

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**USO DE DERIVADOS DE ÁLCOOIS GRAXOS EM
FORMULAÇÕES DETERGENTES**

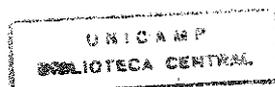
Daisy de Fátima Scarparo de Sanctis

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Co-orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

Campinas, Abril de 1997





UNICAMP

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	TI UNICAMP 0
	Sa 55u
V.	Es.
TOMBO BC/	31520
PROC	281197
<input type="checkbox"/> D	<input checked="" type="checkbox"/> D
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	30/08/97
N.º UPD	

CM-00100023-1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Sa55u

Sanctis, Daisy de Fátima Scarparo de
Uso de derivados de álcoois graxos em formulações
detergentes. / Daisy de Fátima Scarparo de Sanctis. --
Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Fernando Galembeck.
Co-orientador: Roy Edward Bruns.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.

1. *Lavagem de roupas. 2. *Tensoativos não
iônicos. 3. *Tensoativos aniônicos. 4. Tripolifosfatos.
I. Galembeck, Fernando. II. Bruns, Roy Edward. III.
Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. IV. Título.

À minha família e amigos,
pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, do Instituto de Química da UNICAMP, por sua orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns, do Instituto de Química da UNICAMP, por sua orientação em quimiometria e na interpretação dos resultados.

Ao Prof. Dr. Ademir José Petenate, do Departamento de Estatística da UNICAMP, pela ajuda na interpretação dos resultados.

Ao técnico Ademar Souza e Silva, da Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, pelo apoio na realização dos experimentos.

À Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao José Carlos Olivieri e ao José Roberto Góes, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, pela ajuda na utilização de programas estatísticos.

ORGANIZAÇÃO DA TESE

No início deste trabalho estão descritos o resumo, o objetivo e os objetivos específicos selecionados para coletar informações sobre o uso de derivados de álcoois graxos em formulações detergentes nas condições brasileiras de lavagem. Em seguida são apresentados 7 capítulos.

No capítulo I são abordados brevemente os antecedentes e os principais motivos que levaram à escolha da realização deste trabalho.

No capítulo II é reportada a revisão bibliográfica sobre as propriedades físico químicas dos surfactantes e sua contribuição para a detergência e sobre o planejamento de experimentos visando dar suporte a discussão dos resultados.

No capítulo III é reportada a parte experimental incluindo planejamento do experimento, preparação das formulações a serem utilizadas no teste, metodologias empregadas e tratamento dos dados segundo a metodologia Taguchi.

No capítulo IV são reportados os resultados obtidos para as propriedades de tensão superficial, molhabilidade, volume/ estabilidade de espuma e detergência.

No capítulo V são discutidos os resultados para cada uma das propriedades estudadas.

No capítulo VI é apresentada a conclusão do trabalho.

Finalmente no capítulo VII é apresentada a bibliografia.

Resumo

Este trabalho, "USO DE DERIVADOS DE ÁLCOOIS GRAXOS EM FORMULAÇÕES DETERGENTES", foi escolhido centrado nas diferenças de (i) composição das formulações, (ii) hábitos do consumidor e (iii) condições de lavagem entre Brasil, Estados Unidos e Europa. As condições japonesas de lavagem de roupas são semelhantes às brasileiras, porém diferem quanto às formulações detergentes.

Das diferenças encontradas nas composições das formulações, houve interesse em verificar qual a viabilidade de incorporação de derivados de álcoois graxos em formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas nas condições brasileiras de uso.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é a avaliação do efeito dos componentes álcool laurílico etoxilado com 8 moles de óxido de eteno, de fórmula $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8H$, (AE) e lauril éter sulfato de sódio, de fórmula $C_{12}H_{25}CH_2CH_2OCH_2CH_2OSO_3Na$, (LESS), em combinação com dodecilbenzeno sulfonato de sódio linear, de fórmula $C_{12}H_{25}CH(C_6H_4SO_3Na)C_4H_9$ (LAS), tripolifosfato de sódio (STPP) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), utilizados nas formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas, sobre quatro propriedades destes produtos formulados, relevantes para seu uso nas condições brasileiras de lavagem: detergência, molhabilidade, tensão superficial e volume/ estabilidade de espuma.

Os experimentos foram realizados de acordo com o arranjo ortogonal de Taguchi para planejamentos experimentais com 27 formulações, nas quais foram incorporadas diferentes quantidades de AE, LESS, LAS, STPP e Na_2CO_3 . As medidas de tensão superficial, altura de espuma, molhabilidade e detergência foram determinadas conforme descrito nos métodos ASTM.

O tratamento estatístico dos valores obtidos para as medidas das propriedades físico-químicas permitiu a definição dos componentes com efeito significativo e das formulações com a melhor performance. As formulações que otimizam cada propriedade são diferentes, evidenciando que as determinações de tensão superficial, molhabilidade e espuma não substituem a medida de detergência.

AE mostrou efeito significativo principalmente em combinação com LAS para o aumento da umectação, detergência, abaixamento da tensão superficial e controle de espuma. LESS foi importante somente para o aumento do volume e estabilidade de espuma. Entretanto, o efeito do LAS foi maior que destes componentes. LAS foi importante para a melhoria da performance de todas as propriedades estudadas.

Os adjuvantes STPP e Na_2CO_3 produziram efeito mais significativo que os efeitos dos surfactantes na remoção da sujeira. Contribuíram também para o aumento da espuma e umectação. Entretanto, prejudicaram o abaixamento da tensão superficial.

A melhor performance para todas as propriedades estudadas pode ser atingida com a quantidade máxima de LAS. Para os demais componentes da formulação, as quantidades necessárias para a otimização do desempenho de cada propriedade são diferentes, revelando que não há uma formulação que otimize todas as propriedades estudadas.

Assim, tendo como base o rápido molhamento do tecido e o alto grau de remoção da sujeira, a formulação selecionada é a que contém o máximo de LAS (15%), STPP (10%) e Na_2CO_3 (4%) e quantidade mínima de AE (2%). Estes resultados são concordantes com aqueles obtidos nas condições de lavagem dos EUA, Europa e Japão, porém com baixa dureza de água [28, 51, 83, 87, 91, 92]. Este tipo de combinação de surfactantes e adjuvantes pode ser interessante tanto para o processo de lavagem manual de roupas, no qual é desejado pelo consumidor alto volume de espuma, como para o processo de lavagem em máquina, no qual é necessário o controle da espuma gerada pela agitação.

Abstract

The present work, "USE OF FATTY ALCOHOL DERIVATIVES IN DETERGENTS FORMULATIONS", was chosen based on the differences concerning (i) formulation compositions, (ii) consumer habits and (iii) washing conditions in Brazil, United States and Europe. Japanese washing conditions are similar to Brazilian ones, but differ regarding to detergent formulations.

In relation to the differences found in detergent formulations, the work investigates the viability of incorporating fatty alcohol derivatives in laundering liquid detergent formulations for use in Brazilian washing conditions.

More specifically, the purpose of this work is to evaluate the effect of lauryl alcohol ethoxylated with 8 ethylene oxide units, having the formula $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8H$, (AE) and sodium lauryl ether sulphate, having the formula $C_{12}H_{25}CH_2CH_2OCH_2CH_2OSO_3Na$, (LESS) in blends with sodium linear dodecylbenzenesulfonate, having the formula $C_{7}H_{15}CH(C_6H_4SO_3Na)C_4H_9$, (LAS), sodium tripolyphosphate (STPP) and sodium carbonate (Na_2CO_3), in laundering liquid detergent formulations for: detergency, wetting, surface tension and foam stability and volume.

The experiments were carried out according to Taguchi's orthogonal array statistical experimental design with 27 formulations, in which three different levels of AE, LESS, LAS, STPP and Na_2CO_3 were incorporated. The detergency, wetting of fibers, surface tension and foam height properties were determined as described by ASTM methodology.

The statistical treatment of the results measured for the physical-chemical properties enabled an identification of the factors with significant effects as well as the formulations with the best performances. The formulations optimizing each property are different and show that surface tension, wetting and foam determinations do not substitute the detergency measurement.

AE showed significant effect in combination with LAS to improve the wetting, detergency, surface tension lowering and foam control. LESS was important only to improve the foam height and foam stability. Nevertheless, the LAS effect related to foam height and stability was more significant than other effects. In addition, LAS was important to improve the performance of all properties which were studied.

The STPP and Na_2CO_3 coadjuvants produced the most significant effects related to soil removal. Although they contributed to improve foam height and wetting, surface tension lowering was damaged.

The best performance for all properties can be reached with the maximum quantity of LAS. Concerning other formulation components, the quantities required to improve the performance of each property were different, revealing that there is not a single formulation which improves all the properties studied.

Thus, based on ready fabric wetting and high soil removal, the formulation selected should contain the maximum levels of LAS (15%), STPP (10%) and Na_2CO_3 (4%) and the minimum quantity of AE (2%). The result obtained is in accordance with data published so far concerning American, European and Japanese washing conditions, but only when low water hardness is considered [28, 51, 83, 87, 91, 92]. This type of surfactant and coadjuvant combination can be interesting to both the manual laundering process, in which high foam volume is required by the consumer, and the automatic laundering process, for which the foam produced by machine agitation must be controlled.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a avaliação do efeito dos componentes álcool laurílico etoxilado com 8 moles de óxido de eteno (AE) e lauril éter sulfato de sódio (LESS) utilizados em combinação com dodecilbenzeno sulfonato de sódio (LAS), tripolifosfato de sódio (STPP) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) nas formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas, sobre quatro propriedades destes produtos formulados, relevantes para seu uso nas condições brasileiras de lavagem: detergência, molhabilidade, tensão superficial e volume/ estabilidade de espuma.

Objetivos específicos

Objetivos específicos deste trabalho são as respostas às seguintes perguntas:

1. Há benefício ou não no uso de derivados de álcoois graxos nas condições empregadas? Se houver, podemos reduzir o nível de adjuvantes (STPP e Na_2CO_3) nas formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas?
2. A influência dos adjuvantes STPP e do Na_2CO_3 é mais significativa que a dos derivados de álcoois graxos? Quais propriedades são mais sensíveis à influência destes componentes?
3. Quais são as contribuições dos surfactantes aniônicos (LAS e LESS) e do não iônico (AE) para o desempenho da formulação detergente?
4. Há sinergismo no uso conjunto de LAS e derivados de álcoois graxos (LESS e AE) para a performance da formulação detergente?
5. Quais os melhores níveis de surfactantes para formulações detergentes? Como se minimiza a relação custo/ benefício no uso de derivados de álcoois graxos em formulações detergentes?
6. As formulações selecionadas poderão ser utilizadas em soluções de lavagem com maior quantidade de íons cálcio e magnésio, responsáveis pela dureza da água?
7. Os resultados obtidos para detergentes líquidos são também válidos para detergentes em pó para lavagem de roupas?
8. O aumento da dosagem de detergente na solução de lavagem pode melhorar a performance das formulações?

Índice

I	INTRODUÇÃO	1
I.1	Antecedentes: a escolha do tema deste trabalho	1
I.1.1	A composição da formulação de detergente líquido para lavagem de roupas	1
I.1.2	O mercado de detergente líquido doméstico para lavagem de roupas	2
I.1.3	O uso de derivados de álcoois graxos, como co-surfactantes junto do dodecilbenzeno sulfonato de sódio , em formulações dos mercados americano, europeu e japonês	2
I.1.4	A tendência mundial em utilizar matérias primas menos agressivas ao meio ambiente	4
I.1.5	As diferenças de práticas, condições e formulações de detergentes para lavagem de roupas entre EUA, Europa Ocidental, Japão e América Latina	8
II	SURFACTANTES E DETERGÊNCIA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
II.1	Limpeza do tecido: a importância das propriedades físico-químicas dos surfactantes	11
II.1.1	Surfactantes: definição e aplicação	11
II.1.2	Tensão Superficial, interfacial e concentração micelar crítica	13
II.1.3	Molhabilidade	18
II.1.4	Espuma	19
II.1.5	Detergência	23
II.1.5.1	Detergência da sujeira oleosa-cerosa	24
II.1.5.2	Detergência da sujeira sólida particulada	26
II.1.5.3	Detergência utilizando surfactantes iônicos	27
II.1.5.4	Detergência utilizando surfactantes não iônicos	27
II.1.5.5	A contribuição dos demais componentes da formulação para detergência	28
II.1.5.6	Métodos para medida de detergência em laboratório	30
II.2	Os surfactantes mais utilizados em detergentes líquidos para lavagem de roupas	35
II.2.1	Alquilbenzeno sulfonato de sódio linear	35
II.2.2	Derivados de álcoois graxos	39
II.2.2.1	Álcoois graxos etoxilados	41
II.2.2.1.1	Solubilidade de álcoois graxos etoxilados: ponto de névoa	41
II.2.2.1.2	Atividade de superfície de álcoois graxos etoxilados: tensão superficial, interfacial e concentração micelar crítica	44
II.2.2.1.3	Atividade de superfície de álcoois graxos etoxilados: molhamento de fibras	46
II.2.2.1.4	Atividade de superfície de álcoois graxos etoxilados: espuma	47
II.2.2.1.5	Atividade de superfície de álcoois graxos etoxilados: detergência	47
II.2.2.2	Álcoois graxos sulfatados e etoxilados sulfatados	51
II.2.2.2.1	Solubilidade de álcoois graxos sulfatados e etoxilados sulfatados: Ponto de Kraft	52

II.2.2.2.2	Atividade de superfície de álcoois graxos sulfatados e etoxilados sulfatados: tensão superficial e concentração micelar crítica	54
II.2.2.2.3	Atividade de superfície de álcoois graxos sulfatados e etoxilados sulfatados: espuma, molhabilidade e detergência	56
II.2.2.2.4	Atividade de Superfície de álcoois graxos sulfatados e etoxilados sulfatados quando em misturas com outros surfactantes	56
II.3.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	59
III	PARTE EXPERIMENTAL	62
III.1	O planejamento dos experimentos: metodologia Taguchi	62
III.2	Preparação das formulações	65
III. 2.1	Matérias-primas	65
III. 2.2	Resultados analíticos	66
III. 2.3	Preparação das soluções	66
III.3	Metodologias empregadas	67
III. 3.1	Tensão superficial	67
III. 3.2	Molhabilidade	67
III. 3.3	Espuma	68
III. 3.4	Detergência	69
III. 3.4.1	Procedimento para a lavagem dos tecidos	70
III. 3.5	Tratamento dos dados: Metodologia Taguchi	72
IV	RESULTADOS	75
IV.1	Tensão superficial	75
IV.2	Molhabilidade	79
IV.3	Espuma	83
IV.3.1	Altura de espuma inicial e em 300 segundos	83
IV.3.2	Estabilidade de espuma: retenção de espuma em 300 segundos	91
IV.4	Detergência	95
IV.4.1	Detergência em tecido de algodão sujo padrão EMPA 101	97
IV.4.2	Detergência em tecido de poliéster/ algodão 65/ 35 sujo padrão EMPA 104	103
IV.4.3	Detergência em tecido de algodão branco: redeposição de sujeira	109
V	DISCUSSÃO	115
V.1	Tensão superficial	116
V.2	Molhabilidade	117

V.3	Espuma	119
V.3.1	Altura de espuma inicial	119
V.3.2	Altura de espuma em 300 segundos	120
V.3.3	Estabilidade de espuma: porcentagem de retenção em 300 segundos	121
V.4	Detergência	122
V.4.1	Detergência em tecido de algodão EMPA 101: remoção de sujeira	125
V.4.2	Detergência em tecido de poliéster/ algodão 65/ 35 EMPA 104: remoção de sujeira	127
V.4.3	Detergência em tecido de algodão branco: redeposição de sujeira	128
V.4.4	Avaliação global das formulações quanto a remoção e redeposição de sujeira	130
V.4.5	A correlação entre detergência e as demais propriedades físico-químicas estudadas	131
VI	CONCLUSÕES	136
VII	BIBLIOGRAFIA	138

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I:	Composição típica da formulação detergente para lavagem de roupas.	1
Tabela II:	Consumo de surfactantes em detergentes líquidos para lavagem de roupas.	3
Tabela III:	Consumo brasileiro de surfactantes em detergentes.	3
Tabela IV:	Fatores que favoreceram o uso de derivados de álcoois graxos em detergentes líquidos domésticos nos EUA, Europa e Japão.	4
Tabela V:	Métodos analíticos e legislação para avaliação de biodegradabilidade.	5
Tabela VI:	Biodegradabilidade primária e imediata de álcoois sulfatados e etoxilados sulfatados e de dodecilbenzeno sulfonato de sódio linear.	7
Tabela VII:	Biodegradabilidade primária e imediata de álcoois etoxilados.	7
Tabela VIII:	Concentração letal para "golden orfe" em 48 horas.	8
Tabela IX:	Dados toxicológicos de derivados de álcoois graxos.	8
Tabela X	Hábitos do consumidor quanto à lavagem de roupas.	9
Tabela XI	Formulações típicas para lavagem de roupas.	9
Tabela XII :	Sistemas de surfactantes mais usados em detergentes líquidos para lavagem de roupas, em ordem de frequência.	10
Tabela XIII:	Condições de lavagem para teste de detergência em laboratório.	34
Tabela XIV:	Distribuições de cadeia carbônica de álcoois detergentes comerciais.	40
Tabela XV:	Número de agregação, concentração micelar crítica e concentração para um abaixamento de tensão superficial de 40mN/m para álcoois graxos com 6 moles de EO, à 25 °C.	45
Tabela XVI:	Tensões superficiais dinâmica e de equilíbrio, absorvância e tempo de molhabilidade de misturas de álcool dodecílico 3EO com álcool dodecílico com 8EO, em solução aquosa.	47
Tabela XVII:	Componentes das formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas.	62
Tabela XVIII:	Planejamento de experimentos - modelo L27.	63
Tabela XIX:	Composição das formulações.	64
Tabela XX:	Matérias primas utilizadas	65
Tabela XXI:	Análise dos surfactantes utilizados.	66
Tabela XXII:	Valores, média e desvio padrão das medidas de tensão superficial.	75
Tabela XXIII:	Resultado do tratamento estatístico das medidas da tensão superficial.	76
Tabela XXIV:	Tamanho do efeito, número do nível de melhor performance estimado para as variáveis e interações e valor estimado da relação S/ N para as medidas de tensão superficial.	78

Tabela XXV:	Medidas de tempo de molhamento.	79
Tabela XXVI:	Resultados do tratamento estatístico para o tempo de molhamento.	80
Tabela XXVII:	Tamanho do efeito, número do nível de melhor performance estimado para as variáveis e interações e valor estimado da relação S/ N para o de tempo de molhamento.	82
Tabela XXVIII:	Valores das medidas de altura de espuma.	83
Tabela XXIX:	Resultados de média e desvio padrão dos dados da tabela XXVIII.	84
Tabela XXX:	Resultados do tratamento estatístico para a altura de espuma inicial.	85
Tabela XXXI:	Tamanho do efeito, número dos níveis de melhor performance estimados e respectivas médias das variáveis e interações e valor estimado de S/ N para a espuma inicial.	87
Tabela XXXII:	Resultados do tratamento estatístico para a altura de espuma em 300 segundos.	88
Tabela XXXIII:	Tamanho do efeito, número dos níveis de melhor performance estimados e respectivas médias das variáveis e interações e valor estimado de S/ N para a altura de espuma em 300 segundos.	90
Tabela XXXIV:	Porcentagem de retenção de espuma em 300 segundos.	91
Tabela XXXV:	Resultados do tratamento estatístico para a porcentagem de retenção de espuma em 300 segundos.	92
Tabela XXXVI:	Tamanho do efeito, número dos níveis de melhor performance estimados e respectivas médias das variáveis e interações e valor estimado de S/ N para a estabilidade de espuma em 300 segundos.	94
Tabela XXXVII:	Valores médios e desvios padrões de reflectância inicial, final e a diferença entre estas, para os tecidos EMPA 101, EMPA 104 e branco para os 3 testes de detergência.	95
Tabela XXXVIII:	Variância média (Var) e desvio padrão (Des) dos valores de reflectância.	96
Tabela XXXIX:	Diferenças mínimas significativas entre as repetições e entre as formulações.	96
Tabela XL:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência em tecido EMPA 101.	97
Tabela XLI:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido EMPA 101.	98
Tabela XLII:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do terceiro ensaio de detergência em tecido EMPA 101.	99
Tabela XLIII:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância da média das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 101.	100

Tabela XLIV:	Efeitos, números dos níveis estimados de melhor performance, respectivas médias e estimativa da relação S/ N de reflectância das triplicatas de detergência em tecido EMPA 101.	102
Tabela XLV:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência em tecido EMPA 104.	103
Tabela XLVI:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido EMPA 104.	104
Tabela XLVII:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do terceiro ensaio de detergência em tecido EMPA 104.	105
Tabela XLVIII:	Resultados do tratamento estatístico da média das medidas de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 104.	106
Tabela XLIX:	Efeitos, números dos níveis estimados de melhor performance, respectivas médias e estimativa da relação S/ N de reflectância das triplicatas de detergência em tecido EMPA 104.	108
Tabela L:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência no tecido de algodão branco (redeposição de sujeira).	109
Tabela LI:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido de algodão branco.	110
Tabela LII:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do terceiro ensaio de detergência em tecido de algodão branco.	111
Tabela LIII:	Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância da média das triplicatas do ensaio de detergência em tecido de algodão branco (redeposição de sujeira).	112
Tabela LIV:	Efeitos, números dos níveis estimados de melhor performance, respectivas médias e estimativa da relação S/ N de reflectância das triplicatas de detergência em tecido branco.	114
Tabela LV:	Componentes de formulação com efeitos significativos sobre cada propriedade físico-química.	115
Tabela LVI:	Quantidades dos componentes da formulação que otimizam cada propriedade.	115
Tabela LVII:	Resumo dos resultados do tratamento estatístico dos valores de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência, da média destes e do teste exploratório.	124
Tabela LVIII:	Formulações testadas para verificação do experimento.	131
Tabela LIX:	Valores de detergência obtidos na verificação do experimento.	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I:	Representação gráfica da molécula de surfactante	11
Figura II:	Representação da tensão superficial água/ ar e interfacial líquido I/ líquido II.	14
Figura III:	Curva de tensão superficial.	16
Figura IV:	Mudanças nas propriedades de uma solução aquosa de dodecil sulfato de sódio nas proximidades da concentração micelar crítica.	16
Figura V:	Formas estruturais das moléculas de surfactantes relacionadas à tensão superficial.	18
Figura VI:	Diagrama qualitativo da correlação entre detergência e propriedades físico químicas.	25
Figura VII:	Reações químicas de produção do LAB via HF e seqüentes sulfonação e neutralização com hidróxido de sódio.	36
Figura VIII:	Reação de etoxilação	40
Figura IX:	Ponto de névoa em função do comprimento de cadeia carbônica do álcool e grau de etoxilação.	42
Figura X:	Curvas de tensão superficial de álcoois graxos puros e seus homólogos com 6 moles de óxido de eteno.	44
Figura XI:	Curvas de tensão superficial em função da concentração de álcool dodecílico com diferentes quantidades de óxido de eteno.	45
Figura XII:	Síntese de álcoois graxos sulfatados e etoxilados sulfatados.	52
Figura XIII:	Diagrama de fases para dodecil sulfato de sódio/ água próximo a temperatura do Ponto de Krafft.	53
Figura XIV:	Curvas de tensão superficial em função da concentração em solução aquosa, para n-dodecil éter sulfato de sódio com grau de etoxilação variando de 0 a 4.	54
Figura XV:	Curvas de tensão superficial em função da concentração em solução aquosa, e concentração micelar crítica para (a) dodecil sulfato de sódio; (b) dodecil sulfato de sódio com 0.1 N de NaCl e (c) álcool dodecílico etoxilado com 9 moles de EO.	55
Figura XVI:	Curvas de concentração micelar crítica em função do número médio de átomos de carbono na cadeia hidrofóbica para misturas de 2 homólogos puros de alquil sulfato de sódio.	55
Figura XVII:	Medidas de energia de molhabilidade e ângulo de contato sobre fibras de poliéster, emulsificação de óleo de oliva e tensão interfacial dinâmica em função da concentração dos componentes da mistura LAS/ LESS.	57
Figura XVIII:	Desenho gráfico utilizado para o planejamento experimental	63
Figura XIX:	Representação esquematizada do método de determinação da molhabilidade.	67

Figura XX:	Desenho do equipamento para determinação de altura de espuma.	68
Figura XXI:	Tergotômetro.	69
Figura XXII:	Medidor de reflectância Dataflash 2000 (Datacolor).	70
Figura XXIII:	Avaliação de tendência no abaixamento da tensão superficial para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.	76
Figura XXIV:	Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) na tensão superficial.	77
Figura XXV:	Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) na tensão superficial.	77
Figura XXVI:	Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) na tensão superficial.	78
Figura XXVII:	Avaliação de tendência na redução do tempo de molhamento para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.	80
Figura XXVIII:	Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) no tempo de molhamento.	81
Figura XXIX:	Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre o tempo de molhamento.	81
Figura XXX:	Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre o tempo de molhamento.	82
Figura XXXI:	Avaliação de tendência para o aumento da altura de espuma inicial para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.	85
Figura XXXII:	Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) sobre a altura de espuma inicial.	86
Figura XXXIII:	Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a altura de espuma inicial.	86
Figura XXXIV:	Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre a altura de espuma inicial.	87
Figura XXXV:	Avaliação de tendência para a altura de espuma em 300 segundos para os níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.	88
Figura XXXVI:	Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) sobre a altura de espuma em 300 segundos.	89
Figura XXXVII:	Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a altura de espuma em 300 segundos.	89
Figura XXXVIII:	Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre a altura de espuma em 300 segundos.	90
Figura XXXIX:	Avaliação de tendência de estabilidade de espuma em 300 segundos para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.	92
Figura XL:	Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) sobre a estabilidade de espuma.	93
Figura XLI:	Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a estabilidade de espuma.	93

Figura XLII:	Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre a estabilidade de espuma.	94
Figura XLIII:	Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência em tecido EMPA 101.	97
Figura XLIV:	Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido EMPA 101.	98
Figura XLV:	Avaliação de tendência das medidas de reflectância para o terceiro ensaio de detergência em tecido EMPA 101.	99
Figura XLVI:	Avaliação de tendência para a média dos valores de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 101.	100
Figura XLVII:	Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) sobre a detergência em tecido EMPA 101.	101
Figura XLVIII:	Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a detergência em tecido EMPA 101.	101
Figura XLIX:	Efeito da interação AD (LAS/ STPP) na detergência em tecido EMPA 101.	102
Figura L:	Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência em tecido EMPA 104.	103
Figura LI:	Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido EMPA 104.	104
Figura LII:	Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do terceiro ensaio de detergência em tecido EMPA 104.	105
Figura LIII:	Avaliação de tendência das medidas de reflectância para a média das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 104.	106
Figura LIV:	Interpretação da interação AB (LAS/ AE) sobre a detergência em tecido EMPA 104.	107
Figura LV:	Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a detergência em tecido EMPA 104.	107
Figura LVI:	Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre a detergência do tecido EMPA 104.	108
Figura LVII:	Avaliação de tendência na redeposição de sujeira sobre o tecido de algodão branco para o primeiro ensaio de detergência.	109
Figura LVIII:	Avaliação de tendência na redeposição de sujeira sobre o tecido de algodão branco para o segundo ensaio de detergência.	110
Figura LIX:	Avaliação de tendência na redeposição de sujeira sobre o tecido de algodão branco para o terceiro ensaio de detergência.	111
Figura LX:	Avaliação de tendência para redeposição de sujeira em tecido de algodão branco para a média das triplicatas do ensaio de detergência.	112

Figura LXI:	Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) sobre a redeposição de sujeira em tecido branco.	113
Figura LXII:	Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a redeposição de sujeira em tecido de algodão branco.	113
Figura LXIII:	Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre a redeposição de sujeira.	114

I. Introdução

I.1. Antecedentes: a escolha do tema deste trabalho

A escolha do tema está relacionada basicamente a quatro fatores importantes:

I.1.1. A composição da formulação detergente para lavagem de roupas, constituída por surfactantes, adjuvantes, atributos estéticos e auxiliares de processo, sendo extensivamente abordada na literatura [1 - 12]. Um resumo das informações coletadas é apresentado na tabela I.

Tabela I: Composição típica da formulação detergente para lavagem de roupas

Componentes	Tipos Mais Usados	Função
Surfactantes	Linear alquilbenzeno sulfonato de sódio e de trietanolamina, LAS Álcoois graxos sulfatados, AS Álcoois graxos etoxilados, AE Álcoois graxos etoxilados sulfatados, LESS Alquilfenóis etoxilados, AFE α -olefina sulfonada, AOS	- Reduzir a tensão superficial. - Facilitar o molhamento do tecido. - Promover a emulsificação de óleos e gorduras. - Auxiliar na dispersão do material particulado. - Gerar espuma.
Adjuvantes	<u>"Builders" e Alcalinizantes</u> Tripolifosfato de sódio (STPP) Citrato de sódio Ácido nitrilotriacético (NTA) Carbonato de sódio Silicato de sódio Zeólitos Polímeros acrílicos	- Controlar a dureza de água: cálcio e magnésio - Dispersar e suspender a sujeira, evitando sua redeposição. - Manter a alcalinidade necessária para limpeza. - Aumentar a eficiência do surfactante - Inibir incrustação sobre o tecido e corrosão de equipamentos - Reduzir a concentração de íons de metais pesados (ferro, cobre, manganês)
	<u>Antiredepositante</u> Carboximetil celulose de sódio (SCMC) Polímeros acrílicos	- Evitar a redeposição da sujeira.
	<u>Solubilizantes (Hidrótropos)</u> Etanol Tolueno (ou xileno) sulfato de sódio. (STS ou SXS) Trietanolamina Uréia Ésteres de ácido fosfórico de baixo peso molecular	- Aumentar a solubilidade do tensoativo. - Melhorar a viscosidade de líquidos. - Auxiliar na solubilização da sujeira.
	<u>Reguladores de Espuma e Viscosidade</u> Sabão Alcanolamidas Álcool laurílico Copolímeros etoxilados e propoxilados Óxido de amina graxa <u>Inibidor de corrosão:</u> silicato de sódio	- Aumentar ou reduzir (controlar) a espuma. - Aumentar a viscosidade de líquidos. - Proteger partes metálicas dos equipamentos.
Aditivos Especiais	<u>Branqueadores ópticos:</u> Complexos orgânicos <u>Branqueadores químicos:</u> Perborato de sódio Peróxido de hidrogênio <u>Enzimas:</u> proteases, lipases, amilases	- Aumentar a brancura. - Remover manchas especiais.
	<u>Amaciantes:</u> Cloreto de dimetil diestearil amônio Bentonitas	- Amaciar o tecido e remover a carga estática.
Atributos Estéticos	Perfume Corante	- Melhorar o aroma e o aspecto visual do produto.
Auxiliares de Processo	Sulfato de Sódio Tolueno (e xileno) sulfonato de sódio (STS e SXS) Água	- Melhorar a processabilidade da mistura. - Proporcionar o meio para solubilizar os componentes da formulação.

Os componentes mais comuns encontrados em formulações de detergentes líquidos são os surfactantes aniônicos e não-iônicos, tripolifosfato de sódio, carbonato de sódio, citrato de sódio, etanol e aditivos especiais como peróxido de hidrogênio e branqueadores óticos [1, 2, 4, 6, 9, 13]. Destes, foram selecionados para estudo neste trabalho os surfactantes LAS, LESS e AE, tripolifosfato de sódio, carbonato de sódio e branqueador óptico, conforme reportado no capítulo III.1.

I.1.2. O mercado de detergente líquido doméstico para lavagem de roupas, é bem estabelecido no exterior, mas está apenas iniciando no Brasil [2, 3, 14 - 18].

Brenner [2], em apresentação na 2ª Conferência Mundial de Detergentes, 1986, comentou que detergentes líquidos oferecem vantagens sobre pós, como a rápida e completa dissolução em água fria, fácil pré-tratamento de manchas de sujeira antes da lavagem e nenhum problema de estabilidade durante a estocagem quando sujeito a umidade.

Em 1993, Lee [14] informou na 3ª Conferência Mundial de Detergentes, que o mercado europeu (ocidental) de detergente líquido era de aproximadamente 20% dos 3,7 milhões de toneladas de detergentes produzidos para lavagem de roupas em 1991. Na mesma conferência, Graffmann [15], afirmou que o consumo de detergentes da Europa Ocidental corresponde a 80% do mercado total de detergentes na Europa, após a reunificação da Alemanha.

Shon [16], comentou que a previsão para 1995 do "market share" de detergente líquido para lavagem de roupas seria de 40%, nos EUA, correspondendo a aproximadamente 1 milhão de toneladas. No Brasil a estimativa de produção, para 1995, foi de 7 mil toneladas frente a 450 mil toneladas de detergente em pó e 650 mil toneladas de sabão em barra, o que corresponde a um "market share" inferior a 0,01%. Segundo Croy [17], em 1994 os sabões em barra participavam com 53% e os detergentes em pó com 41% no mercado brasileiro de produtos para lavagem de roupas.

Hövelmann [18], comentou que a produção de detergente líquido em 1992 no Japão foi de aproximadamente 35 mil toneladas de um total de 695 mil toneladas de detergentes para lavagem de roupas, o que corresponde a um "market share" de 5%.

Em 1986, Hidalgo [3] na 2ª Conferência Mundial de Detergentes e mais tarde, em 1994, Croy [17], afirmaram que os fatores mais importantes que influenciam os tipos de produtos usados para lavagem de roupas são: economia local, necessidades do consumidor, regulamentações governamentais, questões relativas ao meio ambiente, custo, disponibilidade de tecnologia e de matérias primas, tipos de máquinas de lavar e condições do fornecimento de água .

I.1.3. O uso de derivados de álcoois graxos, como co-surfactantes junto ao dodecilbenzeno sulfonato de sódio, em formulações dos mercados americano, europeu e japonês.

Segundo Schirber [19], 90% dos surfactantes utilizados em detergentes domésticos nos países mencionados, abrangem 4 tipos: dodecilbenzeno sulfonato de sódio, álcoois graxos etoxilados, álcoois graxos sulfatados e álcoois graxos etoxilados e sulfatados. O consumo, em 1991, de surfactantes em detergentes líquidos para lavagem de roupas [20], é mostrado na tabela II.

Tabela II: Consumo de surfactantes (1000 T) em detergentes líquidos para lavagem de roupas, em 1991, base 100% de ativo.

Surfactantes	EUA	Crescimento anual (%) 1991-1996	Europa	Crescimento anual (%) 1991-1996	Japão	Crescimento anual (%) 1991-1996
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio linear	104	2.7	50	1.0	2	1.8
Álcoois etoxilados sulfatados	55	2.7	2	1.0	4	1.8
Álcoois etoxilados	77.5	3	66	2.0	6	6
Alquilfenóis etoxilados	34	negativo	0	-	0	-

Ref. SRI International [20]

Para o Brasil, não há dados disponíveis sobre o mercado de surfactantes para detergentes líquidos para lavagem de roupas em função do pequeno volume. A tabela III mostra a estimativa para 1995, do consumo brasileiro de surfactantes para detergentes líquidos e pós para lavagem de roupas, líquidos para lavagem de louças e detergentes para limpeza geral, para os sub-segmentos doméstico, institucional e industrial [21].

Tabela III: Consumo brasileiro de surfactantes (T), base 100% de ativo, em detergentes

Surfactantes	1995
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio	118000
Álcoois graxos etoxilados	800
Álcoois graxos etoxilados e sulfatados	1400
Nonilfenóis etoxilados	1870

Ref. Oxiteno S.A.[21].

A boa aceitação, pelos consumidores da Europa Ocidental, Japão e EUA, de detergentes em pó e líquidos concentrados ou compactos, e as tendências de eliminação de tripolifosfato de sódio das formulações (devido ao problema de eutroficação das águas) e de substituição de nonilfenóis etoxilados e de dodecilbenzeno sulfonato de sódio por derivados de álcoois graxos (em função da biodegradabilidade destes) alteraram a previsão de crescimento do mercado de surfactantes [13, 14, 16, 22, 23]. O surfactante mais consumido é dodecilbenzeno sulfonato de sódio. Entretanto, os esforços de melhoria da performance das formulações tem causado um aumento no consumo de álcoois etoxilados. Segundo Himpler [24], a taxa de crescimento do mercado americano de álcoois graxos etoxilados é estimada em 4% ao ano para o período de 1993 a 2005. Outros fatores que favoreceram o uso de derivados de álcoois graxos em formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas nos países desenvolvidos estão relacionados na tabela IV.

Tabela IV: Fatores que favoreceram o uso de derivados de álcoois graxos em detergentes líquidos domésticos nos EUA, Europa e Japão.

Fatores	Álcoois graxos etoxilados	Álcoois graxos etoxilados e sulfatados
• efetivos agentes molhantes	x	x
• efetivos agentes emulsionantes de sujeira oleosa e dispersantes de sujeira particulada	x	
• excelente tolerância à dureza de água	x	x
• excelente solubilidade em água	x	x
• efetivos em baixas concentrações	x	
• alto poder espumante		x
• sinergismo com dodecilbenzeno sulfonato de sódio em detergência e poder espumante	x	x
• moderado a baixo poder espumante	x	
• baixo grau de irritabilidade da pele	x	x
• redução nas temperaturas de lavagem e economia de energia	x	x

Ref. [7, 25 - 31].

No Brasil os derivados de álcoois graxos mais utilizados em formulações de detergentes são (i) álcool laurílico etoxilado com 7 moles de óxido de eteno, comercializado ao preço médio de US\$2500/ tonelada e (ii) lauril éter sulfato de sódio, comercializado ao preço médio de US\$ 900/ tonelada.

1.1.4. A tendência mundial em utilizar matérias primas menos agressivas ao meio ambiente e à pele do ser humano.

Segundo Bircher [32], a proteção ao meio ambiente conquistou um importante lugar nos valores da sociedade. Em pesquisa realizada pela EEC (European Economic Community), mais de 80% dos europeus colocam o meio ambiente entre as cinco áreas de prioridade para ação juntamente com: desemprego, AIDS/ câncer, drogas e pobreza. Nos EUA e Japão observa-se a mesma tendência em valorizar o meio ambiente [33, 34]. A indústria de detergentes da América do Norte, Europa, Japão e América Latina tem respondido bem a este comportamento da sociedade através de acordos voluntários entre empresas ou entre estas e o governo: certos componentes da formulações detergentes e embalagens já foram descontinuados ou substancialmente reduzidos. Exemplos são a descontinuidade, por legislação, do uso de surfactantes ramificados não biodegradáveis, a redução no uso de tripolifosfato de sódio e EDTA e a introdução de detergentes concentrados e embalagens recicláveis [32, 34, 35]. Em 1992, nos EUA, 90% dos detergentes líquidos e 70% dos detergentes em pó eram concentrados [22,35]; na Europa, 36% dos detergentes eram do tipo pó concentrado [15] e no Japão, 90% dos detergentes para lavagem de roupas, eram pós concentrados não-fosfatados [33].

As principais influências sociais sobre o mercado e desenvolvimento de produtos detergentes na Europa são a redução da poluição ambiental via redução da emissão de produtos químicos no ambiente, bem como a melhora de biodegradabilidade das substâncias químicas, proteção de fontes naturais e redução no consumo de energia [15].

A biodegradação é um mecanismo chave de remoção de componentes da formulação detergente do meio ambiente. Os órgãos governamentais freqüentemente estipulam as metodologias analíticas utilizadas para esta determinação. Swift [36] e Britton [37], fazem uma revisão de definições, métodos e legislação sobre biodegradabilidade, definida como a degradação molecular de um composto orgânico por organismos vivos.

A tabela V mostra os métodos analíticos para medida de biodegradabilidade conforme estipulado por Fischer [38], que os divide em dois grupos: biodegradação primária e final. A biodegradação primária é específica para cada classe de compostos (surfactantes aniônicos e não-iônicos) e a final é aplicada para todos os tipos de surfactantes. Entretanto, Britton [37], cita, além destes métodos, os de biodegradabilidade inerente, que também são recomendados pela OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), metodologias OECD 302A e 302B, que determinam a biodegradabilidade através da medida de remoção de carbono orgânico dissolvido, diariamente por 12 semanas e após 28 dias de teste, respectivamente. Berna [39], cita o teste confirmatório da OECD, método 303A, que mede a biodegradação nas condições reais de uso (rios).

Tabela V: Métodos analíticos e legislação para avaliação de biodegradabilidade primária e final.

Critério	Princípio do método analítico	Abreviação	Legislação
Biodegradação primária: análise específica para cada classe de compostos. Resulta na mudança da identidade química dos surfactantes e na perda das suas propriedades físico-químicas típicas.	Para surfactantes aniônicos: titulação da substância orgânica ativa com azul de metileno.	MBAS	Mínimo de 80% de remoção de MBAS
	Para surfactantes não-iônicos: titulação da substância ativa com iodeto de bismuto.	BiAS	Mínimo de 80% de remoção de BiAS.
Biodegradação final ou mineralização: análise para todo composto orgânico. Resulta na remoção total da molécula. Recomendado para biodegradabilidade imediata (28 dias de teste em condições aeróbicas, não aclimatadas, vaso aberto).	Demanda bioquímica de oxigênio (método OECD 301D).	BOD ou DBO	Maior ou igual a 60% de BOD teórica.
	Carbono orgânico dissolvido (método OECD 301A).	DOC	Maior ou igual a 70% de remoção de DOC
	Evolução de dióxido de carbono (método OECD 301B).	CO ₂	Maior ou igual a 60% da produção de CO ₂ teórico
	Demanda química de oxigênio.	COD ou DQO	% de remoção de DQO

Ref. Britton [37] e Fischer [38].

Surfactantes aniônicos e não iônicos devem possuir um mínimo de 80% de biodegradação primária, segundo recomendações da European Commission, 73/ 405/ EEC e 82/ 242/ EEC, respectivamente. Segundo Gilbert [40], a velocidade e extensão da biodegradação primária dos surfactantes é a análise mais importante, pois determina sua concentração no meio ambiente. Entretanto, Swift [36], afirma que os testes de biodegradabilidade imediata são os mais simples, mas são severos. Um resultado negativo não implica necessariamente em resistência do composto a biodegradação, sendo recomendados testes de biodegradabilidade inerente com maior biomassa e possibilidade de aclimatação microbiana para a substância em teste. Este último teste é indicado pelo autor como o mais relevante, ambientalmente. De fato, na literatura diversos autores citam resultados de análise de biodegradação de surfactantes utilizando esta metodologia [10, 39, 42, 43].

Segundo Fischer [38], a determinação da biodegradabilidade é influenciada, de maneira complexa, por: (i) solubilidade, (ii) peso molecular, (iii) grau de ramificação ou linearidade da cadeia carbônica, (iv) espécie química da parte hidrofóbica do surfactante aniônico e (v) partes hidrofóbica e hidrofílica do surfactante não iônico.

De fato, a introdução de LAS na fabricação de detergentes, na década de 60, foi relacionada a problemas de não biodegradabilidade de seu antecessor, o dodecilbenzeno ramificado (ABS) [41]. O LAS é consagrado por diversos pesquisadores como altamente biodegradável. Berna [39], cita resultados de estudo de biodegradação do LAS por diferentes metodologias e afirma ser este um produto favorável ao meio ambiente, com 90 a 97% de biodegradação inerente, segundo os métodos OECD 302A e 302B. O autor afirma também que pelo teste confirmatório da OECD, método 303A, foi observado 95 a 99% de remoção da molécula em termos de MBAS e 96 a 99% de remoção em termos de DOC. Entretanto, alguns autores [14, 18, 43, 44] comentam a possível substituição parcial de LAS, por álcoois graxos sulfatados e por metil éster sulfonatos , em detergentes em pó para o final da década de 1990, devido a sua menor velocidade de biodegradação, em particular quanto ao comportamento seguindo o método de biodegradação anaeróbica.

Segundo Fischer [38], os derivados de álcoois graxos lineares, solúveis em água, são altamente biodegradáveis. Nos derivados aniônicos, o tipo de cátion praticamente não influencia na biodegradação. A etoxilação e posterior sulfatação pouco influenciam. Entretanto, o tipo de cadeia carbônica exerce considerável influência, conforme mostrado na tabela VI para alguns derivados sulfatados e etoxilados sulfatados. A tabela também mostra resultados para linear dodecilbenzeno sulfonato de sódio (LAS). Para os surfactantes não iônicos, derivados de álcoois, a biodegradabilidade depende fortemente da estrutura da molécula, ocorrendo claramente uma interação entre as partes hidrofóbica e hidrofílica, com relação à cinética e extensão da biodegradação, conforme mostrado na tabela VII.

Tabela VI: Biodegradabilidade primária (MBAS) e imediata (BOD) de álcoois sulfatados e etoxilados sulfatados e de dodecilbenzeno sulfonato de sódio linear, LAS, (método OECD).

Descrição química	cátion	% de remoção de MBAS em "screening test", depois de:			% de BOD em teste de vaso fechado, depois de:		
		5 dias	12 dias	19 dias	5 dias	15 dias	30 dias
Álcoois graxos sulfatados							
C ₁₂ - C ₁₄ ^a	Na	92	99	99	72	91	100
C ₁₂ - C ₁₈ ^a	Na	95	98	98	66	83	100
C ₁₂ - C ₁₈ ^a	NH ₄	98	99	99	-	-	-
C ₁₂ - C ₁₈ ^a	TEA ^b	98	99	99	-	-	-
Iso-tridecil sulfato	Na	35	45	55	8	20	35
Álcoois graxos etoxilados sulfatados							
C ₁₂ - C ₁₄ + 2 EO ^a	Na	87	97	98	65	81	100
C ₁₂ - C ₁₄ + 3 EO ^a	Na	95	97	97	73	94	89
C ₁₂ - C ₁₄ + 3 EO ^a	NH ₄	95	98	98	67	84	89
Iso-tridecil + 2EO sulfato	Na	14	30	38	2	8	22
Dodecilbenzeno sulfonato	Na	22	92	91	4	32	53

Ref. Fischer, W. K. [38]

Observações: (a) teste em vaso fechado; (b) TEA= trietanolamina.

Tabela VII: Biodegradabilidade primária e imediata de álcoois etoxilados (método OECD).

Descrição química	% de remoção de BIAS em "screening test", depois de:			% de BODT em teste de vaso fechado, depois de:		
	5 dias	12 dias	19 dias	5 dias	15 dias	30 dias
Álcoois graxos etoxilados						
C ₁₂ - C ₁₄ + 6 EO	95	96	99	-	-	-
C ₁₂ - C ₁₈ + 7 EO	94	96	99	26	60	86
C ₁₂ - C ₁₈ + 8 EO	-	-	-	26	56	84
Oxoálcool C ₁₃ - C ₁₅ + 7 EO	14	82	95	28	48	78
Iso-tridecil + 9 EO	-	-	-	1	6	17

Ref. Fischer, W. K. [38]

BODT= BOD total

A ecotoxicidade constitui, ao lado da biodegradabilidade, o principal parâmetro de proteção ao meio ambiente, sendo avaliado como a concentração letal (LC) ou morte de 0%, 50% e de 100% da população de peixes ou daphnias. Os valores para derivados de álcoois graxos, de acordo com Fischer [38], mostrados na tabela VIII, revelam uma grande influência da estrutura da molécula sobre a concentração letal.

Tabela XII : Sistemas de surfactantes mais usados em detergentes líquidos para lavagem de roupas, em ordem de freqüência.

EUA	EUROPA	JAPÃO	BRASIL
LAS/AE	LAS/AE/SABÃO	LAS/AE/LESS/SABÃO	LAS
LAS/AE/LESS/SABÃO	LAS	AE/LESS	LAS/AE
AE/LESS	LAS/LESS		LAS/AE/LESS
LAS/AFE			LAS/LESS
			LAS/SABÃO
			LAS/AFE

Ref.: Kerfoot, O. C. [7], Cox, M. F. et. al. [51]; Matson, T. P., Cox, M. F. [52].

Abreviaturas: LAS, AE, LESS, AFE (ver tabela I)

Os diferentes hábitos, práticas e condições de lavagem, bem como os tipos de máquinas de lavar influenciam diretamente no desenvolvimento da formulação detergente. Por exemplo, lavagem exclusivamente em máquina requer baixo poder espumante, sendo importante a combinação LAS/AE e LAS/ AE/ SABÃO; regiões em que a água tem alta dureza requerem formulações com maior teor de surfactantes e “builders” ou o uso de surfactantes mais resistentes à dureza de água, como os não iônicos e LESS [13].

O costume brasileiro de lavagem de roupas difere do americano, europeu e até mesmo do japonês, principalmente com relação às condições de lavagem, o que reflete diretamente no tipo de formulação detergente. As características marcantes das condições de lavagem brasileiras são:

- o processo de lavagem, sendo ainda cerca de 60% manual, requer um maior poder espumante da formulação. No Japão 99% das residências possuem máquina de lavar roupas [33], na Europa ocidental, 86% [15] e nos EUA, 95% [3].
- a baixa temperatura de lavagem, no Brasil, em torno de 10 a 25°C é semelhante apenas às condições japonesas;
- a dureza de água, sendo extremamente baixa (25 ppm em média no Cento-Oeste e Sudeste do Brasil), dispensa o uso de grandes quantidades de seqüestrantes e surfactantes na formulação, além de favorecer a baixa dosagem de produto na lavagem. Também favorece o uso de dodecilbenzeno sulfonato de sódio como único surfactante da formulação ou a mistura deste com pequenas quantidades de surfactantes não-iônicos.[53].

Entretanto, em recente pesquisa, Olmedo et al [53] afirmaram que a dureza de água média do Brasil é de 150 ppm de CaCO₃, a temperatura de lavagem é de 20 °C e a concentração de produto na solução de lavagem é de 15 g/Kg de roupa. Para estas condições, torna-se importante o uso de seqüestrantes e maiores concentrações de surfactantes na formulação detergente.

II. Surfactantes e Detergência: revisão bibliográfica

II. 1. Limpeza do tecido: a importância das propriedades físico-químicas dos surfactantes

Em linhas gerais, podemos dizer que a principal função de um detergente é a remoção da sujeira sólida ou líquida, solúvel ou insolúvel em água, adsorvida sobre um substrato sólido, no caso, o tecido, procedente da atividade humana ou industrial. Entretanto a sujeira removida não deve ser redepositada sobre o tecido limpo [3, 4].

Aliado à limpeza do tecido, encontramos outros atributos, não menos importantes, desejáveis pelo consumidor de uma formulação detergente líquido para lavagem de roupas: (i) o controle da espuma, (ii) a viscosidade, (iii) a facilidade de aplicação e enxágüe, (iv) baixa irritabilidade a pele, (v) a maciez conferida ao tecido, (vi) perfume, etc. A grande maioria destes atributos, tais como a remoção de sujidade, a espuma e a maciez conferida ao tecido, são obtidos pela incorporação de surfactantes na formulação detergente.

II. 1. 1. Surfactantes: definição e aplicação

Rosen [25], define um surfactante ou tensoativo como uma substância que possui atividade de superfície, ou seja, uma substância que, mesmo presente em pequenas concentrações no sistema, adsorve na sua superfície e interfaces, e altera significativamente as suas energias livres superficial e interfacial. O entendimento desta propriedade é obtido pelo exame da estrutura molecular da substância.

A estrutura molecular característica de um agente tensoativo é formada por um grupo que tem forte atração pelo solvente, chamado liofílico, e por outro que possui muito pouca atração pelo solvente, chamado liofóbico. Estas moléculas são chamadas de heteropolares ou anfipáticas ou ainda de anfifílicas. Em relação a água, seu caráter heteropolar é devido a sua estrutura molecular formada de uma parte polar ou hidrofílica e outra parte apolar ou hidrofóbica. A parte hidrofílica é solúvel em água e é formada geralmente por grupos ácidos ou básicos. A parte hidrofóbica é insolúvel em água e solúvel em óleos, sendo constituída freqüentemente por cadeias de hidrocarbonetos alifáticos, lineares ou ramificados e radicais aromáticos - alifáticos. Esquemáticamente, a parte hidrofóbica é representada por um bastão e a parte hidrofílica por um círculo como na figura I [25, 54].

Figura I: Representação gráfica da molécula de surfactante quando está solubilizada na água.



Ref. Del Nunzio, M. J. [54]

O balanço entre as partes hidrofílica e hidrofóbica da molécula é chamado de HLB e é um indicativo do comportamento de emulsificação do surfactante. No sistema HLB, os surfactantes são classificados de acordo com a sua hidrofiliidade. Este método foi desenvolvido empiricamente por Griffin em 1949 que definiu um número de 0 a 40, calculados a partir (1) da estrutura molecular do surfactante, (2) dos dados experimentais de emulsificação e mais tarde, após inúmeros estudos por outros autores, a partir (3) da solubilidade em água através da determinação de ponto de névoa, (4) da determinação de concentração micelar crítica do surfactante, (5) da análise de cromatografia, entre outros métodos [55, 56].

