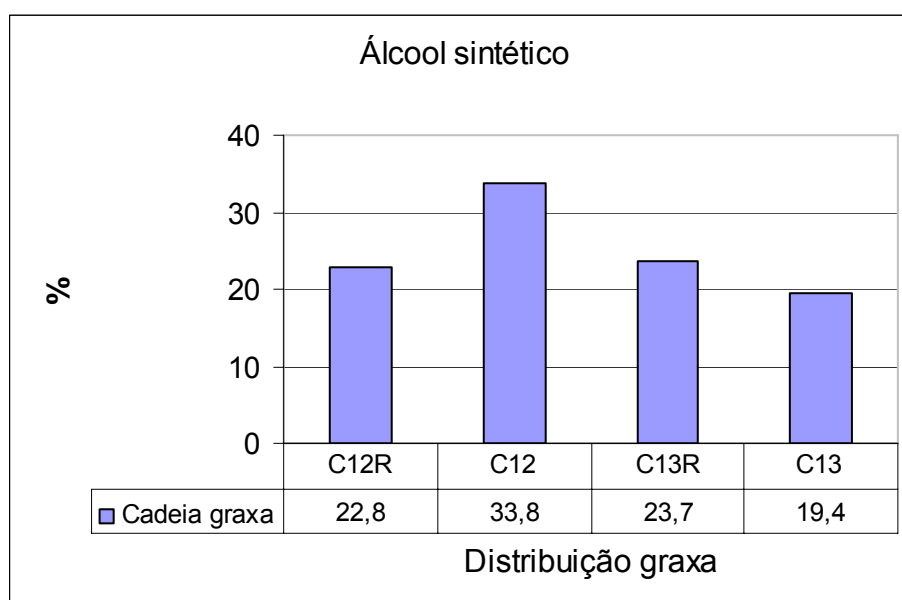


Figura 27 - Gráfico referente à distribuição graxa dos álcoois sintéticos. Análise realizada por método cromatográfico
Fonte: Elaborado pelo autor

- **Avaliação da influência de variáveis de processo na cinética de reação de etoxilação dos álcoois graxos sintéticos e naturais.**

Muitos trabalhos já foram publicados abordando aspectos cinéticos dos álcoois graxos (SANTACESARIA; IENGO; DI SERIO, 1999). Também são conhecidas as influências da temperatura, concentração catalítica e da pressão de reação nas velocidades das reações de etoxilação.

Com o intuito de avaliar a influência das diferentes, porém similares estruturas dos álcoois graxos de fonte sintética e natural na cinética de reação, o planejamento experimental descrito na tabela 7 foi executado tendo como resposta a taxa de reação.

A taxa de reação foi calculada pelo coeficiente angular da regressão linear dos dados coletados durante a reação. Os valores de massa de óxido de etileno

consumida durante a reação foram registrados minuto a minuto gerando graficamente uma regressão matemática linear.

Na tabela 7 encontram-se descritas a amplitude das variáveis estudadas e a resposta obtida. A grade experimental foi obtida com a construção de planejamento experimental fatorial.

Tabela 7 - Avaliação da taxa de reação, e as condições de processo avaliadas

Experimento	Temp. °C	Pressão Kgf/cm ²	%Cat.	MP	Taxa (molEO/molAL/min.)
11/07	145,0	3,5	0,42	Nat.	0,2675
12/07	125,0	5,0	0,62	Sint.	0,2886
13/07	165,0	2,0	0,62	Sint.	0,3651
14/07	165,0	5,0	0,62	Nat.	0,4403
15/07	145,0	3,5	0,42	Nat.	0,2309
01/08	145,0	3,5	0,42	Sint.	0,2093
02/08	145,0	3,5	0,42	Sint.	0,257
03/08	145,0	3,5	0,42	Nat.	0,2606
04/08	165,0	5,0	0,22	Sint.	0,0625
05/08	125,0	5,0	0,22	Nat.	0,0865
06/08	145,0	3,5	0,42	Sint.	0,2100
07/08	145,0	3,5	0,42	Nat.	0,2674
08/08	165,0	2,0	0,22	Nat.	0,1015
09/08	145,0	3,5	0,42	Sint.	0,2225
10/08	145,0	3,5	0,42	Nat.	0,2584
11/08	125,0	2,0	0,22	Sint.	0,0370
12/08	125,0	2,0	0,62	Nat.	0,2020
13/08	145,0	3,5	0,42	Sint.	0,2106

Fonte: Elaborado pelo autor

Tendo como base os dados obtidos e descritos na tabela 7, um tratamento estatístico foi realizado utilizando o software estatístico Minitab, já referenciado.

Na primeira fase de análise o planejamento experimental foi validado, com avaliações dos resíduos experimentais, análise de normalidade e aleatoriedade dos resíduos ao longo do planejamento.

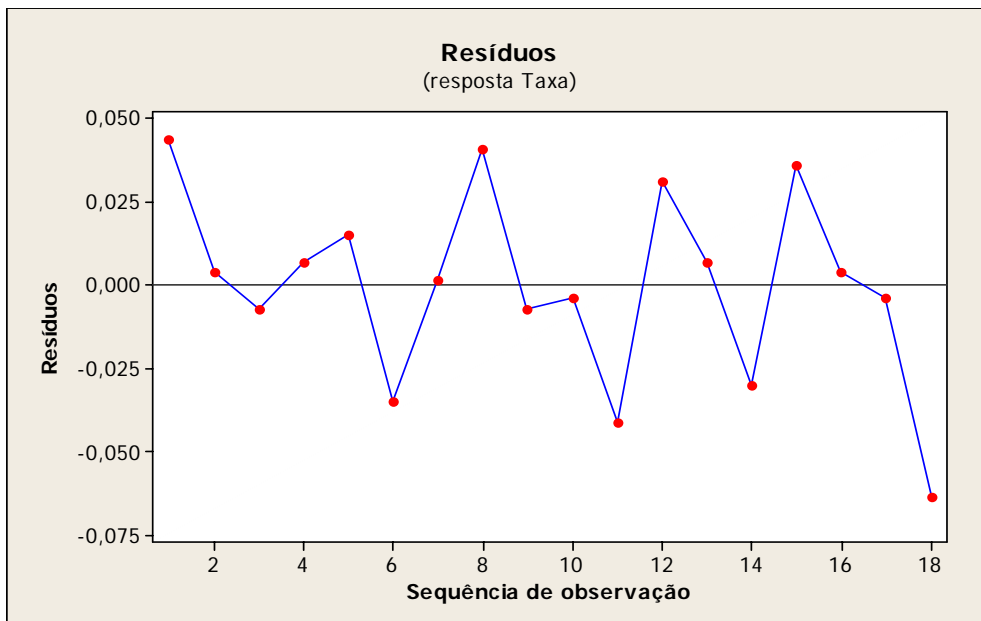


Figura 28 - Linha descreve dispersão normal dos resíduos ao longo do planejamento experimental, garantindo a aleatoriedade dos resultados

Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

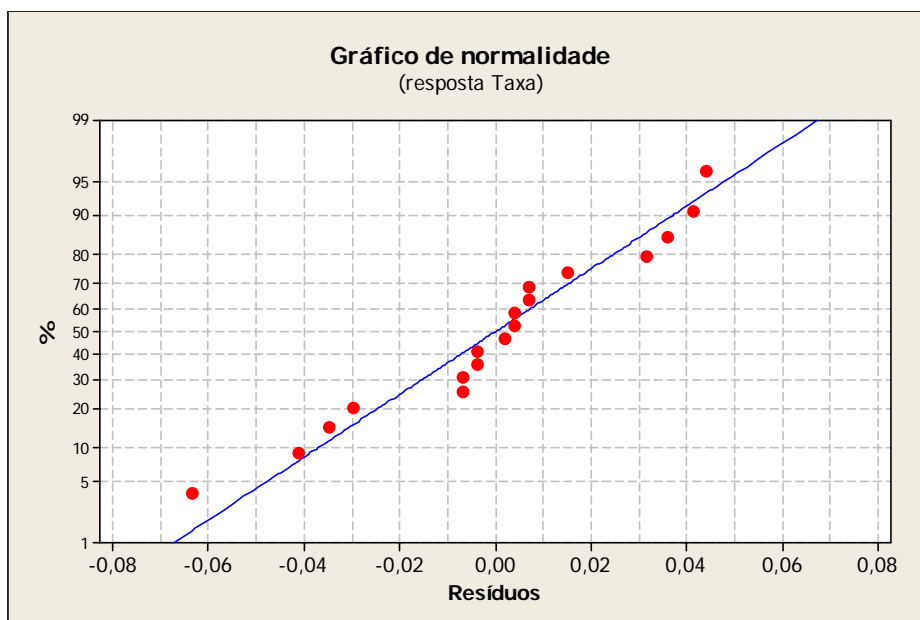


Figura 29 - Gráfico indicando a normalidade da distribuição
Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

Na segunda fase de análise, foram avaliadas a influência das variáveis de processo estudadas na resposta taxa de reação, classificando seus efeitos mais significantes e buscando estabelecer coeficientes matemáticos para cada variável.

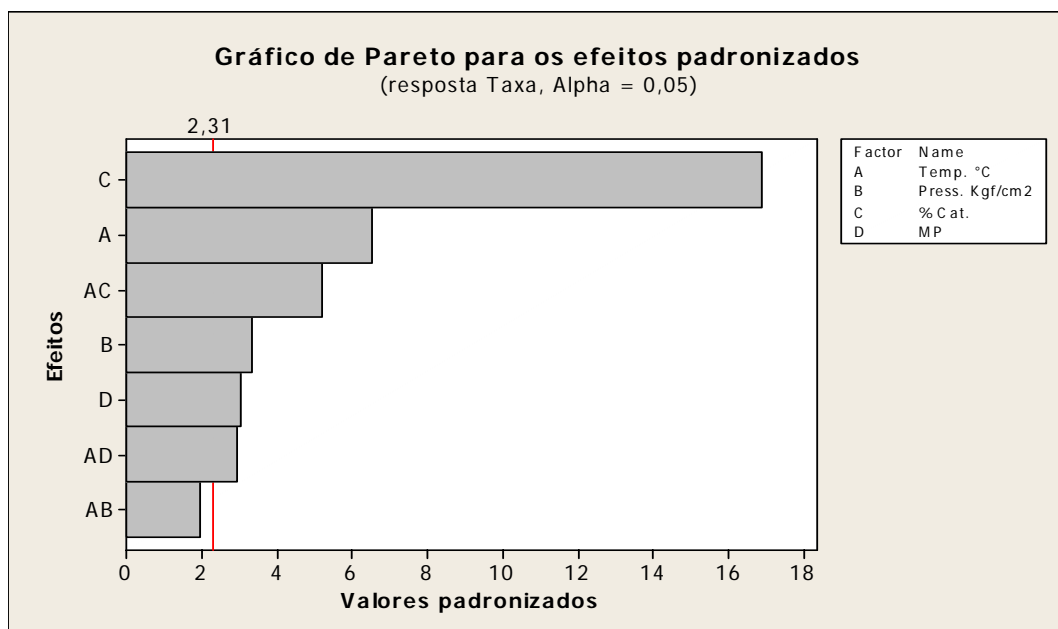


Figura 30- Representação gráfica de Pareto para os efeitos mais significantes. Os termos, cujas barras estiverem acima da linha vermelha pontilhada são os termos com efeitos significantes, para o valor de aceitação definido (95%).

Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

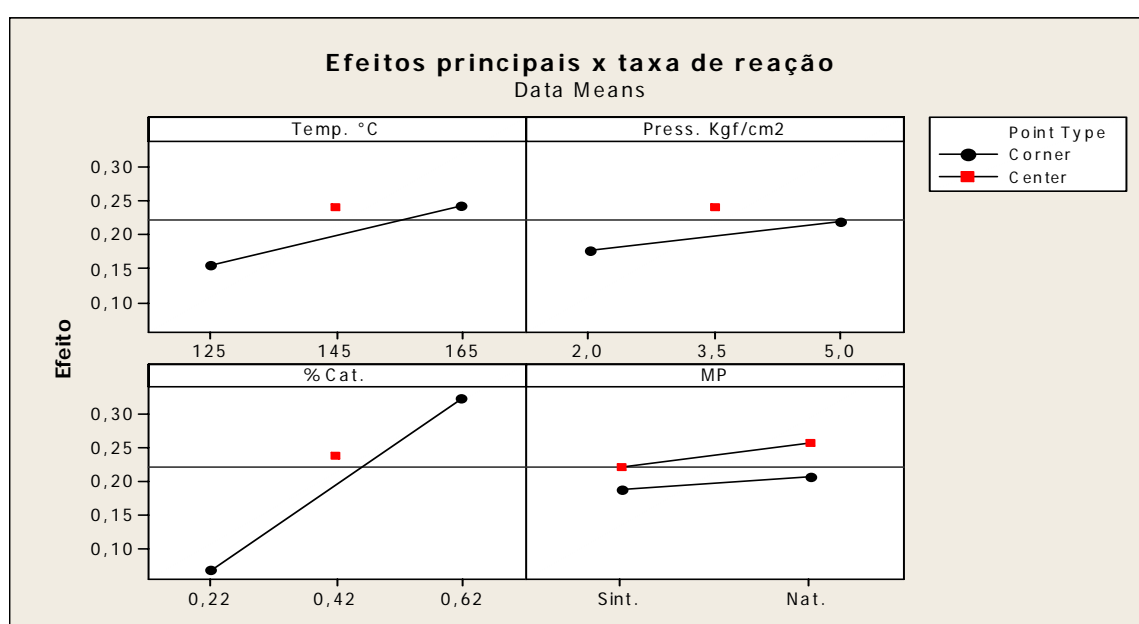


Figura 31 - Representação gráfica dos efeitos principais na variável Taxa de reação
Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

As figuras 28 e 29, validam os resultados obtidos no planejamento experimental, garantindo uma distribuição normal e aleatória dos resíduos, que são calculados pela diferença entre os valores reais e os ajustados pelo modelo.

Já a figura 30 avalia dentre todas as variáveis estudadas, quais foram mais significantes para aumentar a taxa de reação. Reforçada pela figura 31 que indica a influência dos efeitos principais (temperatura, concentração de catalisador e pressão do sistema) na resposta taxa.

Destacam-se a forte influência da variável concentração catalítica, juntamente com a temperatura e a interação dessas duas variáveis. Apesar de significativas, chama a atenção também à baixa influência das variáveis: pressão do sistema, fonte do álcool e suas interações.

Já na tabela 8, estão descritas as estimativas para os efeitos (coluna effect) e para os coeficientes (coluna coef) de cada termo (coluna term). A última coluna é o valor p . Com base na avaliação desse valor decidimos se determinado termo é significativo ou não. Nesse estudo o valor deverá indicar índices abaixo de 0,05 que foi o valor de significância adotado.

Tabela 8 - Valores estimados para resposta Taxa de reação versus ; Temp. °C; Press. Kgf/cm²; %Cat. e MP. No destaque os efeitos de maior significância

Estimated Effects and Coefficients for Taxa (coded units)						
TERM	EFFECT	COEF SE	COEF	T	P	
Constant		0,20618	0,017136	12,03	0,000	
Temp. °C	0,09141	0,04570	0,007018	6,51	0,000	
Press. Kgf/cm ²	0,04397	0,02198	0,006622	3,32	0,011	
%Cat.	0,24865	0,12432	0,007365	16,88	0,000	
MP	0,03062	0,01531	0,005020	3,05	0,016	
Temp. °C*Press. Kgf/cm ²	-0,02776	-0,01388	0,007088	-1,96	0,086	
Temp. °C*%Cat.	0,07016	0,03508	0,006741	5,20	0,001	
Temp. °C*MP	0,03892	0,01946	0,006649	2,93	0,019	
Ct Pt		0,03741	0,011778	3,18	0,013	

Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

O teste de R^2 demonstra o quanto os coeficientes estimados representam os dados reais ($R\text{-Sq} = 98,42\%$; $R\text{-Sq(adj)} = 96,63\%$). Nesse tipo de análise é importante determinar o quanto a linha de regressão representa os dados experimentais. Neste caso, se fez necessário calcular o R^2 de Pearson ou coeficiente de determinação.

Observando os dados acima, percebe-se uma forte correlação entre as variáveis, onde R está muito próximo de 100%. Conclui-se que as variáveis estudadas com seus efeitos e coeficientes estimados respondem por 98,42% da resposta Taxa de reação.

Na tabela 9, temos a análise de variância onde são testados os efeitos principais e as interações. Também avaliadas pelo valor p , observamos que os valores obtidos tanto para os efeitos principais quanto para suas interações são significantes, portanto, em se decidindo pela construção de um modelo abrangente, esses efeitos devem ser incluídos no modelo.

Tabela 9: Análise de variância com avaliação dos efeitos principais e suas interações. No destaque os efeitos mais significantes.

Analysis of Variance for Taxa (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Covariates	1	0,006518	0,000094	0,0000935	0,27	0,617
Main Effects	4	0,144510	0,144247	0,0360619	104,56	0,000
2-Way Interactions	3	0,016914	0,012580	0,0041932	12,16	0,002
Curvature	1	0,003479	0,003479	0,0034795	10,09	0,013
Residual Error	8	0,002759	0,002759	0,0003449		
Total	17	0,174181				

Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

Podemos notar a dimensão da diferença obtida na região central do planejamento experimental, quando se comparam apenas as variáveis fontes de álcool. A média dos valores obtidos indicam uma taxa de reação maior para a etoxilação do álcool graxo natural. Possivelmente a estrutura ramificada do álcool sintético dificulta sua difusão no meio reacional e seu conseqüente contato com as moléculas de óxido de etileno.

Means for Center Points

MP
Sint. 0,22188
Nat... ..0,25696

Buscando elaborar um modelo matemático que reproduza os resultados obtidos, foi realizada uma análise de regressão onde foi priorizada a avaliação entre as

variáveis independentes e principais (preditoras) e uma variável dependente (resposta), procurando obter uma equação que descrevesse esse relacionamento.

A tabela 10 apresenta o resultado da regressão e o teste de significância dos coeficientes. Também são apresentados o desvio padrão dos resíduos (S) e o coeficiente de determinação (R-Sq). Observa-se que pelo valor obtido por R-Sq, a variabilidade das variáveis independentes Temp. °C; Press. Kgf/cm²; é responsável por 84,2% da variabilidade da resposta taxa de reação.

Tabela 10 - Análise de regressão da Taxa versus Temp. °C; Press. Kgf/cm²; %Cat.

The regression equation is				
Taxa = - 0,416 + 0,00222 Temp. °C + 0,0144 Press. Kgf/cm² + 0,630 %Cat.				
Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-0,4160	0,1244	-3,34	0,005
Temp. °C	0,0022206	0,0007843	2,83	0,013
Press. Kgf/cm ²	0,01436	0,01046	1,37	0,191
%Cat.	0,63031	0,07843	8,04	0,000
S = 0,0443658 R-Sq = 84,2% R-Sq(adj) = 80,8%				

Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

Na tabela 11, temos a análise de variância para o teste de regressão, onde é avaliado se o modelo é válido como um todo. No caso demonstra-se que o modelo é significativo no nível (5%) adotado. Ou seja, o modelo de regressão estimado representa satisfatoriamente a relação existente entre as variáveis Temp. °C; Press. Kgf/cm² e %Cat e a resposta Taxa.

Tabela 11 - Análise de variância com avaliação do modelo.

<u>Analysis of Variance</u>					
Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	3	0,146625	0,048875	24,83	0,000
Residual Error	14	0,027557	0,001968		
Total	17	0,174181			

Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

- **Formação de Glicol**

Na seção 3.2.2.2 dessa dissertação foram abordadas as influências na formação do subproduto glicol. Fatores como temperatura, quantidade e tipo de catalisador tem sua influência destacada na literatura. Já a presença de água residual é consagrada como principal fonte de formação de glicol (ENEYART, 1987).

Entretanto, não foram encontradas avaliações que indicassem se existem diferenças dessas influências ao se utilizarem álcoois de diferentes fontes, com ou sem ramificações.

Foram adotados para esse estudo álcoois previamente etoxilados por 3 mols de EO. Sendo estes comumente usados como intermediários para etapas de sulfatação. Na sulfatação o processamento do glicol é altamente indesejável por gerar composto tóxico (dioxana).

- **Nos álcoois graxos naturais etoxilados**

Os resultados apresentados a seguir indicam a influência das variáveis manipuladas: temperatura, quantidade de catalisador e umidade inicial dos álcoois, na formação de glicol quando da utilização de álcoois graxos obtidos de fonte natural.

Na tabela 12, estão apresentadas as amplitudes das variáveis estudadas e as respostas obtidas. A grade experimental foi obtida com a construção de planejamento experimental fatorial.

Tabela 12 - Resultados para formação de glicol e as condições de processo avaliadas.

Experimento	Temp. °C	%Cat.	%Umid.	% Glicol
14/08	170	0,6	0,05	0,34
15/08	130	0,15	0,2	0,4
16/08	130	0,6	0,05	0,51
17/08	130	0,15	0,2	0,36
18/08	170	0,6	0,05	0,04
19/08	130	0,15	0,05	0,26
20/08	170	0,15	0,05	0,33
21/08	150	0,375	0,125	0,72
22/08	170	0,15	0,05	0,25
23/08	170	0,6	0,2	2,2
24/08	150	0,375	0,125	0,7
25/08	170	0,6	0,2	2,2
26/08	170	0,15	0,2	4,4
27/08	130	0,6	0,05	0,55
28/08	130	0,6	0,2	1,25
29/08	130	0,6	0,2	1,2
30/08	130	0,15	0,05	0,44
31/08	170	0,15	0,2	4,14

Fonte: Elaborado pelo autor

Com base nos resultados apresentados na Tabela 12, novo tratamento estatístico foi realizado utilizando o software estatístico Minitab.

As figuras 32 e 33 validam os resultados obtidos no planejamento experimental, indicando uma distribuição normal e aleatória dos resíduos.

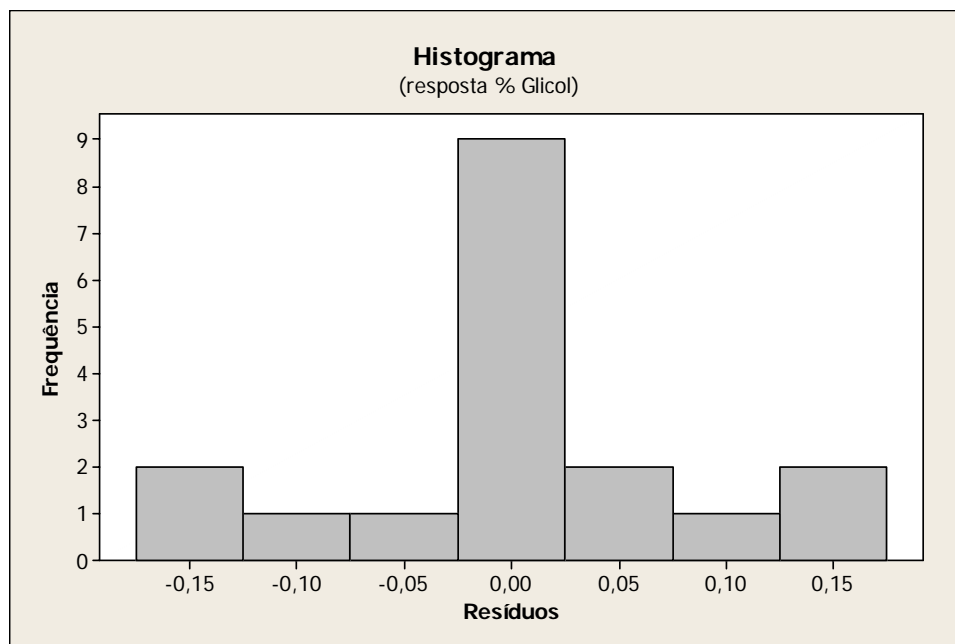


Figura 32 - Histograma que descreve dispersão normal dos resíduos
Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