A classificação mais comum dos compostos surfactantes considera a natureza dos seus grupos polares [4, 8, 54]:

- aniônicos: quando em solução aquosa sofrem dissociação, onde a parte hidrofílica da molécula é aniônica, ou seja, apresenta carga negativa. Os cátions geralmente são íons inorgânicos como sódio e cálcio, íon amônio e alcanolaminas. São exemplos: sabões, alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alquil sulfonatos, alquil aril sulfonatos, metil alquil fosfatos, etc.
- catiônicos: quando em solução aquosa sofrem dissociação, onde a parte hidrofílica da molécula é catiônica, ou seja, possui carga positiva. São exemplos os sais de aminas primárias, secundárias e terciárias, sais quaternários de amônio e imidazolininas.
- não iônicos: quando em solução aquosa não sofrem ionização e, portanto, não apresentam carga. Sua solubilidade em água é devida à hidratação dos grupos hidrofílicos, via pontes de hidrogênio. São exemplos os alquilaril e álcoois etoxilados e etoxilados-propoxilados, ésteres de álcoois polihídricos, as alcanolamidas e aminas etoxiladas.
- anfóteros: quando em solução aquosa ionizam-se para produzirem ânions ou cátions, dependendo do pH. Em meio básico comportam-se como surfactantes aniônicos e em meio ácido, como catiônicos. São exemplos as betaínas e os amino ácidos.

A atividade de superfície dos surfactantes é devida à adsorção, concentração e orientação de suas moléculas nas interfaces e à aglomeração e orientação destas no interior da solução, formando as micelas. A magnitude destes efeitos depende do balanço de solubilidade entre as partes fílica e fóbica das suas moléculas ou íons, trazendo como consequência as propriedades funcionais em solução aquosa, tais como: redução de tensão superficial e interfacial, emulsionante, dispersante, umectante, espumante, antiespumante, solubilizante, etc. São estas propriedades que proporcionam a aplicação dos surfactantes em formulações detergentes, têxteis, agroquímicas, cosméticas, farmacêuticas, de tintas e vernizes, processamento e tratamento de papéis, metais, petróleo, etc. [55, 56].

Segundo Lange *et al* [57], a comprovação de que os surfactantes adsorvem-se nas interfaces está no fato que para concentrações práticas de uso em lavagem ou limpeza em solução aquosa, existe a quantidade de aproximadamente 20.000 moléculas de água ou mais para 1 molécula de surfactante. Em tal extrema diluição, a eficiência do surfactante somente poderá existir, caso haja acumulação deste nas interfaces.

Visando a limpeza do tecido, a seleção dos surfactantes está relacionada principalmente às suas propriedades (i) emulsionantes e dispersantes de sujeira; (ii) redução da tensão superficial da solução e das tensões interfaciais sujeira/ solução e/ ou tecido/ solução; (iii) auxiliar na umectação do tecido e da sujeira e (iv) poder espumante [25, 29, 30, 57]. Tais propriedades dependem da estrutura molecular do surfactante e do seu comportamento em solução aquosa, aniônico, não iônico, catiônico ou anfótero. Outros fatores influenciam na escolha do surfactante pelo formulador, como:

- tolerância do surfactante à dureza da água;
- compatibilidade do surfactante com outros componentes da formulação como "builders", alcalinizantes, solventes ou mesmo outros surfactantes,
- processabilidade, estabilidade e viscosidade da formulação;
- toxicidade ao meio ambiente e biodegradabilidade;
- irritabilidade para a pele;
- proteção contra a corrosão de equipamentos;
- efeitos de mercado, como hábitos do consumidor, disponibilidade de matérias-primas, custo e diferentes modelos de formulações.

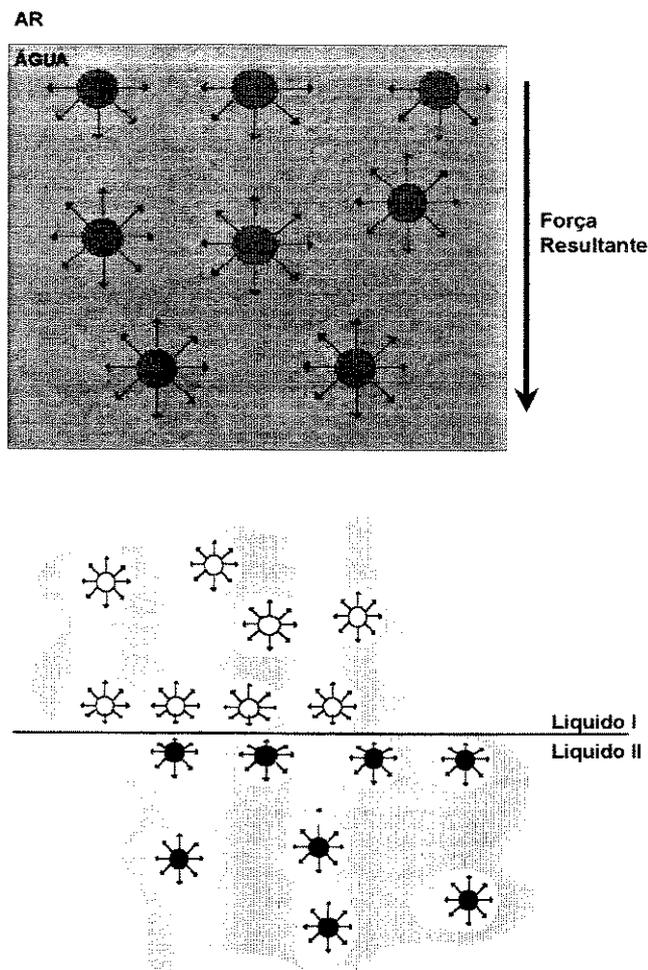
Neste cenário, é difícil o início do desenvolvimento de uma formulação detergente, onde o formulador acaba procurando subjetivamente o conjunto de propriedades mais próximo dos atributos-alvo. A avaliação de performance das formulações, normalmente, é realizada por métodos subjetivos, tais como os painéis de consumidores. Essa prática é a mais comum, mas requer um tempo longo de análise e as conclusões dependem da sensibilidade e experiência dos avaliadores.

Na fase inicial do desenvolvimento de um detergente, o formulador pode buscar orientação nas propriedades físico-químicas dos surfactantes e da própria formulação, tais como a detergência, a molhabilidade, o abaixamento da tensão superficial e a concentração micelar crítica e o poder espumante. Fatores como estrutura, concentração e solubilidade dos surfactantes, presença de eletrólitos e temperatura, influenciam na determinação das propriedades físico-químicas.

II. 1. 2. Tensão superficial, interfacial e concentração micelar crítica (cmc)

Segundo Adamson [58], a orientação molecular é um fenômeno muito importante que ocorre nas interfaces líquido - ar e líquido - líquido. Isto depende primariamente das forças intermoleculares, as quais são tipo de van der Waals, exceto no caso em que estão envolvidos íons. As moléculas no interior do líquido sofrem a ação de forças de atração iguais em todas as direções, ao passo que aquelas situadas na superfície de separação líquido - ar ou líquido - líquido estão submetidas à ação de forças não balanceadas. Assim, a tensão superficial de um líquido é definida como a força resultante do desequilíbrio das forças de atração na superfície, entre as moléculas do líquido e as do ar, sendo voltada para o interior da solução e perpendicular à superfície. Do mesmo modo, a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis é resultante do desequilíbrio, na interface, das forças de atração entre suas moléculas. Como estas forças são maiores que as do ar, a tensão interfacial líquido - líquido é em geral menor que a tensão superficial líquido - ar, conforme mostrado na figura II [54, 56, 59].

Figura II: Representação da tensão superficial água/ ar e interfacial líquido I/ líquido II.



Ref. Del Nunzio, M. J. [54]

Rosen [25, 60], comenta que a tensão superficial de um líquido é a medida da energia livre interfacial por unidade de área da interface limite entre o líquido e o ar. A energia livre interfacial é a quantidade mínima de trabalho requerido para criar uma interface. Assim, a tensão interfacial pode ser definida como a quantidade mínima de trabalho requerido para criar uma unidade de área de interface ou para expandi-la por unidade de área.

Embora referenciada como energia por unidade de área, a tensão superficial pode ser expressada como força por unidade de comprimento. As unidades típicas são erg/cm^2 ou dyna/cm que são dimensionalmente idênticas. As correspondentes em unidades SI são J/m^2 ou mN/m [58].

Adamson [58] cita alguns métodos de medida de tensão superficial de líquidos tais como: aumento de capilaridade, pressão máxima da bolha, peso da gota de líquido, força necessária para desprender um anel da superfície do líquido, a qual é medida através de uma balança de torção, etc. Este último, atribuído a du Noüy e amplamente utilizado, é chamado de método do anel, no qual o equipamento usado é um tensiômetro. Outros métodos ainda são citados para a determinação da cmc tais como condutividade, intensidade do espalhamento de luz e pressão osmótica [61].

Considerando a água como o líquido, a adição de um surfactante provoca modificações profundas na superfície. Com a dissolução de uma molécula de surfactante em água, seu grupo hidrofóbico altera a estrutura da água de tal forma que contribui para o aumento da energia livre do sistema. Como resultado, as moléculas de surfactante migram para a superfície da água com grande velocidade, acumulam-se e orientam-se nesta, com a parte hidrofóbica voltada para o ar, e reduzem a tensão superficial da solução, pois a atração mútua entre as moléculas de surfactante é menor que a da água. O grupo hidrofílico das moléculas de surfactante, entretanto, as mantém em contato com o líquido e previnem a separação de fases. Quando é atingida a concentração limite de moléculas de surfactante na superfície tem-se a formação de agregados moleculares, de dimensões coloidais, no interior da solução, chamados de micelas. A concentração do início de formação das micelas é definida como a concentração micelar crítica (cmc), determinada pelo ponto de inflexão na curva de abaixamento da tensão superficial em função da concentração da solução. Qualquer quantidade de surfactante adicionada acima da cmc será utilizada na formação de micelas [24, 25, 54, 60].

Möhle et al [62] mostram a definição de tensão superficial em função da concentração do surfactante, a partir da relação quantitativa entre o grau de adsorção de um surfactante nas interfaces líquido-ar e líquido-líquido e a redução da energia livre superficial, deduzida por Gibbs. A equação resultante, conhecida como isoterma de adsorção de Gibbs, é uma forma de cálculo da tensão superficial de soluções binárias diluídas para um raio de curvatura da superfície não muito grande:

Para surfactantes não iônicos:
$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\delta \sigma}{\delta \ln a} \right)$$

Para surfactantes iônicos:
$$\Gamma = - \frac{1}{2RT} \left(\frac{\delta \sigma}{\delta \ln a} \right)$$

Onde: Γ = excesso de adsorção do soluto na superfície,

σ = variação da energia livre superficial,

a = atividade do soluto (surfactante) na solução. Para soluções diluídas, a = concentração = c .

R = constante dos gases perfeitos,

T = temperatura constante, na isoterma.

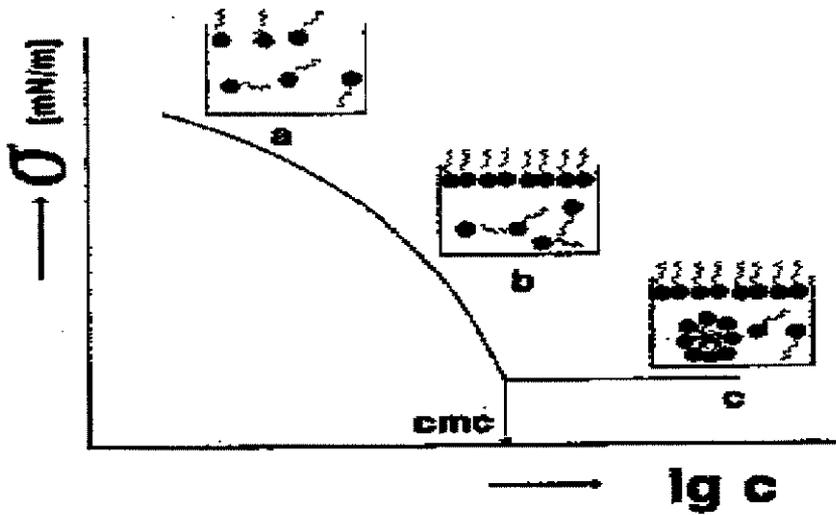
Plotando a tensão superficial contra o logaritmo da concentração de surfactante, observa-se a quebra da linha descendente para um segmento reto paralelo ao eixo das abcissas, conforme a figura III. O autor correlaciona a curva de abaixamento da tensão superficial ao comportamento do surfactante em solução aquosa onde:

(a) muito baixa concentração de surfactante, na qual algumas moléculas de surfactante estão adsorvidas na superfície, mantendo um mínimo de moléculas dissolvidas na solução, com conseqüente redução da tensão superficial;

(b) concentração de saturação da superfície com moléculas de surfactante. Com o aumento de concentração, as moléculas não encontram mais lugar livre no limite da fase e são empurradas para o interior da solução. A redução da tensão superficial atinge seu máximo;

(c) domínio de formação da micela no interior da solução, marcado pelo ponto de inflexão na curva de tensão superficial. Qualquer aumento na concentração de surfactante não mais altera esta tensão.

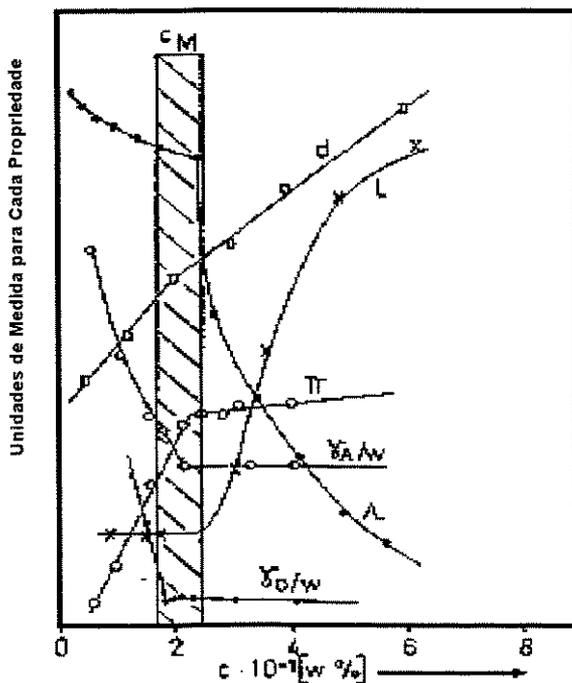
Figura III: Curva de tensão superficial.



Ref. Möhle, L et al [62]

Rosen [25, 60] comenta que, como a quantidade de surfactante molecularmente disperso não mais aumenta significativamente após a cmc, aquelas propriedades interfaciais que dependem deste parâmetro, atingem seu valor extremo e não mudam significativamente acima da cmc. As mudanças em algumas propriedades físicas nas proximidades da cmc, são mostradas na figura IV.

Figura IV: Mudanças nas propriedades de uma solução aquosa de dodecil sulfato de sódio nas proximidades da cmc (d= densidade; L= condutividade elétrica; γ_{AW} = tensão superficial; π = pressão osmótica; Λ = equivalente de condutividade elétrica, γ_{OW} = tensão interfacial).



Ref.: Rosen, M. J. [60]

Nas micelas as moléculas estão orientadas com a parte hidrofílica voltada para a solução aquosa, formando um núcleo hidrofóbico. São, pois, micelas coloidais hidrofílicas e geram uma nova e grande interface na solução. As moléculas de surfactante adsorvidas nas demais interfaces estão em equilíbrio com as das micelas, através da relativamente pequena concentração de moléculas individuais mantidas no interior da solução. Esta é uma propriedade fundamental na detergência, onde as micelas atuam como uma reserva de moléculas de surfactante para adsorver e emulsionar a sujeira, durante a lavagem. Quanto menor a cmc, maior é a velocidade de adsorção das moléculas na superfície ou interface sujeira-substrato, e mais eficiente será o surfactante em menores concentrações [24, 61]. Este tema será melhor abordado no capítulo II.1.5.

A adição de eletrólitos neutros (por exemplo, NaCl) e de STPP nas soluções aquosas de surfactantes aniônicos e não-iônicos reduz a tensão superficial e concentração micelar crítica destes [13, 24, 60]. Rosen [25], relaciona alguns dos principais fatores referentes às estruturas dos surfactantes, que inibem a micelização, tais como: diminuição da cadeia carbônica, ramificação e insaturação no grupo hidrofóbico; grupo hidrofílico na posição central da molécula; grupo hidrofílico ionizado.

Segundo Behler et al [63], as micelas em solução aquosa assumem diferentes formas geométricas, como esferas, discos, cilindros e fases mesomórficas complexas do tipo líquido-cristalinas lamelares e tubulares, dependendo da natureza dos grupos hidrofóbico e hidrofílico da molécula de surfactante, da concentração, da presença e quantidade de eletrólitos, solventes e co-surfactantes e da temperatura. Estas formas micelares causam um impacto direto sobre as propriedades físicas dos surfactantes, como a viscosidade, o ponto de turvação e a solubilização. O tamanho das formas micelares pode ser medido pelo número de agregação, isto é, número de monômeros por micela.

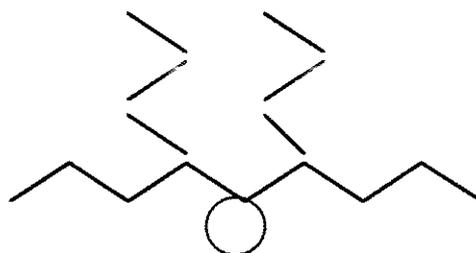
Rosen [25], faz uma diferenciação entre eficiência (ação) e efetividade (resultado) do surfactante, quanto a sua capacidade de reduzir a tensão superficial. A eficiência do surfactante é medida pela concentração de surfactante requerida para produzir uma significativa redução na tensão superficial da água. A efetividade do surfactante é medida pelo valor mínimo de obtenção da tensão superficial. Frequentemente estes dois parâmetros são contrários um ao outro. A eficiência aumenta com crescimento da porção hidrofóbica do surfactante, favorecendo a formação da micela, enquanto que a efetividade diminui, pois depende da quantidade de surfactante molecularmente disperso. A eficiência diminui com o aumento de ramificação ou insaturação desta e com a localização do grupo hidrofílico na parte central da molécula, enquanto que a efetividade aumenta. A eficiência diminui com a repulsão eletrostática entre os grupos hidrofílicos ionizados, razão pela qual os surfactantes aniônicos são menos eficientes que os não iônicos e apresentam maior concentração micelar crítica. A explicação reside no fato que a presença de ramificações ou grupos iônicos nas moléculas, aumenta a entropia e a energia livre destas na superfície em relação àquelas do interior da solução, com conseqüente diminuição do número de moléculas na superfície. Por outro lado, a efetividade, depende da coesão entre os grupos hidrofóbicos. Quanto menor a coesão, menor é o valor de tensão superficial. Como ramificações e cargas iônicas na molécula diminuem a coesão, o valor de tensão superficial também é menor. A figura V expressa as duas definições.

Figura V: Formas estruturais das moléculas de surfactantes relacionadas à tensão superficial.



Eficiente redutor de tensão superficial.

Ref. Rosen, M. J. [25].



Efetivo redutor de tensão superficial.

A presença de surfactante reduz a energia livre superficial ou interfacial de sistemas nos quais as superfícies ou interfaces são grandemente expandidas e pode reduzir a quantidade do trabalho necessário, por exemplo, para umectação de tecidos, emulsificação de óleos e sujeiras oleosas em água, formação de espuma e dispersão de sólidos, facilitando o processo [25].

II. 1. 3. Molhabilidade

Segundo Kissa [64], o molhamento ou umectação é definido como a substituição de uma interface sólido-gás por uma interface sólido-líquido. O molhamento será espontâneo quando a soma das energias interfaciais (sólido-ar, sólido-líquido e líquido-ar) diminuir em consequência do contato sólido-líquido. O molhamento de fibras está relacionado ao trabalho de imersão, sorção por capilaridade, adesão e espalhamento da solução de surfactante sobre a fibra. Como a determinação quantitativa destes trabalhos envolvem as energias interfaciais sólido-líquido e sólido-vapor, as quais não podem ser diretamente medidas, torna-se conveniente relacionar a molhabilidade ao balanço de forças envolvidas no limite entre as três fases. Assim, o agente molhante deve reduzir a tensão superficial do líquido e a interfacial contra o sólido. Este mecanismo está relacionado ao ângulo de contato na fronteira sólido-líquido-ar. A equação de Young-Dupré contém parâmetros mensuráveis, como a tensão superficial do líquido e o ângulo de contato sólido-líquido, e pode ser utilizada para determinar a molhabilidade. Entretanto esta equação é válida somente quando as três fases estão em equilíbrio e a superfície é ideal (plana, uniforme, polida, impermeável e indeformável). Assim para sistemas reais, como fibras e tecidos, a umectação é difícil de ser determinado quantitativamente.

Métodos de imersão e sorção por capilaridade, utilizando reservatórios com líquidos, fornecem informações mais úteis sobre o molhamento de fibras. O método por imersão mais utilizado é o de Draves-Clarkson, ASTM D 2281 - 68 [65], que determina a umectação de uma meada de fio de algodão cru por um líquido, sendo registrado o tempo de afundamento da meada. A meada afunda quando o líquido desloca a maior parte do ar ou outro líquido presente na superfície da fibra, promovendo um contato efetivo entre esta e o líquido. Quanto menor o tempo de molhamento, mais eficiente é o agente molhante. Assim, os agentes molhantes são classificados praticamente de acordo com sua habilidade e velocidade em deslocar o ar das superfícies sólidas.

Rosen [25, 60], comenta a molhabilidade para soluções de surfactantes. A molhabilidade depende da redução efetiva da tensão superficial em condições dinâmicas, isto é, enquanto o líquido molhante espalha-se sobre o substrato, as moléculas do surfactante devem difundir rapidamente para a fronteira em movimento entre o líquido e o sólido e reduzir a tensão superficial. Assim, os requerimentos estruturais de um bom agente molhante são os mesmos para um efetivo redutor de tensão superficial, juntamente com características de mobilidade e rápida adsorção à nova superfície. Estruturas moleculares com cadeias hidrofóbicas curtas com o grupo hidrofílico terminalmente localizado ou ramificadas com o grupo hidrofílico centralmente localizado, fornecem excelentes agentes molhantes e são rapidamente adsorvidos nas interfaces. O comprimento da cadeia hidrofóbica deve ser suficiente para causar eficiente adsorção na superfície em condições de uso e o grupo hidrofílico deve apresentar somente suficiente interação com o solvente, para evitar separação de fases entre o surfactante e o líquido. Forte interação do surfactante com o solvente reduz a tendência da molécula em migrar para a interface.

Em outra publicação Rosen [66] comenta que surfactantes insolúveis em água são pobres agentes molhantes pois ocorre deposição destes sobre a superfície da fibra, reduzindo mecanicamente a molhabilidade. A incorporação no sistema de pequenas quantidades de surfactantes solúveis em água podem melhorar a molhabilidade.

Himpler [24], considera que surfactantes com tempos de umectação de fibras em solução aquosa iguais ou menores que 10 segundos na concentração de 0.1% a 25 °C, são bons agentes molhantes. O método ASTM D 2281-68, também indica reportar o resultado como a concentração de surfactante, em solução aquosa, necessária para um tempo de molhamento (afundamento da meada) de 25 segundos. Quanto menor esta concentração, melhor é o agente molhante.

A molhabilidade da fibra e da sujeira é essencial para a remoção desta última, mas o processo de detergência é complexo , prejudicando esta relação. A detergência de sujeira oleosa, por exemplo, depende da velocidade de molhamento do tecido e da sorção da água sobre a fibra [64, 67]. Este assunto será melhor discutido no capítulo II.1.5.

II. 1. 4. Espuma

Espumas líquidas são sistemas coloidais de um gás disperso em um líquido, com aspecto de aglomeração de bolhas separadas por um filme líquido [24, 30, 58, 60, 68, 69, 70, 71]. Segundo Rosen [60], espumas são sistemas de duas fases termodinamicamente instáveis, com estrutura semelhante a de um favo de mel, onde as células possuem a forma de um poliedro, cujas paredes consistem de um filme líquido, chamado de lamela.

A produção de espuma é facilitada pelo abaixamento da tensão superficial, já que reduz o trabalho requerido para a sua geração. Assim, a altura de espuma inicial correlaciona-se bem com a tensão superficial da solução. Entretanto, para a espuma gerada ser estável, o filme líquido ao redor da bolha deve possuir elasticidade. É por esta razão que líquidos absolutamente puros, mesmo com baixa tensão superficial, não espumam. Para que a espuma possa existir, é necessária a presença, no filme líquido, de uma substância anfifílica, como o surfactante, que adsorva fortemente na interface ar-líquido de cada lado da lamela, formando filmes monomoleculares. A presença de moléculas de surfactante nos filmes líquidos proporciona ao sistema a habilidade de resistir ao afinamento excessivo localizado da lamela, embora o afinamento geral da lamela ocorra normalmente. Esta propriedade, conhecida como elasticidade do filme é a condição necessária para a produção de espumas [58, 60, 68 - 74].

Segundo Rosen [25, 60], teorias envolvendo o mecanismo de elasticidade do filme dependem de dois comportamentos da tensão superficial em solução aquosa:

- seu aumento em valor com a diminuição da concentração do surfactante, em regiões abaixo da concentração micelar crítica, conhecido como efeito de Gibbs;
- o tempo requerido para ser obtido o valor de equilíbrio da tensão superficial, conhecido como efeito de Marangoni.

As duas teorias de elasticidade do filme são complementares e postulam que a elasticidade é devida a um aumento local na tensão superficial conforme o filme é estendido. De acordo com este mecanismo, quando uma porção do filme é estendida, a concentração de surfactante diminui momentaneamente e a tensão superficial na mancha estirada torna-se momentaneamente maior do que a tensão superficial nas suas áreas vizinhas. Isto causa um gradiente de tensão superficial que drena o líquido das áreas vizinhas para a mancha, espessando o filme novamente. Entretanto, para maior estabilidade da espuma, é necessário que a tensão superficial na porção estirada não seja reduzida tão rapidamente, após a migração do líquido. Assim, os fatores que promovem a elasticidade do filme proporcionando maior estabilidade da espuma são (1) baixa tensão superficial de equilíbrio, (2) moderada velocidade para atingir a tensão superficial de equilíbrio e (3) grande concentração superficial de surfactante [25, 58, 60, 68, 70 - 72].

Para a espuma ser persistente deve existir um mecanismo para reduzir ou retardar a perda de líquido (drenagem) e gás (difusão) da espuma e para prevenir a ruptura da lamela quando submetida a choques mecânicos ou quando for atingido a sua espessura crítica (50 a 100 Å). A drenagem causa o afinamento da lamela de espuma e a difusão de gás das bolhas menores para as maiores causa o crescimento das bolhas maiores, aumentando as forças de drenagem e choques mecânicos, com conseqüente rompimento da lamela. Para surfactantes iônicos em solução aquosa, a presença da dupla camada elétrica previne o afinamento da lamela, pois causa a repulsão eletrostática entre os dois lados do filme e alta pressão osmótica devido a grande concentração de contra-íons. Entretanto a presença de altas concentrações de eletrólitos, causa a compressão da dupla camada elétrica, diminuindo sua repulsão, com conseqüente redução na espessura do filme e estabilidade da espuma.

A presença de íons cálcio e magnésio na solução também reduz a espuma de alguns surfactantes aniônicos como os álcoois sulfatos e dodecilbenzeno sulfonatos [25, 60].

Gantz [68] e Schick [70], reportaram estudos sobre o poder espumante de surfactantes não-iônicos etoxilados, onde o volume e estabilidade de espuma destes, passam por um máximo em determinado comprimento da cadeia de óxido de eteno. Este máximo é denominado balanço hidrofílico-hidrofóbico crítico, onde também é observado um mínimo de drenagem de líquido na espuma, ou seja, máximo de resistência a ruptura do filme, que está relacionado a um máximo de forças coesivas intermoleculares no filme líquido com o aumento do comprimento da cadeia de óxido de eteno. Estas forças são resultantes da soma da redução das forças de van der Waals entre os grupos hidrofóbicos e do aumento das forças de ligação hidrogênio intra e intermoleculares entre as cadeias de óxido de eteno hidratadas, conforme aumenta o grau de etoxilação, já que também ocorre um aumento da área por molécula na superfície. A soma destes dois tipos de forças é máxima para um comprimento intermediário de cadeia de óxido de eteno, que coincide claramente com um máximo em poder espumante.

Segundo Gantz [68], surfactantes não-iônicos apresentam moderado a baixo poder espumante em solução aquosa. Porém, aqueles de intermediário a baixo grau de etoxilação são efetivos estabilizantes de espuma quando adicionados nas soluções aquosas de surfactantes aniônicos. Isto é o resultado da diminuição da velocidade de drenagem e do aumento da viscosidade de superfície do filme líquido ao redor da bolha. A formação de filmes mistos de moléculas de surfactantes provoca um melhor empacotamento na superfície do filme, diminuindo a repulsão entre as cabeças dos grupos hidrofílicos do surfactante aniônico e proporcionando maior resistência à ruptura da lamela de espuma. Quanto menor a concentração micelar crítica (cmc) do surfactante não iônico, maior é sua eficiência em auxiliar na estabilização de espuma. Por outro lado, alguns surfactantes não iônicos também podem atuar como baixo espumantes e como inibidores de espuma, como no caso dos copolímeros etoxilados e propoxilados que aceleram a velocidade de obtenção da tensão superficial de equilíbrio, reduzindo o efeito de Marangoni e a micelização e aumentando a velocidade de drenagem de líquido ao redor da bolha, impedindo, assim, a formação de espumas estáveis. Nas proximidades e acima do ponto de turvação de todos os surfactantes não iônicos, a espuma diminui significativamente devido a menor difusão dos agregados micelares. Este comportamento dos surfactantes não-iônicos em misturas com aniônicos será muito importante para a discussão dos resultados deste trabalho (capítulo V).

Para os propósitos práticos nos casos onde é desejável geração e estabilidade de espuma, é necessária a presença de moléculas de surfactantes que apresentem a capacidade de promover um empacotamento fechado para formar um filme com força mecânica, o que é fornecido por moléculas com grupos hidrofóbicos longos e lineares. Entretanto, este aumento no poder espumante com o incremento no tamanho do grupo hidrofóbico passa por um máximo e então bons agentes espumantes possuem estruturas com comprimento de cadeia carbônica intermediário. A altura de espuma aumenta com a concentração de surfactante até ser atingida a cmc. Quanto menor a cmc, maior é a eficiência do surfactante como agente espumante.

Outros fatores estruturais, de ordem prática, que aumentam a capacidade de espuma são:

- aumento da associação do contra-íon com o surfactante iônico, que diminui a repulsão eletrostática entre os grupos hidrofílicos similarmente carregados, aumentando o empacotamento de moléculas no filme líquido ao redor da bolha de espuma;
- menor tamanho do contra-íon, como por exemplo íon amônio, que promove o aumento da altura inicial e estabilidade da espuma;
- adição de eletrólito neutro (por exemplo NaCl), em concentração suficiente para diminuir a cmc do surfactante, aumenta a eficiência dos surfactantes iônicos;
- incorporação de aditivos orgânicos, como as amidas, que são capazes de formar ligações hidrogênio com moléculas de surfactantes adjacentes e com água, aumentando a viscosidade do filme líquido ao redor da bolha;
- presença de grupos funcionais nas moléculas de surfactantes, como por exemplo aqueles com poucas ligações éter, localizados entre o grupo hidrofóbico e o hidrofílico, que aumenta a interação do surfactante com a água sem mudar o empacotamento do grupo hidrofóbico significativamente. Estes grupos funcionais hidratáveis diminuem a velocidade de migração do surfactante para a superfície o que aumenta a estabilidade do filme líquido [25, 60]. O produto lauril éter sulfato de sódio é um exemplo deste grupo de surfactantes e foi incorporado nas formulações detergentes citadas neste trabalho com o propósito de aumentar o poder espumante.

Em um produto detergente, espuma pode ser necessária ou indesejável, dependendo da aplicação destinada ao produto e, geralmente está relacionada ao processo de lavagem de roupas, manual ou automático, respectivamente. No processo de lavagem manual, a espuma atua como um colchão de ar impedindo o atrito excessivo na roupa e flotando a sujeira para longe da superfície do tecido. No processo de lavagem automático, este colchão de ar impede a agitação mecânica, prejudicando a detergência [70].

Rosen [75, 60], reportou que Ross-Miles [76] é o método de laboratório mais utilizado para medida da altura de espuma inicial e da sua estabilidade em função do tempo. A espuma é gerada pelo impacto da queda da solução, de uma altura de 90 cm, sobre 50 ml da mesma solução contida no fundo da coluna. A altura de espuma inicial é medida imediatamente após a queda total do líquido e a espuma final geralmente é medida após 5 minutos. O autor utilizou este método para determinação do poder espumante de surfactantes, sendo que a relação entre a altura de espuma em 5 minutos para a inicial foi assumida como a estabilidade de espuma.

II. 1. 5. Detergência.

Kissa [64] define detergência como sendo o processo de remoção de uma substância indesejável (sujeira líquida ou sólida) de um substrato imerso em meio aquoso ou não aquoso, geralmente com aplicação de uma força mecânica, na presença de uma substância química (surfactante) com poder de diminuir a adesão da sujeira ao substrato. O processo se completa quando a sujeira é mantida em suspensão e removida através do enxágüe.

Segundo Schambil *et al* [69], os resultados de lavagem são afetados pelas propriedades e tipos dos substratos, tipo de sujeira, composição da água, técnica de lavagem (ação mecânica, tempo e temperatura) e, particularmente importante, pela composição detergente. Para dada temperatura e técnica de lavagem, a eficiência de limpeza depende da interação entre o substrato, sujeira e componentes do detergente. As interações entre os vários componentes da sujeira também devem ser consideradas. Sendo a água o solvente do sistema de lavagem, a sujeira pode ser solúvel ou insolúvel neste meio. A dissolução e remoção da sujeira solúvel em água é direta. A remoção de sujeiras especiais da superfície dos tecidos por detergentes pode ser acompanhada por uma reação química. Exemplos são o processo redox, no qual substâncias oxidáveis tais como corantes de manchas de chá, vinho ou suco de frutas são hidrolizadas ou decompostas por agentes branqueadores como o perborato de sódio. Outro exemplo é a degradação enzimática da sujeira de proteína. Entretanto, em muitos casos, a sujeira consiste de componentes que não podem ser quimicamente convertidos e na sua maioria são insolúveis em água. Nestes casos, os processos interfaciais e coloidais são de extrema importância. Isto é refletido na composição dos detergentes onde surfactantes, seqüestrantes solúveis em água, como o tripolifosfato de sódio, e trocadores de íons, como os zeólitos, são os principais componentes. Suas propriedades interfaciais determinam a efetividade da etapa primária de remoção da sujeira do tecido e também a estabilização dos componentes da sujeira por dispersão no líquido de lavagem, evitando sua redeposição sobre o tecido.

Segundo Kissa [64], a remoção da sujeira insolúvel é complexa, pois esta pode ser líquida oleosa, cerosa, sólida particulada (poeira) ou mistura destas, de dimensões coloidais. As sujeiras oleosa e cerosa presentes no tecido sujo, são provenientes principalmente da exsudação da pele humana, conhecida como sebo, e pequenas quantidades de gordura dos alimentos e hidrocarbonetos. O sebo é constituído em sua maioria por substâncias anfífilas, ou seja, misturas de ácidos graxos livres, glicerídeos e ésteres graxos (esterois de natureza apolar). Devido a característica de líquido deformável da sujeira oleosa - cerosa e a de sólido indeformável da sujeira particulada, os respectivos mecanismos de detergência, como, a remoção da sujidade, a sua suspensão (peptização), a estabilização de sua dispersão na solução e a sua redeposição (aglomeração das partículas), são diferentes. Entretanto ambos os mecanismos são baseados em fenômenos de adsorção do surfactante nas interfaces entre as partículas sólidas, óleo - solução e tecido - solução, reduzindo as respectivas energias livres interfaciais e fazendo com que a água da solução passe a molhar essas interfaces.

II. 1. 5. 1. Detergência da sujeira oleosa - cerosa.

A detergência da sujeira oleosa - cerosa envolve diversos mecanismos: (1) "rolling up", (2) penetração, (3) solubilização e (4) emulsificação da sujeira. O mais importante destes, é o "rolling up", primeiramente postulado por Adam, que envolve a difusão da água, molhamento, na interface sujeira - tecido e o deslocamento desta sujeira, aumentando, assim, o seu ângulo de contato com a superfície [64].

Para a sujeira ser deslocada da superfície do tecido, a força resultante da soma das tensões interfaciais sujeira - tecido, tecido - solução e sujeira - solução, deve ser positiva, ou seja, para o processo ser espontâneo, a variação na energia livre deve ser negativa ou igual a zero. Assim, o valor da tensão interfacial sujeira - tecido deve ser maior ou igual que a soma das outras duas tensões interfaciais [86]. Isto significa que as condições para remoção da sujeira oleosa - cerosa são favoráveis quando a tensão interfacial tecido - solução é pequena, aquela entre sujeira - tecido é grande e aquela entre sujeira - solução é mínima. Em outras palavras, a superfície do tecido deve ser oleofóbica e hidrofílica. Este processo é mais importante em temperaturas mais altas e depende da viscosidade da sujeira líquida oleosa. Se a viscosidade é muito alta e supera as forças interfaciais, é necessário a aplicação de uma força externa para deslocar a sujeira [58, 60, 64].

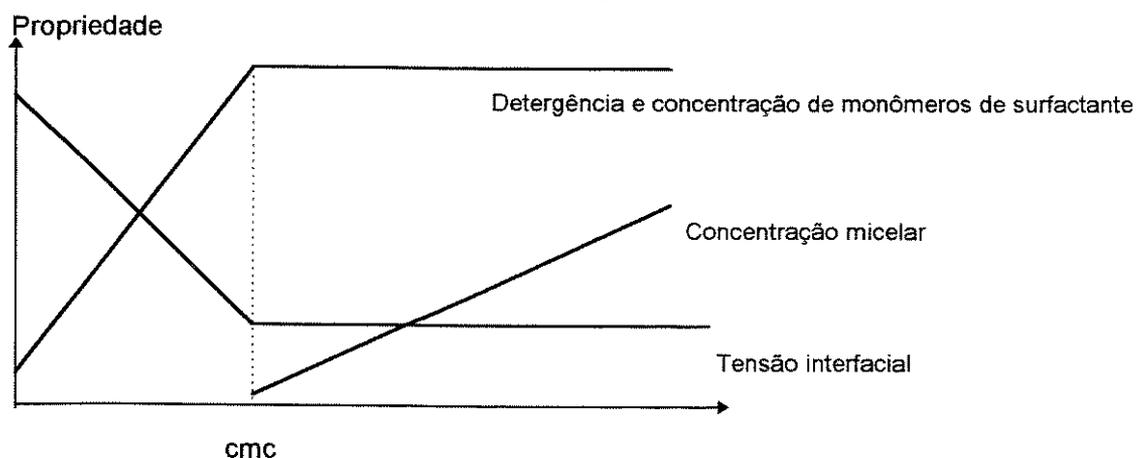
Um mecanismo secundário de detergência da sujeira oleosa - cerosa [64], geralmente ocorrendo simultaneamente ao "rolling up", é resultante da solubilização micelar e da atração intermolecular entre o surfactante e os componentes anfífilos da sujeira (penetração) que, na presença da água, formam micelas ternárias complexas, atingindo formatos de cristais líquidos mesomórficos (para sujeira graxa líquida) e tubos mielínicos (para sujeira graxa sólida). Este processo é mais importante em temperaturas moderadas (30 a 40 °C), onde a sujeira graxa não é tão líquida, mas possui caráter polar, permitindo a formação de fases mesomórficas em concentrações de surfactante mais elevadas.

Segundo Schambil *et al* [69], a minimização da tensão interfacial entre a sujeira e a água, pela adsorção do surfactante nesta interface, melhora a emulsificação e estabilização da sujeira no processo de lavagem de tecidos. Quando a sujeira graxa é sólida, a adsorção do surfactante na interface sujeira - água, com sua conseqüente penetração e interação com os componentes polares anfífilos, reduz o seu ponto de fusão pela formação de fases mielínicas as quais são expulsas para a solução. Há uma certa seletividade na remoção do anfífilico . Ácidos graxos de cadeia curta, mono e diglicerídeos e esteróis são mais facilmente removíveis da sujeira do que os demais componentes. A elevação da temperatura favorece a etapa da extrusão mielínica. A incorporação de eletrólitos favorece a formação de fases líquidas cristalinas, promovendo a remoção da sujeira.

Schick [67], reportou que a solubilização micelar é um mecanismo útil para remoção de pequenas quantidades de sujeira oleosa que não pode ser removida por "roll-up" ou emulsificação. Em altas concentrações de surfactantes, de 10 a 100 vezes a cmc, pode ocorrer a formação de microemulsões entre o surfactante, a água e a sujeira oleosa.

Entretanto, Wingrave *et al* [30], afirmaram existir controvérsia com relação ao conceito clássico de remoção da sujeira oleosa por solubilização no interior hidrofóbico das micelas hidrofílicas e apresenta um diagrama qualitativo de detergência relacionada a propriedades físico-químicas, conforme figura VI. O processo de detergência se inicia em baixas concentrações de surfactante, inferiores a cmc, com a adsorção deste nas interfaces do sistema. Com o tempo aparecem as micelas, mas a capacidade de detergência já atingiu o seu máximo. Assim as micelas podem não contribuir positivamente com a detergência, competindo com a sujeira pelos monômeros de surfactante. A formação de fases mesomórficas entre os monômeros de surfactante e componentes da sujeira contribuem significativamente para o processo de detergência.

Figura VI: Diagrama qualitativo da correlação entre detergência e propriedades físico químicas.



Ref. Wingrave, J. A. *et al* [30]

No processo de imersão do substrato sujo na solução aquosa são destruídas as interfaces sujeira - ar e substrato - ar e surgem duas outras interfaces sujeira - solução aquosa e substrato - solução aquosa. O processo de detergência de sujeiras oleosas pode ser resumido por solubilização e emulsificação quando a tensão interfacial sujeira oleosa - água tende a ser zero e por "roll-up", quando o ângulo de contato da sujeira com o substrato tende a ser zero. Entretanto esses parâmetros não são mutuamente independentes [30].

Kissa [64], mostrou que a detergência de sujeiras oleosas - cerosas é um processo cinético que envolve 3 etapas:

- um período de tempo durante o qual a solução detergente difunde sobre a superfície do tecido sujo. Este pode variar de segundos até horas, dependendo do tipo de tecido e sujeira e da agitação. Uma cobertura hidrofílica do tecido permite uma maior velocidade de difusão da água na interface sujeira - tecido;
- um período de tempo para a separação da sujeira do tecido, principalmente pelo mecanismo "roll-up" e
- um período final durante o qual a remoção da sujeira é muito pequena ou negligenciável.

Em condições práticas, o ciclo de lavagem é de duração limitada, restando sobre o tecido, uma sujeira não removida completamente. A sujeira residual é deixada sobre o tecido quando o período de difusão da solução excede o tempo de lavagem ou a velocidade de remoção da sujeira é lenta ou quando não é completamente removida nas condições de lavagem estabelecidas.

No geral, a detergência de sujidades oleosas - cerosas depende da velocidade de molhamento do tecido e da sujeira, da sorção da água na fibra, do tipo de superfície da fibra (hidrofílica ou hidrofóbica), da interação detergente - sujeira, da viscosidade da sujeira, temperatura de lavagem e agitação [64].

II. 1. 5. 2. Detergência da sujeira sólida particulada.

Segundo Kissa [64] a detergência de sujeiras sólidas particuladas também envolve a adsorção das moléculas de surfactantes na interface sujeira - tecido, o molhamento de ambas as superfícies pela água e o transporte destas partículas a uma distância que excede a das forças atrativas entre as suas superfícies e a do tecido. A pressão de espalhamento das moléculas de surfactante adsorvidas, geralmente não é suficiente para superar as forças adesivas da sujeira particulada ao tecido, sendo necessária a aplicação de uma força mecânica para deslocar a partícula da superfície da fibra. A força mecânica, a localização, a área de contato e a adesão da sujeira ao substrato são muito importantes para o processo de detergência, que não mais depende da molhabilidade do substrato sólido.

Segundo Wingrave *et al* [30], quando a sujeira é sólida, a medida das tensões interfaciais são experimentalmente difíceis e o valor do ângulo de contato da sujeira com o substrato perde o seu valor. O trabalho de adesão é mais facilmente determinado pela aplicação da teoria DLVO de Derjaguin, Landau, Vervy e Overbeek que considera os potenciais de interação eletrostática e o de atração de London - Van der Waals.

Segundo Schick [67], a teoria DLVO explica a ação de surfactantes iônicos, mas não a dos não-iônicos na remoção de sujeira particulada, a qual está relacionada a estabilização estérica.

Assim, a natureza do surfactante exerce uma importante função no processo de detergência e na estabilização das dispersões de partículas sólidas ou glóbulos coloidais da sujeira oleosa - cerosa. [30, 67, 69].

II. 1. 5. 3. Detergência utilizando surfactantes iônicos.

Surfactantes iônicos se dissociam em água e seus íons, fixados por adsorção na superfície do substrato e das partículas sólidas ou oleosas da sujeira, geram uma carga elétrica superficial concentrada que atrai os contra-íons da solução, formando duas camadas de polaridades elétricas opostas, conhecida como dupla camada elétrica. As superfícies das partículas e do substrato ficarão com cargas elétricas de mesmo sinal e se repelirão entre si.

No caso da sujeira sólida particulada, ocorre a formação da barreira de potencial de repulsão da dupla camada elétrica contra as atrações de Van der Waals entre as partículas de sujeira e entre estas e o substrato sólido. Este mecanismo é o responsável pela remoção da sujeira e pela manutenção das partículas em suspensão, sem floculação ou redeposição.

No caso da sujeira líquida oleosa, esta é dividida em glóbulos pelo efeito de agitação e adsorção do surfactante, estabelecendo assim, barreiras de potencial da dupla camada elétrica que atuam contra a atração e a coalescência dos glóbulos de dimensões coloidais dispersos ou emulsionados na solução. Este potencial é influenciado pela natureza dos íons surfactantes (aniônicos ou catiônicos), pelo seu grau de adsorção e pela força iônica dos contra-íons na solução, os quais controlam a espessura da dupla camada elétrica. O alto potencial iônico dos contra-íons alumínio ou cálcio, causam o encolhimento da dupla camada elétrica, reduzindo o potencial de repulsão, promovendo a aglomeração das partículas, floculação e conseqüentemente permitindo a redeposição da sujeira sobre o substrato [13, 30, 58, 69, 77].

Por outro lado, geralmente, as superfícies das partículas de sujeira e do substrato, possuem carga negativa, e a adsorção de íons de surfactante com carga negativa, aumenta a densidade de carga da superfície, aumentando o potencial de repulsão da dupla camada elétrica, mantendo, assim, a sujeira em suspensão. O aumento do pH, também favorece esta etapa devido ao incremento de carga negativa sobre as superfícies e melhora a performance de lavagem. Para os surfactantes catiônicos, os seus íons positivos decrescem o potencial negativo das partículas de sujeira e do substrato, reduzindo o potencial de repulsão com o aumento da concentração. Assim, os surfactantes catiônicos podem até apresentar menor detergência que a água pura [69].

II. 1. 5. 4. Detergência utilizando surfactantes não-iônicos

Surfactantes não-iônicos não têm carga, não se dissociam em água e o potencial de repulsão não é afetado pela concentração dos íons adsorvidos. Os surfactantes não-iônicos adsorvidos sobre as partículas de sujeira sólida ou oleosa e sobre os substratos, possuem os grupos hidrofílicos de suas moléculas fortemente hidratados via pontes de hidrogênio, que estendem-se e orientam-se na solução, formando uma camada espessa, ou seja, uma barreira estérica que atua contra a atração de Van der Waals entre as partículas de sujeira e entre estas e o substrato. É um fator entrópico.

Somente ocorrerá aglomeração das partículas sólidas ou oleosas e redeposição sobre o substrato, se, por algum meio, houver compressão ou encolhimento da barreira estérica, ou desolvatação (desidratação) dos grupos hidrofílicos do surfactante [13, 67, 69, 78].

Os grupos hidrofílicos aniônicos hidratados também formam barreiras estéricas que são superadas pelo efeito da dupla camada elétrica. Assim os surfactantes não iônicos são em geral mais efetivos do que os aniônicos na remoção da sujeira sólida particulada [13, 69].

II. 1. 5. 5. A contribuição dos demais componentes de formulação para a detergência.

Os componentes de formulação que contribuem para melhorar a performance dos surfactantes na remoção da sujeira são os "builders", agentes de antiredeposição de partículas, branqueadores químicos (peróxido de hidrogênio e perborato de sódio) e ópticos.

"Builders" são adjuvantes de formulação detergente e compreendem as substâncias: (i) seqüestramentos ou complexantes, (ii) precipitantes e (iii) trocadores de íons [13].

"Builders" seqüestramentos ou complexantes são os mais eficientes em detergentes, valendo como exemplos tripolifosfato de sódio e citrato de sódio. Destes o mais utilizado é o tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Seu efeito pode ser de (1) agente seqüestrante de íons metálicos (principalmente cálcio da solução de lavagem) formando complexos solúveis em água, (2) de um simples eletrólito e (3) de um agente que afeta as cargas de superfície através do aumento de alcalinidade da solução de lavagem [4 - 6, 69].

Segundo Schambil *et al* [69], analogamente ao efeito de um eletrólito comum, a dissociação dos seqüestramentos em solução aquosa de surfactantes provoca a redução da tensão superficial e concentração micelar crítica. Esta característica de eletrólito dos seqüestramentos, pode ser favorável ou não para a detergência. A adsorção de surfactantes iônicos sobre superfícies sólidas aumenta com a força iônica do meio. A adição de seqüestramentos solúveis em água resulta na compressão da dupla camada elétrica de surfactantes iônicos na interface sujeira - tecido, que reduz as forças de repulsão entre ambas as superfícies. Entretanto analogamente a surfactantes aniônicos, os íons fosfatos polivalentes causam um aumento na carga negativa sobre o tecido, aumentando a repulsão por adsorção sobre sítios com carga localizada da sujeira e do tecido, evitando a redeposição. Ambos os efeitos ocorrem simultaneamente.

A mais importante contribuição dos seqüestramentos e trocadores de íons para o processo de lavagem, com relação a remoção e antiredeposição de sujeira, é a de seqüestrante de íons metálicos, fazendo a substituição de íons cálcio e magnésio da solução de lavagem e da superfície dos tecidos e da sujeira por íons sódio. Isto resulta num aumento da repulsão entre as superfícies da sujeira e do tecido, visto que a compressão da dupla camada elétrica exercida por íons monovalentes é menor que por íons bivalentes. Também, seqüestrando íons cálcio da solução de lavagem, aumenta a eficiência de determinados surfactantes aniônicos que precipitam com dureza de água.

Os íons cálcio livres da água de lavagem, interagem com os ácidos graxos da sujeira de sebo presente sobre o tecido e formam um sabão de cálcio aderente na superfície do mesmo. Complexando os íons cálcio, criam-se defeitos na estrutura dessa sujeira aderida, levando ao seu enfraquecimento e facilitando a sua remoção do tecido.

Dos “builders” trocadores de íons, a substância mais utilizada é o zeólito (alumino silicato de sódio) que é insolúvel em água. Os íons sódio do zeólito são trocados por cálcio, magnésio ou outros íons metálicos da solução de lavagem das roupas. Há também um efeito sinérgico entre os seqüestrantes solúveis em água, como o tripolifosfato de sódio, e os trocadores de íons insolúveis em água como os zeólitos. Os seqüestrantes carregam os íons cálcio para a solução, facilitando a ação dos trocadores de íons [69].

“Builders” precipitantes são geralmente compostos inorgânicos alcalinos, como o carbonato de sódio e o silicato de sódio, que precipitam com íons cálcio, aumentam os valores do pH da solução de detergente e do potencial zeta negativo da fibra e da sujeira e reduzem a tensão superficial e concentração micelar crítica de soluções aquosas de surfactantes. Entretanto apresentam efeito insuficiente de remoção e anti-redeposição de sujeira, causam depósitos de carbonatos e silicatos de metais alcalinos terrosos sobre os tecidos sendo por isto menos eficientes que os “builders” seqüestrantes. Detergentes contendo apenas carbonato ou silicato de sódio como o único “builder”, são considerados obsoletos [5, 6, 13, 60,69]

Segundo Adamson [58] e Schick [67], a presença de outras moléculas de cadeia longa como por exemplo, carboximetilcelulose de sódio e polímeros acrílicos, também previne a coalescência das partículas de sujeira, evitando sua redeposição sobre o tecido limpo durante a lavagem. Redeposição, que é uma transferência de partículas de sujeira da solução detergente para a superfície do substrato, pode ser considerada simplesmente como o efeito oposto ao da remoção da sujeira. A incorporação de carboximetilcelulose de sódio nas formulações detergentes auxiliam a manter a sujeira em suspensão. A forte adsorção deste polímero na superfície da fibra previne a redeposição da sujeira, podendo seu mecanismo de ação ser explicado, também, pela teoria DLVO, ou seja, a combinação das forças repulsivas eletrostáticas e das atrativas de van der Waals.