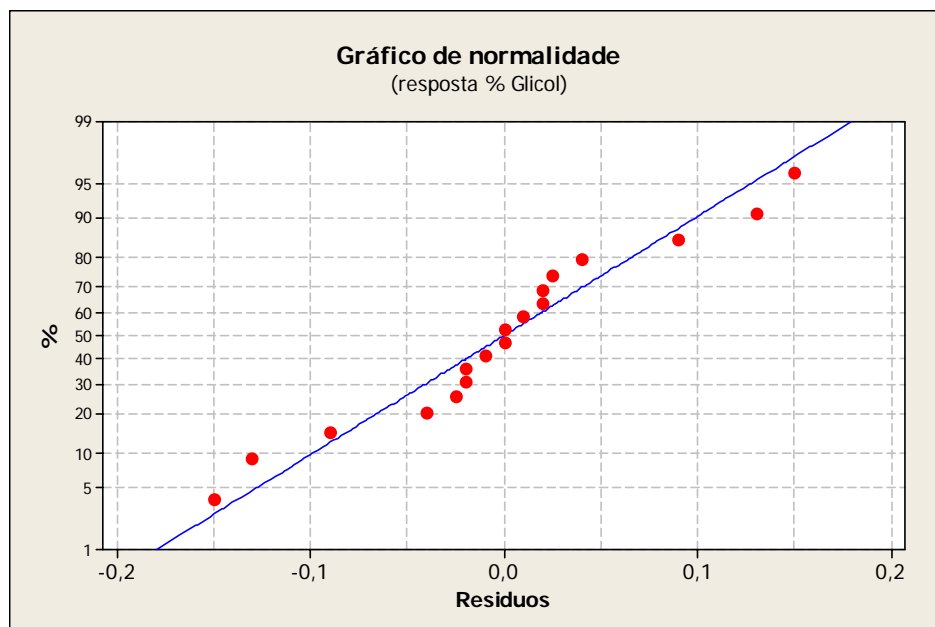


Figura 33 - Gráfico indicando a normalidade da distribuição dos resíduos
Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

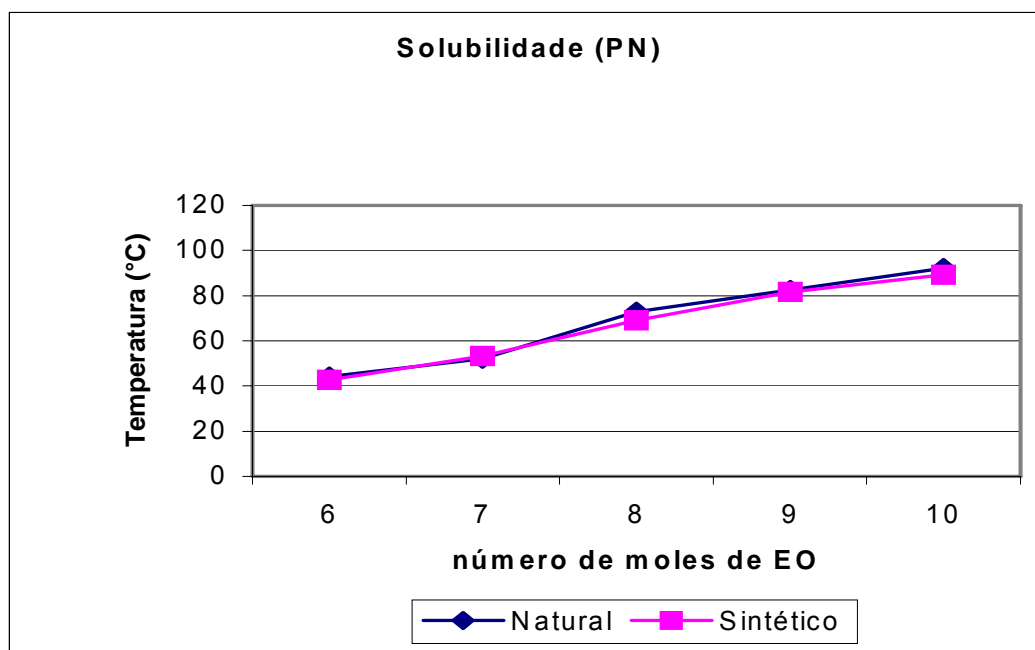


Figura 34 - Representação gráfica de Pareto para os efeitos mais significantes. Os termos, cujas barras estiverem acima da linha vermelha pontilhada são os termos com efeitos significantes para o valor de aceitação definido
Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

Já a figura 34 indica dentre as variáveis avaliadas, quais foram mais significantes para a formação do subproduto glicol. A figura 35 indica a influência dos efeitos principais (temperatura, umidade residual e concentração de catálise) na formação de glicol.

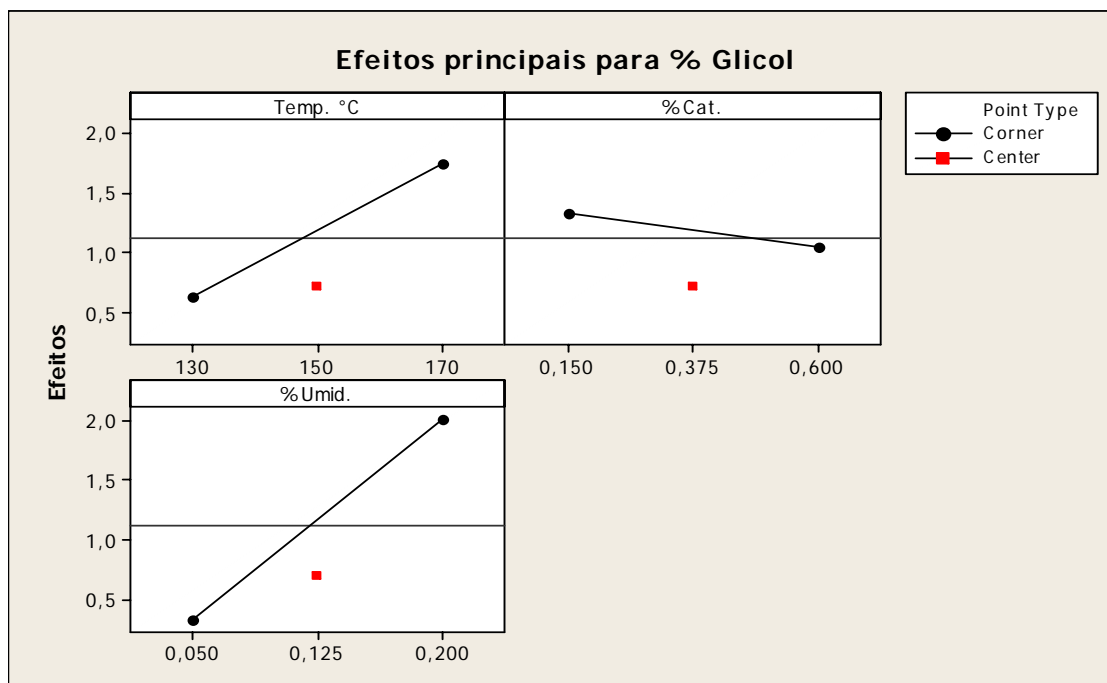


Figura 35 - Representação gráfica para os efeitos mais significantes
 Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

Destacam-se, nessa avaliação, a forte influência da variável umidade residual, juntamente com a temperatura, e a interação dessas duas variáveis. Chama a atenção também, à baixa influência da concentração catalítica.

Fica demonstrado que há a tendência de diminuição de formação de glicol quando se utiliza concentração catalítica maior que as comumente usadas. Essa tendência pode ser indicativa de que a cinética de reação com o óxido de etileno e a conseqüente formação de compostos polietoxilados deva ser sempre favorecida ou mantida. Sua ausência pode favorecer reações paralelas e a conseqüente formação de glicóis.

- **Nos álcoois graxos sintéticos etoxilados**

Os resultados apresentados a seguir indicam a influência das variáveis manipuladas: temperatura, quantidade de catalisador e umidade inicial dos álcoois, na formação de glicol quando da utilização de álcoois graxos obtidos de fonte sintética.

Na tabela 13 estão apresentadas as amplitudes das variáveis estudadas e as respostas obtidas. A grade experimental foi obtida com a construção de planejamento experimental fatorial.

Tabela 13 - Resultados para formação de glicol e as condições de processo avaliadas.

Experimento	Temp. °C	%Cat.	%Umid.	% Glicol
32/08	170	0,6	0,05	0,64
33/08	130	0,15	0,2	3,2
34/08	130	0,6	0,05	0,12
35/08	130	0,15	0,2	3,3
36/08	170	0,6	0,05	0,64
37/08	130	0,15	0,05	0,35
38/08	170	0,15	0,05	0,26
39/08	150	0,375	0,125	2
40/08	170	0,15	0,05	0,2
41/08	170	0,6	0,2	0,26
42/08	150	0,375	0,125	1,98
43/08	170	0,6	0,2	0,26
44/08	170	0,15	0,2	4,16
45/08	130	0,6	0,05	0,18
46/08	130	0,6	0,2	1,95
47/08	130	0,6	0,2	1,93
48/08	130	0,15	0,05	0,39
31/08	170	0,15	0,2	4,14

Fonte: Elaborado pelo autor

Com base nos resultados apresentados na tabela 13 novo tratamento estatístico foi realizado utilizando o software estatístico Minitab.

As figuras 36 e 37 validam os resultados obtidos no planejamento experimental, indicando uma distribuição normal e aleatória dos resíduos.

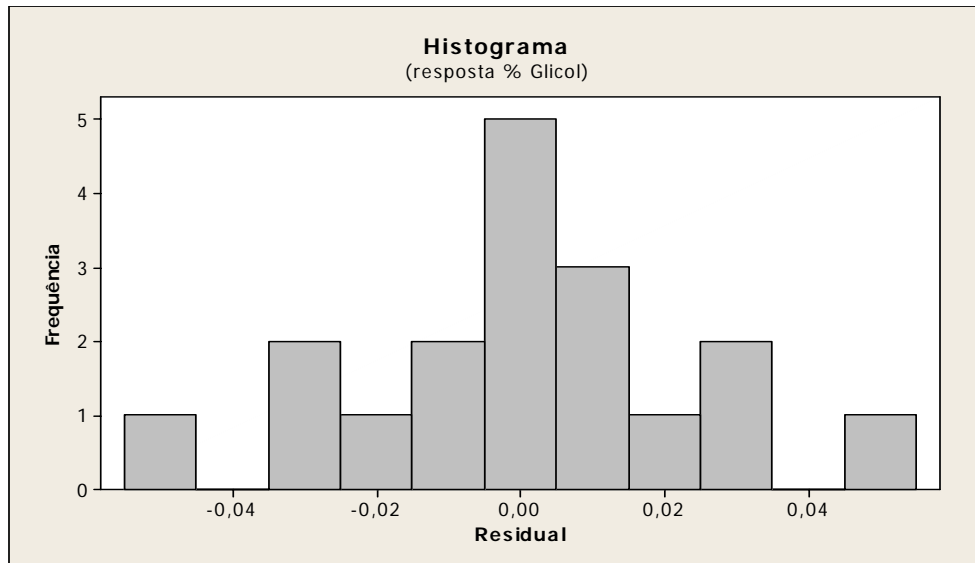


Figura 36 - Histograma que descreve dispersão normal dos resíduos
 Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

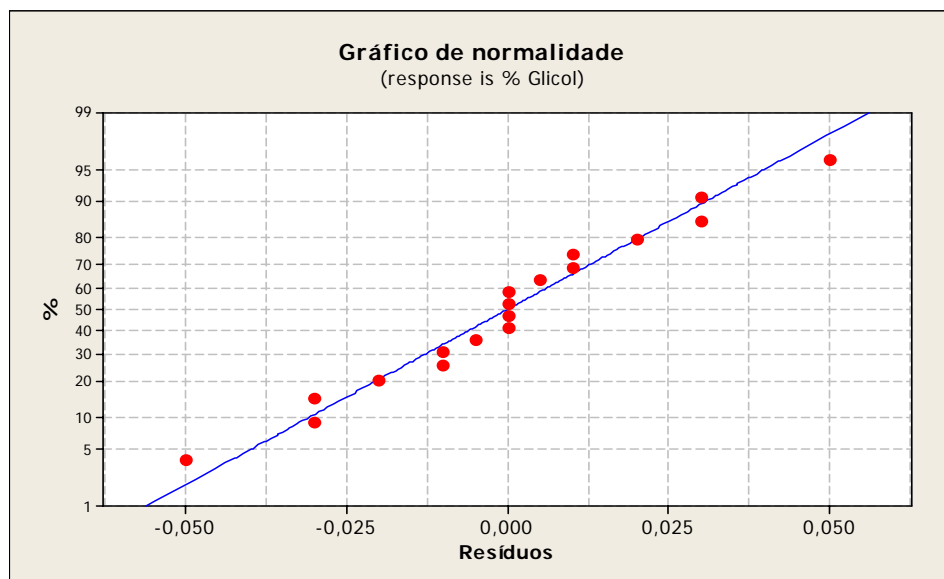


Figura 37 - Gráfico indicando a normalidade da distribuição dos resíduos
 Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

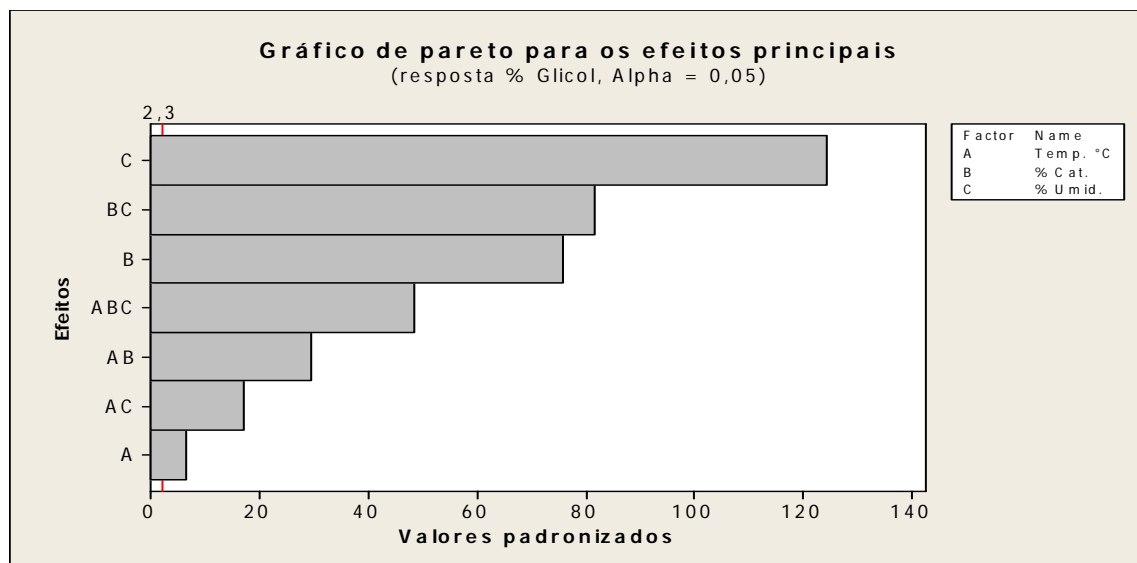


Figura 38 - Representação gráfica de Pareto para os efeitos mais significantes. Os termos, cujas barras estiverem acima da linha vermelha pontilhada são os termos com efeitos significantes, para o valor de aceitação definido.

Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

Já a figura 38 indica dentre as variáveis avaliadas, quais foram mais significantes para a formação do subproduto glicol. A figura 39 indica a influência dos efeitos principais (temperatura, umidade residual e concentração de catálise) na formação de glicol.

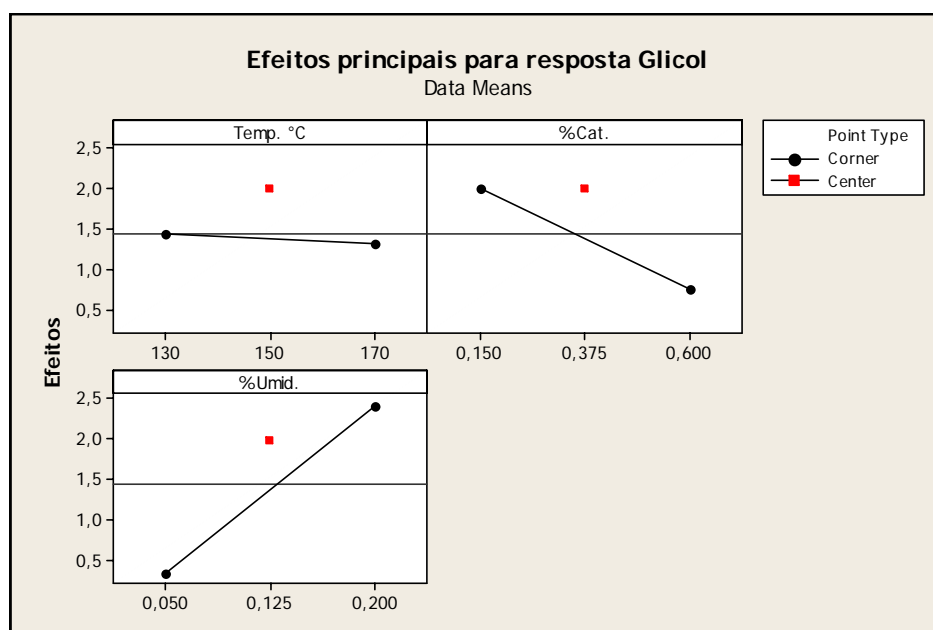


Figura 39 – Representação gráfica para os efeitos mais significantes
Fonte: Elaborado pelo autor com dados do Minitab Brasil ([2007])

Destacam-se, nessa avaliação, a forte influência da variável umidade residual, juntamente com a concentração catalítica, e a interação dessas duas variáveis. Também chama a atenção à baixa influência da temperatura

Assim como o observado nos álcoois graxos etoxilados de origem natural, fica demonstrado que há a tendência de diminuição de formação de glicol quando se utiliza concentração catalítica maior que as comumente usadas. Essa tendência pode ser indicativa de que a cinética de reação com o óxido de etileno e a conseqüente formação de compostos polietoxilados deva ser sempre favorecida ou mantida. Sua ausência pode favorecer reações paralelas e a conseqüente formação de glicóis.

5.1 Solubilidade

A seguir são apresentados os resultados da avaliação da solubilidade em água dos álcoois graxos etoxilados.

O método de avaliação (Ponto de névoa) foi descrito na seção 4.4.1 e indica a influência da cadeia carbônica e do ramal hidrofílico (polietoxilado) na solubilidade em água.

Os álcoois graxos etoxilados com menos de 4 mols de EO apresentam caracteristicamente baixa solubilidade em água devido a predominância da parcela lipofílica (graxa) na estrutura da molécula (DUARTE; CANSELIER, 2005). Sendo assim, foram adotadas para essa avaliação amostras etoxiladas com 6 até 10 mols de EO.

Os resultados obtidos estão descritos na tabela 14. Na figura 40 está a representação gráfica dos valores encontrados. Observa-se que na faixa de razão molar avaliada (de 6 a 10 mols de EO) a cadeia graxa, seja de origem natural ou sintética, não afeta a solubilidade em água.

Apesar das diferenças em suas cadeias graxas, o álcool natural com sua linearidade e os álcoois ramificados com suas cadeias ímpares, não foram observadas alterações no efeito de solvatação do ramal hidrofílico da molécula.

Tabela 14 - Resultados obtidos pela análise de ponto de névoa para diferentes razões molares de etoxilação dos álcoois graxos.

Álcool natural		Álcool sintético	
Mols de EO	PN (°C)	Mols de EO	PN (°C)
6	44,2	6	42,6
7	52	7	53,2
8	72,8	8	69
9	82,6	9	81,8
10	92,2	10	89,2

Fonte:Elaborado pelo autor

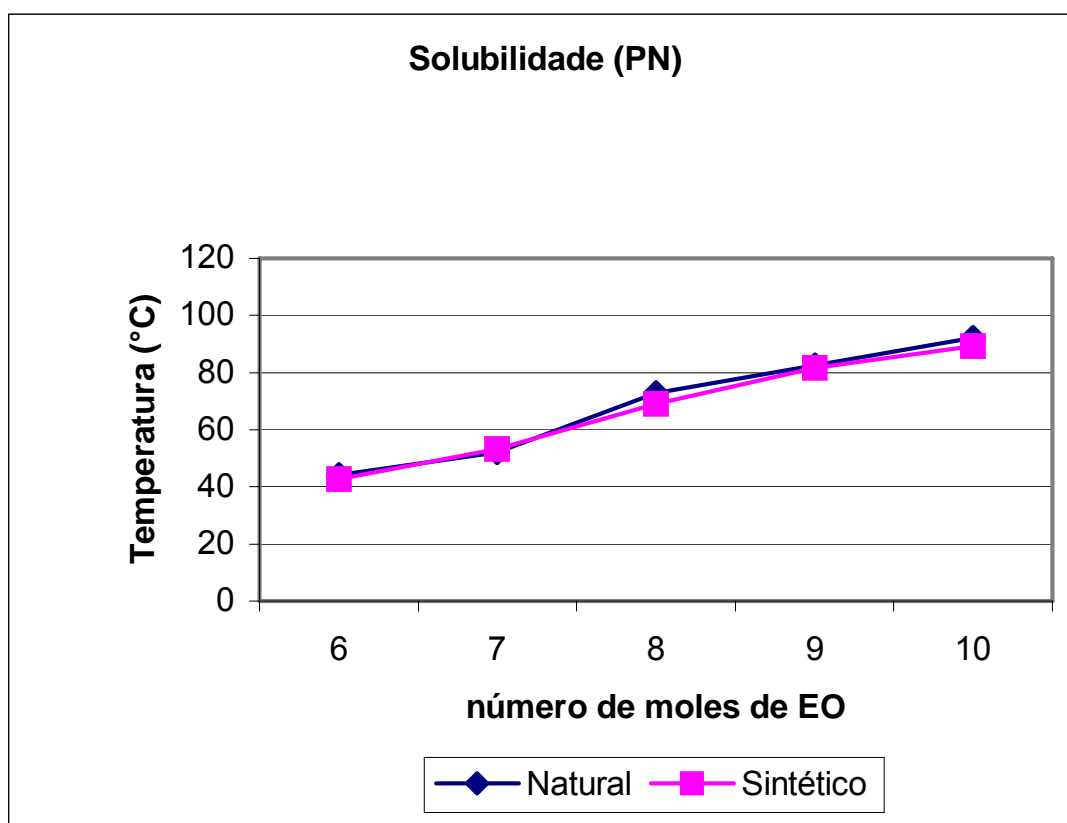


Figura 40 - Gráfico que relaciona grau do ponto de turvação, com o grau de etoxilação de cada álcool estudado

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2 Molhabilidade (umectação)

São conhecidos os impactos que diferentes estruturas moleculares e suas conseqüentes forças de atração causam no comportamento da umectação. A tensão interfacial reflete as diferenças das forças de atração atuando nas moléculas da interface como provável resultado das diferenças estruturais ou de composição da molécula.

O efeito das diferentes estruturas dos álcoois no fenômeno de umectação, onde o tensoativo age diminuindo o ângulo de contato entre a interface líquida (solução) e a sólida (fibra) foram avaliadas segundo metodologia referenciada na seção 4.3.3.

Devido a sua solubilidade e faixa de HLB, foram selecionados para essa avaliação os álcoois etoxilados com 7 e 8 moles de EO.

A tabela 15 relata os resultados obtidos nas diferentes concentrações indicadas pela metodologia.

Tabela 15 - Medidas das avaliações de umectação para cada produto etoxilado, em .segundos

Concentrações	0,25 g/L	0,50 g/L	0,75 g/L	1,00 g/L
Amostra	Tempo médio de umectação			
7 EO Sintético	1 min. e 3 seg.	22 seg.	11 seg.	7 seg.
7 EO Natural	1 min. e 32 seg.	31 seg.	18 seg.	12 seg.
8 EO Sintético	1 min. e 56 seg.	31 seg.	18 seg.	12 seg.
8 EO Natural	3 min.	48 seg.	27 seg.	25 seg.

Fonte: Elaborado pelo autor

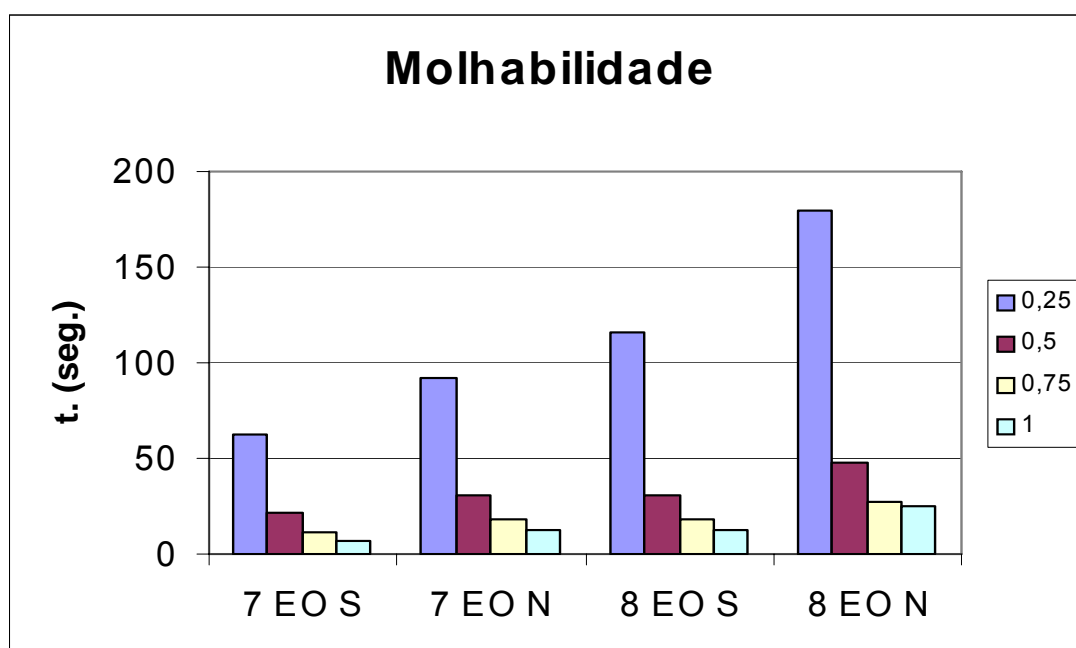


Figura 41 - Gráfico representativo dos valores obtidos nos testes de molhabilidade (em segundos)

Fonte: Elaborado pelo autor

Conforme representado na figura 41, nota-se uma melhor resposta dos álcoois sintéticos ao fenômeno de umectação. Isto indica uma maior presença de monômeros, que são atuantes na redução da tensão superficial na interface sólido – líquido. (PISCUREANU; ARION, 1997). A seção 5.3 irá detalhar a influência das formações micelares ou de seus monômeros na redução da tensão superficial na interface sólido – líquido.