Os produtos tripolifosfato de sódio e carbonato de sódio foram incorporados nas formulações detergentes citadas neste trabalho, com o objetivo de aumentar a detergência e os seus mecanismos de ação serão importantes para a discussão dos resultados obtidos (capítulo V).

II. 1. 5. 6. Métodos para medida de detergência em laboratório

O método mais utilizado, em laboratório, para determinação da detergência, é o da lavagem de tecidos sujos padrões, onde a sujeira está homoganeamente distribuída sobre o tecido, sendo acompanhado por medidas de reflectância antes e depois da lavagem [79 - 81].

Segundo Krussmann [79], tecidos artificialmente sujos são aqueles onde foi aplicada homoganeamente, sob condições controladas, uma quantidade conhecida de uma sujeira definida, independente desta ser natural ou artificial.

Alguns autores [79 - 81] afirmam que estes tecidos são largamente usados, mas são objeto de controvérsia. A validade da correlação de alguns tipos de sujeira dos tecidos artificiais, com a prática tem sido seriamente criticada. Há pouco acordo quanto às condições de operação de lavagem dos tecidos artificialmente sujos ou quanto aos métodos de avaliação dos resultados. Entretanto todos os autores concordam que tanto os tipos de sujeira e tecidos quanto as condições de lavagem devem se aproximar da prática de lavagem de roupas. Experimentos mostram que a redeposição de sujeira em tecidos brancos colocados juntos com os tecidos artificialmente sujos durante a lavagem, é uma análise muito importante a ser considerada, visando a obtenção de melhor correlação com a prática, visto que o sujamento e sucessivas lavagens das roupas, podem acumular sujeira redepositada e causar o seu amarelecimento por oxidação das manchas. Os testes de laboratório com tecidos artificialmente sujos são úteis no aumento da probabilidade de sucesso e redução do número de triagens para a obtenção dos resultados práticos.

Metodologia ASTM D3050 - 75 (1980) [82], para testes em laboratório, recomenda lavagens de tecidos sujos padrões em tergotômetro e avaliação por medidas de reflectância, da quantidade de sujeira removida. As condições de lavagem recomendadas são: velocidade de agitação de 90 ciclos/minutos; concentração de detergente de 0.1, 0.15, 0.2 e 0.25%; temperatura de 21, 37 e 54 °C; dureza de água de 35, 150 e 300 ppm; tempo de lavagem de 10 minutos e tempo de enxágüe de 3 minutos; secagem em secadora e repetições do teste suficiente para significância estatística.

Para as condições brasileiras de lavagem de roupas pode ser escolhido a concentração de detergente líquido na solução de lavagem de 0,2%, a qual representa a dosagem declarada nos rótulos das embalagens destes detergentes para lavagem em máquina com capacidade para 45 litros de solução. A lavagem de roupa brasileira é realizada, tipicamente, em baixas temperaturas (25 a 30 °C) e em condições de baixa dureza de água (25 ppm, expressa como CaCO_3).

Krussmann [79], faz uma revisão dos métodos disponíveis e afirma que o tergotômetro proporciona um meio conveniente para os testes de laboratório, por ser possível controlar as condições de lavagem como tempo, temperatura, agitação, e reduzir a quantidade de roupas frente às condições reais de uso. A operação simula uma lavagem de roupas doméstica e a medida de reflectância constitui um método objetivo de quantificação da remoção da sujeira.

Kissa [80], avaliou os métodos disponíveis para testes de remoção de sujeira e afirma que o mecanismo da detergência é complexo, sendo influenciado por diversos fatores como a natureza e localização da sujeira, tipo de fibra, composição e concentração do detergente, equipamento e sua velocidade de agitação, temperatura e tempo de lavagem, dureza de água, etc. A quantidade de sujeira sobre o tecido pode ser estimada por comparação visual ou determinada por análises químicas (gravimetria, colorimetria, microscopia, fluorescência de raio-X, cromatografia a gás e camada delgada) e métodos radioativos e espectrofotométricos (reflectância e transmissão de luz). Análises químicas ou métodos radioativos determinam a exata quantidade de sujeira sobre o tecido, enquanto que métodos espectrofotométricos consomem menos tempo e se correlacionam com a avaliação visual da remoção da sujeira. Um método não substitui o outro, mas se complementam.

Reflectâncias são determinadas com espectrofotômetros que gravam todo o espectro de interesse ou com medidores de reflectância equipados com filtros de tristímulos. A diferença de cor pode ser medida com 3 filtros (X= 630 a 640 nm, Y= 550 nm e Z= 460 nm) e expressada como valores de tristímulos CIE ou como mudanças em claro - escuro (acinzentamento), usando o filtro Y de estímulo verde, que corresponde a uma reflectância luminosa aparente (brilho). Medidas de reflectância podem detectar pequenas diferenças em acinzentamento (filtro Y) ou amarelecimento (filtro Z) do tecido. São medidas relativas a padrões de óxido de magnésio ou sulfato de bário e se correlacionam com a medida visual de sujamento ou remoção da sujeira. Luz ultravioleta pode ser incluída ou excluída por meio de filtros UV, podendo assim, controlar a interferência de agentes branqueadores ópticos. Valores de reflectância expressos como porcentagem ou fração decimal da reflectância padrão, não se correlacionam linearmente com o conteúdo de sujeira real ou aparente do tecido. A sensibilidade e a precisão da medida de reflectância diminui com o aumento do conteúdo de sujeira. A explicação reside no fato que partículas de sujeira da superfície da fibra e em áreas mais acessíveis entre as fibras do tecido são removidas preferencialmente. Também se a absorvidade da sujeira muda após a lavagem, o conteúdo de sujeira real não pode ser exatamente calculado a partir dos dados de reflectância. A relação entre reflectância e sujeira aparente é linear quando o sujamento é acinzentado. É recomendado pelo menos 4 leituras de reflectância para cada pedaço de tecido, sempre do mesmo lado antes e após a lavagem [80].

Expressões matemáticas foram desenvolvidas para converter dados de reflectância em valores numéricos, que foram assumidos ter correlação linear com a quantidade de sujeira real ou aparente sobre o tecido. Uma expressão importante para determinação da quantidade de sujeira sobre o tecido é a de Kubelka-Munk [80]:

$$K = \frac{(1 - R)^2}{S - 2R}$$

onde K é o coeficiente de absorção,

S é o coeficiente de espalhamento ,

R é a reflectância, expressada como a fração decimal da superfície iluminada com luz monocromática.

Esta expressão apresenta linearidade com o conteúdo de sujeira somente se a distribuição de sujeira sobre o tecido é uniforme, a sujeira particulada não está agregada sobre o tecido e está randomicamente orientada e se a iluminação é monocromática. Assim, esta expressão se correlaciona bem com a sujeira visual e não com a real, quando utilizado o filtro de trístimulo verde. Quando o sujamento envolve uma mudança de cor, como o amarelecimento do tecido, deve ser utilizado medidas de cor em escala tridimensional (X, Y, Z) [80]. Outras expressões são amplamente utilizadas [28, 80, 81, 83 - 85], porem, para cálculo da quantidade de sujeira removida do tecido:

$$(1) \% \text{ de remoção de sujeira} = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100$$

$$(2) \text{ remoção de sujeira} = R_w - R_s$$

onde R_w é a medida de reflectância do tecido lavado,

R_s é a medida de reflectância do tecido sujo,

R_o é a medida de reflectância do tecido antes do sujamento.

Linfield *et al* [81] utilizaram a expressão (1) acima, fazendo as medidas de reflectância com filtros de trístimulos verdes, para estudar a influência da agitação mecânica, relação roupa/ solução detergente, temperatura e tempo de lavagem e número de lavagens, sobre a eficiência na remoção da sujeira utilizando detergentes em pó comerciais. Observou que a detergência aumenta até 10 minutos de lavagem. A partir de 15 minutos a melhora de performance com o aumento do tempo é muito pequena. A detergência também aumenta com o número de lavagens (que após a quinta lavagem a detergência é 60% maior que o valor da primeira lavagem). Utilizou técnicas estatísticas de análise de variância (teste F de Snedecor) para detectar as diferenças entre as condições estudadas. Utilizou quatro repetições por variável estudada, visando obter significância dos resultados.

O fabricante de tecidos sujos padrões EMPA [86] recomenda medidas de reflectância dos tecidos, utilizando lâmpada de xenônio, filtro R457, 460 nm, com barreira de UV FL 46 e calibração do equipamento com placas de sulfato de bário, calculando a remoção de sujeira como $R_w - R_s$. Realizou lavagem em condições de temperatura de 95 °C para EMPA 101 (tecido de algodão com sujeira de óleo de oliva e "carbon black"), e 60 °C para EMPA 104 (tecido de poliester/ algodão 65/ 35 com sujeira de óleo de oliva e "carbon black"), concentração de detergente padrão IEC de 5g/l, 150 ppm de dureza de água, tempo de 10 minutos em máquina de lavar. Utilizou equipamento Elrephomat DFC 5 com filtro R457 (λ 460 nm) e barreira de UV FL 46 para medida de reflectância. Os resultados das medidas de reflectância antes da lavagem foram de 15 ± 2 para o EMPA 101 e de 11 ± 2 para o EMPA 104. Após a lavagem, foram obtidos resultados de 54 ± 4 para o EMPA 101 e de 44 ± 4 para o EMPA 104. Isto mostra que os desvios padrões das medidas de reflectância após a lavagem dos tecidos são grandes e de ordens maiores que antes da lavagem, o que evidencia que a remoção da sujeira não é homogênea.

Kud [85], comenta que detergência pode ser expressa como a diferença entre as reflectâncias do tecido lavado e do sujo ($R_w - R_s$), no caso em que mais de um tipo de sujeira ou tecido estejam presentes na lavagem. Entretanto desenvolveu expressões matemáticas, baseadas nas equações de Kubelka-Munk, onde considerou 6 medidas de reflectância por tecido em ampla faixa de comprimentos de onda (420 a 700 nm). Utilizou equipamento Elrepho 2000 com diafragma de 27 mm e filtro de UV. As medidas foram feitas de 4 em 4 tecidos, para evitar a interferência da cor da base do equipamento onde foram colocados os tecidos. Em seu estudo mostrou que a detergência aumenta com a diminuição da relação roupa/ solução e com o aumento da temperatura entre 20 e 40°C, estabilizando então, até 100 °C.

Cohen *et al* [87], avaliaram a performance de detergência em tergotômetro, através do modelo de otimização simplex, construindo diagramas triangulares com os valores de $R_w - R_s$. A diferença mínima significativa entre as formulações foi de duas unidades de reflectância com 95% de confiança. Utilizou tecidos EMPA 104 e KREFFELD 10D (tecido de algodão com sujeira de sebo). Para as condições de lavagem utilizou temperatura de 30°C, concentração de detergente de 0.8%, dureza de água variando de 0 a 300 ppm e tempo de lavagem de 20 minutos, com o objetivo de simular as condições européias.

Leal Sanchez *et al* [84], utilizaram um tergotômetro para testes de lavagem em laboratório para medir a eficiência de misturas de surfactantes com "builders", nas condições de temperatura de 40 °C, tempo de lavagem de 20 minutos, concentrações de detergente de 0.125%, 0.25% e 0.5%, 6 tecidos com sujeira padrão EMPA 101 de 10 X 10 cm cada e tecidos de algodão brancos (EMPA 221). Realizou quatro medidas de reflectância para cada tecido. Para cálculo da eficiência na remoção da sujeira foi utilizada a expressão: $(R_w - R_s) / (R_o - R_s) \times 100$. Em outro trabalho [88], utilizou tecidos com sujeira padrão EMPA 101 e 104 e tecidos de algodão branco EMPA 221 recomendando 4 tecidos de 12 x 12 cm de cada tipo para testar a eficiência dos detergentes em pós compactos frente aos convencionais em máquina de lavar roupas à 50 °C. Utilizou quatro medidas de reflectância em cada tecido antes e após a lavagem.

Cox *et al* [28, 83], realizaram testes de detergência em laboratório nas condições de lavagem típicas para EUA, Espanha e Japão, conforme relacionados na tabela XIII. Utilizou técnicas de planejamento de experimentos tipo gráficos de contorno seguindo o modelo Simplex, fazendo 2 repetições do teste, para estudo de determinação de relação ótima de misturas de surfactantes para detergência máxima, utilizando dados de medidas de reflectância em termos de R_w e $R_w - R_s$. Em ambos os casos, quanto maior o valor de R_w ou $R_w - R_s$ melhor a detergência. Quando utilizou o tecido com sujeira padrão EMPA 101, a diferença de 2 a 3 unidades de $(R_w - R_s)$, foi significativa para o limite de 95% de confiança. Para os tecidos Testfabrics S/ 419 (tecido em algodão com sujeira de sebo) e S/ 7406 (tecido em poliéster/ algodão 65/35 com sujeira de sebo), a diferença foi de 0.5 a 1.0 R_w . Aparentemente estes resultados mostraram que a diferença entre os valores de reflectância de diferentes lavagens depende do cálculo para obter o resultado de detergência. O resultado expresso na forma de R_w mostrou menor diferença entre as formulações, entretanto desprezou os resultados de reflectância obtidos antes da lavagem.

Tabela XIII: condições de lavagem para teste de detergência em laboratório

Condições de Lavagem	EUA	Espanha	Japão
Equipamento para lavagem	Tergotômetro	Launderômetro	Tergotômetro
Ciclo de lavagem (minutos)	10	20	10
Ciclo de enxágüe (minutos)	5	enxágüe manual	3
Número de enxágües	1	1	2
Temperatura de lavagem (°C)	16, 38 e 60	38 e 60	16 e 38
Temperatura da água do enxágüe (°C)	16, 38 e 60	temperatura ambiente	16 e 38
Dureza de água (expressa em ppm de carbonato de cálcio)	50 e 150	130 e 300	50
Número de tecidos sujos padrões de (7.5 X 11.25 cm)	6 (3 tecidos de cada tipo)	3	6 (3 tecidos de cada tipo)
Número de tecidos brancos	3	0	3
Tipos de tecidos	Testfabrics S/ 419 Testfabrics S/ 7406	EMPA 101:	Testfabrics S/ 419 Testfabrics S/ 7406
Concentração de detergente	0.15%	0.5%	0.133%
Avaliação da detergência: medida de reflectância	Rw - Rs	Rw	Rw - Rs

Ref. Cox, M. F. *et al.*[28, 83]

Os trabalhos de Linfield [81], Cox [28, 83], Cohen [87], Leal Sanchez [84,] e as recomendações do fabricante de tecidos EMPA [86], foram importantes para definição das condições de lavagem em tergotômetro, tipos de tecidos e determinação da significância dos resultados de detergência apresentados neste trabalho (capítulos III.3.4, V.4 e V.4). Das expressões para cálculo da detergência a mais usada e recomendada pelo fabricante dos tecidos é $R_w - R_s$ por sua simplicidade.

II.2. Os surfactantes mais utilizados em detergentes líquidos para lavagem de roupas

II.2.1. Alquilbenzeno sulfonato de sódio linear (LAS)

O surfactante mais utilizado em formulações de detergentes no mundo todo é o LAS, em função de seu excelente poder de molhabilidade e de remoção de sujeira para tecidos de algodão e sintéticos, bom poder espumante, biodegradabilidade, fácil processabilidade em detergentes em pó e líquidos e menor custo (em média US\$ 1200/ tonelada no mercado brasileiro). Entretanto, este surfactante não resiste a dureza de água, precipitando com os íons cálcio e diminuindo a sua performance de lavagem [14, 19, 26, 39, 41, 42].

O LAS é produzido por sulfonação do linear alquilbenzeno C₁₀ - C₁₃ (LAB), chamado comercialmente de dodecilbenzeno linear, com trióxido de enxofre ou com oleum (ácido sulfúrico), resultando no ácido dodecilbenzeno sulfônico, que pode ser neutralizado com hidróxido de sódio e trietanolamina, entre outros [39].

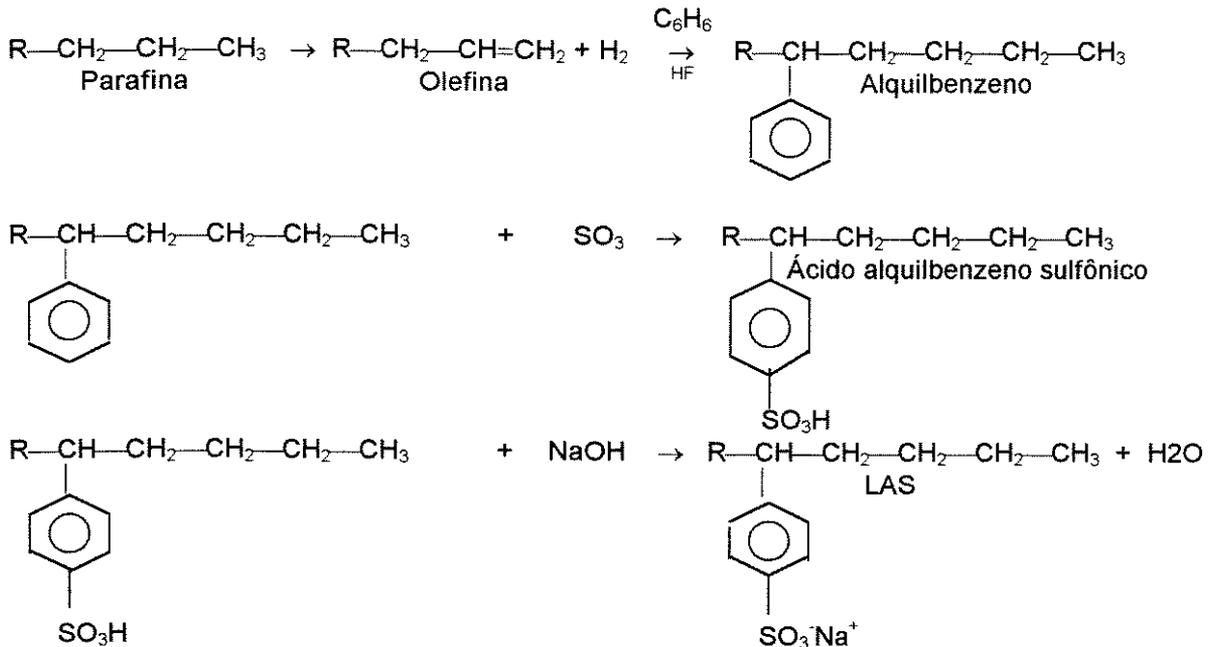
Segundo Berna *et al* [39] e Almeida *et al* [41], três rotas de produção de LAB emergiram durante a década de 1960:

- Produção de monocloroparafina a partir de n-parafina, derivada do querosene, e seqüente alquilação (Friedel-Crafts) com benzeno usando cloreto de alumínio como catalisador. Este processo fornece um produto final com predominância dos isômeros 2-fenil (aproximadamente 30%), 3 - fenil (aproximadamente 20%) e 5 - fenil (aproximadamente 19%);
- Produção de monocloroparafina a partir de n-parafina, derivada do querosene e seqüente deshidrocloração e alquilação com benzeno, da olefina resultante, usando um catalisador ácido; e
- Desidrogenação de linear parafina, derivada do querosene, obtendo a olefina para, em seguida, passar por um processo de alquilação com benzeno usando fluoreto de hidrogênio (HF) como catalisador, que é o processo mais utilizado no mundo devido a vantagens econômicas e alta qualidade do produto final, fornecendo baixa quantidade do isômero 2-fenil, aproximadamente 14 a 18 %. Os isômeros predominantes são: 4 - fenil e 5 - fenil (aproximadamente 20% e 24%, respectivamente). No Brasil a indústria DETEN Química S.A. utiliza esta tecnologia de produção de LAB. As reações químicas envolvidas no processo via HF de produção do LAB e seqüentes sulfonação e neutralização com hidróxido de sódio são mostradas na figura VII [4, 5, 39, 41].

Segundo Coons *et al* [13], o LAB comercialmente disponível consiste de um grande número de homólogos e isômeros de mesmo tipo de estrutura química, o que pode ser considerado uma vantagem já que o dodecilbenzeno sulfonato de sódio puro é pouco solúvel em água, enquanto que C₁₀ - C₁₃ alquilbenzeno sulfonato de sódio é solúvel e pode atuar como um dos mais importantes surfactantes detergentes.

Croy [89] comenta que 90% do consumo de LAB nos EUA são destinados a fabricação de surfactante para uso em detergentes domésticos, correspondendo a um volume de 315 mil toneladas de LAS em 1993. No mesmo ano, o consumo de LAS na Europa Ocidental foi de 330 mil toneladas e no Japão, de 127 mil toneladas.

Figura VII: reações químicas de produção do LAB via HF mostrando um dos isômeros predominantes (5 - fenil) e seqüentes sulfonação e neutralização com hidróxido de sódio.



Segundo Almeida *et al* [41], as propriedades físico-químicas do LAS dependem essencialmente da estrutura do LAB (comprimento e grau de ramificação da cadeia carbônica e posição do grupo fenil), do conteúdo de subprodutos da reação de obtenção do LAB como dialquilindanos, dialquiltetralinas e sulfonas, que devem ser extremamente baixos, e dos agentes neutralizantes como hidróxido de sódio, e trietanolamina e subprodutos da sulfonação como LAB não sulfonado e ácido sulfúrico.

LAS interage com íons cálcio formando um sal insolúvel, sulfonato de cálcio, que reduz a concentração de surfactante disponível para detergência [19, 26, 41]. Matheson *et al* [50], construíram diagramas de precipitação limite para examinar a interação de LAS (ampla faixa de concentração) com íons cálcio (1 a 10 000 ppm). Três amostras comerciais de LAS foram utilizadas com média de cadeia carbônica C_{11,4} (28,6% de isômero 2-fenil , peso molecular 339), C₁₂ (14,5% de isômero 2-fenil, peso molecular 343) e C₁₃ (11,5% de isômero 2-fenil , peso molecular 363). Os resultados mostraram que LAS de maior peso molecular é mais sensível a precipitação com íons cálcio. LAS C_{11,4} e C₁₂ mostraram maior tolerância a íons cálcio do que C₁₃, estando, provavelmente, relacionado a menor solubilidade de homólogos C₁₃ e maiores. Este resultado está em acordo com os estudos de Kumar *et al* [90], que complementa o trabalho, comentando a maior turvação da solução para maiores comprimentos de cadeia carbônica e maior abaixamento da concentração micelar crítica e quebras na curva de tensão superficial do LAS na presença de 10 ppm de íons cálcio frente ao produto em água destilada.

Cohen *et al* [91, 92], estudaram o efeito da concentração de LAS sobre o poder espumante e detergência, em tecidos sujos padrões, na presença de íons cálcio. A altura de espuma é independente da concentração de íons cálcio até uma concentração limite de cálcio, onde a quantidade de sulfonato de cálcio precipitado é significativa, resultando em uma dramática redução na altura de espuma. Já a estabilidade de espuma depende da concentração inicial do LAS. Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica do LAS, a estabilidade de espuma é independente da concentração de íons cálcio, enquanto que na região pós-micelar, quanto mais alta a concentração de cálcio, maior é a estabilidade de espuma até um limite de cálcio onde a estabilidade permanece constante. Com relação a detergência, há um intervalo de relação ótima de concentração LAS/ cálcio onde a detergência atinge um máximo, quanto maior a concentração de LAS, mais largo é o intervalo. A partir de então a detergência diminui dramaticamente.

Diversos componentes de formulação são utilizados para minimizar o efeito da dureza de água. sobre o LAS. O mais comum envolve o uso de "builders" na formulação detergente, para reduzir a concentração de íons cálcio e magnésio, como por exemplo, agentes complexantes tais como citrato de sódio, tripolifosfato de sódio e polímeros de ácido acrílico ou agentes precipitantes, como carbonato de sódio e silicato de sódio ou ainda, trocadores de íons como os aluminossilicatos de sódio (zeólitos) [4, 12, 13, 93]. O mais usado é Tripolifosfato de Sódio [4, 12, 13, 93 - 95] que apresenta as vantagens de ser um excelente complexante de íons cálcio e magnésio e de possuir propriedade de dispersão da sujeira, desintegração de incrustações da sujeira sobre o tecido e sinergismo com o surfactante aniônico devido a alta alcalinidade e abaixamento da concentração micelar crítica do surfactante durante a lavagem da roupa. Possui menor custo em relação aos outros controladores de dureza de água. Entretanto, este apresenta a desvantagem de favorecer a eutroficação das águas (fertilização), sendo por isso submetido a legislação e acordos ambientais para regular e/ou impedir o seu uso desde o final da década de 1960, em países como os EUA, Alemanha, Suíça, entre outros [10, 12, 96]. Entretanto, no Brasil, este produto não é submetido a restrições visto que as condições brasileiras de lavagem, especialmente a baixa dureza de água, já favorecem o uso de menores quantidades deste na formulação. Além disso, os solos brasileiros são carentes de fosfatos e então, estes são absorvidos antes de atingir os rios.

Cohen *et al* [97], avaliaram a influência dos "builders" tripolifosfato de sódio (STPP) e zeólito sobre a performance de detergência, em tecidos sujos padrões (EMPA 101), do LAS em diferentes quantidades cálcio e magnésio. Na ausência de íons cálcio, a detergência é significativamente melhorada tanto com a incorporação de STPP como de zeólito, o que foi explicado pelo efeito do aumento do pH e da força iônica do líquido de lavagem. Na presença de íons cálcio (até 300 ppm), para ambos os sistemas LAS/STPP e LAS/ Zeólito, a detergência diminui e atinge um mínimo e volta a crescer, atinge um máximo e decresce com o aumento da concentração dos íons cálcio. Estes picos de detergência dependem da concentração do builder: quanto mais alta, mais deslocados são o mínimo e o máximo de detergência para maiores concentrações de íons cálcio. Assim existe uma relação ótima de LAS/"builder" para cada concentração de íons cálcio.

Leal Sánchez *et al* [84], avaliaram a detergência e diagramas de solubilidade dos sistemas LAS/STPP e LAS/Zeólito na presença de surfactante não iônico e concluiu que o STPP apresenta melhor performance que o zeólito.

Outra alternativa para minimizar o efeito da interação do LAS com íons de dureza de água, é aumentar a quantidade deste surfactante para repor a quantidade perdida com a precipitação. Segundo Matheson *et al* [50] e Kumar *et al* [90], com o aumento da concentração de surfactante, aumenta a precipitação com íons cálcio até um limite, quando então ocorre a resolubilização do LAS de cálcio, precipitado, pelas micelas do LAS, devido a adsorção de íons cálcio na micela.

Segundo Cox *et al* [98], uma terceira maneira de minimizar o efeito da interação do LAS com íons de dureza, envolve o uso de agentes promotores de micela os quais podem ser co-surfactantes mais resistentes a dureza de água tais como os não iônicos e o álcoois graxos etoxilados e sulfatados ou sais inorgânicos. Os surfactantes agem por abaixamento da concentração micelar crítica da solução, onde são reduzidas a concentração do monômero LAS, devido a incorporação do outro surfactante na micela, e a concentração de íons de dureza através da ligação dos contra-íons dos cátions com as superfícies micelares. Assim, ocorre menos perda de LAS por precipitação de sulfonato de cálcio devido a menor disponibilidade do monômero e dos íons de dureza. Isto resulta em um aumento da detergência. Foi investigado, também, a capacidade de sulfato de sódio e álcool laurílico etoxilado, atuarem como agentes promotores de micela em formulações contendo LAS. Os resultados mostraram que sulfato de sódio diminui a concentração micelar crítica e a tensão superficial do LAS, promovendo uma melhora na detergência. Este efeito resulta da diminuição da repulsão entre as cabeças dos grupos hidrofílicos do LAS negativamente carregados, presentes na micela e da redução de sua solubilidade, provocando maior adsorção nas interfaces. A adição de surfactantes não iônicos etoxilados é mais complexa pois o efeito sobre a dureza de água depende do grau de etoxilação. Surfactantes com baixo grau de etoxilação não são efetivos e podem até reduzir a performance de detergência na presença de água dura. A adição de álcool laurílico com 10,6 moles de óxido de eteno, mesmo em pequenas quantidades, produz significativa redução na concentração micelar crítica e aumento na detergência, sendo mais efetivo que a adição de eletrólitos. Smith *et al* [99], afirma que o surfactante não iônico também pode atuar como dispersante das partículas de sulfonato de cálcio precipitado.

Cohen *et al* [92], estudaram o efeito da incorporação de sulfato de sódio na solução aquosa de LAS para melhorar a detergência na presença de íons cálcio. Na presença de eletrólito, a dupla camada elétrica é fortemente comprimida, na interface, reduzindo a solubilidade e a dissociação do surfactante aniônico, devido ao aumento da força iônica. Isto resulta no aumento da adsorção do surfactante aniônico e numa diminuição da sua concentração de equilíbrio necessária para atingir a completa cobertura da interface. Em concentrações de íons cálcio inferiores a 40 ppm, as diferenças em performance, em função da concentração de sulfato de sódio, podem ser atribuídas ao efeito do contra-íon exercido por este eletrólito. Acima desta concentração de cálcio, as diferenças são devidas principalmente ao efeito da solubilidade do LAS deslocada para maiores concentrações de íons cálcio quando na presença de sulfato de sódio.

Segundo Coons *et al* [13], baseado no efeito do contra-íon, a adição de íons magnésio contribui mais para melhorar a detergência e espuma que os íons sódio. Íons cálcio em baixas concentrações também podem produzir o mesmo efeito que íons magnésio. Entretanto o aumento na concentração de cálcio diminui rapidamente a solubilidade do surfactante em água, efeito este que se sobrepõe ao do contra-íon, resultando num decréscimo da detergência.

Sendo assim, com o uso de surfactantes mais tolerantes à dureza da água como nonilfenóis etoxilados, álcoois graxos etoxilados e etoxilados/sulfatados, em misturas com o LAS além de outros agentes controladores de dureza, como citrato, zeólito e o carbonato de sódio, foi possível atender às pressões ambientalistas para redução do teor de tripolifosfato de sódio nas formulações detergentes dos EUA, Europa e Japão [3, 7, 26]. Em função de problemas de biodegradabilidade, os nonilfenóis etoxilados foram direcionados para o segmento institucional e os álcoois graxos etoxilados e etoxilados/sulfatados, para o segmento doméstico [2, 14, 18, 26]. No Brasil o mercado de detergente líquido para lavagem de roupas utiliza basicamente dodecilbenzeno sulfonato de sódio em mistura com pequena quantidade, menos de 5% em peso, de nonilfenóis etoxilados ou derivados de álcoois graxos.

II.2.2. Derivados de álcoois graxos

Segundo Komp *et al* [100] e Peters [101], são três os mais importantes processos de fabricação de álcoois graxos:

- Hidrogenação sob alta pressão de esteres metílicos de ácidos graxos derivados da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos e gorduras com metanol, obtendo-se álcoois graxos lineares saturados de cadeia carbônica par. Os comprimentos de cadeia carbônica de interesse são obtidos por fracionamento;
- Ziegler, a partir de fonte petroquímica, o eteno, que em uma primeira etapa, é oligomerizado cataliticamente com alumínio, hidrogênio e trietil alumínio, promovendo o crescimento da cadeia carbônica. Na seqüência ocorre uma oxidação produzindo um alcoolato que é hidrolizado com ácido sulfúrico e neutralizado com solução de hidróxido de sódio diluído para fornecer o álcool graxo linear de cadeia carbônica par, segundo a distribuição de Poisson. Os comprimentos de cadeia carbônica de interesse são obtidos por fracionamento;
- Oxo-síntese, a partir de fontes petroquímicas, parafinas e eteno que são convertidos a olefinas com duplas ligações terminais ou internas que sofrem uma hidroformilação na presença do catalisador cobalto-hidrocarbonil, gerando aldeídos que são hidrogenados para produzirem álcoois graxos com certa ramificação e misturas de cadeias carbônicas pares e ímpares. O processo a partir da oligomerização do eteno a α -olefinas é o mais importante comercialmente, sendo denominado Shell Higher Olefins - SHOP. Este processo fornece álcoois com uma maior proporção de cadeias lineares primárias, devido ao uso do catalisador cobalto-hidrocarbonil-fosfina na fase da hidroformilação.

Segundo Hövelmann [18], os álcoois graxos são os mais importantes intermediários oleoquímicos para produção de surfactantes. Os álcoois podem ser produzidos de matérias primas de fontes renováveis, como óleos e gorduras, e de fontes não renováveis, petroquímicas. Na Ásia, 86% dos álcoois são de fontes renováveis, 63% na Europa e 32% nos EUA. Em 1993, a Europa Ocidental consumiu 460 mil toneladas de álcoois graxos, a América, 480 mil toneladas e a Ásia , 170 mil toneladas; 70% desse consumo mundial foi destinado a produção de surfactantes, correspondendo a um volume de 780 toneladas de álcoois. Segundo Croy [89], nos EUA, em 1992, 59% do consumo de álcoois foi destinado a fabricação de surfactantes para uso em detergentes domésticos em misturas com o LAS e 26% para detergentes institucionais e industriais.

Segundo Schirber [19], os álcoois surfactantes ou álcoois detergentes são lineares, primários com distribuição de homólogos de comprimento de cadeia carbônica na faixa de C₁₂-C₁₈, derivados de matérias primas oleoquímicas como os óleos de coco e palmiste, chamados então, de álcoois naturais e de matérias primas petroquímicas, como o eteno, chamados de álcoois sintéticos. A tabela XIV mostra as principais distribuições de cadeia carbônica dos álcoois detergentes comerciais.

Tabela XIV: Distribuições de cadeia carbônica de álcoois detergentes comerciais

Composição	Fabricantes de álcoois graxos detergentes					
	Henkel (Natural)		Condea (Natural e Sintético - Ziegler)		Condea Augusta (Sintético - Oxo)	
	C ₁₂ -C ₁₄	C ₁₂ - C ₁₆	C ₁₂ -C ₁₄	C ₁₂ - C ₁₆	C ₁₂ - C ₁₃	C ₁₂ - C ₁₅
C ₁₀	0 - 2	0 - 3	0 - 1,5	0 - 2		
C ₁₁					0 - 1	0 - 0,5
C ₁₂	70 - 75	60 - 64	65 - 71	60 - 66	38 - 48	19 - 25
C ₁₃					52 - 62	28 - 34
C ₁₄	25 - 30	21 - 25	24 - 30	21 - 27	0 - 3	27 - 33
C ₁₅						15 - 21
C ₁₆	0 - 2	10 - 12	4 - 8	8 - 12		0 - 1,5
C ₁₈	-	< 3	< 0,5	< 1		

Ref.: Teupel, M. et al. [102]

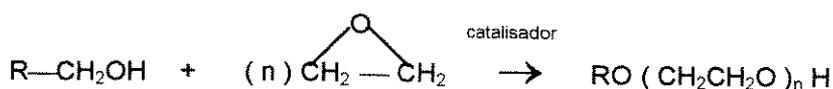
Os surfactantes mais importantes derivados de álcoois são os não iônicos etoxilados e os aniônicos sulfatados e etoxilados/sulfatados.

II.2.2.1. Álcoois graxos etoxilados

Os álcoois graxos etoxilados são obtidos através da reação de álcoois graxos com óxido de eteno (EO), utilizando catalisador básico (NaOH, KOH, entre outros) [24, 103, 104,], conforme mostrado na figura VIII.

A molécula resultante possui uma parte hidrofóbica, a cadeia carbônica do álcool e uma parte hidrofílica, éter poliglicólico, resultante de uma distribuição de homólogos de óxido de eteno, que pode ser convencional ou estreita dependendo do catalisador utilizado. Na presença de um catalisador para distribuição estreita, são formadas menores quantidades de álcool graxo livre e etoxilados de baixo e alto peso molecular.

Figura VIII: Reação de etoxilação



onde R= cadeia carbônica do álcool e n= número de moles de óxido de eteno (EO)

II.2.2.1.1. Solubilidade de álcoois graxos etoxilados: ponto de névoa

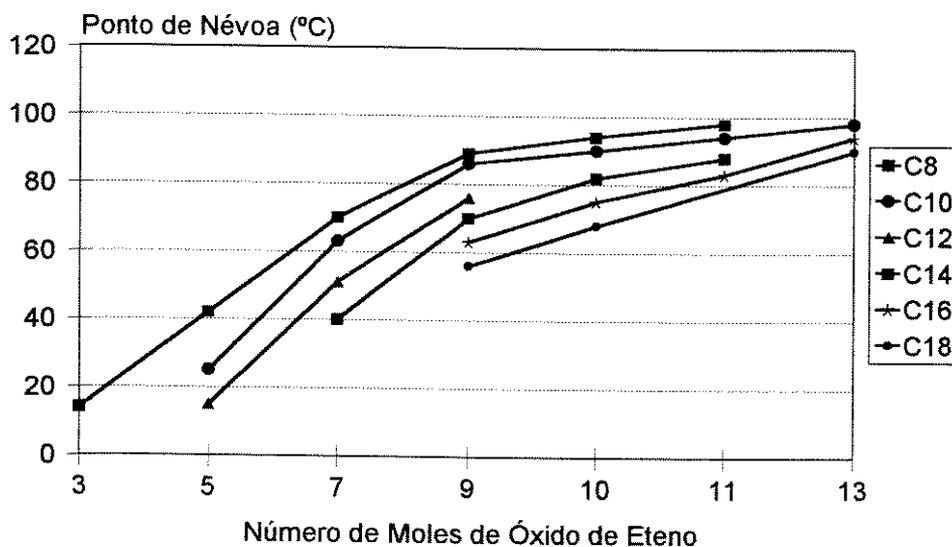
A etoxilação fornece um caráter não iônico a molécula. A vantagem dos surfactantes não iônicos etoxilados sobre os iônicos, reside no fato que a porção hidrofílica da molécula pode ser ajustada à parte hidrofóbica. Através da adição de unidades de óxido de eteno na cadeia carbônica pode-se obter uma faixa ótima para as propriedades físico-químicas [13].

Glasl [104], afirma que uma importante propriedade dos álcoois graxos etoxilados é sua capacidade de solubilizar-se em substâncias polares ou apolares dependendo da quantidade de moles de óxido de eteno presente em sua molécula. O caráter hidrofílico ou a solubilidade em água aumenta paralelamente ao aumento do número de unidades de óxido de eteno na molécula e a solubilidade em óleo simultaneamente diminui.

Soluções aquosas de álcoois graxos etoxilados possuem a capacidade de tornarem-se turvas quando aquecidas. Este fenômeno é causado pelo aparecimento de duas fases líquidas, uma mais rica em surfactante e outra mais pobre do que a solução inicial. A fase rica em surfactante ocorre na forma de gotas finamente dividida que estão dispersas na fase contínua pobre em surfactante. A temperatura que, para uma dada concentração da solução aquosa, o início da separação de fases é visto na forma de turbidez, é chamada de ponto de névoa e, convencionalmente refere-se a uma solução 1%. O ponto de névoa diminui com o aumento da cadeia hidrofóbica e aumenta com o acréscimo do número de unidades de óxido de eteno na molécula até um limite [105].

Coons *et al* [13], apresentam resultados de ponto de névoa (figura IX) para homólogos de álcoois graxos etoxilados e faz comentários semelhantes a Lange [105], com relação ao aumento da parte hidrofílica ou hidrofóbica da molécula. A solubilidade em água destes compostos está diretamente relacionada ao ponto de névoa. Quanto maior o ponto de névoa maior é a solubilidade em água.

Figura IX: Ponto de névoa (solução aquosa 1%) em função do comprimento de cadeia carbônica do álcool e grau de etoxilação.



Ref. Coons, D. *et al.* [13]

Segundo Schik [55] e N. Schonfeuldt [56], átomo de oxigênio, da cadeia de óxido de eteno, possui facilidade em formar compostos de adição. Moléculas de água são adicionadas ao aduto de óxido de eteno via ligação hidrogênio, sendo este o processo responsável pela solubilidade dos álcoois graxos etoxilados em água. A solubilidade depende da extensão de hidratação dos grupos hidrofílicos, da temperatura e presença de eletrólitos. Como consequência, um aumento do número de unidades de óxido de eteno, aumenta a solubilidade em água. Altas temperaturas e concentrações de eletrólitos, provocam uma desidratação dos grupos hidrofílicos e diminuem a solubilidade do surfactante não iônico com consequente redução no ponto de névoa.

Glasl [104], afirma que éteres alquilpoliglicólicos possuem pronunciada atividade de superfície nas vizinhanças da temperatura do ponto de névoa. Através da escolha do grau de etoxilação adequado, podem ser atingidos um ótimo de propriedades técnicas (detergência, principalmente) com relação as condições práticas como temperatura e concentração de eletrólitos.

Rosen [60] afirma que um ótimo de detergência para sujeira oleosa é obtido com a temperatura de lavagem 15 a 30 °C acima do ponto de névoa de surfactantes não iônicos. O mecanismo para remoção de sujeira é baseado no rolamento das gotas de óleo emulsionadas e na solubilização do óleo na fase separada da solução, a qual é rica em surfactante. A solubilização é ótima acima do ponto de névoa na fase intermediária em que micelas e micelas reversas estão em equilíbrio.

Isto ocorre perto da temperatura de inversão de fase (PIT) para emulsões óleo/ água ou água/ óleo. À PIT, as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas da emulsão estão em equilíbrio e a tensão superficial e interfacial estão num mínimo. Este balanço pode ser fortemente afetado pela presença de eletrólitos ou outros aditivos em formulações detergentes ou solução de lavagem. Então um excesso de surfactante não iônico é geralmente necessário para solubilizar sujeiras oleosas e prevenir redeposição.

Schambil *et al* [69], estudaram o comportamento de fases de álcool laurílico e cetoestearílico com 3, 5, 6, 7 e 9 moles de EO e sua relação com detergentes de tecidos com sujeira oleosa (óleo de oliva e mineral). Concluiu que para mais altos graus de etoxilação (9 moles), a detergentes aumenta linearmente com a temperatura, até a proximidade do ponto de névoa, devido a redução na viscosidade do óleo e aumento da adsorção de surfactante com o aumento da temperatura, onde toda a solução está na forma micelar isotrópica. Para graus de etoxilação entre 4 a 5 moles, o ótimo de remoção de sujeira ocorre 15 °C acima da temperatura do ponto de névoa, explicado em termos de separação de fases do sistema ternário onde a fase rica em surfactante, com presença de cristais líquidos, formada acima do ponto de névoa, mostra alta capacidade de solubilização de óleo. Quando ocorre um aumento na temperatura muito acima da separação de fases, ocorre coalescência da fase rica em surfactante, levando a redução na remoção do óleo. Realizou testes de detergentes de tecidos sujos com óleo mineral, a 40 °C, com álcoois C_{12} - C_{14} e C_{16} - C_{18} com diferentes graus de etoxilação na concentração de lavagem de 2.0 g/l. Os resultados mostraram que a detergentes ótima foi obtida para ambos os álcoois com 4 moles de EO, cujos pontos de névoa estão abaixo da temperatura de lavagem. Assim, para álcoois graxos com baixos graus de etoxilação, o ótimo de detergentes obtido em temperaturas de lavagem acima do ponto de névoa está relacionado a formação de fases líquidas cristalinas e não ao processo de adsorção nas interfaces. A concentração de surfactante local na fase líquida cristalina é consideravelmente maior, comparada com a camada monomolecular formada durante o processo de adsorção.

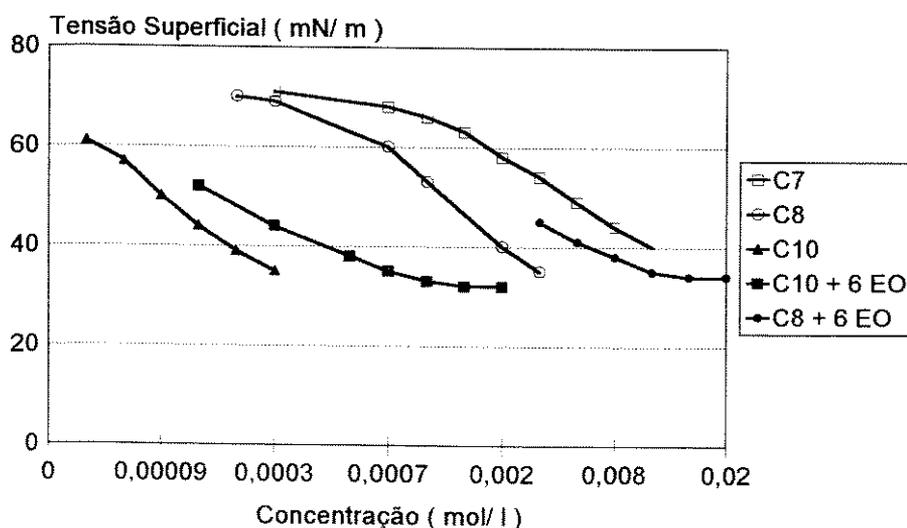
Raney *et al* [29, 106], em dois trabalhos, reportaram que o ótimo de remoção da sujeira líquida não polar e de sebo, por álcoois graxos etoxilados (C_{12} variando quantidade de EO de 3 a 8), é obtido na temperatura de inversão de fase do sistema surfactante/ óleo / água, identificado por turvação da solução. Sujеiras oleosas não polares requerem surfactantes com baixo grau de etoxilação enquanto que sujeiras polares anfílicas (sebo) requerem surfactantes com mais alto grau de etoxilação, mais solúveis em água, para que seja atingido a detergentes ótima. Quanto maior o grau de etoxilação, maior é a temperatura de inversão de fases e maior a temperatura onde um ótimo de detergentes é atingido. A alta atividade de detergentes na temperatura de inversão de fases do sistema é atribuída a uma tensão interfacial sujeira/ água muito baixa, que facilita a emulsificação do óleo na água, bem como os altos níveis de solubilização do óleo que ocorrem na temperatura de inversão de fases, onde a solução de lavagem está na forma de uma dispersão de uma fase líquida lamelar cristalina.

Nos sistemas de surfactantes não iônicos estudados por Raney *et al* [29, 106], a temperatura de inversão de fases ocorreu 20 °C acima do ponto de névoa. A mesma relação entre detergência e temperatura de inversão de fases foi observada para misturas de surfactantes não iônicos e aniônicos. Entretanto a temperatura de inversão de fase desta mistura foi maior que a do surfactante não iônico puro. Também, a temperatura de inversão de fases deste sistema misto foi mais dependente da relação óleo/ surfactante, sendo melhor determinar a composição da mistura para ótimo de detergência por medidas de tensão interfacial ou por medidas de condutividade elétrica da solução, visto que emulsões água/ óleo são hidrofóbicas e possuem baixa condutividade e emulsões óleo/ água são hidrofílicas e possuem comportamento oposto.

II.2.2.1.2. Atividade de superfície de álcoois graxos etoxilados: tensão superficial, interfacial e concentração micelar crítica (cmc).

Segundo Lange *et al* [105], os álcoois graxos etoxilados possuem atividade de superfície em solução aquosa, adsorvem-se nas interfaces, reduzem a tensão superficial e interfacial e formam micelas. Álcoois graxos puros também reduzem a tensão superficial devido ao seu caráter anfifílico. Entretanto, em função de sua pobre solubilidade em água, estes não formam micelas, sendo necessária a modificação na molécula através da introdução de grupos com maior poder hidrofílico, como por exemplo, unidades de óxido de eteno, para que seja observada a concentração micelar crítica. Os valores de tensão superficial para álcoois graxos puros de diferentes comprimentos de cadeia carbônica e para seus correspondentes homólogos etoxilados são mostrados na figura X. O aumento na cadeia carbônica do álcool, diminui a tensão superficial tanto do álcool puro como deste após etoxilação. A concentração micelar crítica do álcool graxo etoxilado também reduz com o aumento da cadeia carbônica.

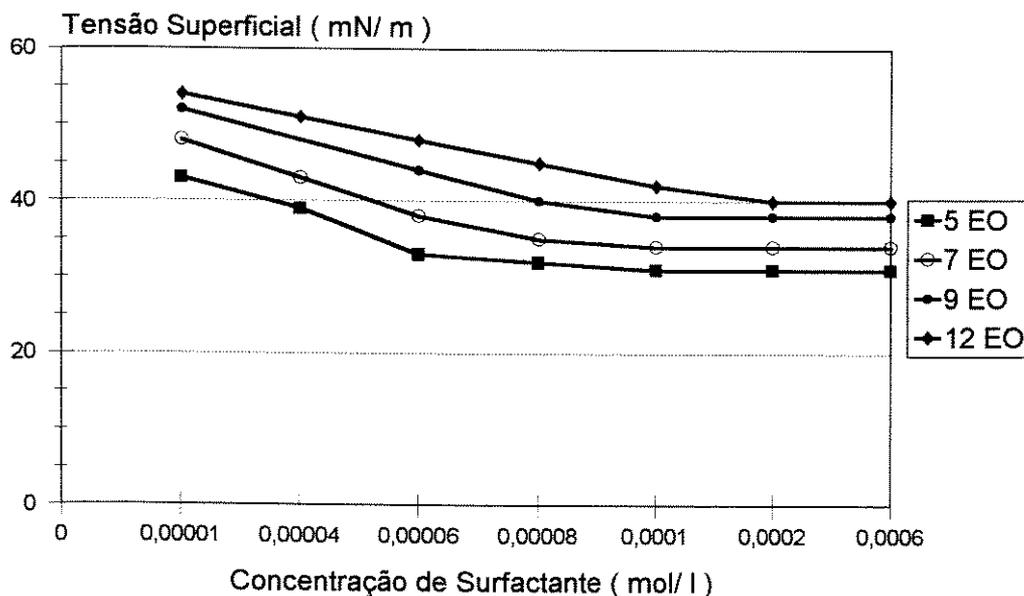
Figura X: Curvas de tensão superficial de álcoois graxos puros e seus homólogos com 6 moles de óxido de eteno.



Ref. Lange, H. *et al*. [105]

Entretanto, o aumento do número de unidades de óxido de eteno, aumenta a tensão superficial e a concentração micelar crítica, conforme ilustra a figura XI. Isto significa que ocorre uma redução da adsorção na interface água/ ar, devido ao aumento da solubilidade do tensoativo na água e ao aumento do impedimento estérico dos grupos hidrofílicos de maior tamanho altamente hidratados, presentes na camada adsorvida de surfactante. Da mesma forma, o tamanho das partes hidrofílica e hidrofóbica também influencia no número de agregação (N), ou seja, número de moléculas na micela, que pode ser determinado por técnicas de espalhamento de luz. Para um mesmo grau de etoxilação, N aumenta significativamente com o aumento do comprimento da cadeia carbônica, reduzindo drasticamente a concentração micelar crítica, conforme mostrado na tabela XV. Entretanto, para um mesmo comprimento de cadeia carbônica, N diminui suavemente com o aumento do grau de etoxilação, acrescendo, apenas levemente, a concentração micelar crítica. O aumento no grau de etoxilação proporciona um maior grau de hidratação da cadeia hidrofílica, oferecendo certa resistência ao empacotamento (agregação) das moléculas de surfactante na micela [105].

Figura XI: Curvas de tensão superficial em função da concentração de álcool dodecílico com diferentes quantidades de óxido de eteno (EO).



Ref. Lange, H. et al. [104]

Tabela XV: Número de agregação (N), concentração micelar crítica (cmc) e concentração para um abaixamento de tensão superficial de 40mN/m (C_{40}) para álcoois graxos com 6 moles de EO, à $25\text{ }^\circ\text{C}$

Número de átomos de carbono (n)	N	CMC (moles/litro)	C_{40} (moles/ litro)
6	-	0.069	0.022
8	32	0.0099	0.0027
10	73	0.0009	0.00025
12	400	0.000087	0.000025
14	3 100	0.0000104	-
16	10 500	0.0000010	-

Ref. . Lange, H. et al. [105]

O aumento da temperatura também reduz a tensão superficial e a concentração micelar crítica, ou seja aumenta a tendência de formação de micelas, o que é explicado pela desidratação parcial dos grupos hidrofílicos da molécula do álcool graxo etoxilado, aumentando o número destas na micela (agregação) [105].

O processo de adsorção de álcoois graxos etoxilados sobre sólidos hidrofóbicos não polares possui as mesmas características que sobre a interface ar/ água [105].

II.2.2.1.3. Atividade de superfície de álcoois graxos etoxilados: molhamento de fibras.