5.3 Tensão superficial

Como complemento ao item de avaliação do fenômeno de umectação dos álcoois etoxilados, foram realizadas análises de TS pelo método de gota pendente já referenciado, com avaliação da região de obtenção da CMC como descrito na seção 3.6.4.

Essa avaliação servirá como referência e apoio às conclusões geradas na avaliação de umectação.

Os resultados apresentados na tabela 16 e ilustrados na figura 42 mostram tendência a diferenças entre álcool sintético e natural, sendo observadas regiões prováveis de ocorrência da CMC ligeiramente diferentes. As amostras produzidas com álcool sintético necessitam de uma concentração maior para atingirem a CMC.

Uma explicação possível para os resultados descritos é que tensoativos de cadeia linear (álcool natural) apresentam estruturas moleculares favoráveis a organização de micelas, possuindo uma CMC mais baixa em relação aos de cadeia ramificada (álcool sintético), que apresentam maior dificuldade de organizar micelas e uma CMC maior. Por consequência dessa pior organização micelar, a solução composta pelos AE sintéticos apresenta uma quantidade maior de monômeros livres em solução. Esses são os principais responsáveis pela quebra de tensão na interface.

Tabela 16 - Resultados das medidas de TS em diferentes concentrações

Solução, g.L⁻¹	AE 7 EO Natural	AE 7 EO Natural	AE 7 EO Sintético	AE 7 EO Sintético
0,0034	54,24	53,02	54,84	53,40
0,0054	50,75	48,69	50,26	49,70
0,010	43,66	42,97	43,67	42,23
0,030	32,14	32,34	31,65	31,03
0,050	31,33	31,44	29,61	29,21
0,100	30,39	30,34	29,26	28,98
0,150	30,22	30,21	-	-
0,500	30,03	30,01	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor

Observações:

- As áreas sombreadas em amarelo representam a região provável da CMC.

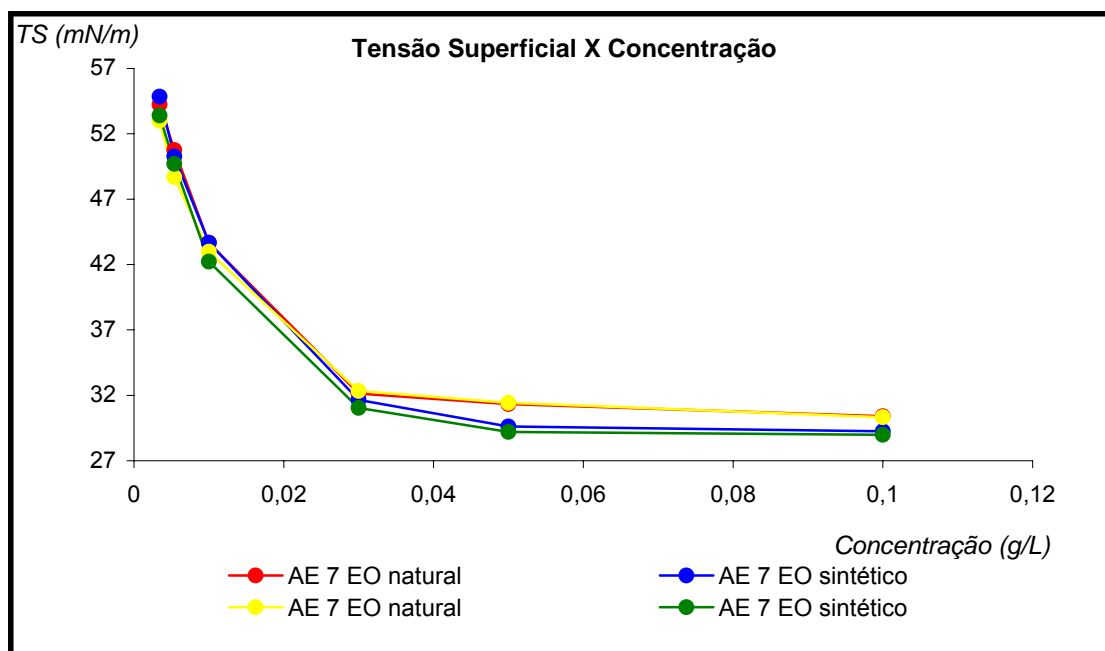


Figura 42 - Representação gráfica dos valores de TS com a caracterização da região de atingimento da CMC

Fonte: Elaborado pelo autor

5.4 Formação de espuma

A formação de espuma é um efeito conseqüente da característica de cada tensoativo em migrar de sua estrutura micelar para novas interfaces criadas (admissão de ar na fase líquida). A admissão de ar em soluções de tensoativos acima de sua CMC pode provocar a formação de espuma em dimensões e graus de retenção (estabilidade da coluna de espuma) diferentes (SCHIK, 1967).

Os resultados a seguir exploram o impacto das diferentes estruturas dos álcoois etoxilados nessa reorganização após contato com nova fase (ar), provocada pelo método de Ross Miles, já referenciado na seção 4.3.5.

A tabela 17 contém os valores obtidos após análise de formação de espuma. Devido ao seu HLB e sua solubilidade em água foram selecionados os AE com 7 e 8 moles de EO.

Tabela 17 - Valores obtidos para coluna de espuma ao longo do tempo, com suas médias e desvios

Tempo (s)	8 EO Natural(mm)		Média (s)	Desvio (s)	8 EO Sintético		Média (s)	Desvio (s)
	1° leitura	2° leitura			1° leitura	2° leitura		
0	160	160	160,00	0,00	140	142	141,00	1,41
15	156	154	155,00	1,41	134	138	136,00	2,83
30	155	152	153,50	2,12	130	135	132,50	3,54
60	152	150	151,00	1,41	128	132	130,00	2,83
120	150	146	148,00	2,83	125	128	126,50	2,12
300	145	144	144,50	0,71	120	125	122,50	3,54
	Retenção: 90,31 %				Retenção: 86,88 %			
Tempo (s)	7 EO Natural(mm)		Média (s)	Desvio (s)	7 EO Sintético		Média (s)	Desvio (s)
	1° leitura	2° leitura			1° leitura	2° leitura		
0	140	145	142,50	3,54	150	145	147,50	3,54
15	130	135	132,50	3,54	140	140	140,00	0,00
30	126	130	128,00	2,83	135	134	134,50	0,71
60	123	127	125,00	2,83	133	128	130,50	3,54
120	120	125	122,50	3,54	130	127	128,50	2,12
300	118	122	120,00	2,83	125	123	124,00	1,41
	Retenção: 84,21 %				Retenção: 84,07 %			

Fonte: Elaborado pelo autor

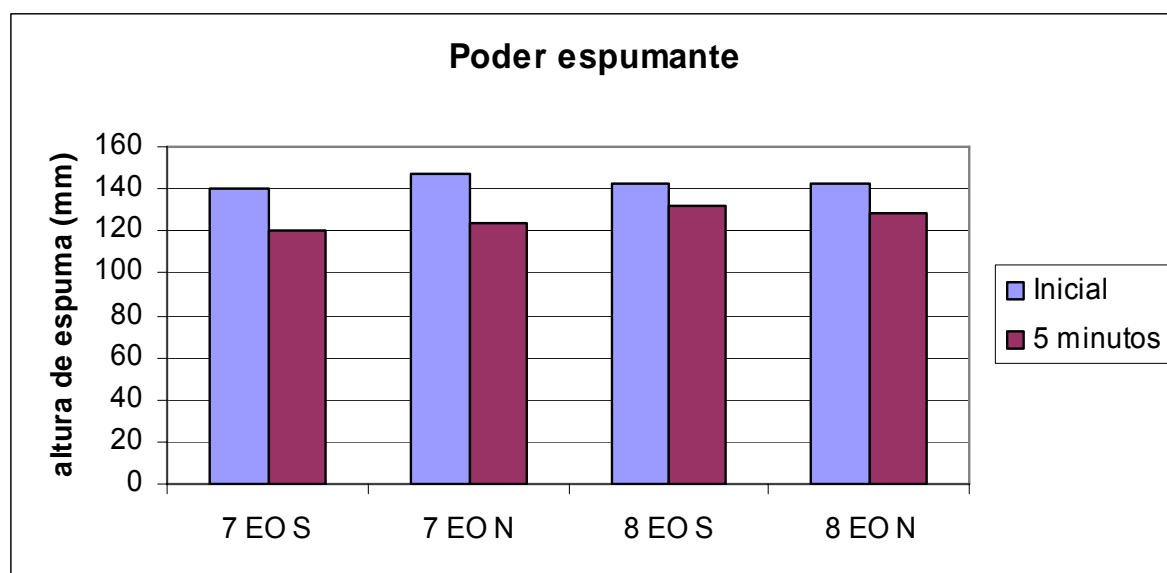


Figura 43 - Representação gráfica das alturas das espumas medidas pelo método Ross-Miles

Fonte: Elaborado pelo autor

Conforme demonstrado na figura 43, não foram observadas diferenças significantes na formação de espuma, nem mesmo nos tempos de retenção. As diferenças estruturais dos tensoativos não afetaram a reorganização dos surfactantes na nova interface (ar) na região avaliada pelo método.

5.5 Densidade absoluta

Nas análises de densidades realizadas e descritas na tabela 18, ficou demonstrado que a densidade dos produtos etoxilados obtidos com o álcool sintético possuem densidade levemente maior que a dos produtos obtidos com o álcool natural.

Tabela 18 - Resultados de densidade por moles de EO.

Mols de EO	Densidade 25°C.	
	AE Natural	AE Sintético
2	0,9067	0,9139
3	0,925	0,9322
6	0,9744	0,9841
7	0,9801	0,9896
8	0,9935	0,9995
9	1,0025	1,0079
10	1,0121	1,0149

Fonte: Elaborado pelo autor

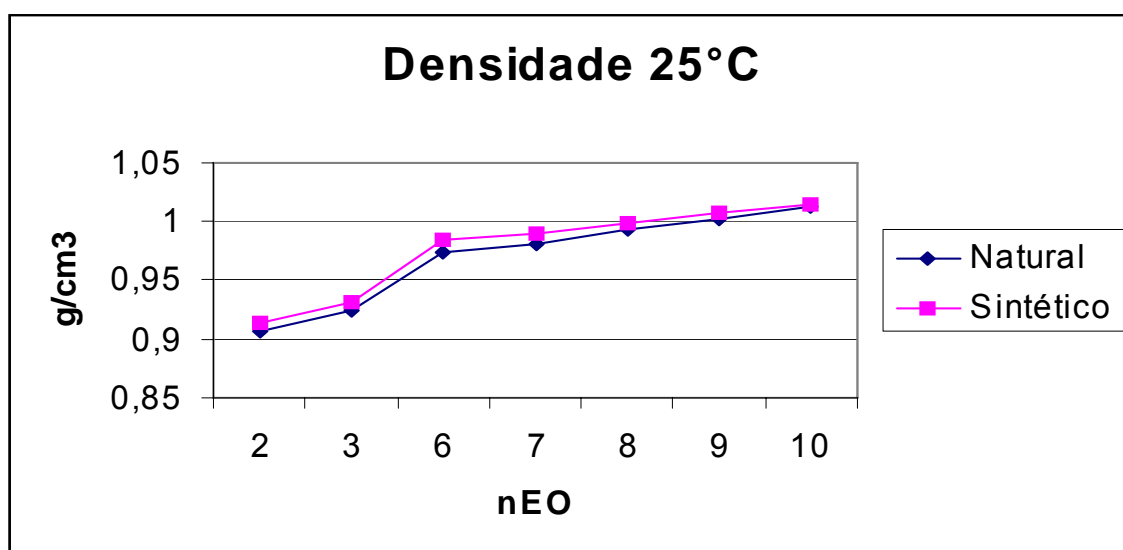


Figura 44 - Valores de densidade em função do número de mols de EO
Fonte: Elaborado pelo autor

5.6 Avaliação reológica

As diferentes estruturas dos álcoois graxos etoxilados avaliados indicam diferentes comportamentos reológicos. A configuração linear dos alcoóis naturais influencia a organização de suas moléculas em estruturas mais compactas, quando resfriados a temperaturas mais baixas.