Outra importante propriedade relacionada a atividade de superfície dos álcoois graxos etoxilados é sua capacidade de promover o molhamento dos tecidos. Shick [55], comenta que um aumento no comprimento da cadeia carbônica ou no número de unidades de óxido de eteno da molécula de álcool graxo etoxilado, pode causar uma diminuição na sua capacidade de molhar a fibra. Existe uma faixa ótima de grau de etoxilação para cada comprimento de cadeia carbônica onde a capacidade umectante do surfactante é máxima. Com o aumento do peso molecular do álcool, aumenta também o número de unidades de óxido de eteno requeridas para que o tempo mínimo de molhamento seja atingido.

Rosen [66], estudou a relação entre molhabilidade e tensão superficial de equilíbrio e tensão superficial dinâmica, fazendo também medidas de absorvância, para álcool dodecílico, com 98% de pureza, com 3 e 8 moles de óxido de eteno na concentração de 1.0 g/l à 25 °C. Estudou as misturas 80/ 20 e 50/ 50 do álcool etoxilado com 3 EO e com 8 EO. Usou os métodos da molhabilidade da meada de algodão cru (Draves-Clarkson), pressão máxima de bolhas, para medidas de tensão superficial dinâmica e placas de Wilhelmy, para medidas de tensão superficial de equilíbrio. Observou que para baixo grau de etoxilação (3 moles de EO), o tempo de molhamento e a tensão superficial dinâmica são muito altos, a tensão superficial de equilíbrio é baixa e a solução é turva, indicando que o surfactante é insolúvel em água. Para o álcool com 8 moles de EO, o tempo de molhamento é extremamente baixo, cerca de 14 vezes menor que o álcool com 3 EO, a tensão superficial dinâmica também é menor, a tensão superficial de equilíbrio é maior e a solução é límpida, indicando que o surfactante é solúvel em água. A mistura 80/ 20 dos álcoois, converte o álcool com 3 EO em uma fina dispersão onde foi possível medir a absorvância; o valor de tempo de molhamento foi significativamente reduzido e os valores das tensões superficiais dinâmica e de equilíbrio sofreram pouca interferência. Para a mistura 50/ 50, os valores de absorvância, molhabilidade e tensão superficial dinâmica são reduzidos e a tensão superficial de equilíbrio sofre um aumento pouco significativo. O pobre comportamento de molhabilidade do álcool dodecílico com 3EO está relacionado a presença de moléculas de surfactantes insolúveis que se adsorveram na fibra de algodão, cobrindo a superfície da meada, tornando o molhamento mecanicamente lento. A diferença entre os valores das tensões superficiais dinâmica e de equilíbrio não interferem neste processo.

A adição de um surfactante solúvel em água (álcool dodecílico com 8 EO) a um surfactante insolúvel em água (álcool dodecílico com 3 EO), promove a solubilização deste último, provavelmente pela formação de micelas mistas, com conseqüente incremento do seu poder de molhabilidade. A melhora da molhabilidade, não necessariamente é acompanhada pela redução das tensões superficiais dinâmica e de equilíbrio do sistema, como mostra a tabela XVI.

Estas conclusões foram importantes para a escolha do álcool laurílico com 8 moles de EO para incorporação nas formulações de detergentes líquidos estudadas neste trabalho (capítulos III.1, IV.2 e V).

Tabela XVI: Tensões superficiais dinâmica e de equilíbrio, absorvância e tempo de molhabilidade de misturas de álcool dodecílico 3EO com álcool dodecílico com 8EO, em solução aquosa na concentração de 1.0 g/l, a 25 °C.

Propriedade	Relação álcool 3 EO / álcool 8EO (p/ p)			
	1 : 0	0.8 : 0.8	0.5 : 0.5	0 : 1
Absorvância (600 nm; cela de 1 cm)	turva	0.082	0.045	límpida
Tensão superficial de equilíbrio (mN/m)	27.1	27.7	28.1	34.8
Tensão superficial dinâmica, 1s, (mN/m)	45.9	43.9	35.9	37.3
Tempo de molhabilidade (s)	129	24.6	14.2	9

Ref. Rosen, M. J. *et al.* [66]

II.2.2.1.4. Atividade de superfície de álcoois graxos etoxilados: espuma

Os álcoois graxos etoxilados são considerados surfactantes com moderado poder espumante, porem formam espuma com grande estabilidade. Segundo Schick [55], para cada comprimento de cadeia carbônica existe um grau de etoxilação no qual a altura de espuma inicial e sua estabilidade são máximas. A ramificação na cadeia carbônica do álcool reduz o volume e a estabilidade de espuma. A presença de íons cálcio e magnésio afeta muito pouco o volume de espuma inicial, mas reduz a estabilidade da espuma.

Matson [26], comenta que álcoois graxos etoxilados possuem moderado poder espumante, embora possam atuar como estabilizantes de espuma do LAS, em especial em condições de alta dureza de água.

II.2.2.1.5. Atividade de superfície de álcoois graxos etoxilados: detergência

Cox *et al.* [83], estudaram o efeito da incorporação de álcoois graxos etoxilados (AE), com diferentes comprimentos de cadeia carbônica e graus de etoxilação, sobre a detergência de formulações contendo 15 % de surfactante (LAS/ AE), 25% de tripolifosfato de sódio (STPP), 10% de silicato e 35% de sulfato de sódio.

Os testes foram realizados em solução aquosa com 0.15% de detergente, dureza (somente cálcio) de 50, 100, 150 e 250 e 300 ppm, temperatura de 38 °C, tecidos de algodão e poliéster/ algodão com sujeira padrão de sebo e equipamento tergotômetro. Foram utilizados álcoois graxos com comprimentos de cadeia carbônica C₈ - C₁₀; C₁₂ - C₁₄; C₁₆ - C₁₈, com 60% de óxido de eteno (EO) na molécula e C₁₂ - C₁₄ com 40, 60, 70 e 80% de EO. O trabalho foi dividido em 3 etapas. Numa primeira etapa, foi analisada a influência do comprimento de cadeia carbônica do álcool graxo com 60% de EO na formulação detergente, na proporção de 12% de LAS e 3% de AE. Os resultados mostraram que a detergência diminui com o aumento da dureza de água, independentemente do comprimento de cadeia carbônica do álcool graxo. A incorporação de AE com comprimento de cadeia carbônica C₁₂ - C₁₄ com 60% de EO (6.7 moles de EO), proporciona melhor detergência que os demais, em todos os níveis de dureza e tipos de tecidos estudados. O benefício da incorporação de álcoois graxos etoxilados frente a formulações contendo somente LAS, é melhor evidenciado em tecido de algodão, principalmente em altos níveis de dureza de água (acima de 150 ppm). Em dureza inferior a 100 ppm, a incorporação de álcool C₁₆ - C₁₈ com 60% de EO, mostrou os piores resultados. Em tecidos de poliéster/ algodão e dureza de água de 50 ppm, formulações contendo somente LAS proporcionaram melhor performance; com dureza de água entre 100 e 200 ppm, todas as formulações são estatisticamente semelhantes, exceto aquela contendo álcool graxo C₁₆ - C₁₈ com 60% de EO (8.6 moles de EO) e com dureza de 300 ppm, C₁₂ - C₁₄ com 60% de EO fornece o melhor resultado.

Numa segunda etapa, foi avaliada a influência do grau de etoxilação do álcool graxo C₁₂ - C₁₄, nas mesmas condições anteriormente mencionadas. No global álcool C₁₂ - C₁₄ com 70% de EO (10.6 moles de EO) apresentou os melhores resultados, especialmente em dureza acima de 100 ppm. Da mesma forma que para os primeiros resultados, o incremento de performance com a adição de AE é melhor evidenciado em tecido de algodão, acima de 50 ppm de dureza. Em tecidos de poliéster/ algodão, formulações com somente LAS como surfactante, apresentam a melhor performance de todos os sistemas estudados, em dureza até 150 ppm, quando, então, a adição de álcoois C₁₂ - C₁₄ acima de 60% de EO proporcionam performance superior. Álcool C₁₂ - C₁₄ com 80% de EO (18 moles de EO), em dureza abaixo de 100 ppm mostrou ser ineficiente na detergência. Álcool C₁₂ - C₁₄ com 40% de EO (3.0 moles de EO) apresentou os piores resultados de detergência para ambos os tecidos estudados, principalmente em dureza acima de 150 ppm.

Numa terceira etapa foi escolhido o álcool C₁₂ - C₁₄ com 70% de EO para ser incorporado ao LAS em diferentes proporções, visando a determinação da sua relação ótima em solução aquosa com 0.15% de detergente em pó e dureza de 50, 150 e 250 ppm. Em tecido de algodão e com dureza de 50 a 150 ppm, foi observado pouca diferença entre as formulações; aquelas contendo somente LAS foram estatisticamente iguais às formulações com a incorporação de AE; o benefício da incorporação de álcool C₁₂ - C₁₄ com 70% de EO, em formulações contendo LAS é melhor evidenciado em condições de alta dureza de água (250 ppm). Em tecidos de poliéster/ algodão, formulações contendo somente LAS fornecem melhor performance que aquelas com C₁₂ - C₁₄ com 70% de EO em todos os níveis de dureza estudados. Com 50 ppm de dureza, a incorporação de álcool graxo etoxilado, reduz a detergência do LAS.

A escolha da relação ótima LAS/ AE depende do tipo de roupa, da dureza de água e do tipo e quantidade de "builder" na formulação. Para o caso estudado, 25% de STPP na concentração de detergente de 0.15%, é capaz de seqüestrar aproximadamente 100 ppm de íons cálcio. Para tecidos de poliéster/ algodão, as relações ótimas LAS/AE são 13/ 2 ou 12/ 3, em condições de alta dureza (acima de 150 ppm). Em tecido de algodão, a relação ótima é 10/ 5, 11/ 4 ou 13/ 2, em condições de dureza acima de 150 ppm. Abaixo destes níveis de dureza não foi observado benefício com a incorporação do álcool C₁₂ - C₁₄ com 70% de EO. Por outro lado, a escolha do surfactante não iônico parece estar concentrada na cadeia carbônica C₁₂-C₁₄, sendo que o grau de etoxilação depende da dureza de água. Em condições de dureza abaixo de 100 ppm álcool C₁₂ - C₁₄ com 60% de EO (6.7 moles de EO) pode fornecer melhor performance de detergência. Em dureza acima desta, álcool C₁₂-C₁₄ com 70% de EO (10.6 moles de EO) passa a atuar melhor. O efeito da adição de surfactante não iônico ao LAS, pode ainda depender de outros fatores como temperatura, tipo de sujeira e peso molecular do LAS.

Cox *et al* [83], também estudaram a influência do comprimento de cadeia carbônica e do grau de etoxilação, quanto a sensibilidade a íons cálcio, para a relação 12% LAS/ 3% AE na concentração de 0.15%, com 0.1 M de sulfato de sódio, na ausência de STPP e silicato de sódio e pH 9 ajustado com hidróxido de sódio, a 38 °C. As formulações foram tituladas com solução de cloreto de cálcio 0.05 M até a turvação. Os resultados mostraram que a sensibilidade a íons cálcio é função do grau de etoxilação do surfactante não iônico. O comprimento da cadeia carbônica possui pouca influência. Para um mesmo comprimento de cadeia carbônica a sensibilidade a íons cálcio diminui com o aumento do grau de etoxilação. A formulação com somente LAS como surfactante turvou com 55 ppm de íons cálcio, enquanto que a incorporação de C₁₂ - C₁₄ com 70% e 80% de EO e C₁₆ - C₁₈ com 60, 70 e 80% de EO melhoraram a sensibilidade a cálcio do LAS para maior que 100 ppm. Álcool C₁₂ - C₁₄ com 60% de EO resiste até 100 ppm de cálcio. Por outro lado a incorporação de álcoois graxos com 40% de EO na molécula aumentou a sensibilidade a íons cálcio, independentemente do comprimento da cadeia carbônica, pois suas soluções foram turvas com 25 ppm de íons cálcio. Os dados obtidos se correlacionaram muito bem com os de detergência, mostrando que os surfactantes não iônicos afetam a detergência do LAS, modificando a sua sensibilidade a dureza de água.

Outros fatores podem afetar a detergência como a solubilidade do surfactante, adsorção na fibra, etc., o que faz com que os resultados ótimos para sensibilidade a íons cálcio obtidos para álcoois C₁₆ - C₁₈ não se correlacionem com a sua pobre detergência. A influência do surfactante não iônico na redução da sensibilidade a íons cálcio está relacionada à solubilização do sulfonato de cálcio, formado da reação do LAS com íons cálcio, e a mudanças nas propriedades micelares.

Cox *et al* [83] realizaram medidas de concentração micelar crítica (cmc) para diferentes proporções de LAS/ Álcool C₁₂ - C₁₄ com 70% de EO, com 0,01M de sulfato de sódio para simular a força iônica da lavagem, a 38 °C, na ausência de dureza. Foi observado que o álcool graxo etoxilado possui menor cmc que o LAS. Se não houvesse interação entre ambos, os resultados seguiriam uma linha reta.

Entretanto as misturas de LAS/ AE mostraram resultados bem abaixo do teórico, indicando que o LAS e o AE interagiram sinergicamente formando micelas mistas. Assim o não iônico melhora a performance do LAS em condições de alta dureza através de solubilização do sulfonato de cálcio pois tem menor cmc, da redução da interação entre as moléculas de sulfonato de cálcio prevenindo a formação de cristais e por possuir menos interações entre suas próprias moléculas do que o LAS, caracterizando, assim, o não iônico como um agente promotor de micelas.

A função de cada surfactante no processo da detergência pode ser obtido dos gráficos de Gibbs. Os valores de adsorção do excesso de superfície para misturas de LAS/ AE até 1 : 1 mostraram ser iguais aos valores obtidos para o LAS. Isto indica que as propriedades de superfície das misturas LAS/ AE não são significativamente diferentes das do LAS. Aparentemente o surfactante não iônico prefere estar na forma micelar enquanto que o LAS prefere estar nas interfaces. Assim LAS continua a ser o surfactante ativo responsável pelas propriedades interfaciais e detergência, enquanto o surfactante não iônico atua como um agente promotor da micela que proporciona proteção ao LAS contra a dureza de água.

Em outro trabalho, Cox *et al* [28], estudaram formulações de detergentes em pó contendo 15% da mistura LAS/ álcool C₁₂ - C₁₄ com 60% de EO/ Sabão e 30% de tripolifosfato de sódio. O teste de detergência foi realizado em tecido com sujeira padrão do tipo EMPA 101 (óleo de oliva/ "carbon black") e com sujeira de sebo (ácido graxo e óleo com sujeira de aspirador de pó na proporção de 6:1), tipo Testfabrics S/ 419 (tecido de algodão) e Testfabrics S/ 7406 (tecido de poliéster/ algodão 65/ 35); temperaturas de 38 e 60 °C, dureza de 150 e 300 ppm e concentração de detergente de 0.5%. O trabalho teve por objetivo detectar a relação LAS/ AE/ Sabão, para detergência ótima. Os resultados mostraram que a 60 °C e tecido EMPA 101, independentemente da dureza, são três as regiões ótimas de detergência, ou seja, formulações contendo somente LAS, LAS/ sabão e misturas de LAS com alto teor de não iônico. A 38 °C, a região ótima é LAS/ sabão. Embora os sistemas de surfactantes são os mesmos independentemente da dureza, o valor da reflectância foi reduzido em 2 unidades em condições de 300 ppm de dureza, o que significa menor performance das formulações em maior dureza. Para o tecido de algodão com sujeira de sebo, dureza de 150 ppm, independentemente da temperatura, misturas de LAS/ AE, LAS/ Sabão, LAS/ AE/ Sabão possuem performances estatisticamente iguais as de LAS e AE quando utilizados sozinhos. Estes resultados foram explicados em função de 30% de "builder" e concentração de 0.5% ser suficiente para seqüestrar 400 ppm de íons cálcio. Para dureza de 300 ppm e temperatura de 38 °C, passam a ser muito importantes formulações contendo LAS/ AE/ Sabão.

Em outro trabalho, Cox *et al* [51], estudaram formulações de detergentes líquidos contendo 50% de álcool graxo etoxilado em água. Para os testes de detergência utilizou tecidos de poliéster/ algodão e de algodão com sujeira de sebo, 150 e 300 ppm de dureza, concentração de detergente de 0.1% e temperatura de 48 °C. Construiu curvas de superfície para quantidade de óxido de eteno em função do comprimento de cadeia carbônica. Verificou que os valores ótimos de detergência são para comprimentos de cadeia carbônica C₁₂ - C₁₆ com 60 a 80 % de EO.

Para misturas de LAS/ AE, verificou que a melhor performance é obtida para misturas contendo alta quantidade de LAS. Também estudou formulações contendo tripolifosfato de sódio e concluiu que o melhor não iônico é um álcool C₁₂ - C₁₄ com 55 a 65% de EO.

Os resultados de Cox *et al* nos diferentes trabalhos [28, 51, 83, 98], concordam com aqueles obtidos por Cohen *et al* [87] que estudaram detergentes contendo misturas de LAS/ Álcool C₁₄ - C₁₅ com 7 EO/ Sabão com e sem 0.01M de sulfato de sódio para simular a presença ou não da força iônica. Utilizou tecidos de poliester/ algodão com sujeira de óleo de oliva e "carbon black" (EMPA 104) e de algodão com sujeira de sebo (KREFFELD 10D) e condições européias de lavagem, porem com tendência a menores temperaturas, ou seja, 30 °C, concentração de produto de 0.8%, variando dureza de 0 a 300 ppm. O trabalho teve por objetivo determinar as melhores relações de surfactantes para detergência ótima. Os resultados mostraram que, independente da dureza de água, para tecido de poliester/ algodão, a força iônica não é tão importante quando o sistema de surfactantes é ternário. Para dureza de água de 0 a 100 ppm, a melhor relação de surfactante é binária, Sabão/ LAS, sendo os piores resultados para a mistura LAS/ C₁₄ - C₁₅ com 7 EO. Para dureza de 150 a 300 ppm a melhor relação é ternária com grande quantidade de LAS, sendo os piores resultados para misturas ternárias com baixo teor de LAS.

Glasl [104], afirma que álcoois graxos etoxilados, como matéria prima para detergentes, no conjunto, apresentam as seguintes vantagens:

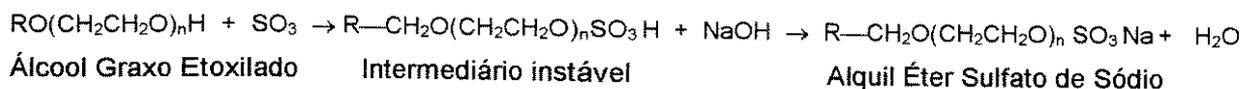
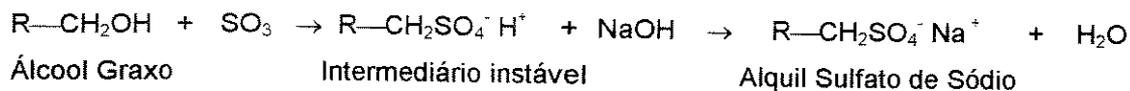
- baixo poder espumante;
- efetivos agentes molhantes e emulsificantes;
- altamente efetivos em baixas concentrações e temperaturas de lavagem;
- especialmente efetivos contra sujeira oleosa;
- especialmente efetivos sobre fibras sintéticas.

Kerfoot [7], complementa ainda que álcoois graxos lineares etoxilados possuem alta tolerância a dureza de água, sendo um importante componente de formulações detergentes não fosfatadas ou com baixo teor de fosfato. Possuem atrativas propriedades de solubilidade dependendo do grau de etoxilação, sendo especialmente favoráveis para detergentes líquidos para lavagem de roupas. Possuem alta velocidade de biodegradação.

II.2.2.2 Álcoois graxos sulfatados (AS) e etoxilados sulfatados (LESS)

Álcoois graxos sulfatados são obtidos por sulfatação convencional de álcoois com trióxido de enxofre, em processo contínuo e por sulfatação com ácido clorosulfônico, em processo de batelada, seguido por neutralização com uma base apropriada, como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, trietanolamina, etc. Álcoois graxos etoxilados sulfatados são produzidos por sulfatação convencional de álcoois graxos etoxilados (1,5 a 3 moles de óxido de eteno por mol de álcool) da mesma forma que os álcoois sulfatados. As reações químicas envolvidas estão representadas na figura XII [7, 104].

Figura XII: Síntese de álcoois graxos sulfatados e etoxilados sulfatados.



onde R= cadeia carbônica do álcool

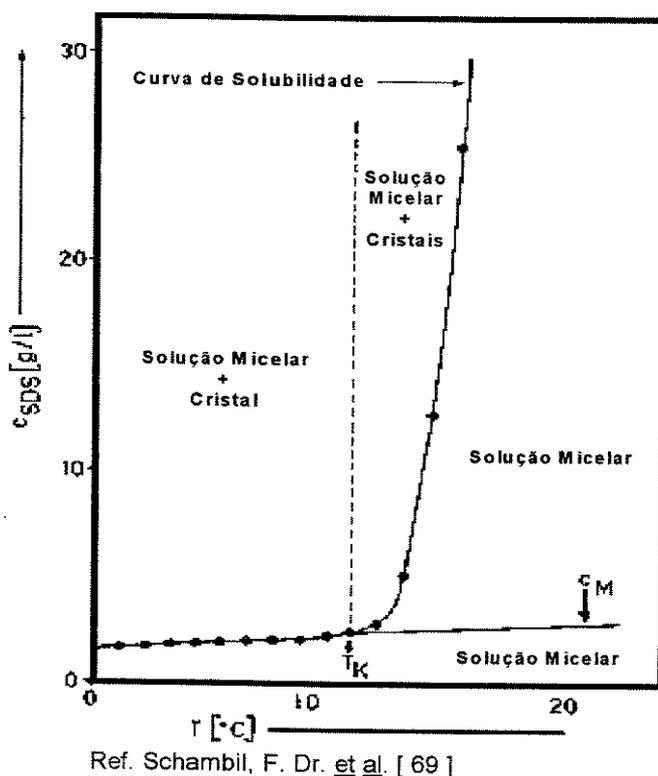
n= número de moles de óxido de eteno (EO)

Segundo Glasl [104], álcoois sulfatados são disponíveis comercialmente nas formas: líquida com 28 a 30% de ativo como sal de sódio e amônio e 25 a 40% como sais de alcanolaminas; pastas com 30 a 35% de ativo como sal de sódio e sólida, como pó ou agulhas acima de 98% de ativo como sal de sódio. Álcoois graxos etoxilados sulfatados são disponíveis nas formas líquida com 26 a 28%, 23 a 25% e 32 a 34% de ativo como sais de sódio, amônio e trietanolamina, respectivamente, e pasta com 68 a 72% de ativo como sal de sódio.

II.2.2.1. Solubilidade de AS e LESS: ponto de Krafft

Segundo Schambil [69], a solubilidade de álcoois graxos sulfatados depende, além de sua estrutura, da sua concentração em solução aquosa e da temperatura. A solubilidade deste surfactante, definida como a concentração de moléculas dissolvidas no equilíbrio com a fase cristalina de surfactante, aumenta com a elevação da temperatura. A figura XIII mostra o diagrama de fase para dodecil sulfato de sódio em solução aquosa, expresso como a concentração em função da temperatura. O rápido aumento na solubilidade em função da temperatura é causado pela formação de micelas. O ponto de interseção das curvas de solubilidade e concentração micelar crítica em função da temperatura é definido como o ponto de Krafft (T_k). Assim, as micelas existem somente acima de T_k . Este é um ponto triplo, onde as moléculas de surfactante coexistem como monômeros, micelas e sólidos hidratados. Abaixo do ponto de Krafft, o surfactante está na forma molecular até o limite de solubilidade. Em altas concentrações de surfactante, suas moléculas estão em equilíbrio com os cristais. Acima do ponto de Krafft, os cristais estão em equilíbrio com as micelas e monômeros. A transição de cristais a micelas é reversível.

Figura XIII: Diagrama de fases para dodecil sulfato de sódio/ água próximo a temperatura do Ponto de Krafft (T_K).



Quanto maior o ponto de Krafft, menor é a solubilidade. O ponto de Krafft para uma série homóloga de surfactante em solução aquosa, aumenta com o aumento do comprimento de cadeia carbônica. Entretanto podem ocorrer variações dos valores para cadeias carbônicas pares e ímpares em função de diferenças nas estruturas de seus cristais. Para uma série homóloga de alquil sulfato de sódio o ponto de Krafft para cadeias carbônicas ímpares é maior que o das pares, evidenciando menor solubilidade para a série ímpar [69, 105].

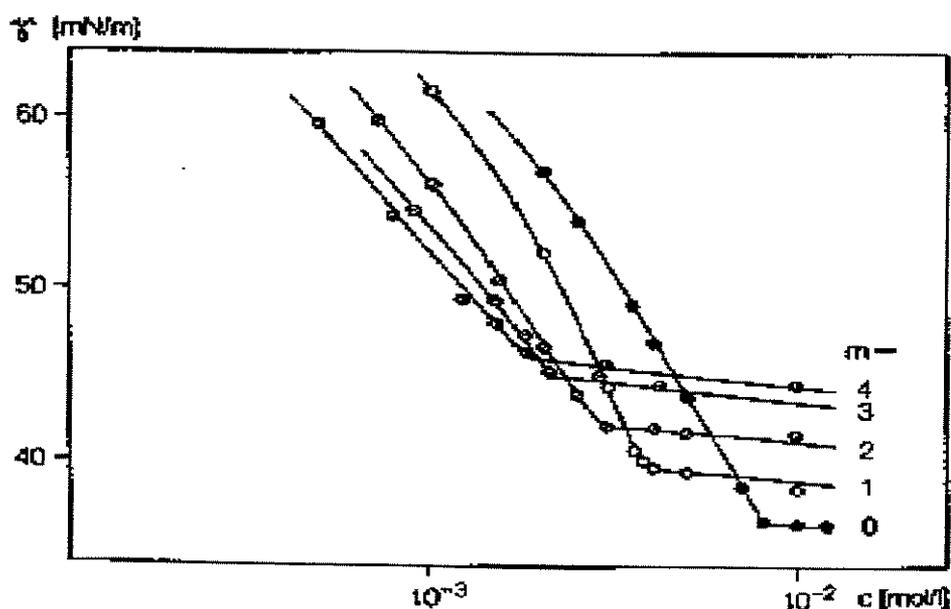
Segundo Schambil [69], efetivas reduções nas temperaturas do ponto de Krafft e do ponto de fusão podem ser obtidas com a introdução de grupos de óxido de eteno na molécula do álcool sulfatado. O ponto de Krafft depende do contra-íon da molécula de surfactante. Como regra, os pontos de Krafft de surfactantes aniônicos com contra-íons cálcio são maiores que aqueles com sódio. A adição de eletrólitos à solução, aumenta o ponto de Krafft. Por outro lado, a incorporação de álcoois forma micelas mistas com o surfactante aniônico e diminui o ponto de Krafft.

Schambil et al [69] e Lange et al [105], afirmam que o ponto de Krafft descreve as características dos surfactantes aniônicos em uma faixa estreita de concentração, onde coexistem uma fase homogênea e uma na forma de cristais. Em altas concentrações ocorre a formação de fases mesomórficas (líquida-cristalina). Por exemplo, dodecil sulfato de sódio forma uma fase hexagonal na temperatura ambiente em concentrações maiores que 35% e até 80% em peso. Para dodecil diglicol éter sulfato, a fase hexagonal ocorre em concentrações até 65%, acima da qual está presente como uma fase lamelar. A fase hexagonal é muito mais viscosa que a lamelar, embora a concentração desta última fase seja maior.

II.2.2.2. Atividade de superfície de AS e LESS: tensão superficial e concentração micelar crítica.

A atividade de superfície de álcoois graxos sulfatados e etoxilados sulfatados depende do comprimento de cadeia carbônica e do grau de etoxilação. As curvas de tensão superficial e a concentração micelar crítica são trazidas para menores concentrações de solução com o aumento da cadeia carbônica e a concentração micelar crítica diminui com o aumento do grau de etoxilação. A figura XIV mostra este efeito do aumento do grau de etoxilação (m) de 0 até 4 moles de EO para solução aquosa de dodecil éter sulfato. A presença de até dois grupos de óxido de eteno na molécula do álcool graxo sulfatado faz com que estes sejam fracamente hidratados, comportando-se como uma adição positiva ao grupo hidrofóbico da molécula e reduzindo significativamente a concentração micelar crítica. Quando mais grupos de óxido de eteno fazem parte da molécula, estes são fortemente hidratados e como conseqüência, há uma maior distância entre as cabeças hidrofílicas das moléculas, resultando numa fraca interação elétrica e num menor impedimento a formação da micela e adsorção. Assim a concentração micelar crítica é apenas suavemente reduzida [105].

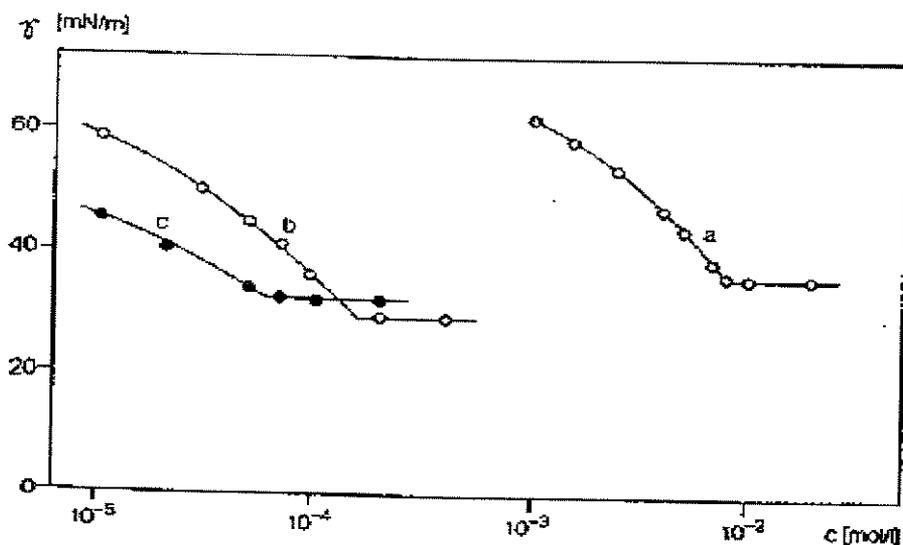
Figura XIV: Curvas de tensão superficial, γ (mN/m), em função da concentração em solução aquosa, c (mol/l), para n-dodecil éter sulfato de sódio com grau de etoxilação (m) variando de 0 a 4.



Ref. Lange, H. *et al.* [105]

A atividade de superfície de alquil sulfatos também aumenta com a adição de eletrólitos, devido a compressão da dupla camada elétrica e ao enfraquecimento das interações elétricas, com conseqüente aumento da adsorção do surfactante nas interfaces. Por exemplo, a curva de tensão superficial e concentração micelar crítica de dodecil sulfato de sódio são deslocadas em direção a menores concentrações pela adição de 0.1N de cloreto de sódio à solução, em tal extensão que aparecem localizadas na região de um surfactante não iônico de mesmo comprimento de cadeia carbônica, conforme mostra a figura XV.

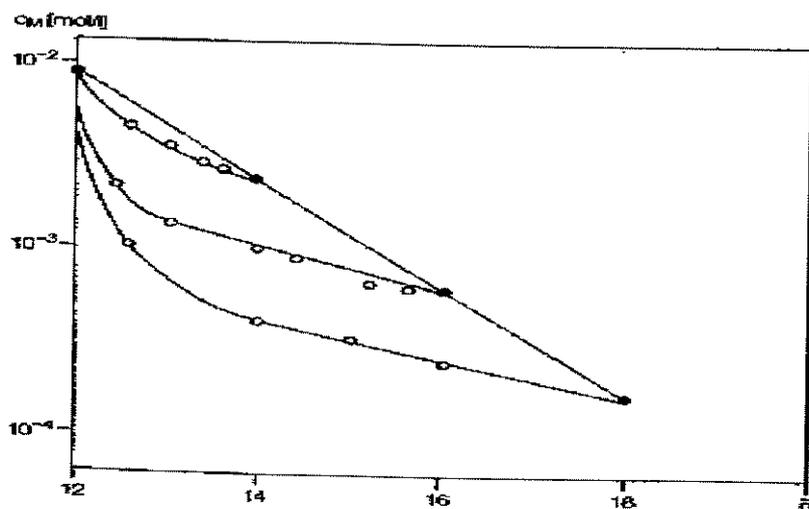
Figura XV: Curvas de tensão superficial, γ (mN/m), em função da concentração em solução aquosa, c (mol/l) e concentração micelar crítica para (a) dodecil sulfato de sódio; (b) dodecil sulfato de sódio com 0.1 N de NaCl e (c) álcool dodecílico com 9 moles de EO.



Ref. Lange, H. et al. [105].

O aumento na temperatura de soluções aquosas de alquil sulfatos, pouco influencia na tensão superficial, embora haja uma redução na sua adsorção sobre a superfície. Da mesma forma que para surfactantes não iônicos, nas interfaces entre suas soluções aquosas e ar, óleo ou sólido, o aumento da cadeia carbônica de alquil sulfatos promove a adsorção. Também, a incorporação de grupos EO na molécula, para baixas concentrações em solução aquosa, resulta em aumento da adsorção. Para mais altas concentrações em solução aquosa, perto da saturação, o aumento do impedimento estérico com o incremento do número de unidades de EO, resulta na diminuição da adsorção. Misturas de homólogos de cadeia carbônica reduzem a concentração micelar crítica abaixo do esperado para os produtos puros (figura XVI). Isto é importante para surfactantes comerciais [105].

Figura XVI: Curvas de concentração micelar crítica (C_M) em função do número médio de átomos de carbono (\bar{n}) na cadeia hidrofóbica para misturas de 2 homólogos puros de alquil sulfato de sódio.



Os pontos sólidos são valores para os homólogos puros.
Ref. Lange, H. et al. [105].

II.2.2.2.3. Atividade de superfície de AS e LESS: espuma, molhabilidade e detergência.

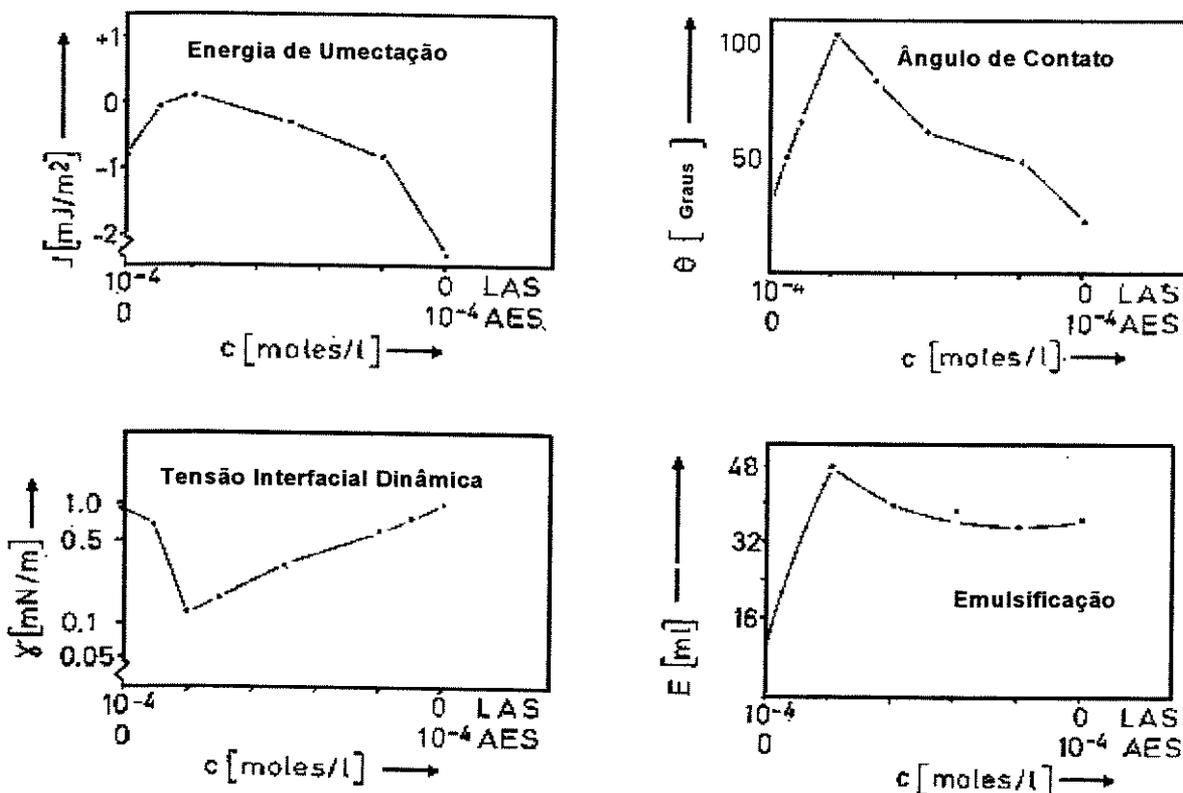
Glasl [104], reportou o poder espumante e de molhabilidade para AS e LESS, grau técnico, com diferentes comprimentos de cadeia carbônica ($C_{12} - C_{14}$, $C_{12} - C_{16}$ e $C_{16} - C_{18}$), sendo que a distribuição de cadeia carbônica $C_{12} - C_{14}$ apresenta a melhor performance, tanto para AS como para LESS.

AS possui excelente detergência, molhabilidade e poder espumante. Álcoois $C_{12} - C_{14}$ sulfatados possuem maior detergência em menores temperaturas de lavagem e maior capacidade de molhamento de fibras têxteis. Adicionalmente é biodegradável. Entretanto, da mesma forma que o LAS, possui baixa tolerância a dureza de água, sendo necessária a utilização de "builders" na formulação detergente. LESS é extremamente solúvel em água, apresenta excelente tolerância a dureza de água e alcalinidade, boa capacidade de espessamento na presença de eletrólitos e compatibilidade com a pele, sendo superior ao AS para estas propriedades, além de também ser biodegradável e de alto poder espumante [7, 28, 104].

II.2.2.2.4. Atividade de superfície de AS e LESS quando em misturas com outros surfactantes.

Segundo Schambil *et al* [69], ocorre sinergismo quanto ao abaixamento da tensão interfacial, formação de micelas, poder de molhabilidade, aumento do ângulo de contato e emulsão de óleos quando são feitas misturas de dois surfactantes iônicos, propriedade esta, de extremo valor para o processo de detergência. A tensão interfacial dinâmica entre solução aquosa de misturas de LAS/ LESS e óleo de oliva, em função da concentração dos componentes na mistura, para diferentes graus de etoxilação do LESS, mostra um mínimo sinérgico sendo que a posição e valor deste mínimo depende do grau de etoxilação do LESS. Entretanto os valores mínimos sempre se localizam em regiões com grande proporção de LAS. Outras medidas para misturas LAS/ LESS, tais como energia de umectação sobre fibras de poliéster, ângulo de contato sobre poliéster e emulsificação de óleo de oliva, mostradas na figura XVII, apresentam um ponto extremo definido na região de concentração rica em LAS, onde a tensão interfacial dinâmica é mínima. Estes resultados são de extrema importância na prática, relacionando-se aos resultados de detergência para misturas LAS/ LESS onde um ótimo é atingido para relações ricas em LAS.

Figura XVII: Medidas de energia de umectação J (mJ/m^2) sobre fibras de poliéster, ângulo de contato θ sobre poliéster, emulsificação de óleo de oliva E (ml) e tensão interfacial dinâmica γ (mN/m), em função da concentração, c (moles/l) dos componentes da mistura LAS/ LESS com 2 moles de EO.



Ref. Schambil, F. *et al.* [69].

Cox *et al* [28], estudaram o comportamento de formulações detergentes em pó contendo 30% de tripolifosfato de sódio e 15% da mistura LAS/ AS/ LESS na forma de sal de sódio, os dois últimos, com comprimento de cadeia carbônica C_{12} - C_{18} (23% C_{12} , 24% C_{14} , 30% C_{16} e 23% C_{18}). O teste de detergentia foi realizado com sujeira de sebo impregnada em tecido de algodão (Testfabrics S/ 419) e em tecido de poliéster/ algodão 65/ 35 (Testfabrics S/ 7406); temperaturas de 16, 38 e 60 °C, dureza de 50 e 150 ppm e concentração de detergente de 0.15%, simulando as condições de lavagem americanas. O trabalho teve por objetivo detectar a relação LAS/ AS/ LESS, para detergentia ótima. Os resultados mostraram que, independente do tipo de tecido, para condições de baixas temperatura e dureza (16°C; 50 ppm), a região ótima de detergentia estava centrada em formulações contendo somente LAS. Com o aumento da temperatura para 38 °C, mantendo as demais condições, a região ótima se expandiu desde formulações com somente LAS e misturas contendo LAS/ AS, LAS/ AS/ LESS até aquelas com somente AS. Para 60 °C, formulações com somente LAS e misturas de LAS/ AS apresentaram melhor detergentia. A mudança de região ótima de detergentia com o aumento da temperatura reside no fato que AS é pouco solúvel em baixas temperaturas, passando a ser influente em maiores temperaturas onde sua solubilidade aumenta.

Entretanto, para regiões com alta dureza, 150 ppm, e temperatura entre 16 e 38 °C, misturas LAS/ LESS passaram a apresentar melhor detergência. Em temperatura de 60 °C, AS contribuiu para a performance, da mesma forma que em baixa dureza, e misturas de LAS/ AS/ LESS foram as melhores, explicado pelo fato que LESS é pouco sensível a dureza de água, sendo importante para lavagens em condições de alta dureza. Também 30% de tripolifosfato na concentração de detergente de 0.15% é suficiente para seqüestrar 120 ppm de íons cálcio, o que explica a melhor performance de formulações contendo somente LAS em condições de baixa dureza. O efeito do comprimento da cadeia carbônica do AS e LESS foi estudado utilizando-se C₁₂ - C₁₄ e C₁₂ - C₁₆. A faixa ótima de distribuição carbônica para oferecer melhor detergência depende da temperatura e dureza de água. Altos pesos moleculares possuem melhor performance em maiores temperaturas, entretanto são mais sensíveis a dureza de água. Em formulações contendo carbonato de sódio ao invés de tripolifosfato de sódio, para os mesmos sistemas de surfactantes, as misturas LAS/ LESS passaram a ter maior importância, visto que o carbonato é um "builder" com menor poder de remoção de íons cálcio que o tripolifosfato e o LESS auxilia o sistema a resistir a dureza de água. No global, foi selecionada a relação 11% LAS/ 4% de LESS como sendo a de melhor performance para as condições estudadas.

Cox *et al* [28] também estudaram formulações com maior ativo e menor teor de "builder", simulando as condições japonesas de lavagem. Foram utilizadas formulações detergentes com 25% da mistura LAS/ LESS e 20% de tripolifosfato de sódio. AS e LESS são oxoálcoois com comprimento de cadeia carbônica C₁₄ - C₁₅ na forma de sal de sódio. LESS contem 1.5 moles de EO. O teste de detergência foi realizado com os mesmos tecidos já mencionados, nas condições de 16 °C, dureza de água de 50 ppm e concentração de detergente de 0.133%. Independentemente do tecido, os melhores resultados foram obtidos para formulações contendo somente LAS e misturas LAS/LESS. Foram realizados testes substituindo tripolifosfato por zeólito. Os melhores resultados foram obtidos para formulações contendo somente LAS e misturas de LAS/ AS e LAS/ LESS. Entretanto a performance de detergência foi menor que com tripolifosfato. O autor explica que estas diferenças resultaram da mudança em pH. Sujeiras de sebo são melhor removidas em pH mais alto. Tripolifosfato fornece alcalinidade para a lavagem e zeólito não. Em formulações típicas japonesas, esta diferença é compensada com a adição de metassilicato.

Matson [26], obteve resultados concordantes com Cox [28], trabalhando com formulações contendo 15% de LAS e misturas de 10% LAS/ 5% LESS, variando o selecionar o tipo e quantidade de "builder". Os testes de detergência foram realizados com tecidos de algodão e poliéster/ algodão com sujeira padrão de sebo, temperatura de 45 °C, concentração de detergente de 0.15% e dureza de água de 120 e 180 ppm. Em formulações contendo 15 e 25% de tripolifosfato de sódio, em condição de lavagem de 120 ppm de dureza, não houve diferença ente formulações contendo LAS e LAS/ LESS. O sistema LAS/ LESS foi importante para formulações contendo 25% de carbonato de sódio, que é um "builder" menos efetivo, e para condições de 180 ppm de dureza, com 15% de tripolifosfato de sódio. LESS possui excelente solubilidade em água e boa tolerância a dureza de água, sendo um importante surfactante para regiões onde o uso de tripolifosfato é restrito a baixas quantidades nas formulações. Também possui um sinergismo com LAS, proporcionando alta detergência e poder espumante.

LESS com comprimento de cadeia carbônica $C_{12} - C_{14}$ com 1.5 moles de EO apresenta o melhor resultado de detergência, visto que, durante o seu processo de etoxilação grande quantidade de álcool permanece sem reagir, gerando, após sulfatação, o álcool graxo sulfatado que possui excelente detergência.

Rosen [75], estudou o poder espumante, em Ross-Miles, de misturas de lauril éter (2 EO) sulfato de sódio (LESS) com álcool laurílico com 10 moles de EO (AE), ambos de grau técnico, em solução aquosa 0.25% com 0.1 N de NaCl, a 25 e 60 °C e verificou que altura de espuma inicial do LESS é reduzida com o aumento da concentração do AE. A altura de espuma inicial aumentou com o aumento da temperatura, em especial para maiores proporções de surfactante aniônico. O sistema apresentou boa estabilidade de espuma a 25 °C (acima de 97%) e pobre estabilidade a 60 °C, em especial, para maiores concentrações do AE, (abaixo de 38% dependendo da relação entre os surfactantes), explicada em termos da proximidade ao ponto de névoa do AE.

Os estudos de Schambil [69], Cox [28], Matson [26] e de Rosen [75] foram importantes para auxiliar na discussão dos resultados obtidos para as misturas LAS/ LESS obtidos neste trabalho, conforme reportado no capítulo V.

II.3. Planejamento de experimentos

Segundo Barros Neto *et al* [108], um dos problemas mais comuns que um experimentador pode enfrentar é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Na realidade, o experimentador está interessado em descobrir como a resposta depende dos fatores que estão atuando sobre o sistema. Neste sentido um bom planejamento dos experimentos é capaz de fornecer, quantitativamente, o tipo de informação que o experimentador está procurando.

Planejamentos experimentais são amplamente utilizados em pesquisas científicas e industriais com propósito de mostrar a significância estatística do efeito que um determinado fator exerce sobre uma variável dependente e para extrair o máximo de informações imparciais sobre os fatores que afetam um determinado experimento ou processo, através de um número pequeno de observações.

Planejamentos experimentais podem ser usados para otimização de formulações, nas quais o principal objetivo é encontrar o melhor nível para cada componente ou ingrediente. Adicionalmente, os níveis para as variáveis críticas de processo podem também serem otimizados. Para os propósitos de discussão, os componentes são chamados de variáveis independentes ou fatores. As variáveis dependentes ou respostas são otimizadas (maximizadas ou minimizadas) [111].

Como exemplos de planejamentos experimentais são citados na literatura [107, 108, 109, 110, 111]:

- planejamentos fatoriais completos: investiga a resposta para todas as combinações dos fatores (variáveis independentes) com os níveis. São úteis para estudar sistemas com um numero pequeno de fatores e/ ou níveis, proporcionando completa informação das interações entre os fatores. Os planejamentos mais comuns são aqueles representados por 2^p ou 3^p que correspondem ao estudo de p variáveis em 2 e 3 níveis, respectivamente. A lógica deste tipo de planejamento é uma relação linear entre o fator de resposta e a variável dependente;
- planejamentos fatoriais fracionários $2^{(k-p)}$ e $3^{(k-p)}$ correspondem ao estudo de (k - p) variáveis em 2 e 3 níveis respectivamente. São úteis nos casos de problemas com um grande número de fatores ou níveis, selecionando aqueles de maior importância para a resposta. Proporcionam informação semelhante aos planejamentos fatoriais completos, mas o pesquisador realiza apenas uma fração do número de experimentos;
- Planejamentos de composto central: permitem a determinação de modelos lineares e quadráticos entre as respostas (variáveis dependentes) e os fatores (variáveis independentes), sendo ajustados pelo experimentador. Possibilita a determinação das condições ótimas na investigação do problema;
- Planejamentos de quadrados latinos: são geralmente utilizados quando as variáveis possuem mais de 2 níveis e somente os efeitos principais são de importância, desprezando-se as interações;
- Arranjos ortogonais Taguchi: foram desenvolvidos por Genichi Taguchi, entre 1950 e 1960. É um tipo de planejamento fatorial fracionário. Consideram os conceitos de perda de qualidade como uma medida da baixa qualidade do produto e a maximização da relação sinal/ ruído, ou seja, a relação entre os fatores ou variáveis controladas (sinal) e as não controladas (ruído), de modo que os esforços de melhoria da qualidade sejam deslocados para o melhor conjunto de posições dos fatores controlados. Sugere que os ensaios de 2 níveis sejam feitos de acordo com planejamentos em redes ortogonais designadas por L4, L8, L12, L16 e L32, nos quais a letra L reflete o fato que os arranjos ortogonais são planejamentos de quadrados latinos generalizados e o número colocado seguido a letra L indica o total de ensaios de cada planejamento. Também propõe planejamentos com três ou mais níveis (L9, L18, L27, etc) que podem ser usados para identificar tendências não lineares nas relações entre as respostas e os fatores. A técnica Taguchi indica a escolha de modelos de gráficos lineares para o planejamento do experimento de acordo com a informação prévia do pesquisador da importância das possíveis interações entre as variáveis e considera que as interações entre mais do que dois fatores não são significativas.

Todos os planejamentos experimentais citados são destinados a estudos multivariados baseados em planejamentos ortogonais, nos quais a ordem de realização dos experimentos também pode ser randomizada, permitindo estimar o número máximo de efeitos principais com o mínimo de observações experimentais.

A escolha do planejamento mais apropriado para um determinado problema depende do objetivo do pesquisador. Para uma situação de pouca informação sobre as variáveis que influenciam no sistema e para uma triagem visando descartar as variáveis não significativas pode-se utilizar o planejamento fatorial fracionário.

Após selecionado as variáveis importantes, para avaliar a influência destas sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações o pesquisador pode empregar a técnica de planejamento de fatoriais completos ou a técnica Taguchi. Para construção de modelos empíricos a melhor técnica é a modelagem por mínimos quadrados. Para otimização do processo, maximizando ou minimizando a resposta e para identificação de tendências não lineares nas relações entre as respostas e os fatores as técnicas convenientes são a metodologia de superfície de resposta e a técnica Taguchi para três ou mais níveis.

Independentemente do tipo de planejamento escolhido como o mais adequado ao problema, são necessários especificar (i) quais fatores são realmente importantes para a resolução do problema, deixando constante as variáveis de menor significado, (ii) os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos, é um ensaio experimental para o qual será gerado uma resposta.

III. Parte experimental

III.1. O planejamento dos experimentos: metodologia Taguchi

Dos planejamentos experimentais avaliados [107, 108, 110] foi escolhida a técnica Taguchi pois:

- a técnica Taguchi indica a escolha de modelos de gráficos lineares para o planejamento do experimento de acordo com a informação prévia do pesquisador da importância das possíveis interações entre as variáveis. De fato, dos componentes das formulações de detergentes, o LAS é o mais importante e interage sinergisticamente com alguns co-surfactantes e adjuvantes [26, 28, 51, 84, 97, 98]. Assim, o gráfico linear de maior importância é aquele que prevê a interação do LAS com todos os outros componentes da formulação.
- propõe planejamentos com três ou mais níveis (L9, L18, L27, etc) que podem ser usados para identificar tendências não lineares nas relações entre as respostas e os fatores (variáveis), considerando o modelo do gráfico linear escolhido. Isto é de grande interesse deste trabalho para identificar o comportamento de cada componente da formulação e a relevância de suas interações com o LAS sobre cada propriedade físico-química.
- de acordo com a necessidade deste trabalho de estudar pelo menos 3 níveis de concentração para cada componente da formulação detergente, seria necessário um número muito grande de experimentos para um planejamento fatorial completo e a técnica Taguchi possibilita o estudo com um número mínimo de experimentos.

Para o planejamento do experimento foram primeiro selecionados na literatura os componentes tipicamente presentes em formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas, resultando em 5, os quais foram chamados de variáveis. Foram selecionadas três concentrações (%) para cada componente, as quais foram chamadas de níveis, conforme mostra a tabela XVII.

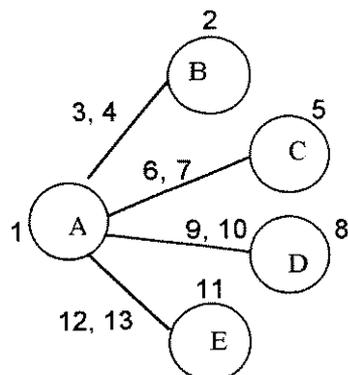
Tabela XVII: Componentes das formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas, selecionados na literatura [28, 56, 83] e utilizados neste trabalho.