As ramificações presentes no álcool sintético indicam uma dificuldade maior de formação de estruturas organizadas quando submetido a baixas temperaturas. Tal característica acaba por provocar uma melhor fluidez (escoamento).

Já os álcoois naturais com sua estrutura linear acabam por proporcionar uma melhor organização a baixas temperaturas provocando aumento da viscosidade com conseqüente redução da capacidade de escoamento.

5.6.1 Ponto de fluidez

Com o objetivo de avaliar a temperatura mínima de escoamento, adotou-se a metodologia de avaliação de ponto de fluidez.

Conforme o representado na figura 45, o menor ponto de fluidez dos álcoois naturais é devido ao fato das cadeias lineares terem maior facilidade para se organizar e se cristalizar. O que não ocorre tão facilmente com as cadeias ramificadas constituintes do álcool sintético. Verifica-se nas figuras que quanto maior o grau de etoxilação, maior é a temperatura do ponto de fluidez indicando uma maior escoabilidade mesmo a baixas temperaturas.

Nota-se, na figura 45, que de fato ha uma aproximação dos valores de temperatura mínima de escoamento quando do aumento do grau de etoxilação (ramal hidrofóbico).

Esse comportamento a baixas temperaturas propicia aos álcoois sintéticos uma característica que pode ser relevante quando de sua utilização em formulações utilizadas em regiões mais frias.

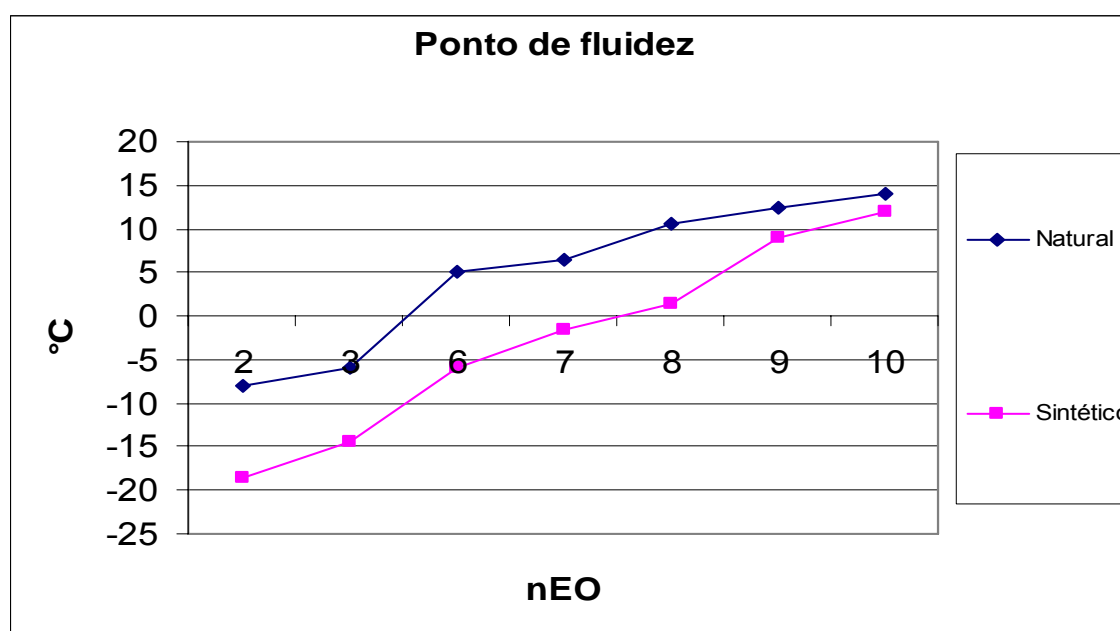


Figura 45 - Ponto de fluidez em função do grau de etoxilação
Fonte: Elaborado pelo autor

5.6.2 Viscosidade

Como avaliação complementar ao ponto de fluidez, curvas de viscosidade foram geradas para os AE com 3, 7 e 9 mols de EO.

Os resultados apresentados na figura 46, demonstram o esperado aumento gradual dos valores de viscosidade quando da redução de temperatura e do aumento do grau de etoxilação. Entretanto, pode-se observar que as curvas referentes aos AE de origem sintética apresentam valores sempre inferiores aos de origem natural.

Esse efeito reológico dos AE de origem sintética reforça as observações feitas quando da avaliação de fluidez indicando melhor manuseio deste devido a manutenção de viscosidade a baixas temperaturas.

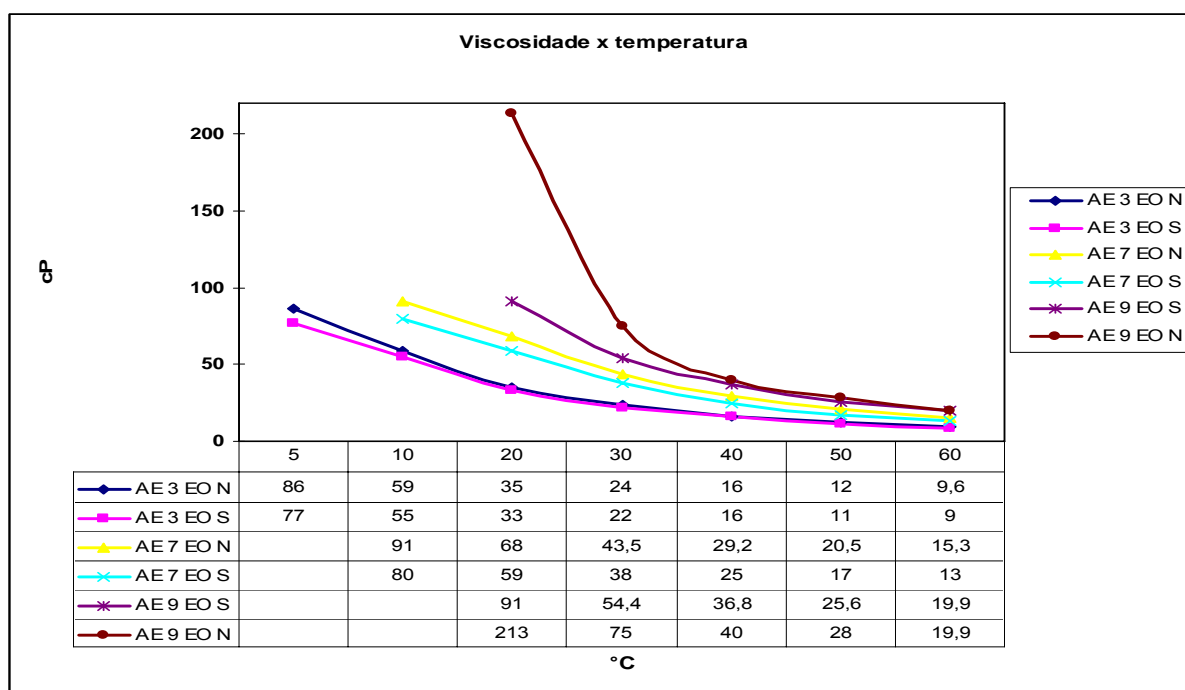


Figura 46 - Curvas de viscosidade do AE EO de origem sintética e natural com aumento gradual do grau de etoxilação e da temperatura

Fonte: Elaborado pelo autor

5.7 Comparação entre os álcoois etoxilados sintetizados em piloto com os obtidos em escala industrial

As amostras utilizadas nos estudos comparativos entre os álcoois graxos de origem sintética e natural foram obtidas por síntese em reator piloto em equipamento já descrito na seção 4.1.1. Também foram coletados diretamente da unidade fabril que utiliza tecnologia descrita na seção 3.2.3, com utilização de recirculação externa e mistura da fase gasosa com a fase líquida em misturador tipo Venturi.

Eventuais diferenças entre os produtos obtidos por uma ou outra escala ou tecnologia, podem resultar em desvios nos resultados das caracterizações e aplicações dos AE. Sendo assim, uma avaliação comparativa entre os dois processos e seus impactos nas caracterizações foi elaborada.

Especificamente para essa avaliação foram selecionadas bateladas realizadas em piloto e em escala industrial dos AE com 7 mols de EO por mol de álcool. Essa escolha se deve a sua usual produção em escala industrial e também por sua característica de solubilidade em água, que permitiu ampliar o leque de análises comparativas.

Foram selecionadas as seguintes caracterizações e análises de performance:

- Molhabilidade (umectação), também abordado na seção 5.2;
- Ponto de fluidez, abordado na seção 5.6.1;
- Distribuição carbônica analisada pela técnica de LC/MS em que se determina a presença de íons correspondentes a álcool graxo etoxilado de cadeia C12, C12+R, C13+R, C14.

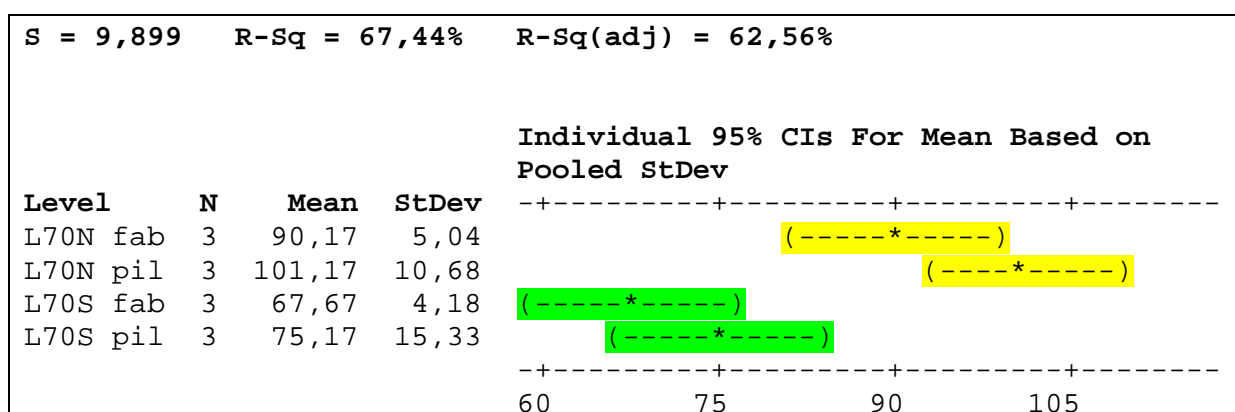
Tabela 19 - Valores obtidos nas análises e caracterizações selecionadas para o estudo comparativo.

Amostra	Umectação para concentração 0,25 g/L (seg.)	Ponto de Fluidez (°C)	Distribuição carbônica (%)			
			C12	C14	C12R	C13R
AE 7 EO Natural Piloto						
10/08	98	6,4	81,4	16,6	-	-
11/08	95	8,1	80,4	17,1	-	-
12/08	111	6,1	82,0	16,3	-	-
AE 7 EO Natural Industrial						
15/08	88	7,0	81,6	16,2	-	-
16/08	100	6,5	81,7	16,2	-	-
17/08	83	7,5	81,1	17,7	-	-
AE 7 EO Sintético Piloto						
Lote 01	81	-2,0	-	-	53,5	33,4
Lote 02	72	2,0	-	-	53,7	33,7
Lote 03	72	-1,0	-	-	54,2	33,5
AE 7 EO Sintético Industrial						
Lote 06	68	-1,8	-	-	53,8	33,2
Lote 07	63	-1,0	-	-	52,2	31,5
Lote 08	72	1,5	-	-	53,3	33,4

Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de **umectação** apresentados na tabela 19 foram submetidos à análise de variância, indicando que existe similaridade entre as amostras apesar dos diferentes equipamentos e apesar de um índice apenas razoável de correlação (R^2).