Componentes (variáveis)	Abreviação	Representação no modelo	Níveis (teores dos componentes, %)		
			1º	2º	3º
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio	LAS	A	5	10	15
Álcool laurílico etoxilado com 8 moles de óxido de eteno	AE	B	0	2	4
Lauril éter sulfato de sódio	LESS	C	0	2	5
Tripolifosfato de sódio	STPP	D	0	5	10
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	E	0	2	4

Desse modo, foi obtido um fatorial completo de 3 níveis elevado à 5ª potência, o que resultaria na execução de 243 experimentos. Foi então escolhido um modelo de planejamento de experimento de gráficos lineares segundo Taguchi [108, 109] com 27 experimentos (L27), onde os componentes da formulação foram considerados como variáveis (fatores).

A figura XVIII mostra a representação gráfica do modelo de gráficos lineares, o qual foi escolhido para mostrar a influência do nível de cada fator B, C, D e E sobre o efeito do fator A que foi considerado o principal da formulação detergente. Os fatores são mostrados por círculos, enquanto que os efeitos das interações são mostrados por linhas sólidas ligando os fatores.

Figura XVIII: Desenho gráfico utilizado para o planejamento experimental



No modelo L27, as combinações das variáveis são distribuídas em um arranjo ortogonal com 13 colunas, das quais são destinadas para os efeitos principais (A, B, C, D e E), e 8 são para os efeitos das interações de 2ª ordem (AB, AC, AD e AE), conforme a tabela XVIII. Os números nos gráficos lineares correspondem às colunas do arranjo ortogonal. Cada linha do arranjo ortogonal representa um dos 27 experimentos, com os números 1, 2 e 3 correspondendo aos três níveis de concentração de cada componente na formulação.

Tabela XVIII: Planejamento de experimentos - modelo L27 [108].

Número do Experimento	Número das colunas												
	1 A	2 B	3 AB	4 AB	5 C	6 AC	7 AC	8 D	9 AD	10 AD	11 E	12 AE	13 AE
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2

As interações AE foram usadas para o cálculo do resíduo (resto ou erro) e não foram considerados os efeitos das interações de terceira ordem. Com as colunas dos efeitos principais foram obtidas as composições das 27 formulações detergentes conforme tabela XIX. Para completar para 100% a composição de cada formulação detergente, foram adicionados nestas 0,2% de branqueador óptico e água deionizada.

Tabela XIX: Composição das formulações utilizadas, onde A= dodecilbenzeno sulfonato de sódio, B= álcool laurílico com 8 EO, C= lauril éter sulfato de sódio, D= tripolifosfato de sódio e E= carbonato de sódio.

Experimento (N° da formulação)	Concentração de cada componente nas formulações (%)				
	A	B	C	D	E
1	5	0	0	0	0
2	5	0	2	5	2
3	5	0	5	10	4
4	5	2	0	5	4
5	5	2	2	10	0
6	5	2	5	0	2
7	5	4	0	10	2
8	5	4	2	0	4
9	5	4	5	5	0
10	10	0	0	0	0
11	10	0	2	5	2
12	10	0	5	10	4
13	10	2	0	5	4
14	10	2	2	10	0
15	10	2	5	0	2
16	10	4	0	10	2
17	10	4	2	0	4
18	10	4	5	5	0
19	15	0	0	0	0
20	15	0	2	5	2
21	15	0	5	10	4
22	15	2	0	5	4
23	15	2	2	10	0
24	15	2	5	0	2
25	15	4	0	10	2
26	15	4	2	0	4
27	15	4	5	5	0

III.2. Preparação das formulações

III.2.1. Matérias-primas

A tabela XX mostra as matérias primas utilizadas (todas de grau técnico).

Tabela XX: Matérias primas utilizadas

Produto (Nome CAS)	Nº do CAS	% de Ativos	Descrição Química	Nome Comercial/ Fornecedor
Linear dodecylbenzene sulfonic acid	27176-87-0	97	Ácido dodecilbenzeno sulfônico	Ultradet LAB S Oxiteno
Octaethyleneglycol monododecyl ether	3055-98-9	100	Álcool laurílico etoxilado com 8 moles de óxido de eteno	Unitol L80 Oxiteno
Sodium laureth 2 sulfate	9004-82-4	27	Lauril éter sulfato de sódio	Alkopon N Oxiteno
Triphosphoric acid, pentasodium salt	7758-29-4	100	Tripolifosfato de sódio	Copebras
Sodium carbonate	497-19-8	100	Carbonato de sódio	Merck
4, 4' - bis (2 - sulfostyryl) biphenyl		100	Derivado de 4, 4' diestirilbifenilo	Tinopal CBS Ciba Geigy
Sodium hydroxide	131073-2	49	Hidróxido de sódio	Alcalis

A escolha do grau de etoxilação do surfactante não iônico foi baseada nos estudos de Cox [7, 28], segundo os quais o álcool C₁₂-C₁₄ etoxilado com 60% de EO (6.7 moles de EO) oferece melhor performance em condições de baixa dureza que os produtos com maiores graus de etoxilação. O produto etoxilado disponível comercialmente no Brasil, na época do início do trabalho foi o álcool laurílico C₁₂ - C₁₄ etoxilado com 8 moles de óxido de eteno.

III.2.2. Resultados analíticos

Os resultados analíticos das amostras de surfactantes utilizadas estão relacionados na tabela XXI, os quais foram informados pelo fornecedor da matéria prima.

Tabela XXI: Análise dos surfactantes utilizados.

Parâmetros de Análise	Produtos		
	Ácido dodecilbenzeno sulfônico	Lauril éter sulfato de sódio	Álcool laurílico etoxilado com 8 EO
Teor de ativo aniônico (%)	97,4	27,2	-
Teor de ácido sulfúrico livre (%)	1,0	-	-
Teor de não-sulfonado (%)	1,2	-	-
Teor de insulfatado (%)	-	0,5	-
Teor de cloreto de sódio (%)	-	0,07%	-
Teor de sulfato de sódio (%)	-	0,13%	-
Teor de água (%)	0,5	-	0,2
Índice de hidroxila (mg KOH/ g)	-	-	104,4
Índice de acidez (mg KOH/ g)	182,8	-	0,1
Ponto de névoa, 1% aquoso (°C)	-	-	68,2
pH 10% aquoso, 25 °C	-	8,8	6,9

III.2.3. Preparação das soluções

Foram preparadas soluções aquosas de concentração 10 g/l de cada uma das matérias-primas listadas na tabela XX, exceto nos casos do hidróxido de sódio que foi utilizado para neutralização prévia do ácido dodecilbenzeno sulfônico até pH 7 (formando o surfactante dodecilbenzeno sulfonato de sódio) e do Tinopal CBS que foi solubilizado a 2 g/l. As formulações detergentes (tabela XIX) foram, então, preparadas pela mistura simultânea de quantidades dessas soluções aquosas, as quais foram suficientes para atingir 2,0 g/l de concentração final. Foi acrescentado, a cada solução final, 5 ml da solução de íons cálcio e magnésio (obtida a partir de 5,513g de cloreto de cálcio bihidratado e de 2,542g de cloreto de magnésio hexahidratado solubilizados em 1 litro de água deionizada), quantidade esta que foi suficiente para obter 25 ppm de íons cálcio e magnésio (expresso como ppm de CaCO_3).

As soluções foram utilizadas para medida das propriedades físico-químicas conforme descritas no capítulo III.3.

III.3. Metodologias empregadas

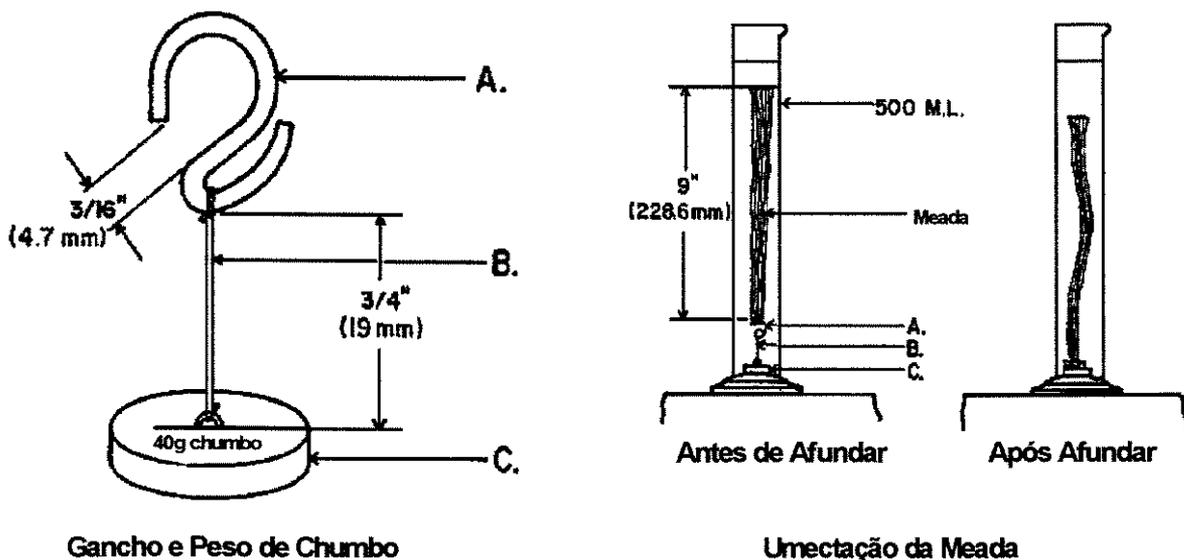
III.3.1. Tensão superficial

A tensão superficial das soluções das formulações detergentes, preparadas de acordo com o capítulo III.2.3, foi determinada em um equipamento tensiômetro Fisher Autotensiomat®, baseado no método do anel (DU NOÛY), ASTM D 1331 - 56 [59], o qual proporciona a medida de força necessária para desprender o anel da superfície do líquido. A medida foi realizada na temperatura de 25 °C e expressa em mN/ m. Foram feitas 2 replicatas, obtendo-se a média e o desvio padrão.

III.3.2. Molhabilidade

Foi utilizado o método de Draves-Clarkson, ASTM D 2281 - 68 [65], no qual uma meada de fio de algodão cru de título especificado como 40 s/ 2 (2 fios de algodão, de título 40, entrelaçados), pesando 5,0 +/- 0,1 g e medindo 228,6 mm, acoplada a um gancho de aço inox e peso de chumbo de 40g, foi submersa em 500ml da solução da formulação detergente na concentração de 2,0 g/l, preparada de acordo com o capítulo III.2.3, a 25 °C. Foi medido o tempo necessário para a solução molhar a fibra, ou seja, a meada começar a perder sua forma original e afundar. A figura XIX é a representação esquematizada do método. Foram realizadas 4 replicatas, obtendo-se a média e o desvio padrão.

Figura XIX: Representação esquematizada do método de determinação da molhabilidade.

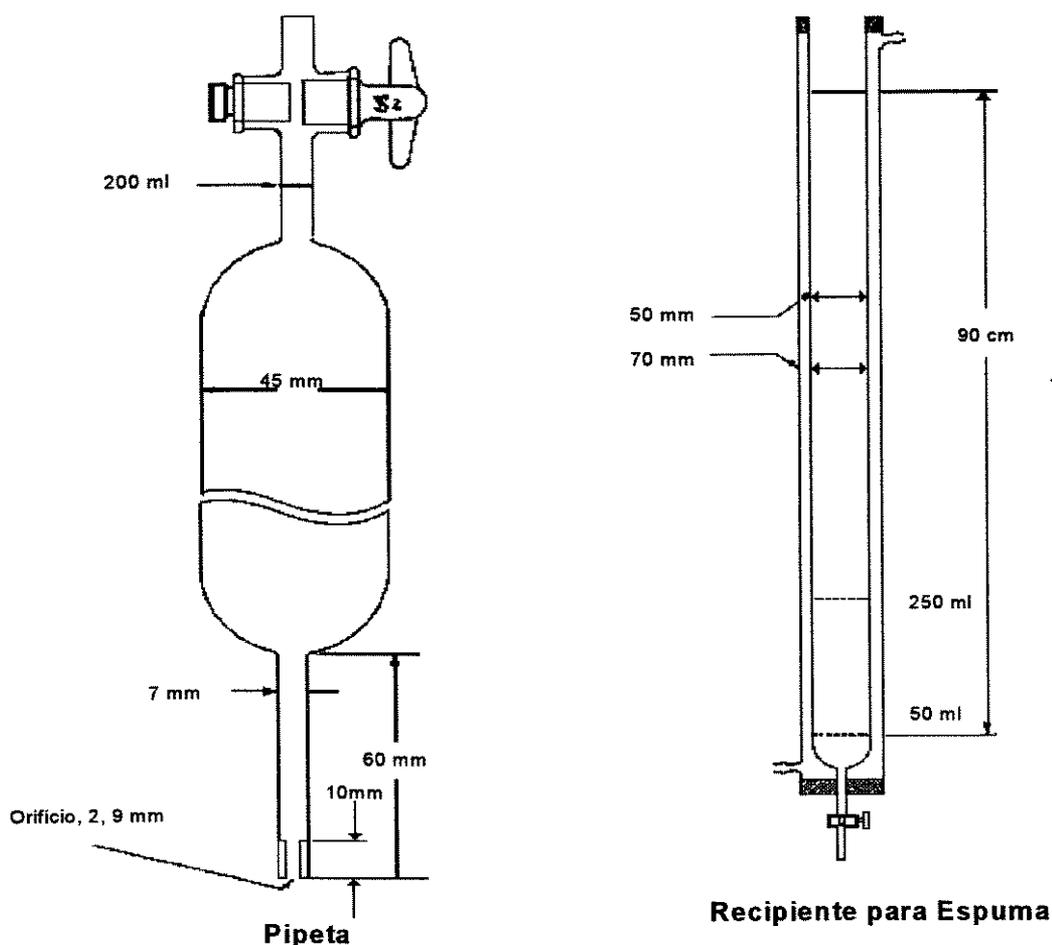


Ref.: ASTM D 2281 - 68 [65],

III.3.3. Espuma

Foi utilizado o método de Ross-Miles, ASTM D1173 - 53 [76]. As soluções, na concentração de 2,0 g/l, a 25 °C, foram preparadas de acordo com o capítulo III.2.3. O equipamento, representado na figura XX, consiste de duas peças. A primeira, um recipiente com formato de uma coluna cilíndrica de 90 cm de altura e de 50 mm de diâmetro interno onde foi colocado 50 ml da solução de detergente. A segunda, uma pipeta de 200 ml contendo também a mesma solução. A espuma foi formada pelo impacto do escoamento da solução contida na pipeta sobre a superfície da solução do recipiente. Foi medida a altura de espuma inicial no tempo 0 e nos tempos de 15, 30, 60, 120 e 300 segundos, sendo realizadas 4 replicatas, obtendo-se a média e o desvio padrão.

Figura XX: Desenho do equipamento para determinação de altura de espuma.



Ref.: ASTM D1173 - 53 [76].

O índice de estabilidade de espuma, expresso como porcentagem de retenção de espuma, foi obtido pela expressão abaixo, conforme recomendado por Rosen [75, 60]:

% de retenção de espuma = $H_t \times 100 / H_0$ onde:

H_0 = altura de espuma inicial e H_t = altura de espuma no tempo $t = 300$ segundos.

III.3.4. Detergência

A detergência, de um surfactante ou de uma formulação detergente, é acompanhada em laboratório por lavagem de tecidos sujos padrões e tecidos brancos, em condições controladas de temperatura, concentração da solução, relação roupa/ solução, tempo de lavagem, etc, com determinação da quantidade de sujeira removida ou redepositada através de medidas de reflectância feitas antes e depois da lavagem dos tecidos. Este método, ASTM D 3050 - 75, é conveniente para comparação entre os diferentes produtos, visando uma seleção preliminar de formulações em laboratório, não apresentando necessariamente correlação com os resultados obtidos usando tecidos ou roupas naturalmente sujos [82].

Para a realização do teste foram selecionados, como padrões de sujidade, os tecidos artificialmente sujos para detergência geral em algodão (EMPA 101) e em poliéster-algodão 65/ 35 (EMPA 104), fabricados pela EMPA [86], onde a sujeira, para ambos, consiste de uma dispersão aquosa de negro de fumo, óleo de oliva, água, estabilizantes e emulsificantes, aplicada homogeneamente sobre o tecido branco, conferindo a este uma cor cinza. Os tecidos brancos de algodão sem branqueador óptico foram utilizados para fins de medida de redeposição de sujeira e também como carga, para completar a relação roupa/ solução de lavagem.

A lavagem dos tecidos foi determinada no equipamento Tergotômetro fabricado pela United States Testing Co. e constituído de quatro potes termostatzados munidos de agitadores que simulam a agitação oscilante de uma máquina de lavar roupas doméstica, conforme representado na figura XXI. A medida de reflectância dos tecidos foi determinada no equipamento óptico Dataflash 2000 fabricado pela Datacolor, munido de lâmpada de xenônio e filtros de tristímulos, representado na figura XXII. O procedimento para a realização do teste de detergência é descrito na seção III.3.4.1.

Figura XXI: Tergotômetro, com destaque para a haste do agitador similar ao da máquina de lavar roupas doméstica [13].

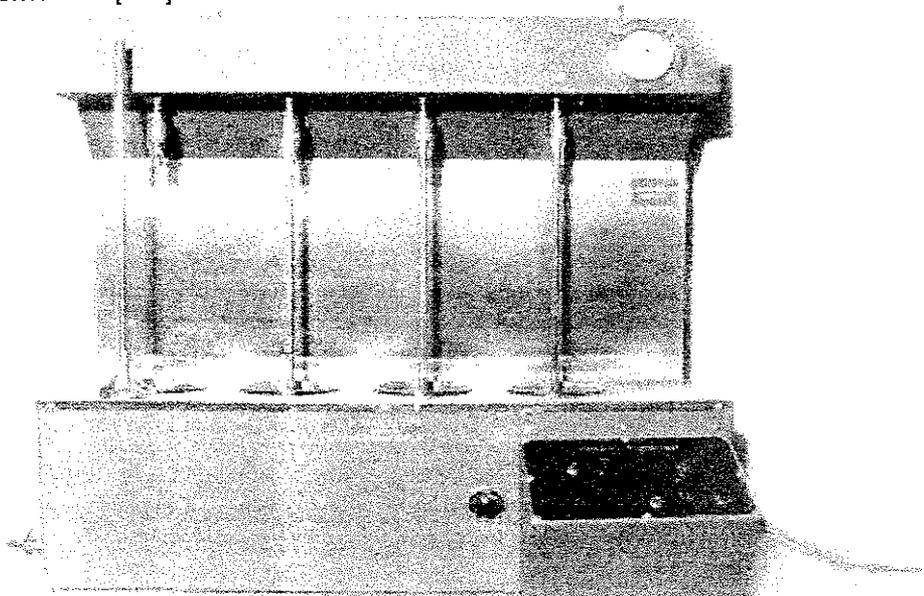
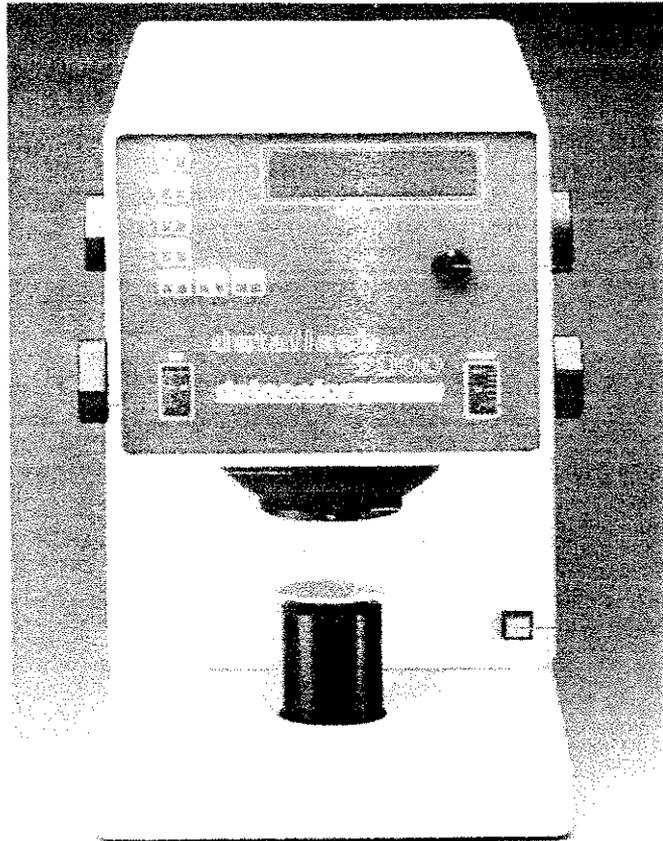


Figura XXII: Medidor de reflectância Dataflash 2000 (Datacolor).



III.3.4.1. Procedimento para a lavagem dos tecidos

Pode ser dividido em três fases:

- A. Montagem do teste
- B. Lavagem dos tecidos
- C. Avaliação dos tecidos

A. Montagem do teste

O cálculo do número de tecidos preparados foi baseado na combinação dos seguintes parâmetros:

- número de formulações: 27;
- número de concentrações da solução de lavagem: 1;
- número de tipos de tecidos sujos padrões mais o tecido branco por pote de lavagem: 3;
- número de tecidos de cada tipo de padrão de sujidade e brancos por pote de lavagem: 5 ;
- número de repetições do teste: 3

Os tecidos sujos padrões e os tecidos brancos foram cortados no tamanho de 10 X 10 cm, num total de 1215, numerados e submetidos, ao longo de suas superfícies, a quatro medidas de reflectância com lâmpada de xenônio, no filtro R457 (comprimento de onda 460 nm) que corresponde a mudança de cor claro para escuro da luz visível, frente ao padrão de sulfato de bário usado para calibração do equipamento e com bloqueio de ultra violeta.

B. Lavagem dos tecidos

Os tecidos foram colocados nos potes de lavagem do tergotômetro e, em seguida, foram adicionadas as soluções aquosas das formulações detergentes na concentração de 2,0 g/l cada. Esta concentração foi selecionada de acordo com as recomendações constantes no método ASTM D3050 - 75 e nas embalagens das principais marcas de detergentes líquidos do mercado brasileiro. Foram mantidas as seguintes condições de lavagem aproximadas da prática doméstica brasileira de lavagem de roupas em máquina:

- Concentração da solução de íons cálcio e magnésio: 25 ppm;
- Relação roupa/solução em massa: 1/ 21, sendo colocado 47,6 g de tecido por pote de lavagem
- Tempo de molho/ lavagem (minutos): 15/ 15;
- Temperatura: 25 ° C;
- Número de enxágües/ tempo de enxágüe (minutos): 2/ 2;
- Velocidade da agitação (oscilante) do tergotômetro: 100 rpm;
- Número total de tecidos sujos e brancos/ volume de 1000 ml da solução (pote): 15.

Após a lavagem, os tecidos foram secos em secadora de roupas (fabricada pela Brastemp) e submetidos novamente a medida de reflectância nos mesmos pontos que antes da lavagem.

C. Avaliação dos tecidos

A avaliação do poder de detergência foi feita através de cálculos da diferença dos valores de reflectância medidos antes e depois da lavagem de cada tecido. Foi obtido a média e o desvio padrão desta diferença dos valores de reflectância, para cada formulação por tipo de tecido. Quanto maior a diferença das leituras de reflectância entre os tecidos sujos padrões lavados e não-lavados, maior é a detergência. No caso das medidas nos tecidos brancos, estes valores são negativos pois representam a redeposição de sujeira, que quanto mais próxima de zero, mais eficiente é a formulação. Estes valores de reflectância foram submetidos ao tratamento segundo a metodologia Taguchi.

III.3.5. Tratamento dos dados: metodologia Taguchi

Para a verificação da influência dos componentes da formulação e de suas interações sobre cada propriedade físico química foi utilizado a análise estatística de dados segundo os procedimentos da metodologia Taguchi [108, 109]. Esta avalia a significância dos efeitos das variáveis (componentes da formulação) através do modelo de gráficos lineares (figura XVIII), para o qual são considerados os efeitos principais (A, B, C, D e E) e as interações de segunda ordem (AB, AC e AD), ou seja, as interações do componente principal da formulação detergente (LAS) com cada um dos outros componentes. Segundo o modelo utilizado, não se obtém as interações de terceira ordem e as interações AE pois foram utilizadas para o cálculo do resíduo.

No modelo L27, descrito na figura XVIII, os resultados são avaliados em 13 colunas (5 para os efeitos principais e 8 para as interações) e 27 linhas (experimentos), conforme mostrado na tabela XVIII. Cada coluna é diferente da outra através de um arranjo dos 3 níveis de cada variável. São criadas colunas adicionais onde são digitadas as respostas (o valor médio das medidas de cada propriedade físico-química) para os 27 experimentos. Para cada coluna (chamada de tratamento ou fator) são calculados:

- número de graus de liberdade do tratamento= $g = (\text{número de níveis de cada variável} - 1) = 2$;
- grau de liberdade do resíduo= $g_r = \text{soma dos graus de liberdade das 2 colunas dos efeitos das interações AE} = 4$;
- a média das respostas de cada nível: $\bar{X}_{Bn} = \sum (X_{n1}, X_{n2}, \dots, X_{n9}) / M$, onde:
n= níveis 1, 2 e 3,
 $X_{n1}, X_{n2}, \dots, X_{n9}$ são as 9 respostas para cada nível,
M= N° de experiências em cada nível. M= 9 para todas as propriedades;
- a média global do experimento: $\bar{X}_{BB} = \sum (X_1, \dots, X_{27}) / 27$;
- a soma de quadrados do tratamento (SQ) para maximizar a relação sinal/ ruído:
 $SQ = R \times M \times \sum (\bar{X}_{Bn} - \bar{X}_{BB})^2$ onde:
R= N° de replicações. No caso de tensão superficial, molhabilidade, espuma e cada teste, individual de detergência, R= 1. Para a média das triplicatas de detergência R= 3,
A SQ do resíduo é a soma da SQ das 2 colunas AE;
- a variância do tratamento= SQ / g
- a variância do resíduo= $SQ \text{ do resíduo} / g_r$;
- $F_{\text{calculado}} = \text{variância do tratamento} / \text{variância do resíduo}$;
- $F_{\text{crítico}}$ do experimento é encontrado na tabela de distribuição F de Fisher no nível de 95% de confiança [107, 108] para a relação $g / g_r = 2 / 4$ cujo valor na tabela é 6,94.

As conclusões são obtidas pela análise de variância, onde o $F_{\text{crítico}}$ do experimento é comparado ao $F_{\text{calculado}}$, determinando-se a probabilidade do efeito da variável não ser significativo. Neste caso, a probabilidade deve ser maior que 0,05. Também, quando $F_{\text{calculado}}$ for maior que $F_{\text{crítico}}$, o efeito da variável é considerado significativo para o nível de 95% de confiança.

Para visualizar graficamente a influência de cada variável e interação entre estas, foram construídos gráficos de tendência e de comportamento das interações. Os gráficos de tendência foram obtidos para a média das respostas de cada variável e interação em cada nível (\bar{X}_{Bn}). O erro padrão foi calculado a partir das interações AE. O efeito de cada variável ou interação será significativo se o gráfico de cada uma delas ultrapassar o limite de ± 2 x erro padrão.

$$\text{Erro Padrão} = \sqrt{(\text{variância do resíduo} / 9)}$$

O comportamento das interações AB, AC e AD foram avaliados através de gráficos obtidos para a média dos valores de cada nível de A para cada nível de B, C e D. Este gráfico foi útil na interpretação de como cada uma das variáveis B, C e D interferiram no comportamento de A, que foi considerado o componente principal da formulação. A interação foi considerada importante quando foi encontrado cruzamento entre duas, das três retas que representam os níveis de A, ou seja, em razão dos diferentes coeficientes angulares das retas. Quando as retas foram aproximadamente paralelas, o efeito da interação não foi considerado importante.

A verificação do experimento foi obtida pela melhor relação sinal/ ruído (S/ N), ou seja, resposta esperada para o experimento realizado de acordo com o nível ótimo (nível com maior \bar{X}_{Bn}) de cada variável. Assim a realização de um novo ensaio considerando o nível ótimo para cada variável deve fornecer como resposta um valor próximo ao da relação S/ N estimada.

$$S/ N = -10 \log_{10} \left[(1/ M) \sum (1/ \bar{X}_{Bn}^2) \right]$$

O tamanho do efeito de cada variável ou interação é calculado pelo valor médio da resposta no nível ótimo (maior valor de \bar{X}_{Bn}) menos o valor da média global (\bar{X}_{BB}). Assim, outra forma de avaliar se o efeito de uma variável ou interação é significativo é comparando o tamanho do efeito de cada uma com o valor absoluto do efeito. O efeito de cada variável ou interação será significativo se o seu valor for maior que o valor absoluto do efeito.

O valor absoluto do erro padrão do efeito de cada variável e interação foi calculado a partir do erro padrão e do valor encontrado na tabela da probabilidade da distribuição t de Student para o número de graus de liberdade do resíduo (igual a 4), no nível de 95% de confiança [107, 110].

$$\text{Valor absoluto do efeito} = t_{4, 0,025} \times (\text{erro padrão}) = 2.776 \times (\text{erro padrão})$$

No caso de detergência, onde foram realizadas 3 repetições do experimento para cada formulação, foi aplicado o mesmo tratamento de dados para os desvios padrões, com o objetivo de verificar se a variabilidade destes interferiram na significância dos efeitos.

Da mesma forma que para o tratamento dos dados, a probabilidade calculada para cada fator deve ser maior que 0,05 para o efeito do desvio padrão não ser considerado significativo. Quanto menor a variabilidade dos desvios melhor para a significância dos efeitos das variáveis.

Também, visando avaliar os desvios obtidos nas medidas de reflectância foram calculadas as diferenças mínimas significativas entre repetições do ensaio de detergência e entre formulações. Para tanto foram calculadas:

- a variância (S^2) e desvio padrão (S) dos valores de reflectância obtidos antes e após a lavagem dos tecidos, para as três repetições das 27 formulações.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

$$S = \sqrt{S^2}$$

onde n = número de medidas

x_j = valores de reflectância

\bar{x} = média dos valores de reflectância das 27 formulações.

A partir dos resultados das variâncias da média das triplicatas do ensaio, foram obtidas as diferenças mínimas significativas entre as repetições e entre as formulações, a qual foi calculada a partir da teoria de comparações múltiplas [110]. O intervalo de confiança para a diferença entre médias é dado por:

$$(\bar{Y}_p - \bar{Y}_q) \pm t_{v,\alpha/2} S \sqrt{(1/n_p + 1/n_q)}, \text{ onde:}$$

\bar{Y}_p e \bar{Y}_q são os valores das médias das repetições de cada formulação;

$t_{v,\alpha/2}$ é o valor encontrado na distribuição t para o número de graus de liberdade do tratamento para $\alpha=0,05$.

n_p e n_q = número de observações para obtenção de \bar{Y}_p e \bar{Y}_q . Para a diferença entre formulações, $n_p = n_q = 3$ e para a diferença entre repetições $n_p = n_q = 1$.

Uma repetição ou formulação será diferente da outra se a diferença entre 2 valores for superior ao valor da diferença mínima significativa. Assim avaliamos as diferenças entre pares de repetições e de formulações.

$$\text{Entre Repetições} = t_{(2 \times 27; 0,025)} S \sqrt{2}$$

$$\text{Entre Formulações} = t_{(2 \times 27; 0,025)} S \sqrt{(2/3)}, \text{ onde:}$$

$$t_{(2 \times 27; 0,025)} = t_{(54; 0,025)} \cong 2,0 \text{ (retirado da tabela de } t \text{ de student [107, 110])}$$

S = desvio padrão da média das triplicatas.

Os resultados obtidos para cada propriedade físico-química são apresentados a seguir.

IV. Resultados

Para a apresentação dos resultados, serão muito utilizadas as abreviações, representações e descrição dos níveis das variáveis apresentados na tabela XVII.

IV.1. Tensão superficial

As medidas, média e desvio padrão da determinação da tensão superficial estão na tabela XXII.

Tabela XXII: Valores, média e desvio padrão da tensão superficial, para 2 repetições da mesma solução na concentração de 2.0 g/l, com 25 ppm de dureza, à temperatura de 25 °C.

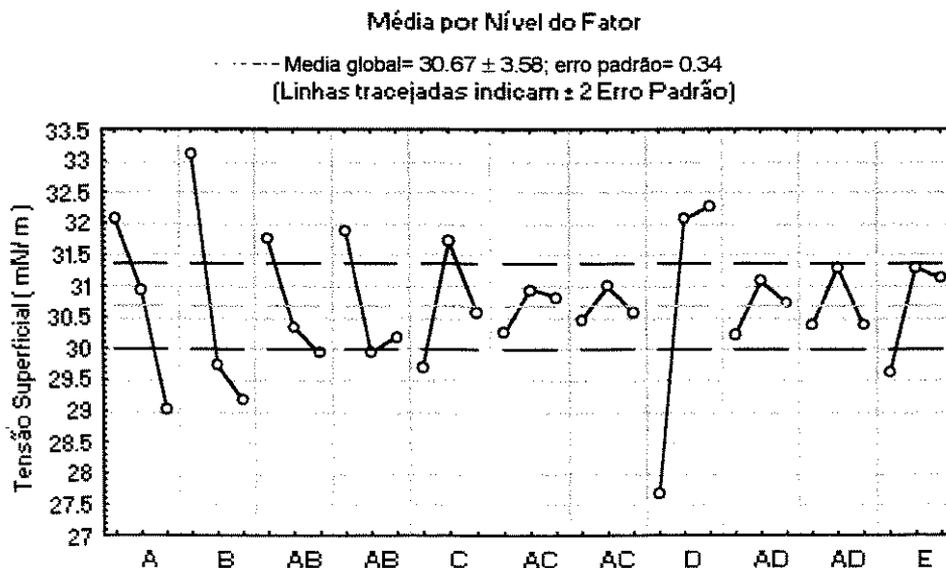
Formulação	Valores de Tensão superficial (mN/ m)		Média	Desvio Padrão
1	29.5	29.7	29.6	0.14
2	42.0	41.5	41.8	0.35
3	39.0	39.0	39.0	< 0.01
4	31.8	31.6	31.7	0.14
5	31.2	31.1	31.2	0.07
6	27.1	27.2	27.2	0.07
7	30.0	29.9	30.0	0.07
8	28.2	28.0	28.1	0.14
9	29.8	29.9	29.9	0.07
10	28.3	28.4	28.4	0.07
11	35.0	35.0	35.0	< 0.01
12	34.2	34.3	34.3	0.07
13	31.0	30.9	31.0	0.07
14	32.8	32.6	32.7	0.14
15	27.6	27.8	27.7	0.14
16	31.0	31.2	31.1	0.14
17	28.0	27.9	28.0	0.07
18	30.2	30.2	30.2	< 0.01
19	26.2	26.3	26.3	0.07
20	31.8	31.6	31.7	0.14
21	32.0	31.8	31.9	0.14
22	29.0	29.2	29.1	0.14
23	29.9	30.1	30.0	0.14
24	26.8	27.0	26.9	0.14
25	30.3	30.1	30.2	0.14
26	27.0	26.8	26.9	0.14
27	28.0	28.2	28.1	0.14

Os resultados do tratamento estatístico dos valores médios das medidas de tensão superficial, segundo metodologia Taguchi, são mostrados na tabela XXIII, revelando que as variáveis A, B, C, D e E e a interação AB apresentaram efeito significativo na tensão superficial com $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para o nível de 95% de confiança. A figura XXIII mostra a avaliação de tendência, isto é, média para cada nível das variáveis e interações (\bar{X}_{Bn}) no abaixamento da tensão superficial.

Tabela XXIII: Resultado do tratamento estatístico das medidas da tensão superficial.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	$F_{\text{calculado}}$ ($F_{\text{crítico}} = 6.94$)	Probabilidade de não ser significativo
A	42.669	2	21.334	20.244	0.008
B	82.056	2	41.028	38.930	0.002
AB	16.442	2	8.221	7.801	0.042
AB	20.487	2	10.243	9.720	0.029
C	18.107	2	9.053	8.590	0.036
AC	2.602	2	1.301	1.235	0.382
AC	1.496	2	0.748	0.710	0.545
D	120.802	2	60.401	57.313	0.001
AD	3.336	2	1.668	1.582	0.312
AD	5.227	2	2.613	2.480	0.200
E	15.502	2	7.751	7.355	0.046
Resíduo (soma das interações AE)	4.216	4	1.054		

Figura XXIII: Avaliação de tendência no abaixamento da tensão superficial para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD, segundo metodologia Taguchi.



As figuras XXIV, XXV e XXVI mostram graficamente o comportamento das interações AB, AC e AD, respectivamente, evidenciando a influência de cada um dos níveis (concentração na formulação) de B, C e D sobre cada nível de A (5%, 10% e 15%) para a tensão superficial.

Figura XXIV: Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE), mostrando a influência do efeito de cada nível de B (0%, 2% e 4%) sobre os 3 níveis de A (5%, 10% e 15%) nos valores de tensão superficial. O cruzamento das retas dos níveis 1 e 2 de A sinaliza que o efeito da interação AB é importante.

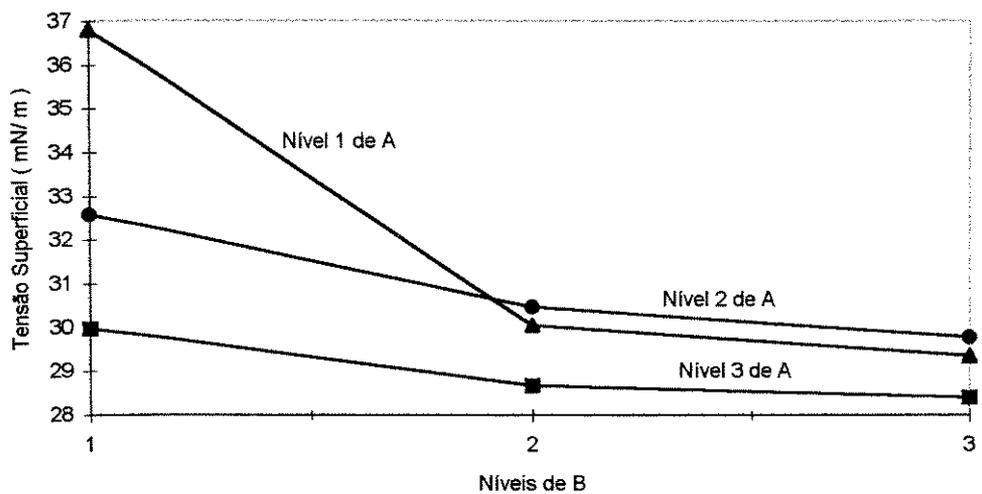


Figura XXV: Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS), mostrando a influência de cada nível de C (0%, 2% e 5%) sobre os 3 níveis de A na tensão superficial. As retas dos 3 níveis de A são aproximadamente paralelas, indicando que o efeito da interação AC não é importante.

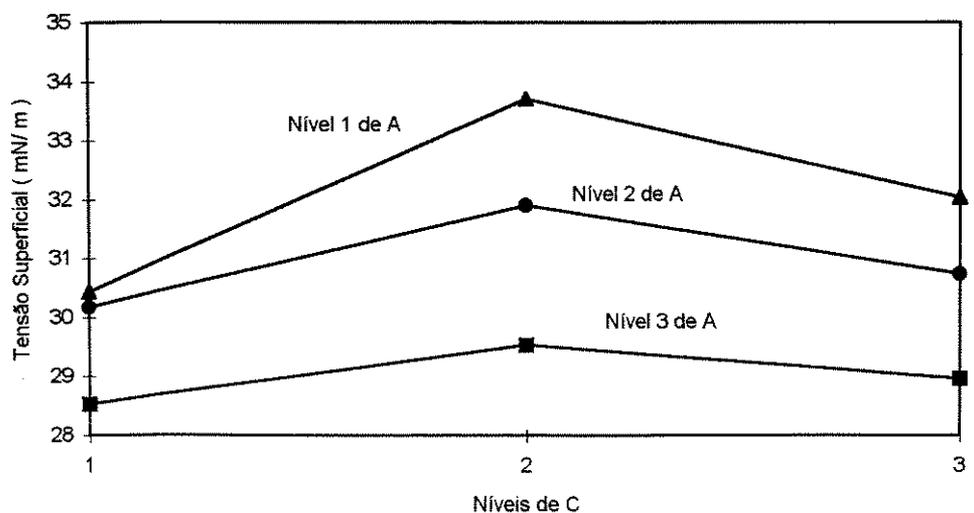
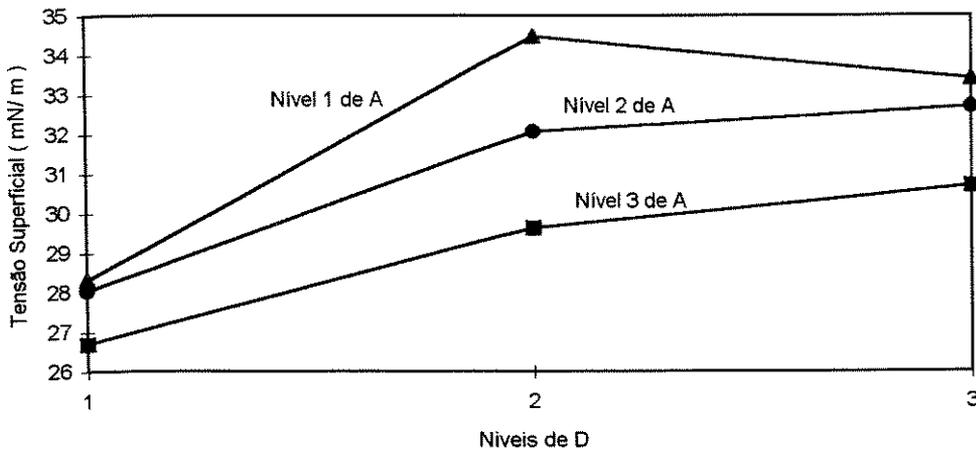


Figura XXVI: Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP), mostrando a influência dos níveis de D (0%, 5% e 10%) sobre os 3 níveis de A na tensão superficial. As retas dos 3 níveis de A são aproximadamente paralelas, indicando que o efeito da interação AD não é importante.



A tabela XXIV mostra os resultados do tamanho do efeito e erro padrão para cada variável e interação, o número do nível de melhor performance de abaixamento da tensão superficial estimado para cada uma (obtidos da figura XXIII) e o valor da relação sinal/ruído (S/ N), calculada para ser quanto menor, melhor, isto é, resposta estimada para o valor de tensão superficial desta formulação. O valor absoluto do erro padrão do efeito calculado a partir da distribuição t é 0,95, evidenciando que o efeito das variáveis A, B, C e D e da interação AB foram significativos.

Tabela XXIV: Tamanho do efeito, número do nível de melhor performance estimado para as variáveis e interações e valor estimado da relação S/ N para as medidas de tensão superficial.

Fatores	Verificação do Experimento (Média global = 30.667 ± 3.58)			
	Nível Ótimo Estimado	Valor médio do nível estimado	Tamanho do Efeito	Erro Padrão
A	3	32.056	1.389	0.342
B	3	33.111	2.444	
AB	3	31.744	1.078	
AB	3	31.889	1.222	
C	1	31.711	1.044	
AC	1	30.945	0.278	
AC	1	30.989	0.322	
D	1	32.267	1.600	
AD	1	31.067	0.400	
AD	3	31.289	0.622	
E	1	31.289	0.622	
Relação S/ N		26.804		

IV.2. Molhabilidade

As medidas de tempo de molhamento, média e desvio são apresentadas na tabela XXV.

Tabela XXV: Medidas de tempo de molhamento, média e desvio padrão das 4 replicatas na concentração de 2.0 g/l, com 25 ppm de dureza e à temperatura de 25 °C.

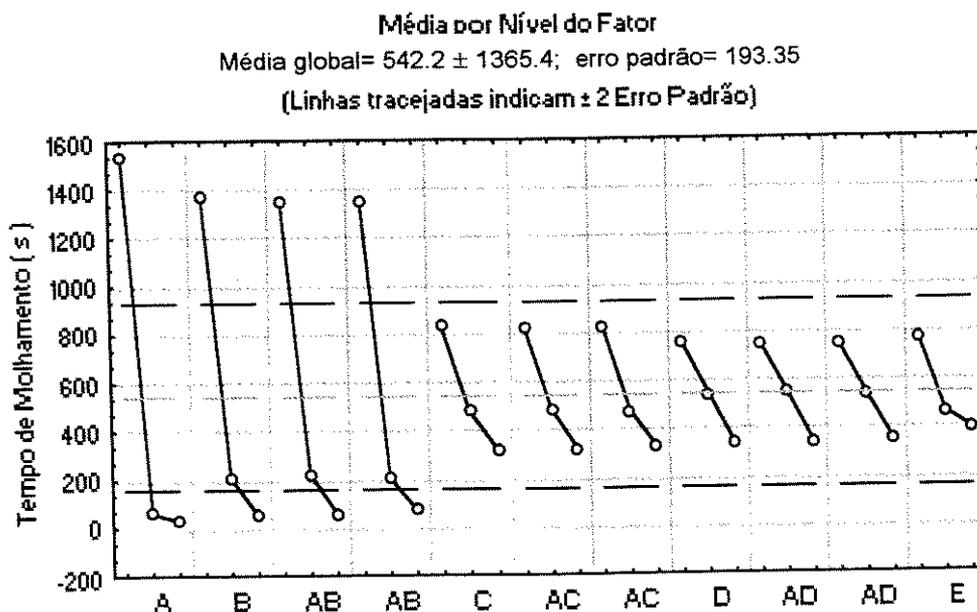
Formulações	Tempo de molhamento (segundos)				Média	Desvio Padrão
1	9655.0	5280.0	4560.0	4980.0	6118.8	2375.9
2	3635.0	3128.0	2940.0	4460.0	3540.8	679.5
3	3879.0	2005.0	2280.0	2950.0	2778.5	834.1
4	1200.0	997.0	828.0	848.0	968.3	171.9
5	438.0	512.0	315.0	394.0	414.8	82.4
6	312.0	255.0	226.0	221.0	253.5	41.8
7	103.0	101.0	94.0	98.0	99.0	3.9
8	90.0	85.3	85.4	82.3	85.8	3.2
9	83.7	82.7	78.3	85.2	82.5	3.0
10	174.0	137.0	150.0	123.0	146.0	21.7
11	90.0	77.0	86.0	95.0	87.0	7.6
12	57.0	59.8	55.0	57.8	57.4	2.0
13	59.0	51.4	47.0	47.0	51.1	5.7
14	39.0	42.0	47.0	52.0	45.0	5.7
15	50.0	48.0	47.0	48.0	48.3	1.3
16	45.0	43.0	43.0	43.0	43.5	1.0
17	41.0	39.0	38.6	40.0	39.7	1.1
18	40.0	38.0	38.0	37.0	38.3	1.3
19	31.0	31.4	29.0	31.6	30.8	1.2
20	40.8	38.0	45.0	35.2	39.8	4.2
21	30.0	24.8	27.0	29.6	27.9	2.4
22	26.7	28.2	31.0	34.0	30.0	3.2
23	24.8	25.0	24.0	24.6	24.6	0.4
24	26.4	25.8	28.6	26.0	26.7	1.3
25	25.0	22.4	27.6	25.2	25.1	2.1
26	23.8	23.0	22.8	26.2	24.0	1.6
27	25.0	19.0	24.2	24.8	23.3	2.8

Os resultados do tratamento estatístico, segundo metodologia Taguchi, para a média das 4 replicatas, são mostrados na tabela XXVI, revelando que o efeito das variáveis A e B e da interação AB foram significativos na redução do tempo de molhamento com $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para o nível de 95% de confiança. A figura XXVII mostra a avaliação de tendência (média para cada variável e interação) para redução no tempo de molhamento.

Tabela XXVI: Resultados do tratamento estatístico para o tempo de molhamento.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma De Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	13362200.0	2	6681104.0	19.857	0.008
B	9344601.0	2	4672301.0	13.886	0.016
AB	8909494.0	2	4454747.0	13.240	0.017
AB	8905176.0	2	4452588.0	13.233	0.017
C	1275542.0	2	637771.0	1.895	0.264
AC	1196924.0	2	598462.0	1.779	0.280
AC	1189736.0	2	594868.0	1.768	0.282
D	780399.0	2	390200.0	1.160	0.401
AD	734462.0	2	367231.0	1.091	0.419
AD	714170.0	2	357085.0	1.061	0.427
E	716699.0	2	358350.0	1.065	0.426
Resíduo	1345861.0	4	336465.0		

Figura XXVII: Avaliação de tendência na redução do tempo de molhamento para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD, segundo metodologia Taguchi.



As figuras XXVIII, XXIX e XXX mostram graficamente o comportamento das interações AB, AC e AD, respectivamente, evidenciando a influência de cada um dos níveis (concentração na formulação) de B, C e D sobre cada nível de A (5%, 10% e 15%) para a medida de tempo de molhamento.

Figura XXVIII: Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE), evidenciando a influência do efeito de cada nível de B (0%, 2% e 4%) sobre os 3 níveis de A (5%, 10% e 15%) nos valores de tempo de molhamento.

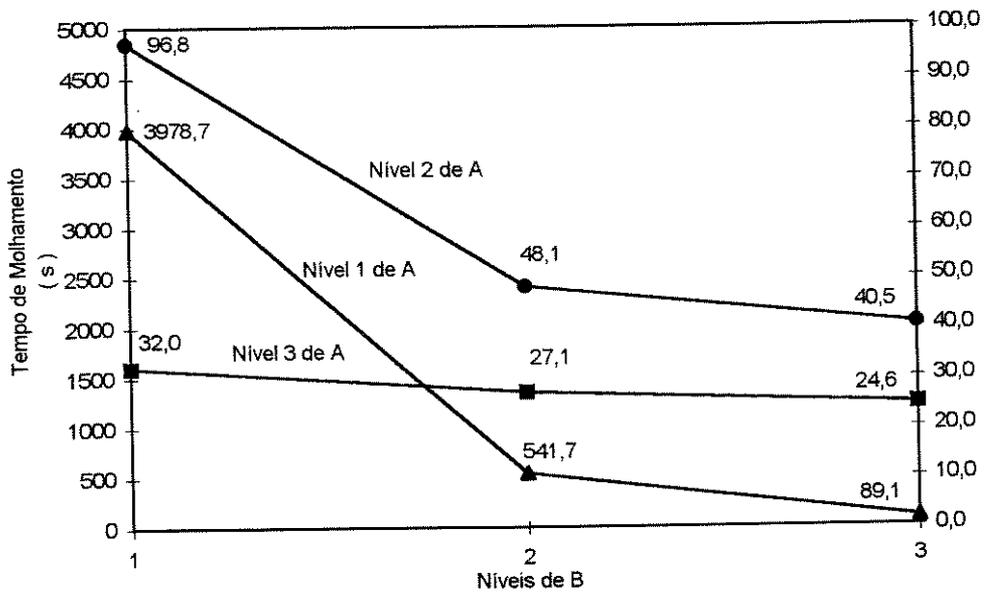


Figura XXIX: Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS), evidenciando a influência de cada nível de C (0%, 2% e 5%) sobre os 3 níveis de A nos valores do tempo de molhamento.