Tabela 20 - Análise de variância e valor de correlação (R-Sq) obtido após análise estatística dos resultados de umectação reportados na tabela 19



Fonte: Elaborado pelo autor

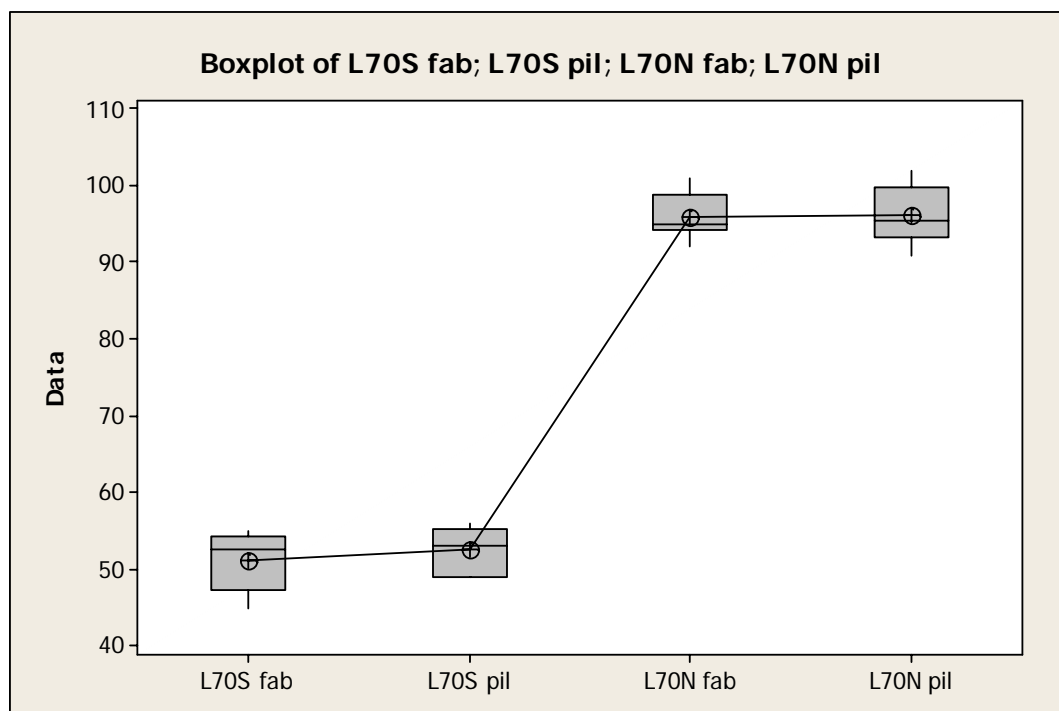


Figura 47 - Representação gráfica da amplitude dos valores obtidos, suas médias e correlações

Fonte: Elaborado pelo autor

Já os valores correspondentes à análise de **ponto de fluidez**, quando submetidos à análise, indicaram forte similaridade com um alto índice de correlação (R^2).

Tabela 21 - Análise de variância e valor de correlação (R-Sq) obtido após análise estatística dos resultados de ponto de fluidez reportados na tabela 19

Level	N	Mean	StDev	Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev
L70S fab	3	-0,833	1,291	(---*---)
L70S pil	3	-0,417	1,357	(---*---)
L70N fab	3	6,983	0,826	(---*---)
L70N pil	3	6,867	0,948	(---*---)

S = 1,128 R-Sq = 93,09% R-Sq(adj) = 92,05%

0,0 2,5 5,0 7,5

Fonte: Elaborado pelo autor

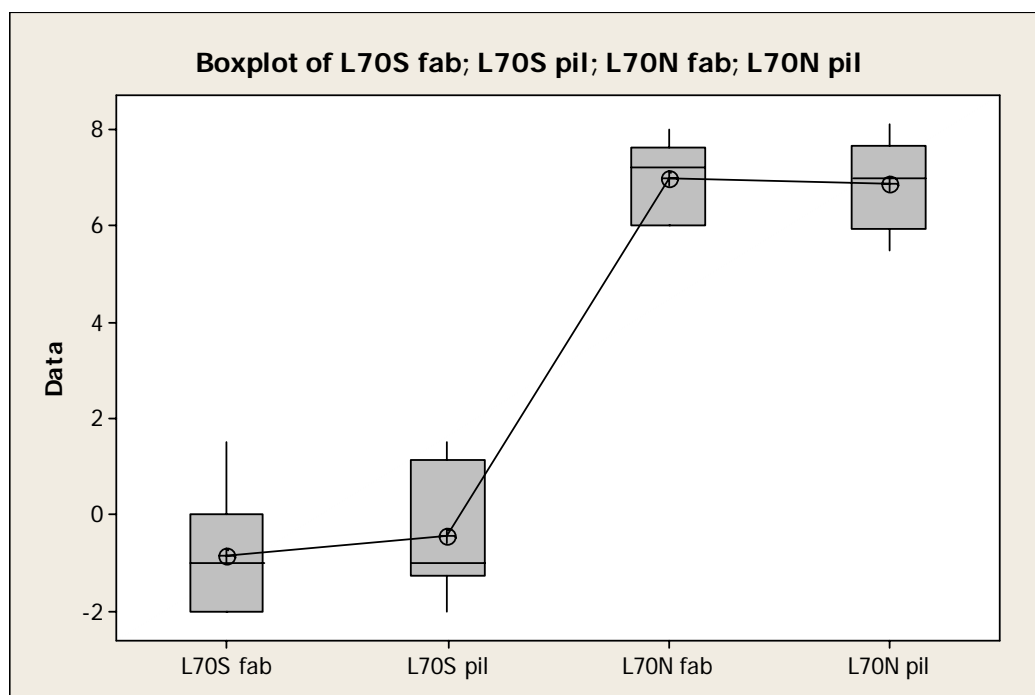


Figura 48 - Representação gráfica da amplitude dos valores obtidos, suas médias e correlações
 Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de distribuição carbônica dos álcoois naturais apresentados na Tabela 19, foram submetidos à análise de variância descrita na Tabela 21, indicando que não existem diferenças entre as diferentes tecnologias, com um alto índice de correlação.

As figuras 49 e 50 representam o perfil de distribuição de cada amostra produzida a partir de fontes naturais.

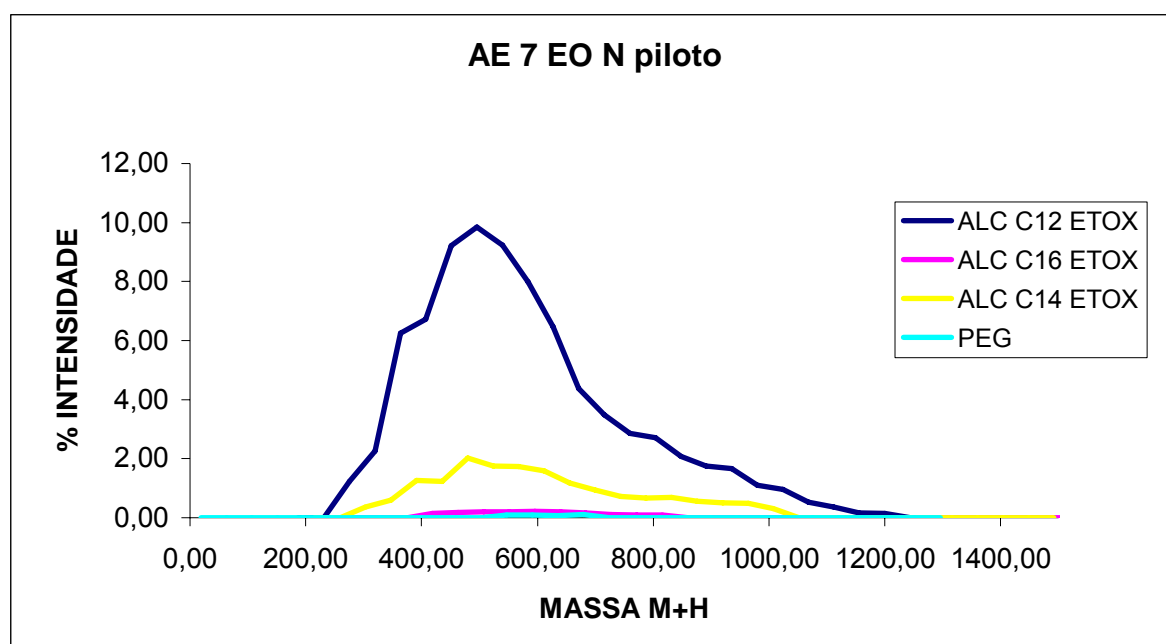


Figura 49 - Representação gráfica da distribuição do AE 7 MOLES EO Natural produzido em reator piloto

Fonte: Elaborado pelo autor

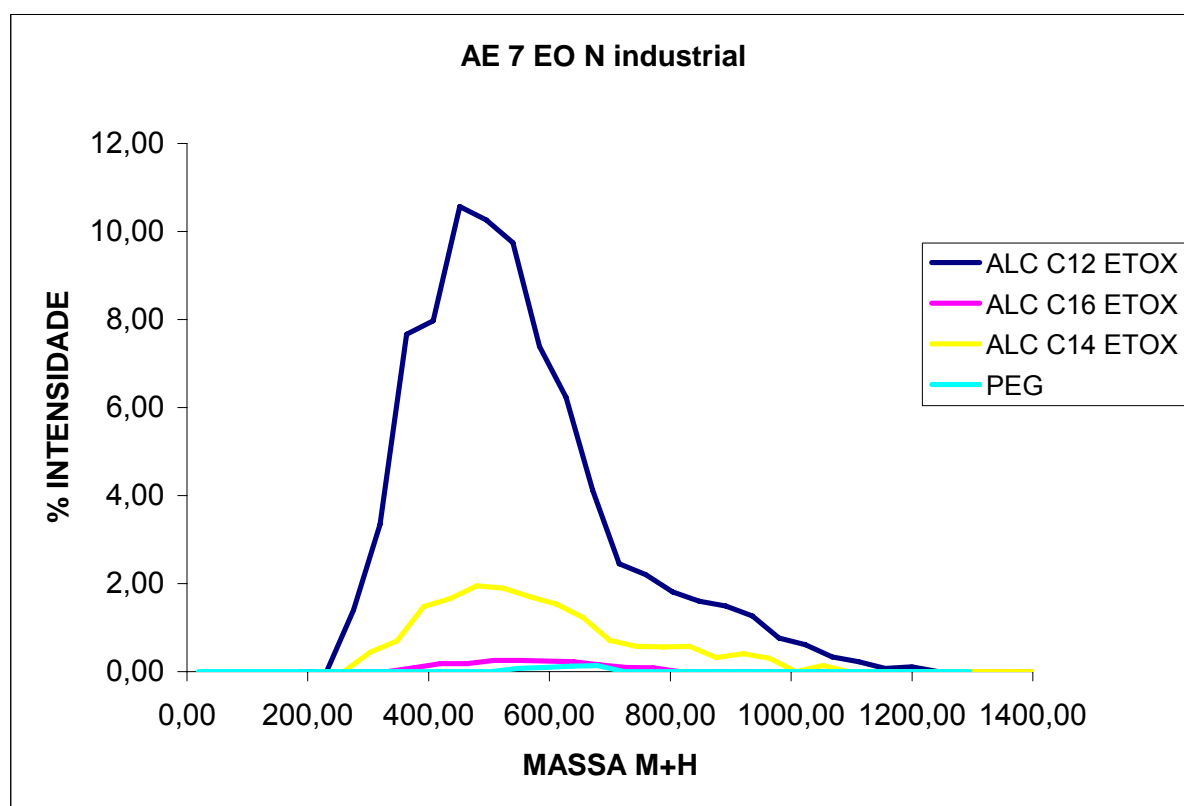


Figura 50 - Representação gráfica da distribuição do AE 7 MOLES EO Natural produzido em planta industrial

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 22 - Análise de variância e valor de correlação (R-Sq) obtido após análise estatística dos resultados de distribuição carbônica reportados na tabela 19

S = 0,6461 R-Sq = 99,97% R-Sq(adj) = 99,96%			
Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
Level	N	Mean	StDev
C12 pil.	3	81,267	0,808
C12 fab.	3	81,467	0,321
C14 pil.	3	16,667	0,404
C14 fab.	3	16,700	0,866

Fonte: Elaborado pelo autor

As figuras 51 e 52 representam o perfil de distribuição de cada amostra produzida a partir de fontes sintéticas.

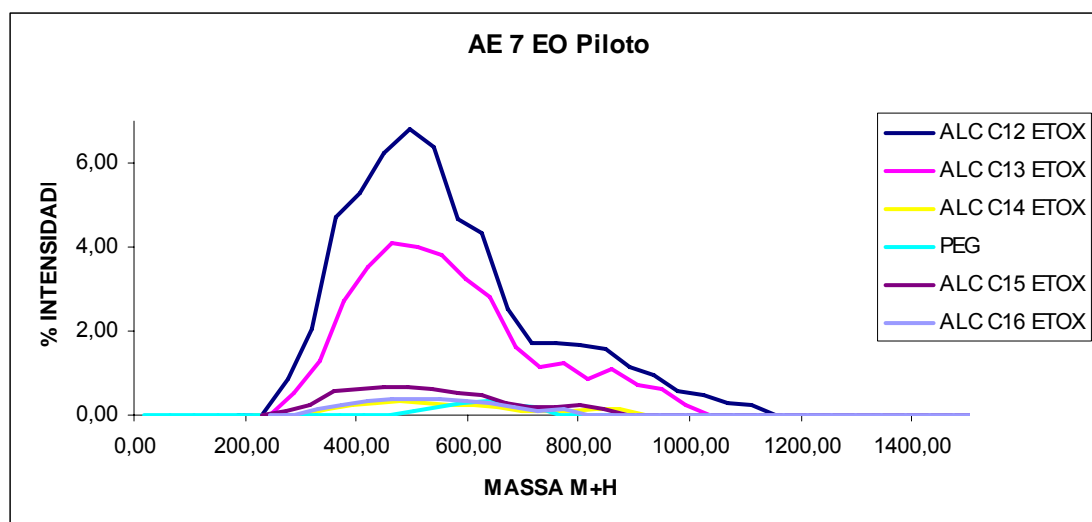


Figura 51 - Representação gráfica da distribuição do AE 7 MOLES EO sintético produzido em escala piloto.

Fonte: Elaborado pelo autor

6. CONCLUSÕES

No aspecto da cinética de reação, na região experimental estudada, pode-se concluir que apesar dos dados de literatura indicarem forte influência da estrutura do álcool em sua cinética, não há diferenças significantes na velocidade de reação de um ou outro álcool. Ou seja, as condições de processo utilizadas (transporte de massa, quantidade de catalisador e temperatura) não permitiram diferenciar a taxa de reação de um ou outro álcool nas condições estudadas.

Na avaliação de formação do subproduto glicol fica demonstrado que, de fato, a umidade presente no equipamento é o principal vetor de sua formação. Destaca-se, na avaliação dos álcoois naturais etoxilados, a influência da variável temperatura promovendo a formação do subproduto, possivelmente por ocorrência de desidratação das moléculas etoxiladas por ação de altas temperaturas, que geraram duplas ligações e, conseqüente, formação de água. Nos álcoois sintéticos, a influência do fator temperatura não se mostrou relevante.

O aumento da concentração de catalisador reduz discretamente a formação de glicol tanto para os álcoois naturais quanto para os álcoois sintéticos. Isso se deve, possivelmente, a sua atuação na ionização do álcool graxo que favorece a reação de polietoxilação em detrimento da reação de formação de glicóis.

Quanto à caracterização e testes de aplicação das amostras de álcoois graxos etoxilados, a influência das diferenças estruturais dos álcoois graxos na solubilidade, densidade e formação de espuma se mostraram pequenas.

Nas avaliações de poder de umectação e de tensão superficial com avaliação da concentração micelar crítica (CMC), as diferenças são consideráveis, sendo que os resultados indicam um melhor poder de umectação do álcool sintético.

Como conseqüência de sua estrutura ramificada, os testes de umectação, as tensões superficiais e as CMC's medidas reforçam a melhor capacidade de quebra da tensão superficial pelos álcoois sintéticos. Possivelmente, sua estrutura ramificada dificulta sua organização na forma de micelas quando em solução, favorecendo sua organização na forma monomérica que é a forma atuante na quebra da tensão superficial na interface líquido/sólido.

Avaliações reológicas realizadas indicam alterações consideráveis no comportamento dos álcoois etoxilados quando em situações de temperaturas menores que 20°C. Devido a sua maior capacidade de organização, a molécula do álcool natural etoxilado apresenta ponto de fluidez mais alto do que o álcool etoxilado de cadeia ramificada.

As diferenças de configuração espacial da molécula ramificada dificultam sua organização a baixas temperaturas. Sendo assim, os resultados são indicativos de uma melhor manipulação dos álcoois etoxilados de fonte sintética a baixas temperaturas (menores que 20°C).

Esse diferente comportamento entre os álcoois graxos etoxilados, acaba sendo minimizado, na medida em que o ramal hidrofílico da molécula é incrementado (mais relação EO/Álcool).

São recomendações para continuidade do trabalho:

- Estudo para avaliação de diferenças de solubilidade em óxido de etileno entre os álcoois graxos sintéticos e naturais.
- Avaliação do uso dos álcoois graxos etoxilados, sejam de origem natural ou sintética, em formulações finais.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, G. M. **Modelagem matemática de reator para a produção de Álcoois Etoxilados**. 2007. 101f. Dissertação (Mestrado). – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- ATTWOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactant systems their chemistry, pharmacy and biology**. New York: Chapman and Hall Ltd, 1983.
- DUARTE, L. J. N.; CANSÉLIER, J. P. Oxo-alcohol ethoxylates: surface and thermodynamic properties and effect of various additives on the cloud point. **Tenside, Surfactants Detergents**, Munich, v.42, n.5, p.299-306, 2005.
- ENYEART, C. R. Polyoxyethylene alkylphenols. In: CROSS, J. (Ed.) **Nonionic surfactants**. New York: Marcel Dekker, 1987. p.63-68. (Edição revisada de Martin J. Schick. 1967, 1966)
- HEINZE, J. E.; CASTERTON, P. L.; AL-ATRASH, J. Relative eye irritation of nonionic surfactants: correlation to dynamic surface tension. **Journal Toxicology, Cutaneous and Ocular Toxicology**, v.18, n.4, p.359-374, 1999.
- JONSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; KRONBERG, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1999.
- MILLER, S. A. **Ethylene and its industrial derivatives**. London: Benn, 1969.
- MINITAB BRASIL. **Software estatístico Minitab versão 15**. Belo Horizonte: Minitab, 2007.
- MOESDIJK, C. G. M. **The catalytic reduction of nitrate and nitric oxide to hydroxylamine: kinetics and mechanism**. 1979. 277f. Thesis (PhD Doctoral) – Department of Chemical Engineering, Technische Hogeschool Eindhoven, Eindhoven, 1979.
- OLEODEDENDE. **Óleo de dendê: conheça um pouco mais sobre o óleo de dendê**. Disponível em: <<http://www.oleodedende.com.br/>>. Acesso em: 03 mar. 2007.
- OXITENO BRASIL. **Método analítico da empresa**. Mauá: Oxiteno Brasil, [2007].
- PEDRO, R. Propriedades dos tensoativos. **Household & Cosméticos**, São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/23072007/propriedades_tensoativos.asp>. Acesso em: 21 maio 2007.
- PISCUREANU, A.; ARION, D. Influence of the hydrophobe structure and molar mass distribution on the surface activity of ethoxylated products. **Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Español de la Detergencia**, v.27, p. 485-494, 1997.
- RANEY, K. H. Impact of phase behavior on aquatic toxicity testing of alcohol ethoxylates. **Colloids Surf**, v.167, p.151–164, 2000.

RUIZ, C. S. B. **Produção e propriedades de álcoois graxos etoxilados com distribuição estreita de oligômeros**. 1998. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; GARAFFA, R.; ADDINO, G. Kinetics and mechanisms of fatty alcohol polyethoxylation 1. The reaction catalyzed by potassium hydroxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.11, n.11, p.2413-18, 1992.

SANTACESARIA, E.; IENGO, P.; DI SERIO, M. Catalytic and kinetics effects in ethoxylation processes. In: KARSA, D. R. (Ed.) **Design and selection of performance surfactants**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 1999. v.2, p.168-215.

SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; DI SERIO, M. Comparison of different reactor types used in the manufacture of ethoxylated, propoxylated products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.44, n.25, p. 9482 – 89, 2005.

SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; DI SERIO, M. Role of ethylene solubility in the ethoxylation processes. **Catalysis Today**, Amsterdam, v.24, n.1-2, p.23-8, 1995.

SATKOWSKY, W. D.; HSU, C. G. Polyoxyethylation of alcohol. **Industry and Engineering Chemistry**, v.49, n.11, p.1875-1878, Nov. 1957.

SCHIK, M. J. (Ed.) **Nonionic surfactants**. New York: Marcel Dekker, 1967.

SWISHER, R. D. **Surfactant biodegradation**. New York: Marcel Dekker, 1970.

TADROS, T. H. F. (Ed.) **Surfactants**. Orlando: Academic Press, 1984. 342p..

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO". Grupo de Plasmas e Materiais. **Ângulo de contato e energia de superfície**. Sorocaba: Unesp, 2008. Disponível em:
<<http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>>. Acesso em: 3 mar. 2008.

VAN OS, N. M. **Nonionic Surfactants**. New York: Marcel Dekker, 1998.

REFERÊNCIAS CONSULTADAS

- ARPINO, A.; FEDELI, E.; BORSARI, G. B.; BUOSI, F.; FUOCHI, E. P. Valutazione dei derivati di alcoli grassi primari di sintesi in relazione alla loro struttura chimica: Nota II – applicabilità del metodo di Wickbold alla valutazione della biodegradabilità dei tensioattivi non ionici etossilati. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v.51, n.8, p.253-265, ag. 1974.
- DIMICCOLI, A.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E. Mass transfer and kinetics in spray tower loop absorber and reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.11, n.39, p.4082-4093, 2000.
- EDWARDS, C. L. Distribution of the polyoxyethylene chain. In: VAN OS, N. M.; DEKKER, M. (Ed.) **Nonionic surfactants: organic chemistry**. New York: CRC, 1998. v.72, cap.1, p.1-35. (Surfactant Science Series)
- EDWARDS, C. L. Polyoxyethylene alcohols. In: VAN OS, N. M.; DEKKER, M. (Ed.) **Nonionic surfactants: organic chemistry**. New York: CRC, 1998. v.72, cap.3, p.87-119. (Surfactant Science Series)
- FORMO, M. W.; JURGEMANN, E.; NORRIS, F. A.; SONNTAG, N. O. V. **Bailey's industrial oil and fat products**. 4. ed. New York: Daniel Swern, 1982. v.1, p. 407-409.
- GENOVA, C.; SCHOENKAES, U.; SMITH, D.; STOLZ, M. Effect of hydrophobe structure on performance of alcohol ethoxylates. **Journal of Surfactants and Detergents**, Heidelberg, v.6, n.4, p.365-371, Oct. 2003.
- GOEL, S. K. Phase behavior and detergency study of lauryl alcohol ethoxylates with high ethylene oxide content. **Journal of Surfactants and Detergents**, Heidelberg, v.3, n.2, p.221-227, Apr. 2000.
- GRANT-HUYSER, M.; MAHARAJ, S.; MATHESON, L.; ROWE, L.; SONES, E. Ethoxylation of detergent-range Oxo alcohols derived from Fischer-Tropsch α Olefins. **Journal of Surfactants and Detergents**, Heidelberg, v.7, n.4, p.397-407, 2004.
- HOFFMAN, B. J.; TAYLOR, L. T.; RUMBELOW, S.; GOFF, L.; PINKSTON, J.D. Determination of alcohol polyether average molar oligomer value/distribution via supercritical fluid chromatography coupled with UV and MS detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.1043, n.2, p.285-290, 2004.
- POLITO, A.; CALLONI, G.; GENOVA, C.; MONTERISI, F.; ZATTA, A. Comparison of emulsifying efficiency of non-ionic surfactants based on oxo, Ziegler, natural, iso-C13, isoC10 and nonylphenol alcohols by determination of particle size distributions. **Chimica Oggi**, Palermo, v.19, n.6, p.51-56, 2001.
- SALZANO, E.; DI SERIO, M.; TORTORA, C.; SANTACESARIA, E. The role of recirculation loop on the risk of ethoxylation processes. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v.3, n.20, p.238-250, 2007.

TRABER, R. H. The dynamic surface tension and the foaming and wetting performance of alcohol ethoxylates. In: WORLD SURFACTANTS CONGRESS, 4., 1966, Barcelona. **Proceedings...** Barcelona: Asociacion Espanhola de Productores de Sustancias para Aplicaciones Tensioactivas, 1996. p.264-272

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)