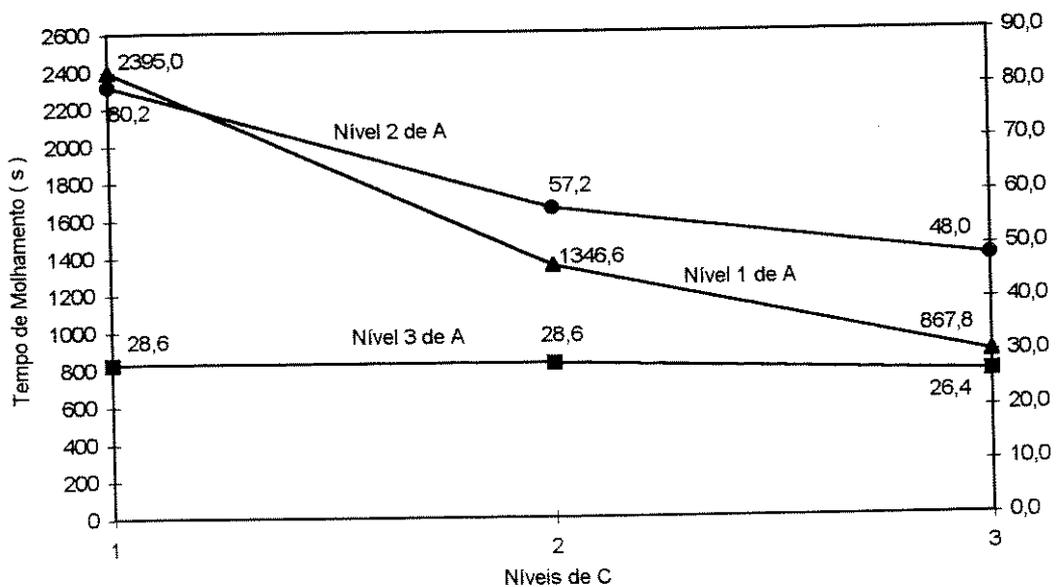
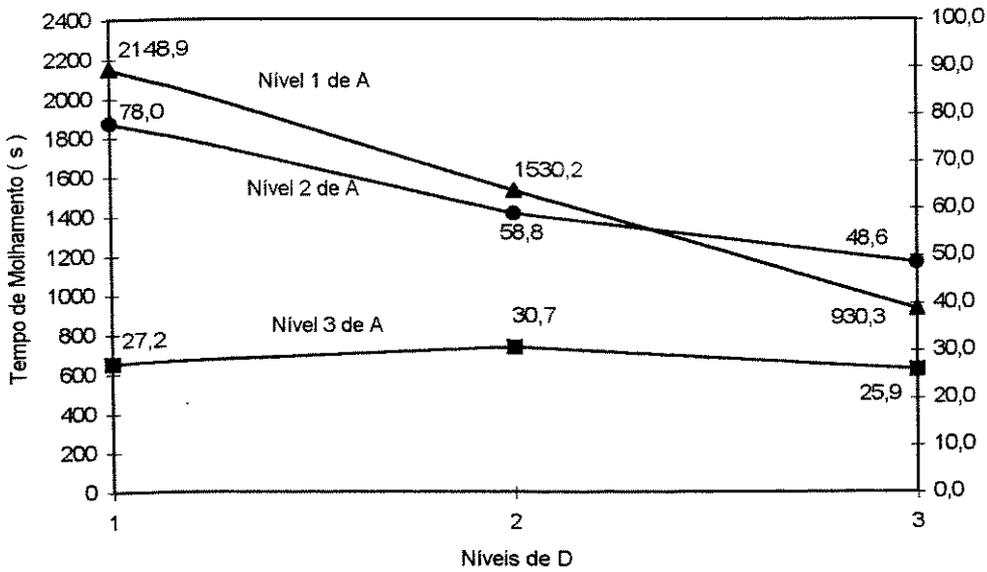


Figura XXX: Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP), mostrando a influência dos níveis de D (0%, 5% e 10%) sobre os 3 níveis de A nos valores do tempo de molhamento.



A tabela XXVII mostra os resultados do tamanho do efeito e erro padrão para cada variável e interação, o número do nível de melhor performance de abaixamento do tempo de molhamento estimado para cada uma (obtidos da figura XXIII) e o valor da relação sinal/ ruído (S/N), calculada para ser quanto menor, melhor, isto é, resposta estimada para o valor de tempo de molhamento desta formulação. O valor absoluto do erro padrão do efeito calculado a partir da distribuição t é 536.74, evidenciando que o efeito das variáveis A e B, e da interação AB foram significativos.

Tabela XXVII: Tamanho do efeito, número do nível de melhor performance estimado para as variáveis e interações e valor estimado da relação S/ N para o de tempo de molhamento.

Fatores	Verificação do Experimento (Média global = 542.2 ± 1365.4)		
	Nível Ótimo Estimado	Tamanho do Efeito	Erro Padrão
A	3	994.691	193.35
B	3	827.191	
AB	3	806.791	
AB	3	808.496	
C	3	292.535	
AC	3	281.802	
AC	3	284.141	
D	3	209.313	
AD	3	200.685	
AD	3	202.480	
E	3	227.296	
Relação S/ N		7.4575	

IV.3. Espuma

IV. 3. 1. Altura de espuma inicial e em 300 segundos

A tabela XXVIII mostra os valores das 4 medidas de altura de espuma, nos tempos inicial e 15, 30, 60, 120 e 300 segundos, para cada formulação.

Tabela XXVIII: Valores das 4 medidas de altura de espuma, para cada tempo estipulado, na concentração de 2.0 g/l, com 25 ppm de dureza, à temperatura de 25 °C.

Formu- lação	Altura de espuma (cm) para cada tempo estipulado											
	0 (inicial)		15 segundos		30 segundos		60 segundos		120 segundos		300 segundos	
1	10.5	10.5	9.5	9.3	9	9	8.5	8.6	8.5	8.5	8	8
	10.3	10.5	9.3	9.3	9	8.9	8.5	8.5	8.5	8.5	8	8
2	17.5	17.5	15.5	15.3	15.0	15.0	15.0	15.0	14.5	14.5	14.0	13.8
	17.8	17.5	16.0	15.5	15.5	15.2	14.8	15.0	14.5	14.7	14.0	13.8
3	19.0	18.7	17.0	17.0	16.5	16.3	16.0	16.0	15.5	15.5	15.5	15.3
	19.0	19.1	16.8	17.2	16.2	16.5	15.7	16.0	15.5	15.4	15.5	15.0
4	16.0	15.7	14.0	14.0	13.5	13.6	13.0	13.2	12.5	12.6	12.5	12.5
	16.0	15.8	13.8	14.1	13.7	13.5	13.0	13.0	12.5	12.3	12.5	12.3
5	16.5	16.5	14.5	14.5	14.0	14.0	14.0	14.0	13.5	13.4	13.5	13.4
	16.5	16.5	14.6	14.5	13.9	14.1	13.8	14.0	13.5	13.5	13.5	13.5
6	15.5	15.6	13.5	13.5	13.0	13.0	13.0	13.0	12.7	12.5	12.5	12.5
	15.8	15.9	13.7	13.5	13.0	13.1	12.8	13.0	12.5	12.6	12.5	12.5
7	17.0	17.0	15.0	14.9	14.5	14.5	14.0	14.0	13.5	13.5	13.0	13.0
	17.0	17.2	15.0	15.2	14.5	14.5	14.0	14.2	13.5	13.6	13.0	13.2
8	15.5	15.5	13.5	13.3	13.0	13.0	13.0	13.0	12.5	12.5	12.5	12.5
	15.6	15.5	13.5	13.5	13.0	13.0	13.0	12.8	12.5	12.5	12.5	12.5
9	17.0	17.0	15.0	15.0	14.5	14.3	14.0	14.0	13.5	13.5	13.5	13.2
	17.0	17.0	15.0	15.0	14.5	14.2	14.1	14.0	13.5	13.5	13.2	13.5
10	17.0	17.0	15.0	15.0	14.6	14.5	14.0	14.2	13.6	13.5	13.4	13.0
	17.2	17.0	15.1	15.1	14.7	14.5	14.0	14.0	13.5	13.5	13.0	13.0
11	18.0	18.0	17.0	16.5	16.5	16.0	16.2	15.9	16.0	15.5	15.3	15.0
	18.5	19.0	16.8	17.0	16.5	17.0	16.0	16.5	16.0	16.5	15.5	15.8
12	19.0	19.5	17.0	17.5	16.5	17.0	16.5	17.0	16.0	16.5	15.5	16.0
	19.0	19.0	17.6	17.0	17.0	16.5	16.8	16.5	16.0	16.5	16.0	15.7
13	17.0	17.0	15.0	15.0	14.5	14.7	14.5	14.5	14.0	14.3	14.0	14.0
	17.0	16.8	15.0	15.0	14.5	14.0	14.0	14.0	13.5	13.8	13.5	13.5
14	18.5	18.0	16.5	16.0	16.0	15.5	16.0	15.0	15.5	15.0	15.0	14.5
	18.0	18.0	16.0	16.0	15.5	15.8	15.3	15.5	15.3	15.3	15.0	14.8
15	19.0	19.5	17.0	18.0	16.5	17.0	16.0	16.0	16.0	16.5	15.5	16.0
	19.0	18.7	17.5	17.0	16.0	16.0	16.0	15.8	15.6	15.5	15.5	15.5
16	18.5	18.5	16.5	16.5	16.0	16.5	16.0	16.2	15.5	15.7	15.0	15.0
	18.5	18.3	17.0	16.5	16.5	16.0	16.0	15.7	15.6	15.5	15.0	15.2
17	17.5	18.0	16.0	17.0	15.5	16.5	15.5	16.0	15.0	15.5	14.8	15.0
	17.0	17.0	16.0	15.8	15.5	15.3	15.0	15.0	15.0	14.8	14.7	14.5
18	18.5	19.0	16.5	17.0	16.0	16.5	15.8	16.0	15.5	15.8	15.0	15.2
	18.0	18.5	16.0	16.3	16.0	16.0	15.8	15.6	15.5	15.5	15.0	15.0
19	17.5	18.0	16.0	16.0	15.0	15.0	14.5	14.5	14.5	14.5	14.0	14.0
	18.5	18.5	16.8	17.0	16.3	16.5	16.0	16.0	15.8	16.0	15.5	15.5
20	20.0	19.5	18.0	18.0	17.5	17.7	17.5	17.5	17.0	16.8	17.0	16.5
	20.0	20.0	18.0	18.0	17.5	17.6	17.0	17.3	17.0	17.0	16.5	16.8
21	18.5	18.3	17.0	16.5	16.5	16.0	16.5	16.0	16.3	15.6	16.0	15.6
	19.3	19.5	16.8	18.0	17.5	17.5	17.3	17.5	17.0	17.0	16.7	16.5
22	19.0	19.0	17.5	17.5	16.5	16.5	16.0	16.0	16.0	16.2	15.5	15.8
	19.5	19.5	17.8	17.5	17.3	17.0	17.0	16.8	16.7	16.5	16.0	16.2
23	18.5	18.7	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.2	16.0	16.0	15.7	15.5
	19.0	19.0	17.5	17.3	17.0	17.0	17.0	16.5	16.3	16.0	16.0	16.0
24	20.0	19.7	18.0	17.5	17.0	17.0	17.0	16.8	16.5	16.3	16.2	16.0
	19.5	19.5	17.3	17.5	17.0	17.0	16.6	16.5	16.3	16.3	15.9	16.0
25	18.0	18.3	16.0	16.3	15.5	16.0	15.5	15.6	15.3	15.0	15.0	15.0
	18.5	18.0	17.0	16.5	16.5	15.5	16.0	15.5	15.5	15.5	15.3	15.0
26	18.5	18.5	16.5	16.5	16.0	16.0	15.8	15.6	15.5	15.5	15.2	15.0
	18.5	18.5	16.7	16.5	16.3	16.3	16.1	16.0	15.5	15.6	15.5	15.5
27	19.0	18.8	17.0	17.3	16.5	16.7	16.0	16.5	16.0	16.0	15.5	15.7
	19.2	19.0	17.0	17.0	16.8	17.0	16.2	16.5	16.0	16.3	15.8	16.0

A tabela XXIX mostra os resultados de média e desvio padrão dos dados da tabela XXVIII.

Tabela XXIX: Resultados de média e desvio padrão dos dados da tabela XXVIII.

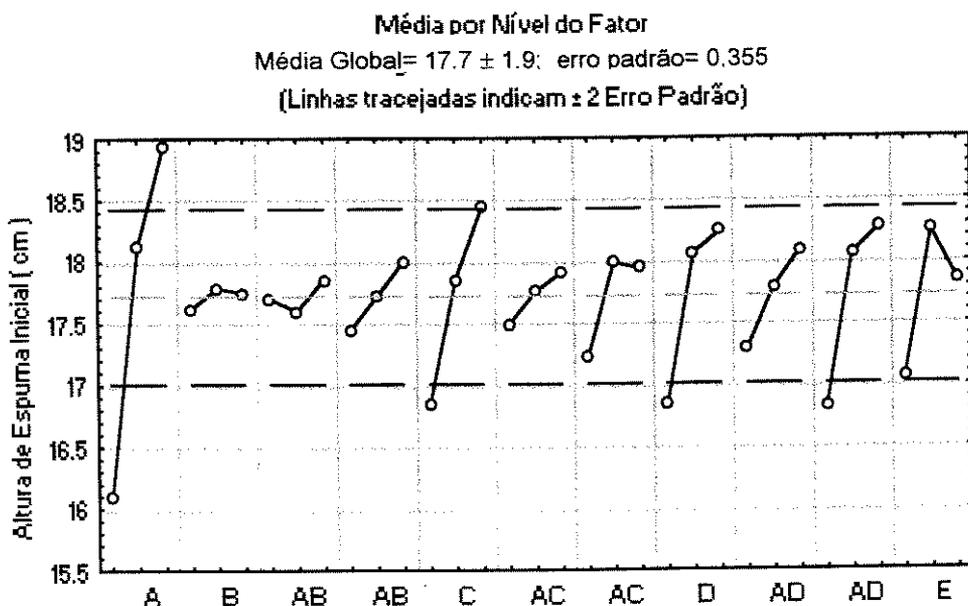
Formulação	Valor médio e desvio padrão de altura de espuma (cm) para cada tempo estipulado											
	0 (inicial)		15 segundos		30 segundos		60 segundos		120 segundos		300 segundos	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
1	10.5	0.1	9.4	0.1	9.0	0.0	8.5	0.0	8.5	0.0	8.0	0.0
2	17.6	0.1	15.6	0.3	15.2	0.2	15.0	0.1	14.6	0.1	13.9	0.1
3	19.0	0.2	17.0	0.1	16.4	0.1	15.9	0.1	15.5	0.0	15.3	0.2
4	15.9	0.1	14.0	0.1	13.6	0.1	13.1	0.1	12.5	0.1	12.5	0.1
5	16.5	0.0	14.5	0.0	14.0	0.1	14.0	0.1	13.5	0.0	13.5	0.0
6	15.7	0.2	13.6	0.1	13.0	0.0	13.0	0.1	12.6	0.1	12.5	0.0
7	17.1	0.1	15.0	0.1	14.5	0.0	14.1	0.1	13.5	0.0	13.1	0.1
8	15.5	0.0	13.5	0.1	13.0	0.0	13.0	0.1	12.5	0.0	12.5	0.0
9	17.0	0.0	15.0	0.0	14.4	0.1	14.0	0.0	13.5	0.0	13.4	0.2
10	17.1	0.1	15.1	0.0	14.6	0.1	14.1	0.1	13.5	0.0	13.1	0.2
11	18.4	0.4	16.8	0.2	16.5	0.4	16.2	0.2	16.0	0.4	15.4	0.3
12	19.1	0.2	17.3	0.3	16.8	0.3	16.7	0.2	16.3	0.3	15.8	0.2
13	17.0	0.1	15.0	0.0	14.4	0.3	14.3	0.3	13.9	0.3	13.8	0.3
14	18.1	0.2	16.1	0.2	15.7	0.2	15.5	0.4	15.3	0.2	14.8	0.2
15	19.1	0.3	17.4	0.4	16.4	0.4	16.0	0.1	15.9	0.4	15.6	0.2
16	18.5	0.1	16.6	0.2	16.3	0.3	16.0	0.2	15.6	0.1	15.1	0.1
17	17.4	0.4	16.2	0.5	15.7	0.5	15.4	0.4	15.1	0.3	14.8	0.2
18	18.5	0.4	16.5	0.4	16.1	0.2	15.8	0.1	15.6	0.1	15.1	0.1
19	18.1	0.4	16.5	0.5	15.7	0.7	15.3	0.8	15.2	0.7	14.8	0.8
20	19.9	0.2	18.0	0.0	17.6	0.1	17.3	0.2	17.0	0.1	16.7	0.2
21	18.9	0.5	17.3	0.6	16.9	0.6	16.8	0.6	16.5	0.6	16.2	0.4
22	19.3	0.3	17.6	0.1	16.8	0.3	16.5	0.5	16.4	0.3	15.9	0.3
23	18.8	0.2	17.0	0.5	16.8	0.3	16.6	0.3	16.1	0.1	15.8	0.2
24	19.7	0.2	17.6	0.3	17.0	0.0	16.7	0.2	16.4	0.1	16.0	0.1
25	18.2	0.2	16.5	0.4	15.9	0.4	15.7	0.2	15.2	0.2	15.1	0.1
26	18.5	0.0	16.6	0.1	16.1	0.1	15.9	0.2	15.5	0.0	15.3	0.2
27	19.0	0.1	17.1	0.1	16.8	0.2	16.3	0.2	16.1	0.1	15.8	0.2

Os resultados do tratamento estatístico, segundo metodologia Taguchi, para a média das 4 replicatas, são mostrados na tabela XXX, revelando que a variável A apresentou efeito significativo na medida da altura de espuma inicial com $F_{\text{calculado}} > F_{\text{critico}}$ para o nível de 95% de confiança. A figura XXXI mostra a avaliação de tendência (média para cada nível das variáveis e interações) para o aumento da altura de espuma inicial.

Tabela XXX: Resultados do tratamento estatístico para a altura de espuma inicial.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	38.732	2	19.366	17.065	0.011
B	0.134	2	0.067	0.059	0.943
AB	0.298	2	0.149	0.132	0.880
AB	1.390	2	0.695	0.612	0.586
C	11.614	2	5.807	5.118	0.079
AC	0.821	2	0.410	0.362	0.717
AC	3.334	2	1.667	1.469	0.332
D	10.456	2	5.228	4.607	0.092
AD	2.927	2	1.464	1.290	0.370
AD	10.779	2	5.389	4.749	0.088
E	6.456	2	3.228	2.845	0.170
Resíduo (soma das interações AE)	4.539	4	1.135		

Figura XXXI: Avaliação de tendência para o aumento da altura de espuma inicial para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD, segundo metodologia Taguchi.



As figuras XXXII, XXXIII e XXXIV mostram graficamente o resultado dos efeitos das interações AB, AC e AD, respectivamente, mostrando a influência dos níveis (concentração na formulação) de B, C e D sobre cada nível de A (5%, 10% e 15%) para a altura de espuma inicial.

Figura XXXII: Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) para a altura de espuma inicial, evidenciando a influência dos níveis de B (0%, 2% e 4%) sobre os 3 níveis de A. Como não há cruzamento das linhas dos 3 níveis de A, o efeito da interação AB não é importante.

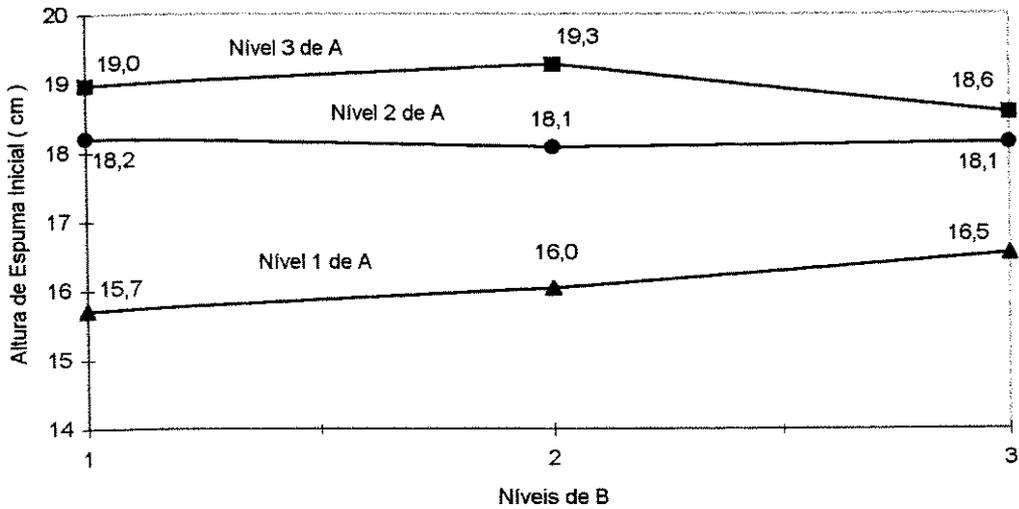


Figura XXXIII: Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) para a altura de espuma inicial, evidenciando a influência dos níveis de C (0%, 2% e 5%) sobre os 3 níveis de A. Como não há cruzamento das linhas dos 3 níveis de A, o efeito da interação AC não é importante.

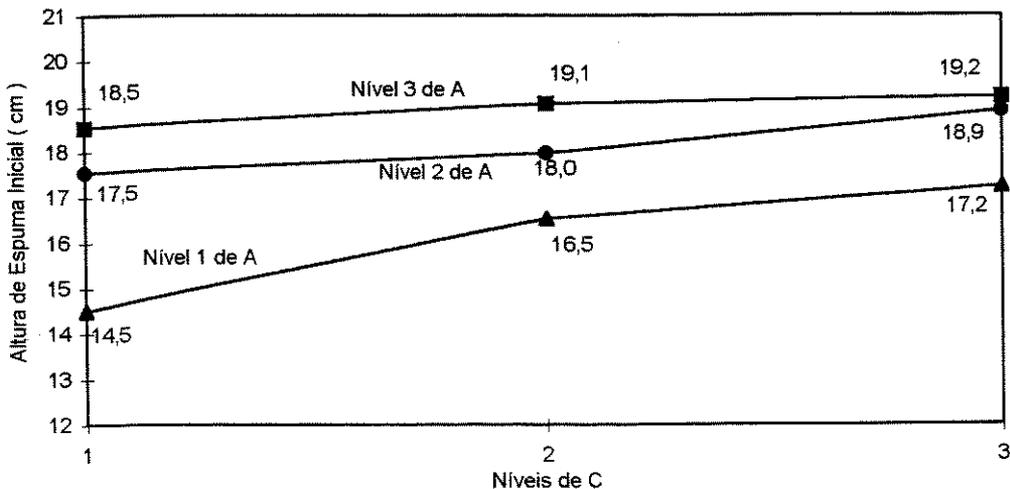
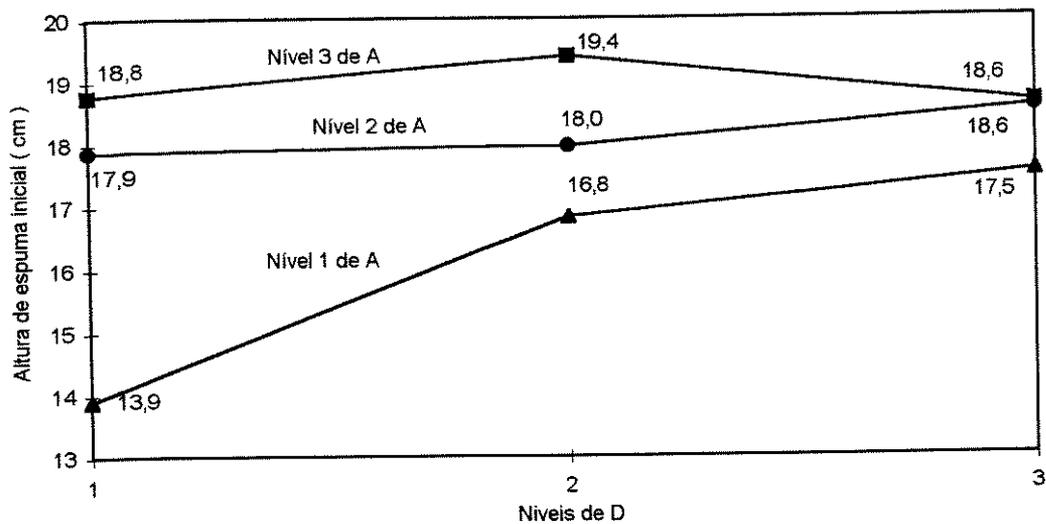


Figura XXXIV: Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) para a altura de espuma inicial, evidenciando a influência dos níveis de D (0%, 5% e 10%) sobre os 3 níveis de A. Como há cruzamento das linhas dos níveis 2 e 3 de A, o efeito da interação AD pode ser importante.



A tabela XXXI mostra os resultados do tamanho do efeito e erro padrão para cada variável e interação, o número dos níveis de melhor performance e respectivas médias (\bar{X}_{Bn}) para o aumento da altura de espuma inicial da formulação (obtidos da figura XXXI) e o valor da relação sinal/ ruído (S/ N), calculado para maximizar a resposta estimada para esta formulação. O valor absoluto do erro padrão do efeito calculado a partir do erro padrão e da distribuição t é 0,986, evidenciando que o efeito da variável A foi significativo.

Tabela XXXI: Tamanho do efeito, número dos níveis de melhor performance estimados e respectivas médias das variáveis e interações e valor estimado de S/ N para a espuma inicial.

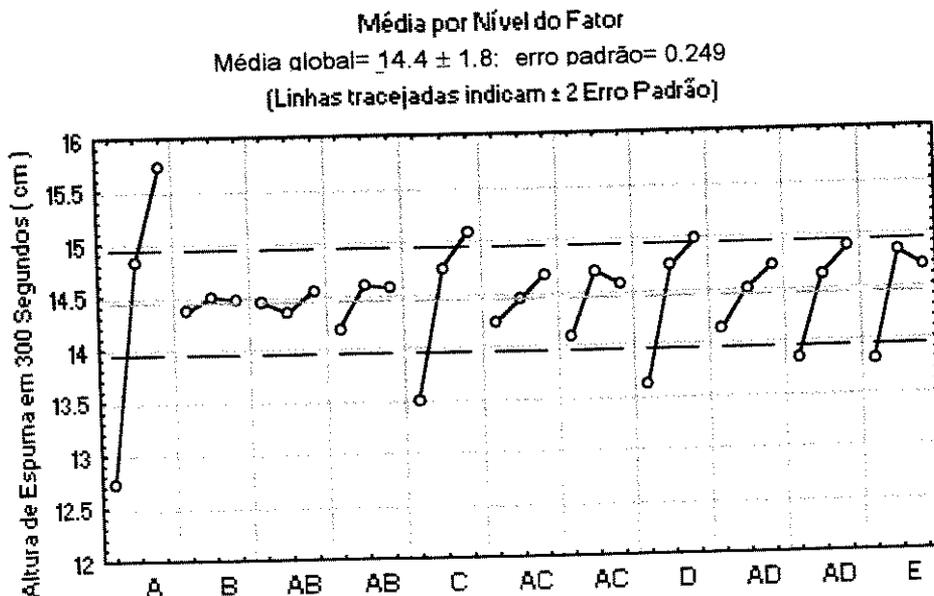
Fatores	Nível estimado	Verificação do experimento (média global= 17.7 ± 1.9)		
		Média do nível estimado	Tamanho do efeito	Erro padrão
A	3	18.933	1.215	0.355
B	2	17.789	0.070	
AB	3	17.856	0.137	
AB	3	17.444	0.281	
C	3	18.444	0.726	
AC	3	17.911	0.193	
AC	2	17.989	0.270	
D	3	18.244	0.526	
AD	3	18.089	0.370	
AD	3	18.267	0.548	
E	2	18.244	0.526	
Relação S/N estimada		22.581		

Os resultados do tratamento estatístico, segundo metodologia Taguchi, para a média das 4 replicatas da altura de espuma em 300 segundos, são mostrados na tabela XXXII, revelando que as variáveis A, C e D apresentaram efeito significativo na medida com $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para o nível de 95% de confiança. A figura XXXV mostra a avaliação de tendência (média para cada nível das variáveis e interações) para a altura de espuma em 300 segundos.

Tabela XXXII: Resultados do tratamento estatístico, para a altura de espuma em 300 segundos.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	$F_{\text{calculado}}$ ($F_{\text{crítico}} = 6.94$)	Probabilidade de não ser significativo
A	42.321	2	21.160	37.912	0.002
B	0.092	2	0.046	0.082	0.922
AB	0.201	2	0.100	0.180	0.842
AB	0.910	2	0.455	0.815	0.505
C	12.636	2	6.318	11.320	0.022
AC	0.934	2	0.467	0.837	0.497
AC	1.932	2	0.966	1.731	0.287
D	9.232	2	4.616	8.270	0.038
AD	1.539	2	0.769	1.378	0.350
AD	5.372	2	2.686	4.812	0.086
E	5.383	2	2.691	4.822	0.086
Resíduo	2.233	4	0.558		

Figura XXXV: Avaliação de tendência para a altura de espuma em 300 segundos para os níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.



As figuras XXXVI, XXXVII e XXXVIII mostram graficamente a interpretação do efeito das interações AB, AC e AD, respectivamente, evidenciando a influência dos níveis (concentração na formulação) de B, C e D sobre cada nível de A (5%, 10% e 15%) para a altura de espuma em 300 segundos.

Figura XXXVI: Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) para a altura de espuma em 300 segundos, evidenciando a influência dos níveis de B (0%, 2% e 4%) sobre os 3 níveis de A.

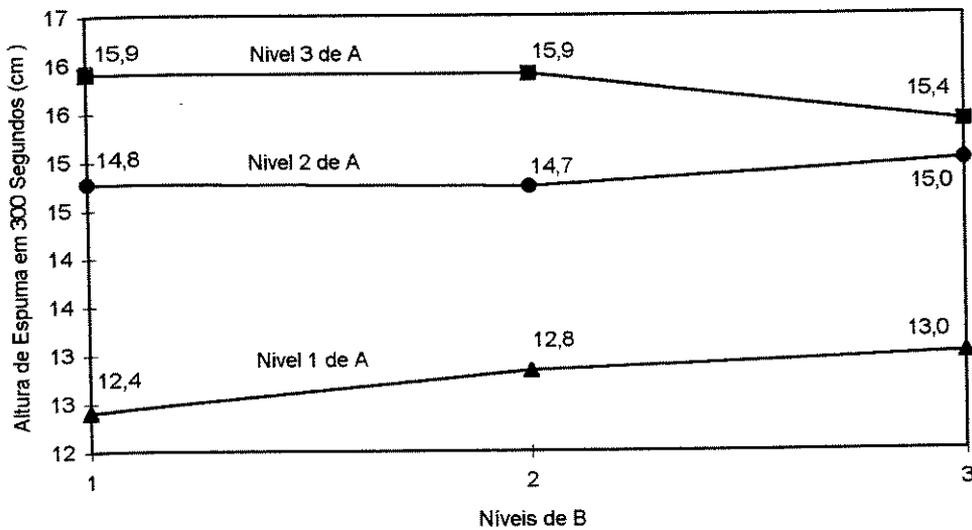


Figura XXXVII: Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) para a altura de espuma em 300 segundos, evidenciando a influência dos níveis de C (0%, 2% e 5%) sobre os 3 níveis de A.

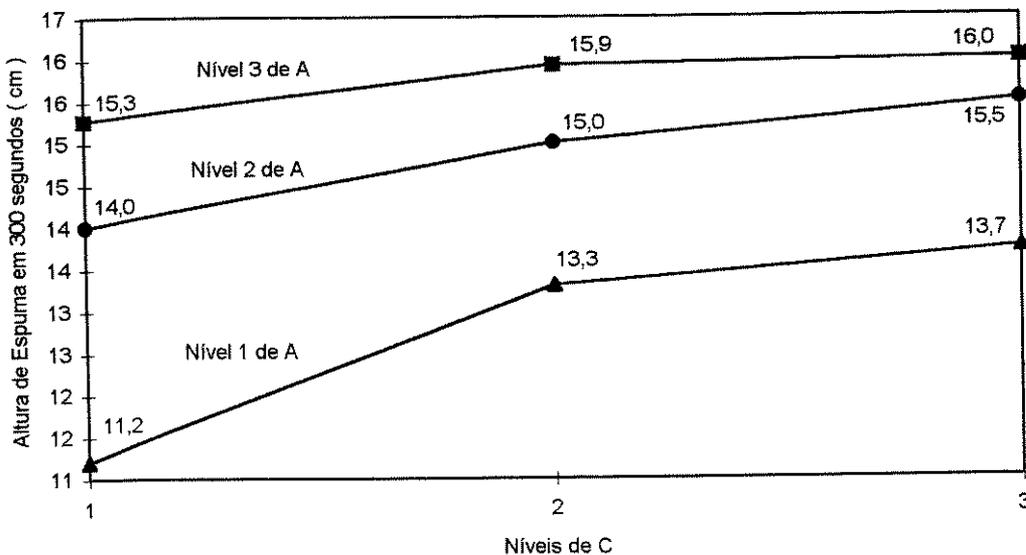
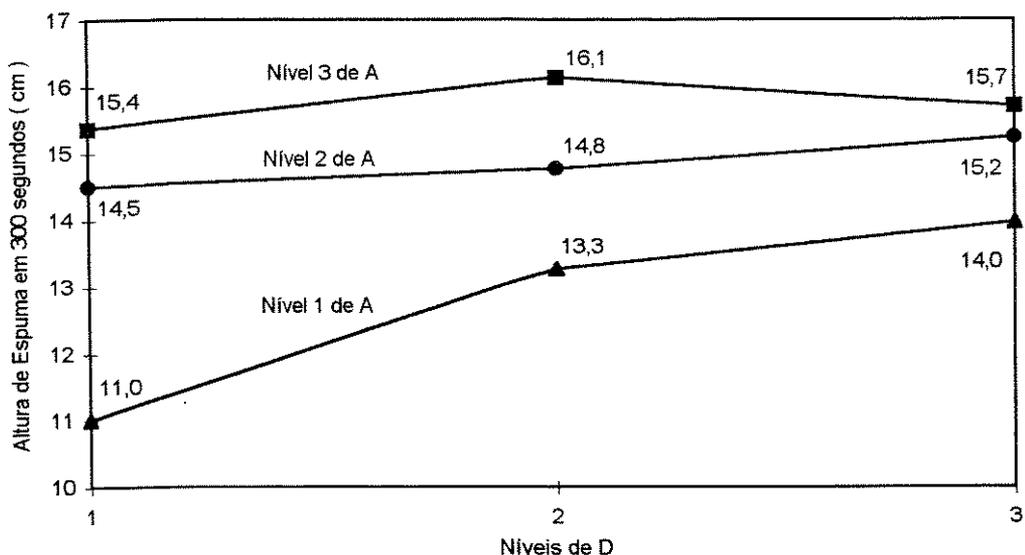


Figura XXXVIII: Interpretação da interação AD (LAS/ STPP) para a altura de espuma em 300 segundos, evidenciando a influência dos níveis de D (0%, 5% e 10%) sobre os 3 níveis de A.



A tabela XXXIII mostra os resultados do tamanho do efeito e erro padrão para as variáveis e interações, o número dos níveis para melhor performance e respectivas médias (X_{Bn}) para o aumento da altura de espuma em 300 segundos da formulação (obtidos da figura XXXV) e o valor da relação sinal/ ruído (S/ N), calculado para maximizar a resposta estimada para esta formulação. O valor absoluto do erro padrão do efeito calculado a partir do erro padrão e da distribuição t é 0.691, evidenciando que os efeitos das variáveis A e C foram significativos.

Tabela XXXIII: Tamanho do efeito, número dos níveis de melhor performance estimados e respectivas médias das variáveis e interações e valor estimado de S/ N para a altura de espuma em 300 segundos.

Fatores	Verificação do experimento (média global= 14.4 ± 1.8)			
	Nível estimado	Média do nível estimado	Tamanho do efeito	Erro padrão
A	3	15.733	1.300	0.249
B	2	14.489	0.052	
AB	3	14.544	0.107	
AB	2	14.578	0.141	
C	3	14.744	0.641	
AC	3	14.667	0.230	
AC	2	14.689	0.252	
D	3	14.967	0.530	
AD	3	14.700	0.263	
AD	3	14.867	0.430	
E	2	14.678	0.385	
Relação S/N estimada		18.763		

IV. 3. 2. Estabilidade da Espuma: retenção de espuma em 300 segundos

A tabela XXXIV mostra a percentagem de retenção de espuma em 300 segundos e respectivas médias e desvios padrões.

Tabela XXXIV: Porcentagem de retenção de espuma em 300 segundos e respectivas médias e desvios padrões.

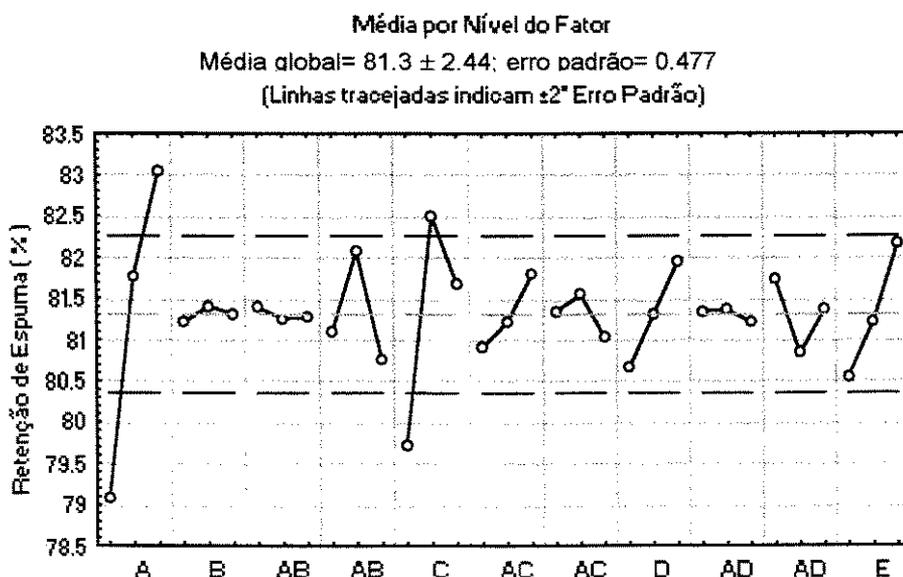
Formulação	Valor Inicial da altura de espuma (cm)		Espuma em 300 segundos					
			Valor (cm)		% de Retenção			
					Resultado	Média	Desvio	
1	10,5	10,5	8	8	76,2	76,2	76,6	0,6
	10,3	10,5	8	8	77,7	76,2		
2	17,5	17,5	14	13,8	80	78,9	79,1	0,5
	17,8	17,5	14	13,8	78,7	78,9		
3	19	18,7	15,5	15,3	81,6	81,8	80,9	1,4
	19	19,1	15,5	15	81,6	78,5		
4	16	15,7	12,5	12,5	78,1	79,6	78,4	0,7
	16	15,8	12,5	12,3	78,1	77,8		
5	16,5	16,5	13,5	13,4	81,8	81,2	81,7	0,3
	16,5	16,5	13,5	13,5	81,8	81,8		
6	15,5	15,6	12,5	12,5	80,6	80,1	79,6	0,8
	15,8	15,9	12,5	12,5	79,1	78,6		
7	17	17	13	13	76,5	76,5	76,5	0,1
	17	17,2	13	13,2	76,5	76,7		
8	15,5	15,5	12,5	12,5	80,6	80,6	80,5	0,2
	15,6	15,5	12,5	12,5	80,1	80,6		
9	17	17	13,5	13,2	79,4	77,6	78,5	0,9
	17	17	13,2	13,5	77,6	79,4		
10	17	17	13,4	13	78,8	76,5	76,8	1,2
	17,2	17	13	13	75,6	76,5		
11	18	18	15,3	15	85	83,3	83,8	0,7
	18,5	19	15,5	15,8	83,8	83,2		
12	19	19,5	15,5	16	81,6	82,1	82,6	1
	19	19	16	15,7	84,2	82,6		
13	17	17	14	14	82,4	82,4	81,1	1,3
	17	16,8	13,5	13,5	79,4	80,4		
14	18,5	18	15	14,5	81,1	80,6	81,8	1,1
	18	18	15	14,8	83,3	82,2		
15	19	19,5	15,5	16	81,6	82,1	82	0,5
	19	18,7	15,5	15,5	81,6	82,9		
16	18,5	18,5	15	15	81,1	81,1	81,6	0,9
	18,5	18,3	15	15,2	81,1	83,1		
17	17,5	18	14,8	15	84,6	83,3	84,9	1,1
	17	17	14,7	14,5	86,5	85,3		
18	18,5	19	15	15,2	81,1	80	81,4	1,2
	18	18,5	15	15	83,3	81,1		
19	17,5	18	14	14	80	77,8	81,3	2,6
	18,5	18,5	15,5	15,5	83,8	83,8		
20	20	19,5	17	16,5	85	84,6	84	1
	20	20	16,5	16,8	82,5	84		
21	18,5	18,3	16	15,6	86,5	85,2	85,7	0,8
	19,3	19,5	16,7	16,5	86,5	84,6		
22	19	19	15,5	15,8	81,6	83,2	82,5	0,7
	19,5	19,5	16	16,2	82,1	83,1		
23	18,5	18,7	15,7	15,5	84,9	82,9	84	0,7
	19	19	16	16	84,2	84,2		
24	20	19,7	16,2	16	81	81,2	81,5	0,4
	19,5	19,5	15,9	16	81,5	82,1		
25	18	18,3	15	15	83,3	82	82,8	0,6
	18,5	18	15,3	15	82,7	83,3		
26	18,5	18,5	15,2	15	82,2	81,1	82,7	1,1
	18,5	18,5	15,5	15,5	83,8	83,8		
27	19	18,8	15,5	15,7	81,6	83,5	82,9	1
	19,2	19	15,8	16	82,3	84,2		

Os resultados do tratamento estatístico, segundo metodologia Taguchi, para a média das 4 replicatas, são mostrados na tabela XXXV, revelando que as variáveis A e C apresentaram efeitos significativos na estabilidade de espuma com $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para o nível de 95% de confiança. A figura XXXIX mostra a avaliação de tendência (média para os três níveis das variáveis e interações) para a estabilidade de espuma. Quanto maior a porcentagem de retenção de espuma maior a sua estabilidade.

Tabela XXXV: Resultados do tratamento estatístico, para a porcentagem de retenção de espuma em 300 segundos.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	$F_{\text{calculado}}$ ($F_{\text{crítico}} = 6.94$)	Probabilidade de não ser significativo
A	73.443	2	36.722	17.949	0.010
B	0.181	2	0.090	0.044	0.957
AB	0.099	2	0.049	0.024	0.976
AB	8.427	2	4.214	2.060	0.243
C	36.334	2	18.167	8.880	0.033
AC	3.583	2	1.792	0.876	0.484
AC	1.250	2	0.625	0.305	0.753
D	7.605	2	3.803	1.859	0.268
AD	0.116	2	0.058	0.028	0.972
AD	3.592	2	1.796	0.878	0.483
E	11.476	2	5.738	2.805	0.173
Resíduo	8.184	4	2.046		

Figura XXXIX: Avaliação de tendência de estabilidade de espuma em 300 segundos para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.



As figuras XL, XLI e XLII interpretam graficamente o efeito das interações AB, AC e AD, respectivamente, sobre a estabilidade de espuma em 300 segundos, mostrando a influência dos níveis (concentração na formulação) de B, C e D sobre cada nível de A (5%, 10% e 15%).

Figura XL: Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) sobre a estabilidade de espuma, evidenciando a influência dos níveis de B (0%, 2% e 4%) sobre os 3 níveis de A. Como não há cruzamento das linhas entre os níveis estudados, esta interação não é importante.

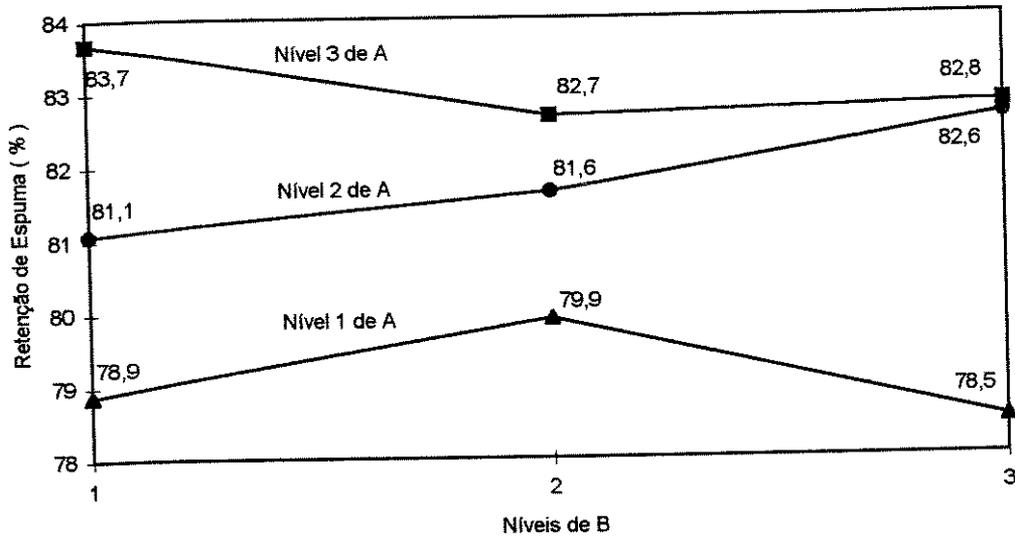


Figura XLI: Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a estabilidade de espuma, mostrando a influência dos níveis de C (0%, 2% e 5%) sobre os 3 níveis de A. Houve um cruzamento muito discreto entre os níveis 2 e 3 de A, sendo necessário uma avaliação do tamanho do efeito desta interação.

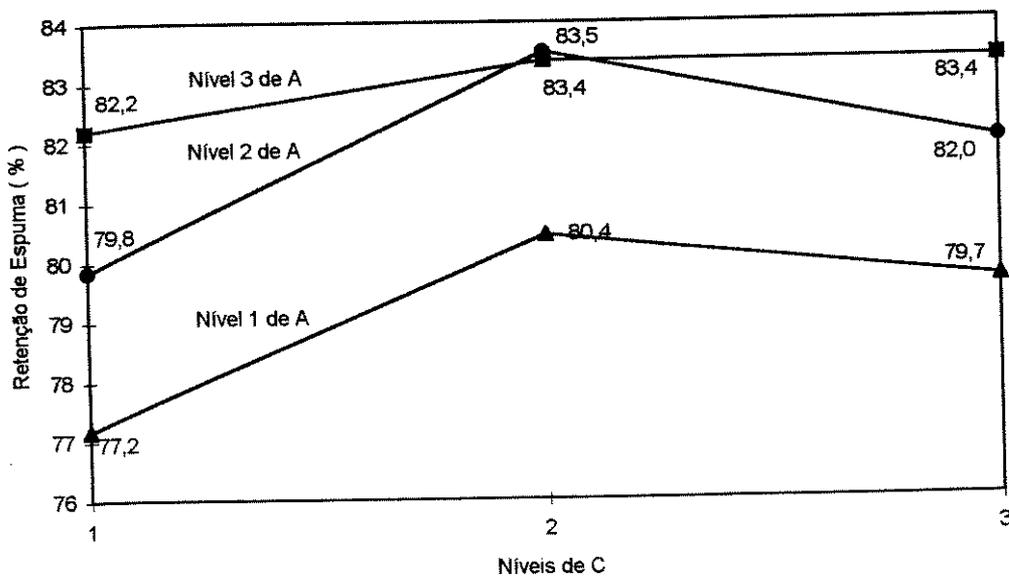
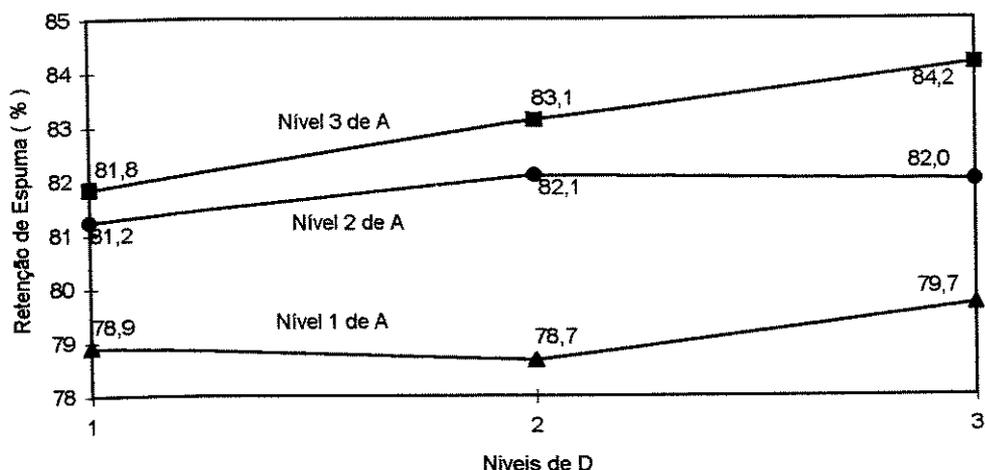


Figura XLII: Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre a estabilidade de espuma, evidenciando a influência dos níveis de D (0%, 5% e 10%) sobre os 3 níveis de A. Como não há cruzamento das linhas entre os níveis estudados, esta interação não é importante.



A tabela XXXVI mostra os resultados do tamanho do efeito e erro padrão para as variáveis e interações, o número dos níveis para melhor performance e respectivas médias (\bar{X}_{Bn}) para o aumento da estabilidade de espuma em 300 segundos da formulação (obtidos da figura XXXIX) e o valor da relação sinal/ ruído (S/ N), calculado para maximizar a resposta estimada para esta formulação. O valor absoluto do erro padrão do efeito, calculado a partir do erro padrão e da distribuição t, é 1.324, evidenciando que os efeitos das variáveis A e C foram significativos.

Tabela XXXVI: Tamanho do efeito, número dos níveis de melhor performance estimados e respectivas médias das variáveis e interações e valor estimado de S/ N para a estabilidade de espuma em 300 segundos.

Fatores	Verificação do experimento (média global= 81.3 ± 2.4)			
	Nível estimado	Média do nível estimado	Tamanho do efeito	Erro padrão
A	3	83.044	1.741	0.477
B	2	81.400	0.096	
AB	1	81.389	0.085	
AB	2	82.067	0.763	
C	2	82.500	1.196	
AC	3	81.789	0.485	
AC	2	81.544	0.241	
D	3	81.956	0.652	
AD	2	81.356	0.052	
AD	1	81.722	0.419	
E	3	82.144	0.841	
Relação S/ N estimada		87.874		

IV.4. Detergência

A tabela XXXVII mostra as medidas de reflectância dos tecidos, realizadas antes (inicial) e após (final) a lavagem, a diferença entre estas e respectivas médias e desvios padrões.

Tabela XXXVII: Valores médios e desvios padrões de reflectância inicial, final e a diferença entre estas, dos tecidos EMPA 101, EMPA 104 e branco para as triplicatas do ensaio de detergência.

FOR-	MÉDIA	LEITURAS	PODER DE DETERGÊNCIA: MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA																																
			TECIDOS																																
			PRIMEIRO TESTE									SEGUNDO TESTE									TERCEIRO TESTE									MÉDIA DAS MÉDIAS					
			EMPA 101			EMPA 104			BRANCO			EMPA 101			EMPA 104			BRANCO			EMPA 101			EMPA 104			BRANCO			EMPA 101	EMPA 104	BRANCO			
MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI	MÉDIA	DESVI
1	INICIAL (I)	26,3	0,5	21,8	0,2	147	0,7	27,5	0,2	22,1	0,3	149,8	0,4	27	0,6	21,4	0,2	148,2	0,6	27,60	0,7	21,77	0,4	148,33	1,4										
	FINAL (F)	38,9	1,4	28,7	1,6	139,5	0,8	41,4	1,3	28,6	0,8	147,4	0,8	37,3	1	27,3	0,8	145,7	0,9	39,20	2,1	28,20	0,8	144,20	4,2										
	F-I	10,6	1,3	6,9	1,5	-7,5	0,8	13,9	1,1	6,5	0,9	-2,4	0,8	10,3	1,1	5,9	0,7	-2,5	0,7	11,60	2,0	6,43	0,5	-4,13	2,9										
2	INICIAL (I)	27,4	0,2	21,7	0,2	147,6	0,8	26,6	0,6	21,3	0,2	150	0,5	28,4	0,3	22,4	0,6	148	0,6	27,47	0,9	21,80	0,6	148,53	1,3										
	FINAL (F)	43,8	1,9	26,2	1,3	136	1,2	42	3	26,8	0,8	147,2	0,6	44,1	2,6	29,1	1	145,1	0,5	43,30	1,1	27,30	1,8	143,43	4,8										
	F-I	16,4	1,9	4,8	1,2	-9,6	1,2	15,5	2,5	5,3	0,9	-2,8	0,7	15,7	2,7	6,7	0,5	-2,9	0,5	15,87	0,5	5,53	1,1	-5,10	3,9										
3	INICIAL (I)	28,4	0,2	21,7	0,2	149,3	0,7	28	0,6	22,2	0,3	147,5	0,4	28,3	0,4	21,3	0,1	147,9	0,8	28,23	0,2	21,73	0,5	148,23	0,9										
	FINAL (F)	47,7	1,7	31,7	1,9	144	0,8	49,6	1,6	32,3	0,2	146,5	0,6	47,6	2,3	28	0,8	145	0,7	48,30	1,1	30,67	2,3	145,17	1,3										
	F-I	19,3	1,7	10	1,8	-5,3	0,7	21,6	1,2	10,1	0,4	-1	0,3	19,3	2,1	6,7	0,5	-2,9	0,6	20,07	1,3	8,93	1,9	-3,07	2,2										
4	INICIAL (I)	27,9	0,4	21,5	0,3	147	0,7	26,4	0,4	20,9	0,3	149,5	0,4	28,5	0,3	21,4	0,1	148	0,7	27,60	1,1	21,27	0,3	148,17	1,3										
	FINAL (F)	45,3	0,7	27,5	1,1	139,4	0,7	43,4	1,3	27,3	0,9	144,8	0,7	46,5	1,1	29,4	0,6	143	0,7	45,07	1,6	28,07	1,2	142,33	2,7										
	F-I	17,4	0,8	5,9	0,9	-7,6	0,8	17	1,2	6,4	0,8	-4,9	0,7	18	1,3	8	0,6	-5	1	17,47	0,5	6,77	1,1	-5,83	1,5										
5	INICIAL (I)	26,6	0,2	20,8	0,4	146	0,5	28,1	0,5	21,7	0,3	150	0,3	28,5	0,3	21,9	0,4	147,1	0,5	27,73	1,0	21,47	0,6	147,70	2,1										
	FINAL (F)	41,1	1,1	28,3	0,9	140,4	1,2	46,4	2	28,3	1,2	146,7	0,6	44,5	1,4	27,8	0,7	148	0,5	44,00	2,7	28,13	0,3	144,37	3,5										
	F-I	14,5	1,3	7,5	0,7	-6,6	0,8	18,3	1,6	6,6	1,1	-3,3	0,5	16	1,5	5,9	0,5	-1,1	0,5	16,27	1,9	6,67	0,8	-3,67	2,8										
6	INICIAL (I)	28,1	0,4	21,2	0,3	146	0,4	27,2	0,5	22,2	0,1	149,7	0,5	27,9	0,5	22,4	0,2	147,5	0,7	27,73	0,5	21,83	0,6	147,73	1,9										
	FINAL (F)	44,1	1,2	27,8	1	140,3	0,6	44	2,1	28,9	0,9	145,9	0,6	44,2	1,8	30,4	0,6	142	0,4	44,10	0,1	29,03	1,3	142,73	2,9										
	F-I	16	1,4	6,6	0,9	-5,7	0,5	16,8	2,1	6,7	0,9	-3,7	0,4	16,3	1,3	8	0,6	-5,5	0,9	16,37	0,4	7,10	0,8	-4,97	1,1										
7	INICIAL (I)	26,8	0,2	21,5	0,4	146	0,5	28,4	0,2	22,5	0,2	148,6	0,3	27,5	0,2	22,3	0,2	149	0,6	27,57	0,8	22,10	0,5	147,87	1,6										
	FINAL (F)	43,1	1,9	29,7	0,8	135,5	1,9	46,5	2	31,7	0,7	146,6	0,7	43,7	2,4	28,9	0,4	140,9	1,3	44,43	1,8	30,10	1,4	141,00	5,6										
	F-I	16,2	1,9	8,3	0,8	-11,5	2,1	18,1	2	9,2	0,8	-2	0,6	16,3	2,4	6,6	0,4	-8,1	0,9	16,87	1,1	8,03	1,3	-7,20	4,8										
8	INICIAL (I)	27,4	0,3	21,9	0,3	146,3	0,7	26,7	0,4	22,1	0,1	147,5	0,3	27,7	0,4	22,1	0,4	148,5	0,9	27,27	0,5	22,03	0,1	147,43	1,1										
	FINAL (F)	41,7	1,4	29,4	1,2	133	1,6	41,1	0,6	28,5	0,7	145,5	0,4	44,7	1,9	28,8	1,2	139	0,9	42,50	1,9	28,90	0,5	139,17	6,3										
	F-I	14,3	1,3	7,6	1,2	-13,3	2,1	14,4	0,7	6,4	0,8	-2	0,5	17	1,8	6,6	1	-9,5	0,5	15,23	1,5	6,87	0,6	-8,27	5,8										
9	INICIAL (I)	27,9	0,6	21,8	0,3	147	0,9	26,8	0,2	22,5	0,2	147,6	0,2	27,3	0,3	22,1	0,5	148,3	0,5	27,27	0,7	22,13	0,4	147,83	0,7										
	FINAL (F)	40,2	1,7	26	1	140,8	0,7	41,5	1,1	27,9	0,8	145,4	0,3	38,8	1,6	27,8	0,9	143	0,8	40,85	0,9	27,23	1,1	143,07	2,3										
	F-I	12,2	1,2	4,2	0,9	-6,2	0,9	14,9	1	5,4	0,8	-2,1	0,4	11,3	1,4	5,7	0,6	-5,3	0,7	12,80	1,9	5,10	0,8	-4,53	2,2										
10	INICIAL (I)	27,7	0,6	21,5	0,2	146	0,7	27,8	0,2	22,2	0,1	147,6	0,2	28,5	0,2	22,5	0,2	148,5	0,4	27,27	0,7	22,07	0,5	147,37	1,3										
	FINAL (F)	45,5	1,5	29,4	0,9	134,2	1,9	45,4	1,5	28,1	0,5	146	0,8	41,9	1	28,7	0,9	143,7	1,2	44,27	2,1	28,73	0,7	141,30	6,3										
	F-I	17,8	1,6	7,9	0,8	-11,8	1,5	17,8	1,5	8	0,5	-1,6	0,7	15,5	0,9	8,2	0,9	-4,8	0,9	17,03	1,3	6,70	1,0	-6,07	5,2										
11	INICIAL (I)	27,7	0,3	21,7	0,3	146	0,6	26,6	0,2	21,6	0,4	147,3	0,2	28,9	0,4	22,8	0,2	149,2	0,8	27,07	0,6	21,97	0,8	147,50	1,6										
	FINAL (F)	46,5	1,8	27,8	1	138,7	1,1	44,5	2,3	28,6	1,1	145,1	0,4	45,2	1,5	30,8	0,8	143	0,7	45,40	1,0	29,00	1,6	142,27	3,3										
	F-I	18,6	1,4	5,9	1	-7,3	1,1	18	2,1	7	1	-2,1	0,3	18,4	1,4	8,2	0,6	-8,2	0,3	18,40	0,4	7,03	1,2	-5,20	2,7										
12	INICIAL (I)	27,6	0,3	21,5	0,2	147	0,5	27,7	0,2	22,2	0,3	147,5	0,3	28,3	0,4	21,4	0,2	148,6	0,5	27,87	0,4	21,70	0,4	147,70	0,8										
	FINAL (F)	48,1	1,8	29,3	0,9	142,5	0,8	49,9	1,3	30	0,9	148,1	0,4	48,5	2,2	28,5	1	142	0,8	47,50	2,1	29,27	0,8	143,53	2,2										
	F-I	18,5	1,7	7,9	0,9	-4,5	1,3	22,2	1,2	7,8	0,9	-1,4	0,3	18,3	2,2	7,1	0,9	-6,6	1	19,67	2,2	7,80	0,4	-4,17	2,8										
13	INICIAL (I)	26,9	0,4	21,5	0,2	147,2	0,5	27,7	0,2	21,3	0,1	147,5	0,3	28,1	0,3	22	0,4	150,2	0,7	27,57	0,8	21,80	0,4	148,30	1,7										
	FINAL (F)	41,8	1,2	28,1	1	134,8	1,5	45,7	0,8	27,7	0,5	146,3	0,1	45	1,3	30,1	0,8	142,7	0,5	44,17	2,1	28,63	1,3	141,27	5,8										
	F-I	15	1,1	6,6	0,9	-12,4	1,5	17,9	0,8	6,4	0,5	-1,2	0,3	16,8	1,6	8,1	0,8	-7,5	0,5	16,57	1,5	7,03	0,9	-7,03	5,6										
14	INICIAL (I)	27,6	1	21,5	0,2	146,8	0,8	27,6	0,5	22,2	0,2	147,8	0,3	27,9	0,3	21,6	0,2	148,5	0,8	27,70	0,2	21,77	0,4	147,70	0,9										
	FINAL (F)	43,5	1,2	26,2	0,5	139,1	0,8	42,9	1,2	29,5	0,4	146,8	0,3	42,1	0,9	26,9	0,7	143,6	0,6	42,83	0,7	27,53	1,7	143,17	3,9										
	F-I	15,9	1,4	4,7	0,5	-7,7	1	15,3	1,3	7,3	0,4	-1	0,3	14,2	0,9	5,3	0,8	-4,9	0,8	15,13	0,8	5,77	1,4	-4,53	3,4										
15	INICIAL (I)	27,8	0,8	21,8	0,3	147,3	0,4	27,5	0,4	21,3	0,1	148,7	0,5	26,5	0,8	21,8	0,2	148,7	0,7	27,27	0,7	21,57	0,3	148,23	0,8										
	FINAL (F)	44,7	2	29,6	1,2	135,8	1,5	44	1,1	27,7	0,6	147,3	0,5	43,8	2,3	31,1	1,2	142	0,4	44,10	0,8	29,47	1,7	141,70	5,8										
	F-I	16,9	1,7	7,5	1	-11,5	1,6	16,4	1,1	6,4	0,6	-1,4	0,4	17,1	1,9	9,3	1	-8,7	0,7	16,80	0,4	7,73	1,5	-6,53	5,1										
16	INICIAL (I)	28	0,5	21,4	0,3	148,9	0,5	27,3	0,2	22	0,2	148,2	0,7	28,2	0,8	21,5	0,3	148,8	0,8	27,83	0,5	21,63	0,3	147,97	1,0										
	FINAL (F)	44,5	2	28,2	0,9	138,2	0,9	43,1	1	30,6	0,4	146	0,6	45,8	2,3	28,4	0,7	143,3	0,7	44,47	1,4	28,40	2,2	142,50	4,0										
	F-I	16,5	1,8	4,8	0,8	-8,7	1	15,9	0,9	8,7	0,4	-2,1	0,4	17,7	1,9	6,8	0,5	-5,5	0,4	16,70	0,9	6,77	2,0	-5,43	3,3										
17	INICIAL (I)	27,8	0,5	21,6	0,3	147,5	0,6	27,6	0,5	21,2	0,1	149	0,5	26,6	0,4	21,8	0,1	149,7	0,5	27,33	0,6	21,53	0,3	148,73	1,1										
	FINAL (F)	45,6	1,7	28,4	1	135,5	1,3	43,9	1,7	28,2	1,3	147,2	0,5	44	1,7	31	0,4	142,4	0,8	44,57	1,1	29,20	1,6	141,70	5,9										
	F-I	18	1,5	6,8	0,9	-12	1,2	16,3	1,3	6,9	1,2	-1,9	0,6	17,4	1,9	9,1	0,4	-7,3	0,8	17,23	0,9	7,60	1,3	-7,07	5,1										
18	INICIAL (I)	27,4	0,4	21,7	0,2	147,5	0,6	27,6	0,2																										

FORMULAÇÕES	LEITURAS	DETERGÊNCIA: MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA																							
		PRIMEIRO TESTE						SEGUNDO TESTE						TERCEIRO TESTE						MÉDIA DAS MÉDIAS					
		EMPA 101		EMPA 104		BRANCO		EMPA 101		EMPA 104		BRANCO		EMPA 101		EMPA 104		BRANCO		EMPA 101		EMPA 104		BRANCO	
		MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM	MÉDIA	DESVM
23	INICIAL (I)	27,6	0,8	21,6	0,3	147,4	0,5	27,4	0,7	21,7	0,1	148,7	0,4	26,3	0,1	21,6	0,4	149,8	0,5	27,07	0,67	21,63	0,06	148,30	0,78
	FINAL (F)	44,9	1,3	26,9	1,1	140,9	0,8	45,1	2,9	28,8	1,2	141,2	0,8	42	1,2	27,8	0,7	141,3	0,7	44,00	1,73	27,83	0,95	141,13	0,21
	F-1	17,4	1,5	5,3	0,9	-8,5	0,5	17,8	2,2	7,1	1,1	-7,5	0,7	15,7	1,1	6,2	0,6	-7,5	1	16,97	1,12	6,20	0,90	-7,17	0,58
24	INICIAL (I)	27,4	0,4	21,6	0,5	147,1	0,4	26,7	0,2	21,4	0,2	149,3	0,4	27,5	0,2	21,4	0,2	149,9	0,7	27,20	0,44	21,47	0,12	148,77	1,47
	FINAL (F)	44,2	2,1	31,1	1,1	139,8	0,6	43	2,5	29,7	1	144	0,5	45,3	2,1	29,9	0,9	144	0,5	44,17	1,15	30,23	0,76	142,60	2,42
	F-1	16,7	1,9	5,5	1,1	-7,3	0,6	16,2	2,4	8,3	1	-5,4	0,5	17,8	2	8,5	0,8	-5,9	0,8	16,90	0,82	8,77	0,84	-6,20	0,98
25	INICIAL (I)	27,6	0,4	21,7	0,2	147,7	0,6	29,6	0,4	21,6	0,2	149,6	0,3	27,3	0,1	21,7	0,5	149,8	0,4	27,83	0,68	21,67	0,06	149,70	1,05
	FINAL (F)	45,6	1,7	29,5	1,1	143,2	0,8	45,9	2,1	30,1	1,2	142,5	0,6	42,8	1,3	30,2	1,3	143	0,4	44,77	1,71	29,93	0,38	142,90	0,36
	F-1	17,9	1,5	7,7	1	-4,5	0,5	17,3	2	8,5	1,2	-6	0,7	15,6	1,2	8,5	1	-6,8	0,6	16,93	1,19	8,23	0,46	-5,77	1,17
26	INICIAL (I)	27,6	0,5	21,6	0,4	148,3	0,5	27,8	0,1	21,4	0,2	148,9	0,3	26,3	0,2	21,4	0,3	149,9	0,5	27,23	0,81	21,47	0,12	149,03	0,81
	FINAL (F)	46,8	1,7	29,6	1,1	143,4	0,5	47,2	1,2	29,3	1	146,3	0,7	42,5	1,2	30,1	0,9	146,3	0,7	45,50	2,61	29,57	0,40	144,67	1,10
	F-1	19	1,5	8	0,9	-4,9	0,6	19,4	1,3	7,8	1	-3,7	0,6	16,1	1,1	8,7	0,7	-4,6	0,5	18,17	1,80	8,17	0,47	-4,40	0,82
27	INICIAL (I)	27,1	0,3	21,6	0,3	147,7	0,4	27,6	0,5	21,5	0,2	148,3	0,2	27,8	0,1	21,9	0,1	148	0,9	27,50	0,36	21,67	0,21	148,00	0,30
	FINAL (F)	42	1,2	26,5	0,7	144,1	0,2	43,4	1,9	27,4	1	142,7	0,4	47,9	1,3	30	0,3	142,3	0,6	44,43	3,08	27,97	1,82	143,03	0,95
	F-1	14,9	1	4,9	0,7	-3,6	0,4	15,8	1,7	8,9	1	-5,6	0,4	20	1,3	8,2	0,3	-3,7	0,6	16,90	2,72	5,33	1,69	-4,97	1,18

A tabela XXXVIII mostra os resultados de variância média (Var) e desvio padrão (Des) dos valores de reflectância obtidos para as triplicatas do ensaio de detergência e a média destas, antes e após a lavagem dos tecidos para as 27 formulações.

Tabela XXXVIII: Variância média (Var) e desvio padrão (Des) dos valores de reflectância obtidos para as triplicatas e a média destas, antes e após a lavagem dos tecidos para as 27 formulações.

Leitura	PRIMEIRO TESTE						SEGUNDO TESTE						TERCEIRO TESTE						MÉDIA DAS MÉDIAS					
	EMPA 101		EMPA 104		BRANCO		EMPA 101		EMPA 104		BRANCO		EMPA 101		EMPA 104		BRANCO		EMPA 101		EMPA 104		BRANCO	
	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des	Var	Des
Inicial	0,21	0,46	0,09	0,30	0,34	0,58	0,13	0,36	0,06	0,24	0,15	0,39	0,15	0,38	0,09	0,30	0,38	0,62	0,43	0,66	0,17	0,41	1,52	1,23
Final	2,43	1,58	1,10	1,05	1,07	1,04	2,91	1,70	0,81	0,90	0,33	0,57	3,19	1,79	0,73	0,86	0,58	0,73	4,18	2,04	1,98	1,39	14,31	3,78
F-1	2,13	1,46	0,94	0,97	1,11	1,06	2,39	1,55	0,77	0,88	0,30	0,55	2,98	1,71	0,58	0,73	0,52	0,72	2,88	1,68	1,35	1,17	10,23	3,20

A partir das variâncias da média das triplicatas do teste foram obtidas as diferenças mínimas significativas entre as repetições e entre as formulações conforme tabela XXXIX. Uma repetição ou formulação será diferente da outra se a diferença entre 2 valores for superior ao valor da diferença mínima significativa. Assim avaliamos as diferenças entre pares das repetições (1 e 2, 1 e 3, 2 e 3).

Tabela XXXIX: Diferenças mínimas significativas entre as repetições e entre as formulações.

Leituras	Diferença mínima significativa						
	Entre repetições = $t_{(2 \times 27, 0,025)} S \sqrt{2}$			Entre formulações = $t_{(2 \times 27, 0,025)} S \sqrt{(2/3)}$			
	EMPA 101	EMPA 104	BRANCO	EMPA 101	EMPA 104	BRANCO	
Inicial (I)	1,86	1,16	3,49	1,07	0,67	2,02	
Final (F)	5,78	3,93	10,70	3,34	2,27	6,18	
F-1	4,76	3,30	9,05	2,75	1,90	5,22	

$t_{(2 \times 27, 0,025)} = t_{(54, 0,025)} \cong 1,96$ (retirado da tabela de t de student [106])

S = desvio padrão da média das 3 repetições.

S² = variância da média das 3 repetições

A seguir serão apresentados os resultados do tratamento estatístico realizado para cada tipo tecido e para cada uma das repetições e a média dos ensaios de detergência.

IV.4.1. Detergência em tecido de algodão sujo padrão EMPA 101

As tabelas XL a XLIII mostram os resultados do tratamento estatístico, segundo metodologia Taguchi, para as triplicatas e a média dos valores de reflectância para detergência em tecido Empa 101, revelando, que para a média das triplicatas do ensaio, os efeitos das variáveis A, D, E e das interações AB e AD foram significativos com $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para o nível de 95% de confiança. As figuras XLIII a XLVI mostram a avaliação de tendência (média para cada nível das variáveis e interações) nas medidas de reflectância para detergência deste tecido.

Tabela XL: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência em tecido EMPA 101.

Fatores	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	$F_{\text{calculado}}$ ($F_{\text{crítico}} = 6.94$)	Probabilidade de não ser significativo
A	13.087	2	6.544	3.027	0.158
B	6.527	2	3.264	1.510	0.325
AB	14.503	2	7.252	3.355	0.140
AB	1.761	2	0.880	0.407	0.690
C	11.683	2	5.842	2.703	0.181
AC	3.187	2	1.594	0.737	0.534
AC	9.481	2	4.740	2.193	0.228
D	6.136	2	3.068	1.419	0.342
AD	2.592	2	1.296	0.600	0.592
AD	16.970	2	8.485	3.925	0.114
E	48.179	2	24.089	11.145	0.023
Resíduo	8.646	4	2.162		

Figura XLIII: Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência em tecido EMPA 101, para as variáveis A, B, C, D e E e as interações AB, AC e AD.

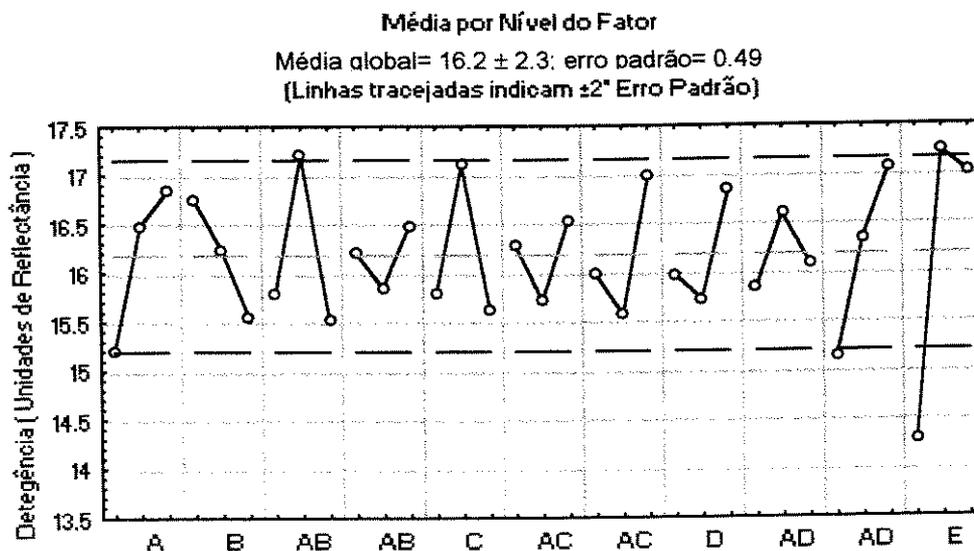


Tabela XLI: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância para o segundo ensaio de detergência em tecido EMPA 101.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	8.916	2	4.458	2.189	0.228
B	25.237	2	12.664	6.217	0.059
AB	10.350	2	5.175	2.540	0.194
AB	1.179	2	0.589	0.289	0.763
C	7.556	2	3.778	1.855	0.269
AC	0.270	2	0.135	0.066	0.937
AC	3.043	2	1.521	0.747	0.530
D	41.827	2	20.914	10.267	0.027
AD	5.610	2	2.805	1.377	0.350
AD	3.232	2	1.616	0.793	0.513
E	48.654	2	24.327	11.942	0.021
Resíduo	8.148	4	2.037		

Figura XLIV: Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido EMPA 101, para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.

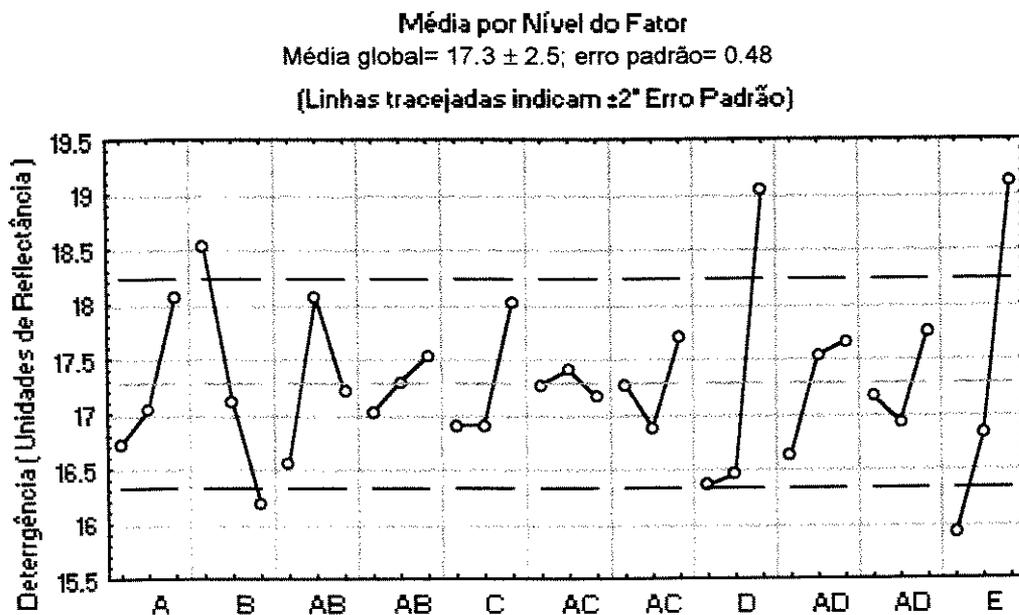


Tabela XLII: Resultados do tratamento estatístico, segundo metodologia Taguchi, para as medidas de reflectância do terceiro ensaio de detergência em tecido EMPA 101.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	8.696	2	4.348	1.031	0.435
B	4.016	2	2.008	0.476	0.652
AB	10.527	2	5.263	1.249	0.379
AB	1.129	2	0.564	0.134	0.878
C	4.496	2	2.248	0.533	0.623
AC	9.576	2	4.788	1.136	0.407
AC	4.347	2	2.173	0.516	0.632
D	7.007	2	3.503	0.831	0.499
AD	4.682	2	2.341	0.555	0.613
AD	29.282	2	14.641	3.473	0.134
E	69.909	2	34.954	8.292	0.038
Resíduo	16.862	4	4.216		

Figura XLV: Avaliação de tendência das medidas de reflectância para o terceiro ensaio de detergência em tecido EMPA 101 para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.

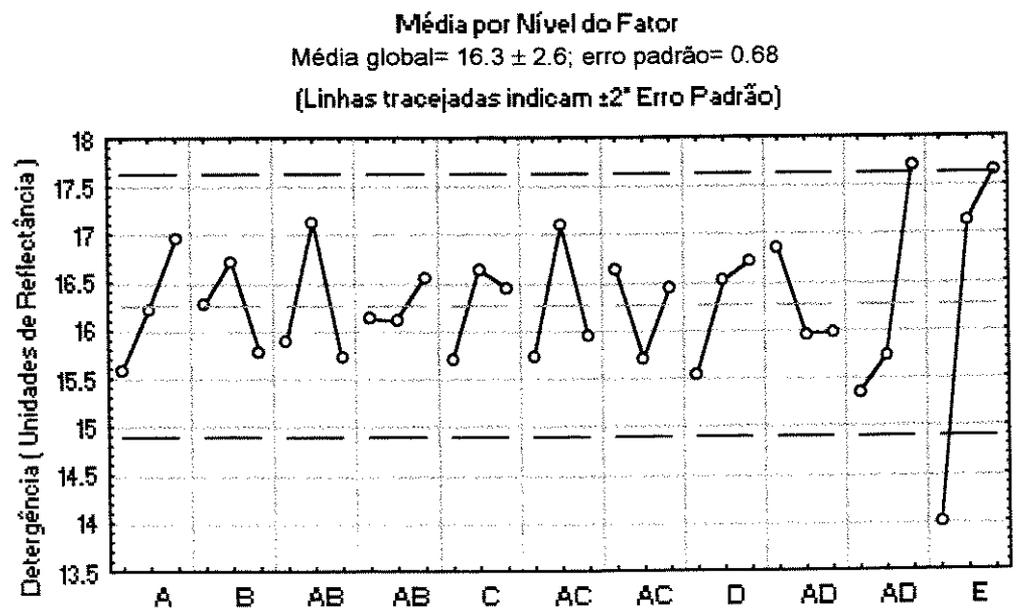
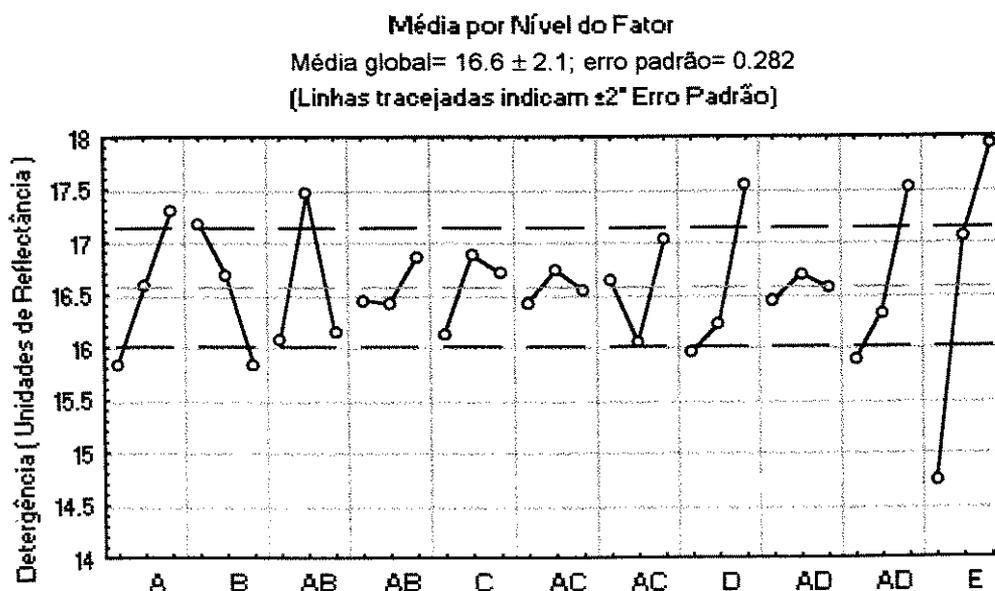


Tabela XLIII: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância da média das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 101.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	9.448	2	4.724	6.606	0.054
B	8.375	2	4.187	5.856	0.065
AB	10.949	2	5.475	7.656	0.043
AB	1.037	2	0.519	0.725	0.539
C	2.785	2	1.392	1.947	0.257
AC	0.428	2	0.214	0.300	0.756
AC	4.455	2	2.227	3.115	0.153
D	12.745	2	6.372	8.912	0.034
AD	0.287	2	0.143	0.200	0.826
AD	12.727	2	6.363	8.899	0.034
E	48.828	2	24.414	34.142	0.003
Resíduo	2.860	4	0.715		

Figura XLVI: Avaliação de tendência para a média dos valores de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 101 para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD, segundo metodologia Taguchi.



As figuras XLVII a XLIX mostram graficamente a interpretação do efeito das interações AB, AC e AD, respectivamente, para os valores médios de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 101, evidenciando a influência de cada um dos níveis (concentração na formulação) de B, C e D sobre cada nível de A (5%, 10% e 15%).

Figura XLVII: Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) sobre a detergência em tecido EMPA 101, mostrando a influência dos níveis de B (0%, 2% e 4%) sobre os 3 níveis de A. Há cruzamentos das linhas dos níveis 1 e 2 e 1 e 3 de A, indicando que o efeito desta interação pode ser importante.

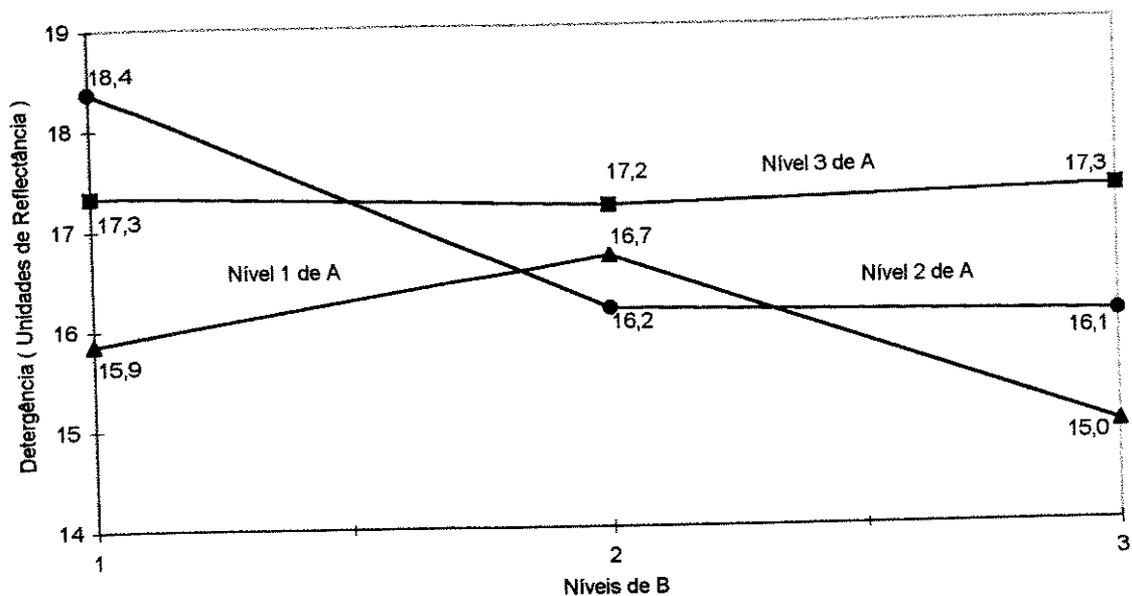


Figura XLVIII: Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a detergência em tecido EMPA 101, evidenciando a influência dos níveis de C (0%, 2% e 5%) sobre os 3 níveis de A. Há cruzamentos das linhas dos níveis 1 e 2 e 2 e 3 de A, indicando que o efeito desta interação pode ser importante.

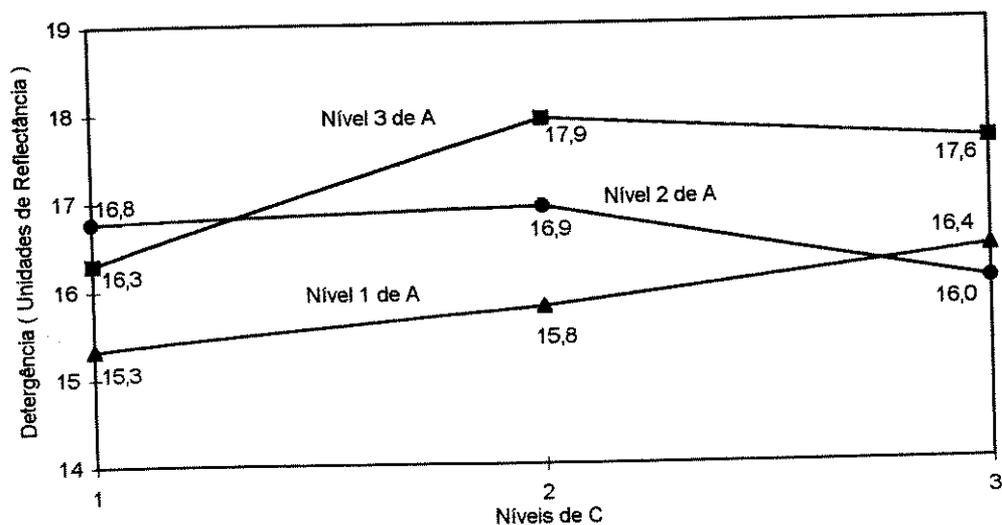
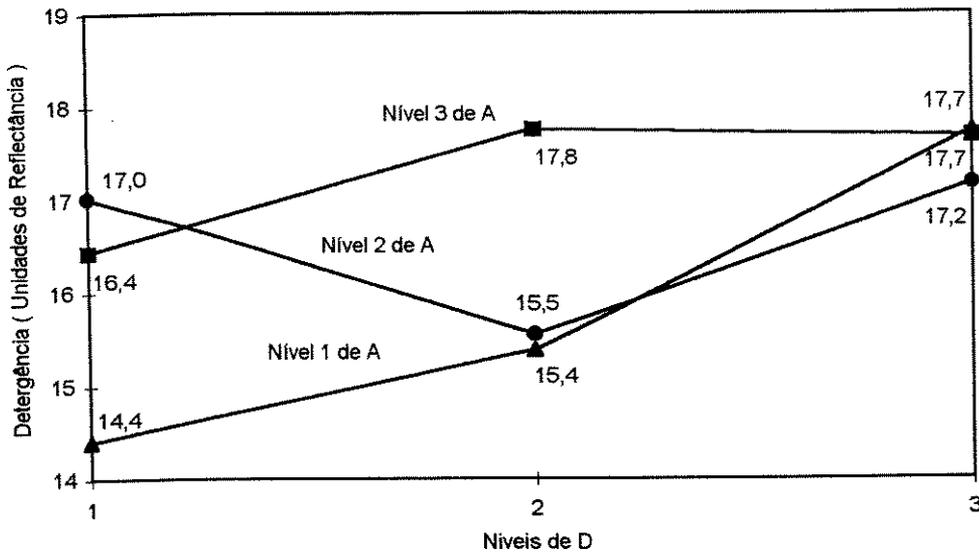


Figura XLIX: Efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre a detergência em tecido EMPA 101, mostrando a influência dos níveis de D (0%, 5% e 10%) sobre os níveis de A.



A tabela XLIV mostra o efeito, o erro padrão, o número dos níveis das variáveis e interações, estimados para melhor performance da formulação e respectivas médias (\bar{X}_{Bn}), o valor de S/ N calculado para maximizar os valores de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência e o resultado de reflectância para a detergência da formulação preparada com os componentes nos níveis de melhor performance. O valor absoluto do erro padrão do efeito, calculado a partir da distribuição t, é 0.78, evidenciando que o efeito de A, D e E e de AB e AD são significativos.

Tabela XLIV: Efeito, números dos níveis estimados de melhor performance, respectivas médias e estimativa da relação S/ N de reflectância das triplicatas de detergência em tecido EMPA 101.

Fatores	Verificação do experimento (média global= 16.6 ± 2.1)			
	Nível estimado	Média do nível estimado	Efeito	Erro padrão
A	3	17.288	0.720	0.282
B	1	17.181	0.613	
AB	2	17.468	0.900	
AB	3	16.844	0.276	
C	2	16.878	0.310	
AC	2	16.733	0.165	
AC	3	17.034	0.466	
D	3	17.527	0.958	
AD	2	16.572	0.124	
AD	3	17.503	0.935	
E	3	17.919	1.351	
Relação S/ N estimada		23.386		
Resultado obtido com o experimento		23.1 ± 1.7		

IV.4.2. Detergência em tecido de poliéster/ algodão 65/ 35 sujo padrão EMPA 104

As tabelas XLV a XLVIII mostram os resultados do tratamento estatístico, segundo metodologia Taguchi, para as triplicatas e a média dos valores de reflectância para detergência em tecido Empa 104, revelando, que para a média das repetições do ensaio, os efeitos das variáveis D e E foram significativos com $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para o nível de 95% de confiança. As figuras L a LIII mostram a avaliação de tendência (média para cada nível das variáveis e interações) nas medidas de reflectância para detergência deste tecido.

Tabela XLV: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência em tecido EMPA 104.

Fatores	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	$F_{\text{calculado}}$ ($F_{\text{crítico}} = 6.94$)	Probabilidade de não ser significativo
A	2.056	2	1.028	1.154	0.402
B	4.020	2	2.010	2.257	0.221
AB	1.976	2	0.988	1.109	0.414
AB	1.309	2	0.654	0.735	0.535
C	2.749	2	1.374	1.543	0.319
AC	0.860	2	0.430	0.483	0.649
AC	0.429	2	0.214	0.241	0.797
D	31.136	2	15.568	17.481	0.011
AD	10.907	2	5.453	6.124	0.061
AD	2.016	2	1.008	1.132	0.408
E	9.209	2	4.604	5.170	0.078
Resíduo	3.562	4	0.891		

Figura L: Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência em tecido EMPA 104, para as variáveis A, B, C, D e E e as interações AB, AC e AD.

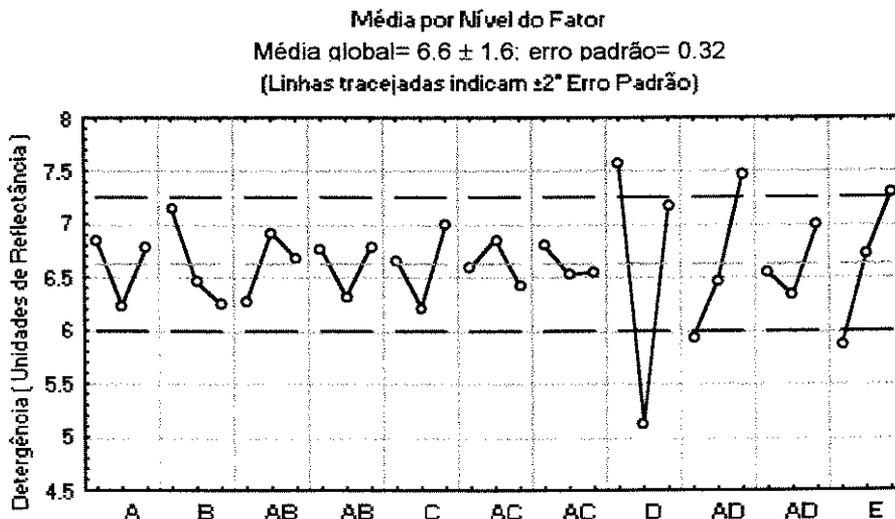


Tabela XLVI: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido EMPA 104.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	2.392	2	1.196	2.879	0.168
B	1.176	2	0.588	1.416	0.343
AB	0.343	2	0.172	0.413	0.687
AB	0.021	2	0.010	0.025	0.975
C	1.445	2	0.723	1.740	0.286
AC	0.019	2	0.009	0.022	0.978
AC	5.176	2	2.588	6.231	0.059
D	24.972	2	12.486	30.060	0.004
AD	1.023	2	0.511	1.231	0.383
AD	0.299	2	0.149	0.359	0.719
E	11.205	2	5.603	13.488	0.017
Resíduo (soma das interações AE)	1.661	4	0.415		

Figura LI: Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido EMPA 104, para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.

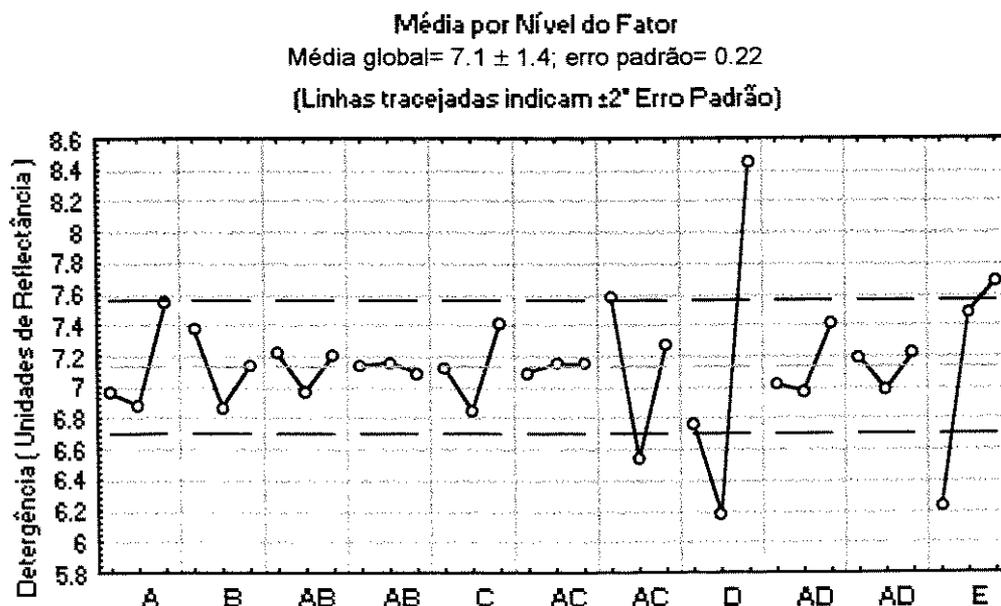


Tabela XLVII: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do terceiro ensaio de detergência em tecido EMPA 104.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	4.267	2	2.134	4.951	0.083
B	1.016	2	0.508	1.179	0.396
AB	2.463	2	1.231	2.858	0.170
AB	1.747	2	0.874	2.028	0.247
C	1.299	2	0.649	1.507	0.325
AC	0.427	2	0.214	0.496	0.642
AC	1.334	2	0.667	1.548	0.318
D	3.143	2	1.571	3.647	0.125
AD	0.963	2	0.481	1.117	0.411
AD	1.454	2	0.727	1.687	0.294
E	16.903	2	8.451	19.612	0.009
Resíduo (soma das interações AE)	1.724	4	0.431		

Figura LII: Avaliação de tendência nas medidas de reflectância do terceiro ensaio de detergência em tecido EMPA 104, para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD, segundo metodologia Taguchi.

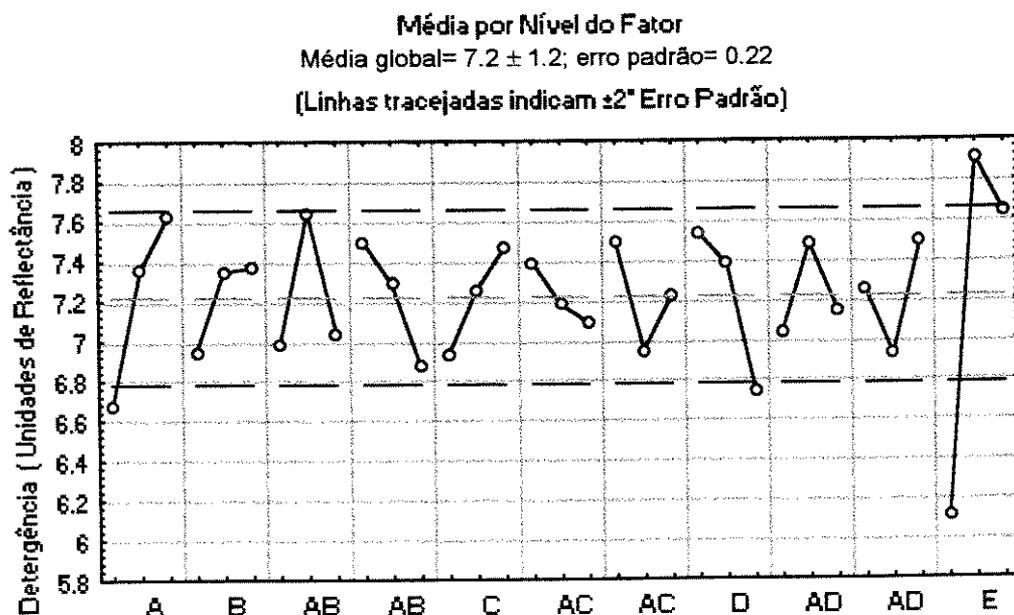
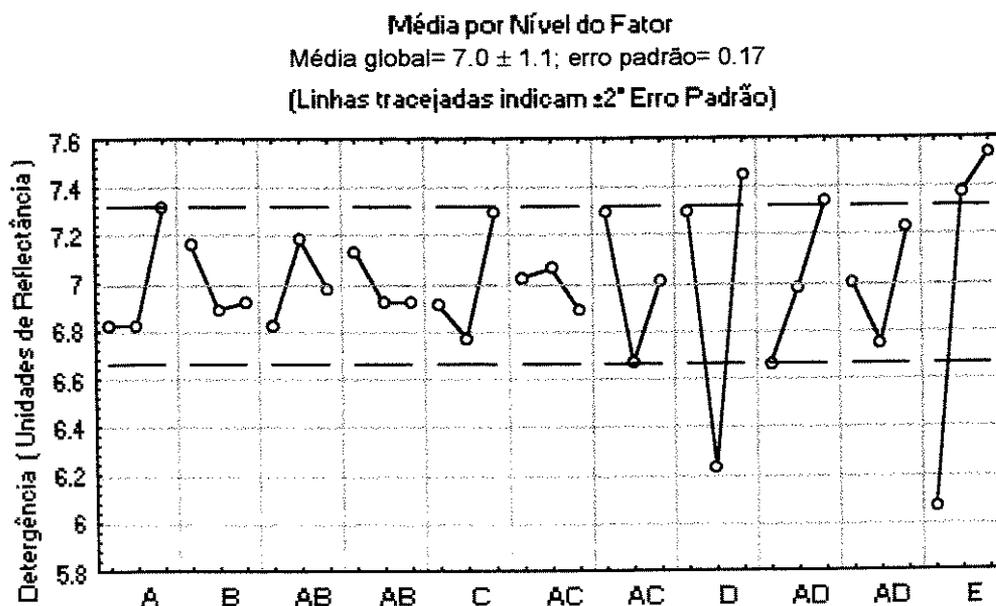


Tabela XLVIII: Resultados do tratamento estatístico da média das medidas de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 104.

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	1.470	2	0.735	3.020	0.159
B	0.389	2	0.194	0.799	0.511
AB	0.584	2	0.292	1.200	0.391
AB	0.260	2	0.130	0.535	0.622
C	1.298	2	0.649	2.666	0.184
AC	0.154	2	0.077	0.316	0.746
AC	1.749	2	0.874	3.592	0.128
D	7.986	2	3.993	16.405	0.012
AD	2.065	2	1.033	4.242	0.103
AD	1.051	2	0.526	2.160	0.231
E	11.610	2	5.805	23.849	0.006
Resíduo (soma das interações AE)	0.973	4	0.243		

Figura LIII: Avaliação de tendência das medidas de reflectância para a média das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 104, para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD.



As figuras LIV a LVI mostram graficamente a interpretação das interações AB, AC e AD, respectivamente, para a média do ensaio de detergência em tecido EMPA 104, evidenciando a influência dos níveis (concentração na formulação) de B, C e D sobre os níveis de A (5%, 10% e 15%).

Figura LIV: Interpretação da interação AB (LAS/ AE) sobre a detergência em tecido EMPA 104, evidenciando a influência dos níveis de B (0%, 2% e 4%) sobre os 3 níveis de A. Como não há cruzamento das linhas dos níveis de A, o efeito desta interação não é importante.

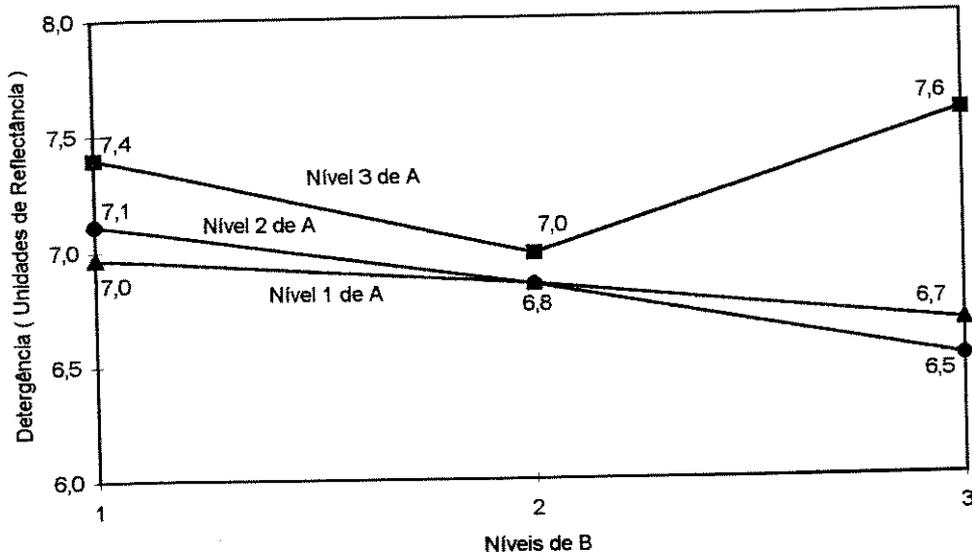


Figura LV: Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a detergência em tecido EMPA 104, evidenciando a influência dos níveis de C (0%, 2% e 5%) sobre os 3 níveis de A. Como há cruzamento entre as linhas dos níveis de A, o efeito desta interação pode ser importante.

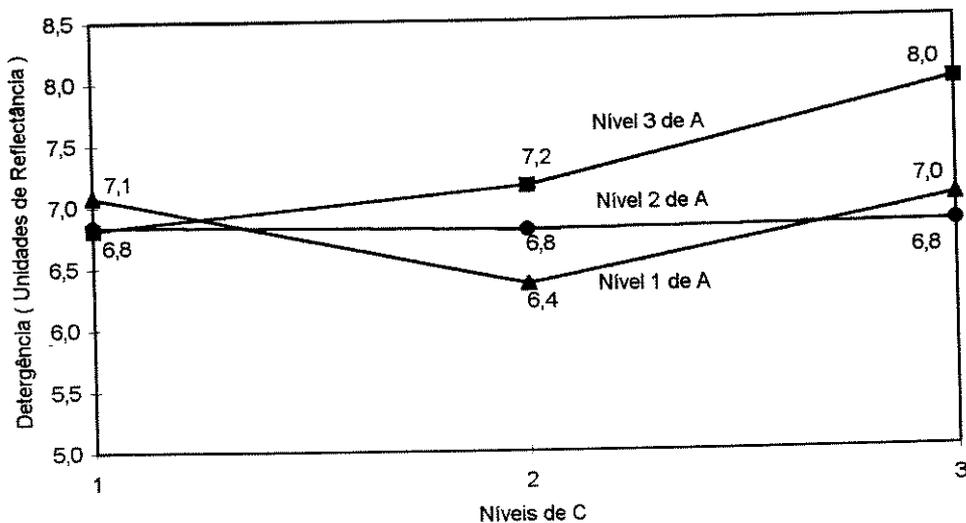
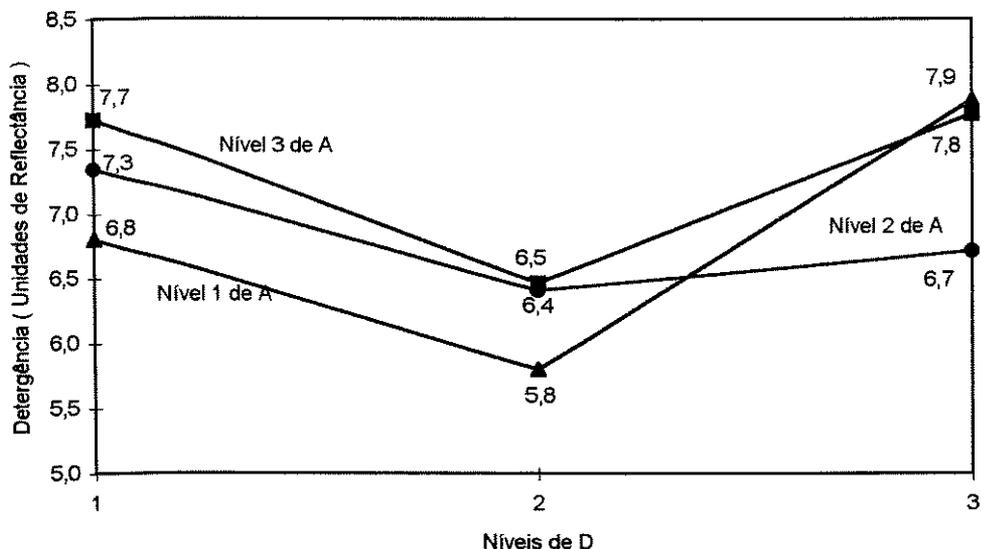


Figura LVI: Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) na detergência do tecido EMPA 104, evidenciando a influência dos níveis de D (0%, 5% e 10%) sobre os 3 níveis de A.



A tabela XLIX mostra o efeito, o erro padrão, o número dos níveis das variáveis e interações estimados de melhor performance na formulação e respectivas médias (\bar{X}_{Bn}) de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência (obtidos da figura LIII), o valor de S/ N (calculada para ser maximizada) e o resultado obtido de reflectância para uma formulação preparada segundo os níveis de melhor performance. O valor absoluto do erro padrão do efeito, calculado a partir da distribuição t, é 0.46, evidenciando que o efeito das variáveis D e E são significativos.

Tabela XLIX: Efeito, números dos níveis estimados de melhor performance, respectivas médias e estimativa da relação S/ N de reflectância das triplicatas de detergência em tecido EMPA 104.

Fatores	Nível estimado	Verificação do experimento (média global= 7.0 ± 1.1)		
		Média do nível estimado	Efeito	Erro padrão
A	3	7.319	0.330	0.164
B	1	7.158	0.169	
AB	2	7.178	0.189	
AB	1	7.128	0.139	
C	3	7.289	0.300	
AC	2	7.060	0.071	
AC	1	7.289	0.300	
D	3	7.452	0.463	
AD	3	7.337	0.348	
AD	3	7.229	0.240	
E	3	7.534	0.546	
Relação S/N estimada		10.083		
Resultado obtido para o experimento		8.3 ± 1.5		

IV.4.3. Detergência em tecido de algodão branco: Redeposição de sujeira

As tabelas L a LIII mostram os resultados do tratamento estatístico, segundo metodologia Taguchi, para as triplicatas e a média das medidas de reflectância dos ensaios de detergência em tecido de algodão branco (redeposição de sujeira), revelando que, para a média das triplicatas, a variável B apresentou efeito significativo na medida com $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para o nível de 95% de confiança. As figuras LVII a LX mostram a avaliação de tendência para redeposição de sujeira sobre o tecido de algodão branco.

Tabela L: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do primeiro ensaio de detergência no tecido de algodão branco (redeposição de sujeira).

Fatores	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	$F_{\text{calculado}}$ ($F_{\text{crítico}} = 6.94$)	Probabilidade de não ser significativo
A	71.545	2	35.772	18.927	0.009
B	7.249	2	3.625	1.918	0.261
AB	29.557	2	14.779	7.819	0.041
AB	4.939	2	2.470	1.307	0.366
C	26.519	2	13.259	7.015	0.049
AC	13.940	2	6.970	3.688	0.124
AC	0.709	2	0.355	0.188	0.836
D	25.442	2	12.721	6.731	0.052
AD	5.840	2	2.920	1.545	0.318
AD	7.929	2	3.965	2.097	0.238
E	3.268	2	1.635	0.865	0.487
Resíduo	7.560	4	1.890		

Figura LVII: Avaliação de tendência na redeposição de sujeira sobre o tecido de algodão branco para os níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD para o primeiro ensaio.

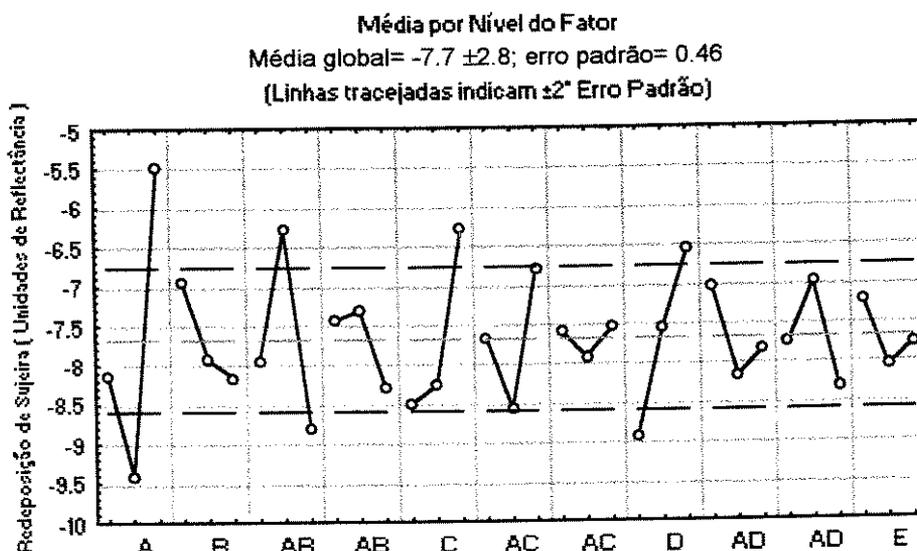


Tabela LI: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do segundo ensaio de detergência em tecido de algodão branco (redeposição de sujeira).

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	37.111	2	18.556	217.358	0.0001
B	13.574	2	6.787	79.501	0.0006
AB	16.554	2	8.277	96.954	0.0004
AB	1.372	2	0.686	8.035	0.0397
C	0.192	2	0.096	1.124	0.4099
AC	1.734	2	0.867	10.156	0.0271
AC	0.661	2	0.330	3.870	0.1161
D	3.167	2	1.584	18.551	0.0095
AD	5.467	2	2.734	32.022	0.0035
AD	2.672	2	1.336	15.649	0.0128
E	0.999	2	0.499	5.848	0.0649
Resíduo (soma das interações AE)	0.341	4	0.085		

Figura LVIII: Avaliação de tendência na redeposição de sujeira sobre o tecido de algodão branco, para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD, segundo ensaio.

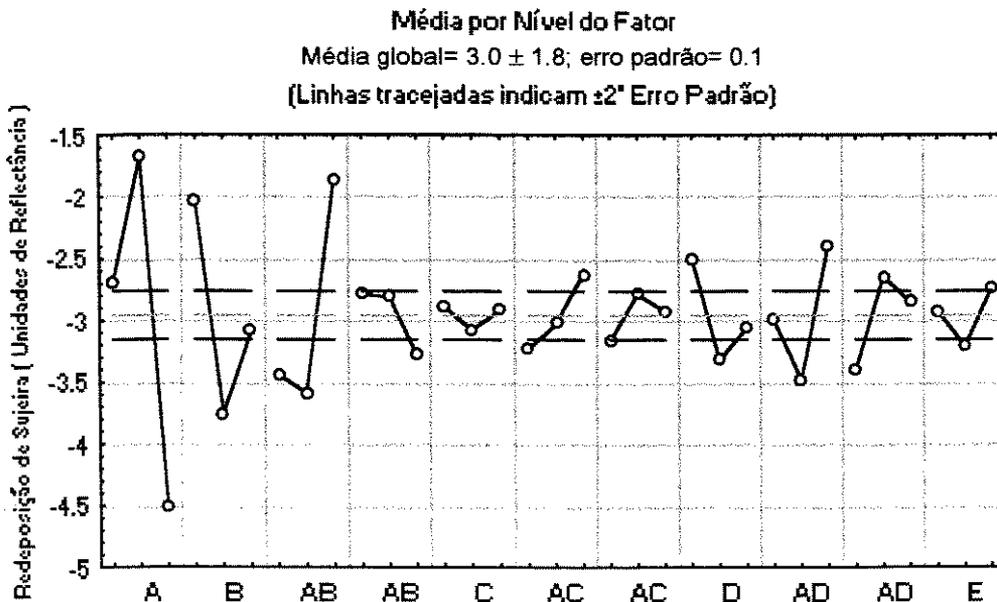


Tabela LII: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância do terceiro ensaio de detergência em tecido de algodão branco (redeposição de sujeira).

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	10.179	2	5.089	2.115	0.236
B	33.587	2	16.794	6.979	0.050
AB	1.390	2	0.695	0.289	0.764
AB	25.934	2	12.697	5.388	0.073
C	0.614	2	0.307	0.128	0.884
AC	3.405	2	1.703	0.708	0.546
AC	0.992	2	0.496	0.206	0.822
D	0.436	2	0.218	0.091	0.915
AD	4.725	2	2.363	0.982	0.449
AD	9.683	2	4.842	2.012	0.249
E	15.845	2	7.923	3.292	0.143
Resíduo (soma das interações AE)	9.626	4	2.406		

Figura LIX: Avaliação de tendência na redeposição de sujeira sobre o tecido de algodão branco para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD para o terceiro ensaio.

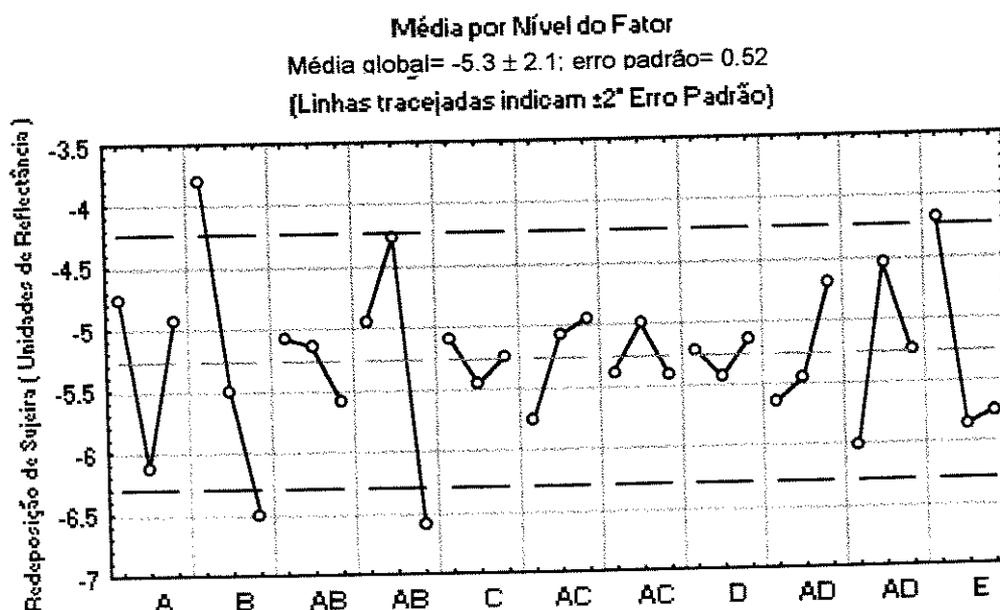
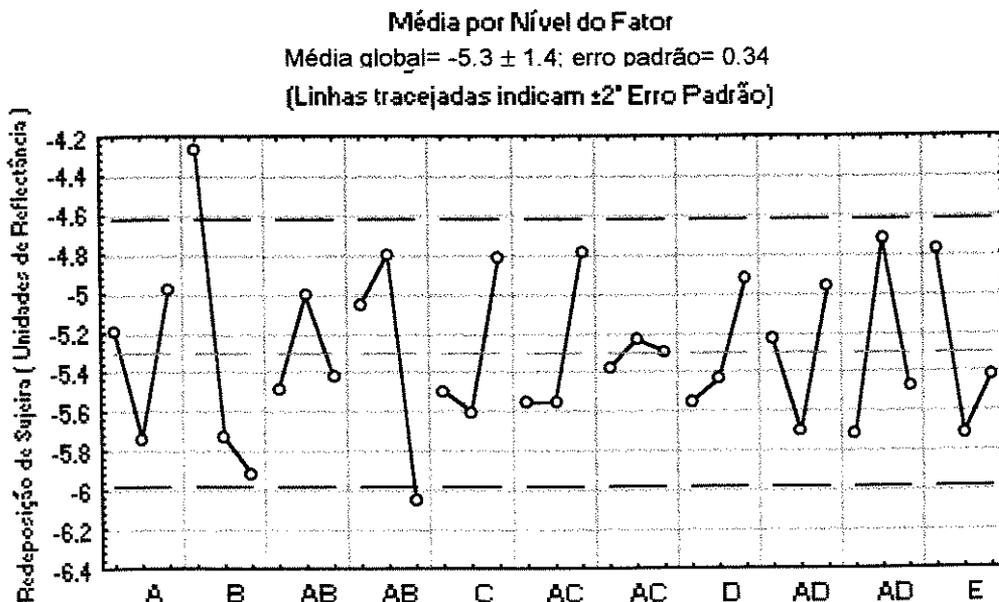


Tabela LIII: Resultados do tratamento estatístico das medidas de reflectância da média das triplicatas do ensaio de detergência em tecido de algodão branco (redeposição de sujeira).

Fatores	Tratamento estatístico				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Variância	F _{calculado} (F _{crítico} = 6.94)	Probabilidade de não ser significativo
A	2.767	2	1.384	1.332	0.360
B	14.729	2	7.364	7.088	0.048
AB	1.230	2	0.615	0.592	0.595
AB	7.889	2	3.944	3.796	0.119
C	3.287	2	1.643	1.582	0.312
AC	3.506	2	1.753	1.687	0.294
AC	0.103	2	0.051	0.049	0.952
D	2.029	2	1.015	0.977	0.451
AD	2.516	2	1.258	1.211	0.388
AD	4.792	2	2.396	2.306	0.216
E	4.126	2	2.063	1.985	0.252
Resíduo (soma das interações AE)	4.156	4	1.039		

Figura LX: Avaliação de tendência para redeposição de sujeira em tecido de algodão branco, para os diferentes níveis das variáveis A, B, C, D e E e das interações AB, AC e AD, para a média das triplicatas do ensaio.



As figuras LXI a LXIII mostram graficamente a interpretação das interações AB, AC e AD, respectivamente, para os valores médios das triplicatas do ensaio de detergência em tecido de algodão branco (redeposição de sujeira), evidenciando a influência dos níveis (concentração na formulação) de B, C e D sobre os níveis de A (5%, 10% e 15%).

Figura LXI: Interpretação do efeito da interação AB (LAS/ AE) sobre a redeposição de sujeira em tecido branco, evidenciando a influência dos níveis de B (0%, 2% e 4%) sobre os 3 níveis de A. Como há cruzamento das linhas dos 3 níveis de A, o efeito desta interação pode ser importante.

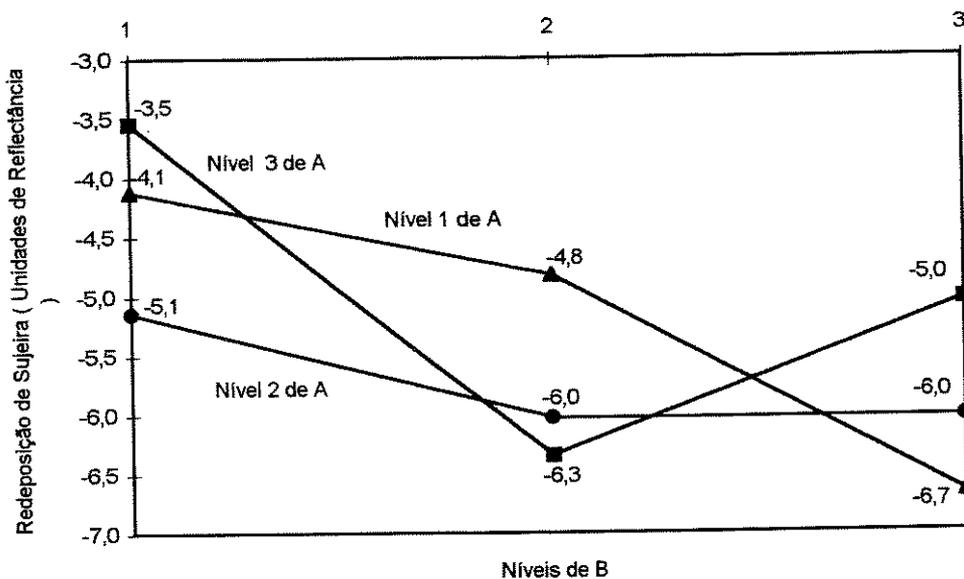


Figura LXII: Interpretação do efeito da interação AC (LAS/ LESS) sobre a redeposição de sujeira em tecido de algodão branco, evidenciando a influência dos níveis de C (0%, 2% e 5%) sobre os 3 níveis de A. Como há cruzamento das linhas dos 3 níveis de A, o efeito desta interação pode ser importante.

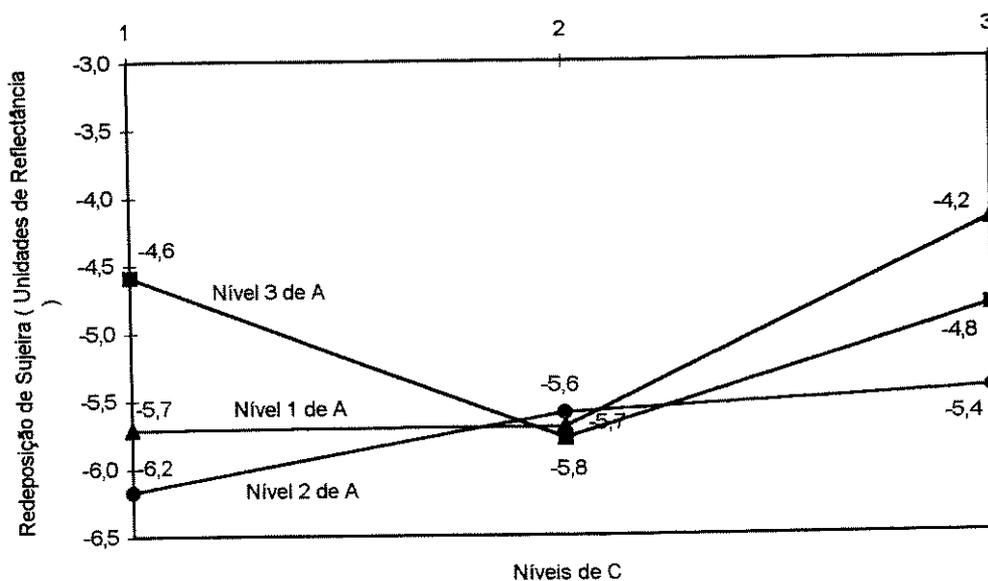
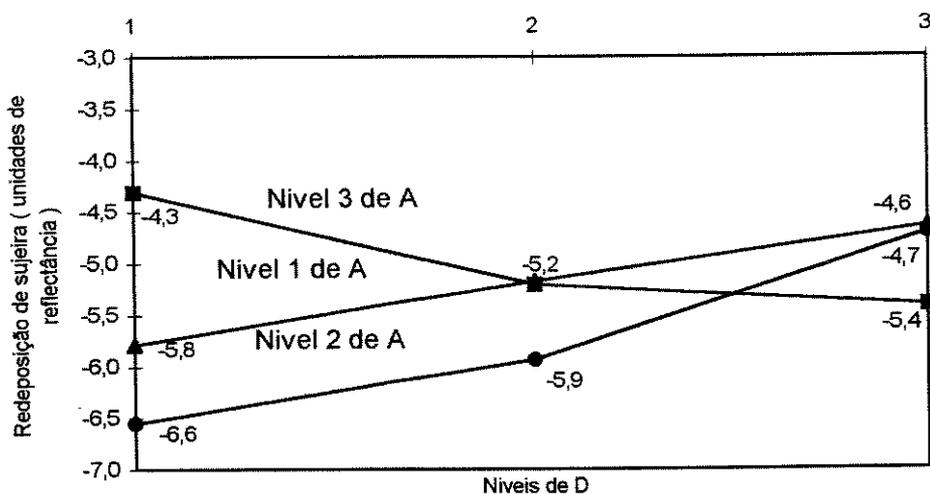


Figura LXIII: Interpretação do efeito da interação AD (LAS/ STPP) sobre a redeposição de sujeira, evidenciando a influência dos níveis de D (0%, 5% e 10%) sobre os 3 níveis de A.



A tabela LIV mostra o efeito, o erro padrão, o número dos níveis das variáveis e interações estimados de melhor performance na formulação e respectivas médias (\bar{X}_{Bn}) de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência em tecido branco (obtidos da figura LX), o valor de S/ N (calculada para ser maximizada) e o resultado obtido de reflectância para uma formulação preparada segundo os níveis de melhor performance. O valor absoluto do erro padrão do efeito, calculado a partir da distribuição t, é 0.94, evidenciando que o efeito da variável B é significativo.

Tabela LIV: Efeito, números dos níveis estimados de melhor performance, respectivas médias e estimativa da relação S/ N de reflectância das triplicatas de detergência em tecido branco.

Fatores	Nível estimado	Verificação do experimento (média global= -5.3 ± 1.4)		
		Média do nível estimado	Efeito	Erro padrão
A	3	-4.978	0.327	0.340
B	1	-4.265	1.039	
AB	2	-5.006	0.299	
AB	2	-4.800	0.504	
C	3	-4.815	0.490	
AC	3	-4.795	0.510	
AC	2	-5.233	0.071	
D	3	-4.922	0.382	
AD	3	-4.969	0.335	
AD	2	-4.726	0.579	
E	1	-4.778	0.527	
Relação S/N estimada		-0.242		
Resultado obtido com o experimento		-4.9 ± 1.8		

V. Discussão

Dois resultados importantes obtidos neste trabalho através da análise estatística foram (i) a seleção dos componentes de formulação (fatores) que mostraram efeitos significativos na performance das propriedades tensão superficial, molhabilidade, detergência, volume e estabilidade de espuma (tabela LV) e (ii) a seleção das quantidades destes componentes na formulação para obtenção de melhor performance destas propriedades (tabela LVI).

Tabela LV: Componentes de formulação com efeitos significativos sobre cada propriedade físico-química.

Componentes com efeitos significativos					
Tensão superficial	Molhabilidade	Volume de espuma	Estabilidade de espuma	Detergência	
				Remoção de sujeira	Anti-redeposição
LAS	LAS	LAS	LAS	LAS	AE
AE	AE	LESS	LESS	STPP	
LESS	LAS/ AE	STPP		Na ₂ CO ₃	
STPP		LAS/ STPP		LAS/ AE	
Na ₂ CO ₃				LAS/ STPP	
LAS/ AE					

Tabela LVI: Quantidades dos componentes da formulação que otimizam cada propriedade.

Componente	Teor do componente (%)					
	Tensão superficial	Molhabilidade	Volume de espuma	Estabilidade de espuma	Detergência	
					Remoção de sujeira	Anti-redeposição
LAS	15	15	15	15	15	15
AE	4	4	2	2	2	0
LESS	0	5	5	2	0	0
STPP	0	10	10	10	10	10
Na ₂ CO ₃	0	4	2	4	4	4

Através da avaliação estatística, pode ser concluído que todos os componentes de formulação influenciam significativamente nas diferentes propriedades físico-químicas. As formulações que otimizam cada propriedade são diferentes, evidenciando que as determinações de tensão superficial, molhabilidade e volume/ estabilidade de espuma não substituem a detergência. Os resultados obtidos para cada propriedade serão discutidos a seguir.

V.1. Tensão Superficial

Das determinações de tensão superficial (tabela XXII) e dos resultados do tratamento estatístico por análise de variância, segundo a metodologia Taguchi, (tabelas XXIII e XXIV e figura XXIII), observou-se que todas as variáveis, ou seja, os componentes das formulações influenciaram significativamente os valores de tensão superficial, com $F_{\text{calculado}}$ maior que $F_{\text{crítico}}$, no nível de 95% de confiança. Dos surfactantes estudados, AE produziu o efeito mais significativo para o abaixamento da tensão superficial, seguido pelo LAS. Houve também um sinergismo positivo nas misturas LAS/ AE, como pode ser observado nas figuras XXIII e XXIV. Isto está em acordo com a literatura [24], segundo a qual surfactantes não-iônicos são efetivos no abaixamento de tensão superficial, mesmo em baixas concentrações.

LESS apresentou um efeito de promover a redução no valor da tensão superficial da solução, apenas em concentrações acima de 2%. Este comportamento também foi observado nas suas misturas com LAS, como mostrado nas figuras XXIII e XXV. Entretanto, nos níveis estudados, as formulações contendo LESS apresentaram maiores valores de tensão superficial que aquelas contendo LAS como único surfactante.

Os adjuvantes STPP e Na_2CO_3 mostraram uma influência negativa sobre o abaixamento de tensão superficial, ou seja, quanto maior o teor destes componentes maior é o valor da tensão superficial. Este comportamento também foi observado para as misturas LAS/ STPP, conforme mostrado nas figuras XXIII e XXVI. O efeito do STPP (tabela XXIV) é significativamente maior que do Na_2CO_3 e as formulações isentas de STPP mostraram menores valores de tensão superficial. Da literatura [13, 24, 60, 69, 93, 94], sabe-se que (i) a adição de eletrólitos neutros (por exemplo, NaCl) e de STPP nas soluções aquosas de surfactantes aniônicos e não-iônicos reduz a tensão superficial e concentração micelar crítica destes, (ii) o efeito destes sobre as soluções aquosas de surfactantes é complexo e depende das suas concentrações e naturezas e que (iii) os eletrólitos aumentam a tensão superficial da água. Assim acreditamos que o efeito do STPP possa estar relacionado à concentração dos componentes da formulação na solução, principalmente à relação de concentração LAS/ STPP. Quanto menor esta relação, maior o valor de tensão superficial. Altas concentrações de LAS na solução reduzem o efeito do STPP, conforme observado na figura XXVI.

Do tratamento estatístico, a formulação com maior poder de abaixamento da tensão superficial é obtida utilizando-se as quantidades máximas de LAS (15%) e AE (4%), na ausência de LESS, STPP e Na_2CO_3 e o valor estimado de sua tensão superficial é de aproximadamente 26,8 mN/m.

Como principais conclusões sobre o abaixamento de tensão superficial, podemos citar:

- todos os componentes da formulação mostraram influência;
- AE e LAS reduzem a tensão superficial da solução e apresentam um sinergismo positivo;
- LESS, STPP e Na_2CO_3 , prejudicaram o abaixamento da tensão superficial da solução;
- a formulação com maior poder de abaixamento da tensão superficial é obtida utilizando-se as quantidades máximas de LAS (15%) e AE (4%), na ausência de LESS, STPP e Na_2CO_3 .

V.2. Molhabilidade

Quanto menor o tempo de molhamento do tecido, maior é a eficiência do produto em umectar as fibras [24, 64]. Este assunto foi abordado no item II.1.3 deste trabalho.

Das determinações de tempo de molhamento do fio de algodão cru (tabela XXV) e dos resultados do tratamento estatístico (tabelas XXVI e XXVII e figuras XXVII e XXVIII), observou-se que os componentes de formulação que contribuíram significativamente para a redução no tempo de molhamento foram os surfactantes LAS e AE, com $F_{\text{calculado}}$ maior que $F_{\text{crítico}}$, no nível de 95% de confiança. A mistura destes surfactantes mostrou um sinergismo positivo. A presença de LESS, STPP e Na_2CO_3 não mostrou influência significativa.

Dos surfactantes estudados, LAS produziu o efeito mais significativo para redução no tempo de molhamento, seguido pelo AE. Isto está de acordo com a literatura [24] já que estes surfactantes são efetivos para o abaixamento do tempo de molhamento. Entretanto analisando a figura XXVII, observa-se a tendência de ser atingido um nível ótimo de concentração de ambos os surfactantes na formulação, ou seja, passando do primeiro para o segundo nível de LAS e AE houve uma grande redução no tempo de molhamento, enquanto que do segundo para o terceiro esta foi bem menor. Para as formulações contendo somente LAS, aquelas com 10% e 15% de LAS (segundo e terceiro níveis), possuem tempos de molhamento, respectivamente, de aproximadamente 42 e 199 vezes menores que aquelas contendo 5% de LAS, enquanto que a formulação com 15% possui um tempo de molhamento de 4,7 vezes menor que aquela com 10% de LAS.

As figuras XXVIII e XXIX mostram os perfis das interações entre os surfactantes LAS/ AE e LAS/ LESS, respectivamente, nas quais pode ser observado que a contribuição do AE é muito mais significativa em baixa e intermediária concentração de LAS (5% e 10%) do que em alta concentração deste (15%), já que somente o LAS na formulação produziu uma drástica diminuição no tempo de molhamento. Já LESS, comparativamente ao AE, apresentou uma influência muito menor no tempo de molhamento, porem com o mesmo perfil do AE.

A molhabilidade também pode ser expressada como a concentração de produto necessária para ser atingido o tempo de molhamento de 25 segundos, o qual foi obtido usando-se LAS e AE (figura XXVIII), ambos no mais alto nível de concentração na formulação (15%/ 4%).

Do tratamento estatístico (tabela XXVII), a formulação de maior poder de molhabilidade foi estimada para conter máximo de LAS (15%) e de AE (4%), independente dos teores de LESS, STPP e Na_2CO_3 , embora a melhor contribuição destas matérias primas seja também nas suas quantidades máximas. Rosen [74] comenta que os eletrólitos que diminuem a tensão superficial dos surfactantes aumentam o poder de molhabilidade. De fato, STPP e Na_2CO_3 aumentaram a capacidade de molhamento do tecido. Entretanto aumentaram também a tensão superficial, conforme discutido no capítulo V.1.

Os desvios das medidas de tempo de molhamento são elevados, especialmente em menores concentrações de surfactantes. A metodologia empregada, ASTM D2281 - 68 [65], recomenda que para baixas concentrações do agente molhante seja utilizado no equipamento de molhabilidade um gancho de peso 6 ou 9 gramas para ser atingido um tempo de molhamento de 25 segundos. Entretanto, as medidas foram realizadas com um gancho de 3 gramas, que era o disponível dentro das medidas padrões estipuladas. O método também recomenda que os valores médios sejam originados a partir de pelo menos 4 determinações de tempo de afundamento da meada para cada concentração do agente molhante, sendo esperado um desvio médio de 10 a 12% em relação a média. Nas medidas realizadas, os desvios variaram de 1,6 a 38,8% em relação aos valores médios obtidos. Os desvios foram maiores para as formulações com 5% de LAS, as quais apresentaram altos tempos de molhamento. Para as concentrações a partir de 10% deste surfactante, os desvios estão conformes ao esperado pelo método.

A introdução de AE diminui o desvio entre as medidas e contribui para a redução no tempo de molhamento, especialmente das formulações com 5 e 10% de LAS, o que significa melhor uniformidade do produto final. Somente o aumento de 5 para 10% de LAS já promove redução nos desvios das medidas, mas mantém altos os valores de tempo de molhamento.

Como principais conclusões sobre o aumento do poder de molhabilidade dos surfactantes, podemos citar:

- dos componentes da formulação, LAS e AE mostraram influência positiva significativa;
- a interação entre LAS e AE mostrou efeito sinérgico significativo, especialmente nas menores concentrações de LAS, diminuindo o desvio entre as medidas e contribuindo para a redução no tempo de molhamento;
- o efeito do LAS foi maior que dos demais componentes da formulação, tanto que quando presente em alta quantidade, os desvios entre as medidas e a influência dos outros componentes foram drasticamente reduzidos;
- LESS, STPP e Na_2CO_3 não possuem efeitos significativos, embora a melhor contribuição destas matérias primas seja também nas suas quantidades máximas;
- A formulação de maior poder de molhabilidade é a que utiliza o máximo de LAS (15%) e de AE (4%), independente dos teores de LESS, STPP e Na_2CO_3 .

V.3. Espuma

Os valores das 4 medidas de altura de espuma, nos tempos inicial e 15, 30, 60, 120 e 300 segundos, para cada formulação foram mostrados na tabela XXVIII e os resultados de média e desvio padrão, na tabela XXIX.

V.3.1. Altura de espuma inicial

Dos resultados do tratamento estatístico (tabelas XXX e XXXI e figura XXXI), observou-se que somente o LAS contribuiu significativamente para o aumento da altura de espuma inicial, com $F_{\text{calculado}}$ maior que o $F_{\text{crítico}}$ no nível de 95% de confiança. Isto está de acordo com a literatura, segundo a qual este surfactante possui alto poder espumante como uma de suas principais características [4, 5, 8, 60, 74, 75].

Entretanto, a probabilidade de LESS e STPP e a interação LAS/ STPP não serem significativas é baixa (tabela XXX), o que nos leva a crer que estes componentes influenciam no comportamento espumante das formulações. LESS é citado na literatura como um surfactante de alto poder espumante, extremamente solúvel em água e de baixa sensibilidade à ação de íons cálcio e magnésio, responsáveis pela dureza da água. A mistura de LAS com outros surfactantes mais solúveis em água é amplamente citada na literatura [25, 60, 74, 75, 98], atuando no aumento e estabilidade da espuma, através do incremento do número de moléculas de surfactante nos filmes líquidos da superfície da bolha de espuma e da minimização do efeito da interação do LAS com íons de dureza de água .

A avaliação dos perfis das interações LAS/ AE, LAS/ LESS e LAS/ STPP (figuras XXXII, XXXIII e XXXIV respectivamente) evidencia que (i) as contribuições do LESS e do STPP para o aumento da espuma inicial são muito mais significativas em baixa concentração de LAS (5%); (ii) em alta concentração de LAS, o efeito destes componentes é drasticamente reduzido, já que somente o incremento de LAS na formulação produz aumento da altura de espuma inicial; (iii) AE foi o componente que apresentou a menor influência sobre a espuma do LAS podendo assim atuar como um controlador de espuma, já que esta permanece quase constante dentro dos níveis estudados.

O efeito do STPP e seu sinergismo com LAS no aumento da altura de espuma inicial, podem estar relacionados à sua característica de seqüestrante de íons cálcio e magnésio, reduzindo a perda de LAS por precipitação na forma de sulfonato de cálcio. A sua característica de eletrólito também é importante, aumentando a associação dos contra-íons da solução com moléculas de LAS, o que diminui a repulsão eletrostática entre grupos hidrofílicos similamente carregados deste surfactante e promove o empacotamento de suas moléculas no filme líquido ao redor da bolha de espuma [4, 5, 8, 10, 25, 60, 68, 74, 75, 93, 95].

A tabela XXXI fornece uma estimativa dos níveis de concentração dos componentes otimizados para obtenção do maior valor de altura de espuma inicial da formulação, a qual pode ser obtida utilizando-se o máximo de LAS (15%), de LESS (5%) e de STPP (10%), independente das quantidades de AE e de Na_2CO_3 , embora a melhor contribuição destas matérias primas seja nas suas quantidades intermediárias (2%). O valor da altura de espuma inicial estimado pelo tratamento estatístico para esta formulação foi de aproximadamente 22,6 cm.

V.3.2. Altura de espuma em 300 segundos

Do tratamento estatístico (tabelas XXXII e XXXIII e figura XXXV), observou-se que LAS, LESS e STPP contribuíram significativamente para o aumento da altura de espuma final, com $F_{\text{calculado}}$ maior que o $F_{\text{crítico}}$ no nível de 95% de confiança. LAS apresentou o maior efeito.

As influências do LESS e STPP, da mesma forma que para a altura de espuma inicial, podem estar relacionadas, respectivamente, às suas características de alto poder espumante e de seqüestrante de dureza de água e de eletrólito [68, 98].

De um modo geral quanto maior os teores de LAS, LESS e STPP, nas proporções estudadas, maior foi a altura de espuma final da formulação (figura XXXV), o que está em acordo com a literatura [4, 5, 8, 10, 25, 60, 68, 74, 75, 93, 95].

A avaliação dos perfis das interações LAS/ AE, LAS/ LESS e LAS/ STPP (figuras XXXVI, XXXVII e XXXVIII respectivamente) evidencia que, da mesma forma que para a altura de espuma inicial, (i) as contribuições do LESS e do STPP para o aumento da espuma em 300 segundos são muito mais significativas em baixa concentração de LAS (5%); (ii) em alta concentração de LAS, o efeito destes componentes é drasticamente reduzido, já que somente o incremento de LAS na formulação produz aumento da altura de espuma em 300 segundos; (iii) AE foi o componente que apresentou a menor influência sobre a espuma do LAS podendo assim atuar como um controlador de espuma, já que esta permanece quase constante dentro dos níveis estudados.

A tabela XXXIII fornece uma estimativa dos níveis de concentração dos componentes da formulação otimizados para obtenção do maior valor de altura de espuma em 300 segundos. A formulação de maior valor de altura de espuma em 300 segundos também é a que produz a maior altura de espuma inicial. O valor da altura de espuma em 300 segundos, estimado pelo tratamento estatístico para esta formulação, foi de aproximadamente 18,8 cm.

V.3.3. Estabilidade de espuma: porcentagem de retenção em 300 segundos

Do tratamento estatístico (tabelas XXXV e XXXVI e figura XXXIX), observou-se que os componentes de formulação que contribuíram significativamente para o aumento da estabilidade de espuma foram os surfactantes LAS e LESS, com $F_{\text{calculado}}$ maior que o $F_{\text{crítico}}$ no nível de 95% de confiança.

LAS apresentou o maior efeito sobre a estabilidade da espuma (figura XXXIX e tabela XXXVI) e quanto maior sua quantidade na formulação, maior foi a estabilidade de espuma. LESS mostrou melhores resultados quando incorporado a 2% na formulação.

A avaliação do gráfico de interação LAS/ LESS (figura XLI) também confirma este resultado, que pode ser explicado pela presença, na molécula de LESS, de grupos funcionais com poucas ligações éter, localizados entre o grupo hidrofóbico e o hidrofílico, que aumentam a interação do surfactante com a água sem mudar o empacotamento do grupo hidrofóbico significativamente, o que resulta na diminuição da velocidade de drenagem e do aumento da viscosidade de superfície do filme líquido ao redor da bolha. A formação de filmes mistos de moléculas de surfactantes provoca um melhor empacotamento na superfície do filme, diminuindo a repulsão entre as cabeças dos grupos hidrofílicos do surfactante aniônico e proporcionando maior resistência a ruptura da lamela de espuma [25, 60, 68].

AE, STPP e Na_2CO_3 e as interações LAS/ AE, LAS/ LESS e LAS/ STPP, não apresentaram efeitos significativos sobre a estabilidade de espuma da formulação.

A tabela XXXVI fornece uma estimativa dos níveis de concentração dos componentes otimizados para obtenção de maior estabilidade de espuma da formulação, a qual pode ser obtida utilizando-se o máximo de LAS (15%) e quantidade pequena de LESS (2%), independente das quantidades de AE, de STPP e de Na_2CO_3 , embora a melhor contribuição destas matérias primas seja 2% de AE, 10% de STPP e 4% de Na_2CO_3 . O valor de porcentagem de retenção de espuma estimado pelo tratamento estatístico para esta formulação foi de aproximadamente 87,9 cm.

Como principais conclusões sobre o poder espumante, podemos citar:

- LAS e LESS mostraram influência positiva significativa, tanto sobre o aumento da altura de espuma inicial e final como sobre a sua estabilidade;
- a presença de STPP podem auxiliar no aumento do poder espumante, já que seu efeito foi significativo para o aumento da altura de espuma final;
- o efeito do LAS foi maior que dos demais componentes da formulação. Quanto maior o teor deste produto, maior é o poder espumante para a faixa de concentração estudada;
- o AE não mostrou influência significativa sobre o poder espumante. Entretanto sua interação com LAS pode ser importante para o controle de espuma, aumentando a estabilidade de espuma quando incorporado em baixas concentrações e reduzindo esta, quando incorporado em maiores concentrações;

- Na_2CO_3 não apresentou efeito significativo;
- A formulação de maior poder espumante pode ser obtida utilizando-se o máximo de LAS (15%), LESS (5%) e STPP (10%), independente dos teores de AE e de Na_2CO_3 , embora a melhor contribuição destas matérias primas seja no segundo nível (2%), levando-se em conta a importância da altura de espuma inicial e final.

V. 4. Detergência

A detergência foi determinada pela lavagem de tecidos sujos padrões em tergotômetro e medidas de reflectância antes e depois da lavagem para determinação da quantidade de sujeira removida ou redepositada sobre a fibra [82]. Diversos autores recomendam este método [79, 80, 81, 100] em função do tempo requerido para a análise e correlação com a avaliação visual da sujeira.

Foi realizado um teste exploratório para melhor definição das condições de lavagem e verificação do comportamento do experimento, onde foram utilizados um menor número de tecidos sujos padrões e de tecidos de algodão branco (4 para cada tipo) e, para as medidas de reflectância, não foi considerado o uso de filtro ultravioleta.

As medidas de reflectância dos tecidos lavados apresentaram desvios muito grandes (das ordens de 3 para o tecido EMPA 101, de 1 para o tecido EMPA 104 e de 4 para o tecido branco). Assim, foi decidido realizar novo teste (nomeado de primeira repetição do teste) nas seguintes condições: (i) foi feito tratamento prévio dos tecidos brancos antes da lavagem para limpar possíveis sujeiras do processo de fabricação do tecido; (ii) foi seguido as recomendações do fabricante dos tecidos sujos padrões [86]; (iii) foi utilizado filtro ultravioleta para as medidas de reflectância e (iv) mantido as demais condições estipuladas no teste exploratório de acordo com o método ASTM D 3050 - 75. Os desvios foram menores, conforme tabela XXXVIII e os valores da redeposição de sujeira no tecido branco também foram cerca de 6 vezes menores. No teste exploratório foi obtido um valor médio de reflectância dos tecidos brancos de -32, enquanto que a média das três repetições do teste após otimização, foi de -5. Foi decidido manter esta metodologia.

Diversos autores [28, 80, 81, 83, 84, 87] comentam as variâncias dos resultados de detergência para diferentes tecidos e condições de lavagem e a necessidade de repetições do ensaio, para obtenção da significância estatística dos resultados, conforme mencionado no capítulo II.1.5.6 deste trabalho. Afirmam que o mecanismo da detergência é complexo, sendo influenciado por diversos fatores como a natureza e localização da sujeira, o tipo de fibra, a composição e concentração do detergente, o tipo de equipamento e sua velocidade de agitação, temperatura e tempo de lavagem, a dureza de água, etc, os quais devem ser rigidamente controlados durante a lavagem. Assim, foi decidido fazer 3 repetições do ensaio de detergência.

Entretanto, durante os testes de lavagem no tergotômetro, tanto no exploratório como nos seguintes, foi observado que os tecidos ficavam colocados irregularmente ao longo do eixo do agitador, alguns também dobravam e se entrelaçavam. Com isto, após a lavagem foi observado grande irregularidade na remoção da sujeira dos tecidos sujos e na deposição desta sobre o tecido branco, ocorrendo também grandes variâncias nas medidas finais de reflectância de um tecido para outro e maior ainda de um teste para outro (tabelas XXXVII e XXXVIII), embora menores que para o teste exploratório. As medidas de reflectância dos tecidos realizadas antes da lavagem apresentaram a menor variância média, seguida pelas leituras finais e pela diferença entre as finais e iniciais (tabela XXXVIII). Assim, além dos fatores citados na literatura como responsáveis pelos grandes desvios das medidas de reflectância [28, 80, 81, 83, 84, 87], existem ainda outros fatores difíceis de serem controlados como a posição dos tecidos no pote de lavagem, que sofrem grande influência da agitação, e a secagem dos tecidos.

No caso dos tecidos de algodão branco, as grandes variâncias dos valores de reflectância podem estar relacionadas ao tratamento prévio, ou seja lavagem com tensoativo não iônico em meio alcalino, realizado no tecido para eliminar a presença de branqueadores ópticos utilizados na fabricação do tecido. Isto pode ter causado diferenças na densidade de carga elétrica sobre o tecido utilizado em cada repetição do teste, fazendo com que a sujeira se redepositasse em quantidades desiguais [60, 64, 69, 80]. Os fabricantes de tecidos EMPA e WFK [86, 112], desenvolveram tecidos padrões para redeposição de sujeira, EMPA 221 e WFK 10 A e 20 A, visando melhorar os resultados obtidos com tecidos branqueados. Estes não foram utilizados devido a dificuldades nas suas aquisições.

Visando verificar se as repetições do ensaio eram estatisticamente semelhantes, foram avaliadas as diferenças entre cada par de repetições (1 e 2, 1 e 3, 2 e 3) de cada formulação e comparadas com os valores calculados da diferença mínima significativa (tabela XXXIX), onde foi verificado que para os tecidos com sujeira padrão (EMPA 101 e EMPA 104) as diferenças não são significativas. Entretanto para o tecido branco, encontrou-se diferenças significativas entre as repetições de 8 das 27 formulações, tanto para as medidas iniciais de reflectância, como para os finais, o que reforça a suposição de problemas no tratamento dos tecidos brancos antes da lavagem. Os valores da diferença mínima significativa entre formulações obtidos com os tecidos EMPA 101 e 104 (tabela XXXIX), foram muito similares ao que foi reportado por Cox [28, 83] e por Cohen [87], conforme descrito no capítulo II.1.5.6 deste trabalho.

O fabricante dos tecidos EMPA [86], fornece valores de reflectância antes e depois da lavagem para os tecidos EMPA 101 e EMPA 104, conforme citado no capítulo II.1.5.6 deste trabalho. Os resultados das medidas de reflectância antes da lavagem diferem daqueles obtidos neste trabalho (tabela XXXVII) provavelmente devido às condições estabelecidas para leitura, principalmente com relação à interferência do brilho, que o fabricante não cita se utilizou ou não. À parte dos valores iniciais, observa-se nos resultados da EMPA, grandes desvios padrões para as medidas de reflectância. Os desvios obtidos neste trabalho para os tecidos EMPA 101 e 104 (tabela XXXVIII), estão inferiores aos apresentados pelo fabricante dos tecidos.

Como os resultados do tratamento estatístico mostraram que a diferença entre repetições do ensaio não é significativa para os tecidos sujos padrões, mas é significativa para os tecidos brancos, foi aplicado o tratamento estatístico segundo a metodologia Taguchi tanto para os valores médios das reflectâncias de cada repetição do ensaio de detergência, como para os valores da média destas triplicatas.

A tabela LVII mostra um resumo dos componentes da formulação com efeitos significativos, segundo os procedimentos do tratamento estatístico Taguchi (tabelas XL a LIV) e o melhor nível de cada um deles extraídos dos gráficos de tendência (figuras XLIII a LX), para as triplicatas do ensaio, bem como para a média destas e o teste exploratório, para os 3 tipos de tecidos.

Tabela LVII: Resumo dos resultados do tratamento estatístico dos valores de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência, da média destes e do teste exploratório mostrando os fatores com efeitos significativos e os respectivos níveis de melhor performance (expressos como porcentagem da matéria prima na formulação detergente), para cada tecido.

	EMPA 101		EMPA 104		TECIDO BRANCO	
	Fator	Nível (%)	Fator	Nível (%)	Fator	Nível (%)
1ª REPETIÇÃO	E	2	D	0	A C D AB	15 5 10
2ª REPETIÇÃO	B D E	0 10 4	D E	10 4	A B D AB AC AD	10 0 0
3ª REPETIÇÃO	E	4	E	2	B	0
MÉDIA DAS REPETIÇÕES	A D E AB AD	15 10 4	D E	10 4	B	0
TESTE EXPLORATÓRIO	A E	10 4	B E	4 4	Nenhuma variável foi significativa	

A= LAS; B=AE; C= LESS; D=STPP; E= Na₂CO₃; AB= LAS/ AE; AC= LAS/ LESS; AD= LAS/ STPP

Pode ser observado que cada repetição do teste de detergência levou a diferentes conclusões, ou seja, diferentes fatores e níveis foram considerados significativos no nível de 95% de confiança, o que evidencia a necessidade de repetição do ensaio de detergência.

Para ser verificado se a variabilidade dos desvios da média das 3 repetições do ensaio de detergência tinha possibilidade de interferir no tratamento estatístico dos efeitos dos componentes da formulação, foi aplicado o mesmo tratamento, segundo Taguchi, para estes desvios padrões. O tratamento revelou que a variabilidade dos desvios não interferiu nos resultados dos efeitos dos fatores (variáveis e interações), no nível de 95% de confiança, motivo pelo qual foram utilizados os resultados obtidos para a média das repetições para obtenção das conclusões sobre a influência dos componentes da formulação na detergência, conforme descrito a seguir.

V.4.1. Detergência em tecido de algodão EMPA 101: remoção de sujeira

Do tratamento estatístico dos valores da média das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 101 (tabelas XLIII e XLIV e figura XLVI) observou-se que os componentes LAS, STPP e Na_2CO_3 e as interações LAS/ AE e LAS/ STPP contribuíram significativamente para a detergência.

Para os componentes LAS, STPP e Na_2CO_3 quanto maior os seus teores, melhor é o poder de remoção da sujeira das formulações. O efeito do Na_2CO_3 é muito mais significativo que o dos demais componentes, conforme observado na tabela XLIV e figura XLVI.

O uso de STPP foi importante em todas as concentrações de LAS (figura XLIX), principalmente para baixo teor deste (5%), onde o aumento da detergência foi significativo na presença de 10% de STPP. Em alta concentração de LAS (15%), a presença de 5% de STPP foi suficiente para obter a detergência máxima.

Alguns autores [58, 67, 69, 97] comentam o benefício do uso de STPP e Na_2CO_3 no detergente para lavagem de roupas, conforme comentado no capítulo II.1.5.5 deste trabalho. Como o teste foi realizado com pequena quantidade de íons cálcio na solução de lavagem, os efeitos do STPP e do Na_2CO_3 podem estar relacionados ao aumento de alcalinidade da solução, o que favorece o potencial de repulsão da dupla camada elétrica do LAS e do LESS, devido ao incremento de carga negativa sobre as superfícies, melhorando a performance de lavagem.

O uso de AE (figura XLVII) foi importante, somente para baixo teor de LAS (5%), aumentando a detergência quando incorporado na quantidade de 2%. Acima deste teor, a detergência foi prejudicada. Na concentração intermediária de LAS (10%), a detergência também foi prejudicada pela incorporação de AE. Em alta concentração de LAS (15%), a presença de AE não afetou a detergência, sendo semelhante ao resultado obtido quando utilizado somente LAS na formulação. Isto pode estar relacionado à baixa quantidade de íons cálcio adicionados à solução de lavagem (25 ppm como CaCO_3) e às presenças de STPP e de Na_2CO_3 nas formulações, que podem ter sido suficientes para seqüestrar essa quantidade de íons cálcio e conferir a alcalinidade ao meio de lavagem.

Este resultado foi concordante com aqueles obtidos por diversos autores [51, 80, 83, 87, 98, 99], que estudaram a incorporação de AE em detergentes para lavagem de roupas contendo LAS, avaliando a detergência em tecidos sujos padrões EMPA 101 e EMPA 104. Foi verificado que para baixa quantidade de íons cálcio, responsáveis pela dureza de água de até 150 ppm (expressa como CaCO_3) na solução de lavagem, houve pouca diferença entre as formulações que continham AE e aquelas que possuíam somente LAS, sendo consideradas estatisticamente semelhantes.

Cox [83, 98] explica que a escolha da relação ótima LAS/ não iônico é complexa e depende do tipo de roupa, da quantidade de dureza de água e do tipo e quantidade de "builder" na formulação. Por exemplo, 25% de STPP na formulação, na dosagem de 0,15% de detergente na solução de lavagem, é capaz de seqüestrar aproximadamente 100 ppm de íons cálcio, fazendo com que formulações contendo somente LAS sejam estatisticamente semelhantes aquelas contendo LAS/ AE. Por outro lado, a escolha do surfactante não iônico parece estar concentrada na cadeia carbônica C_{12} - C_{14} , sendo que o grau de etoxilação depende da quantidade de dureza de água. Em condições de dureza na solução de lavagem abaixo de 100 ppm de CaCO_3 , álcool C_{12} - C_{14} com 60% de EO (6.7 moles de EO) pode fornecer melhor performance. Em quantidade de dureza acima desta, álcool C_{12} - C_{14} com 70% de EO (10.6 moles de EO) passa a atuar melhor. O efeito da adição de surfactante não iônico ao LAS, pode ainda depender de outros fatores como temperatura, tipo de sujeira e peso molecular do LAS.

Cohen [87], também obteve resultados semelhantes para sistemas contendo misturas de LAS/ C_{14} - C_{15} com 7 EO/ sabão. Para quantidade de dureza de água de 0 a 100 ppm de CaCO_3 na solução de lavagem, a melhor relação de surfactante foi binária, sabão/ LAS, sendo que os piores resultados foram obtidos para a mistura LAS/ C_{14} - C_{15} com 7 EO.

Segundo Smith [99], o surfactante não iônico torna-se importante para formulações detergentes contendo LAS, quando na presença de alta quantidade de íons cálcio na solução de lavagem, pois pode atuar como dispersante das partículas de sulfonato de cálcio precipitado.

No caso deste trabalho, foi utilizado 5 e 10% de STPP, sendo suficiente para seqüestrar aproximadamente 27 e 53 ppm de íons cálcio, o que está acima da quantidade adicionada à solução de lavagem (25 ppm). Também foi utilizado tensoativo não-iônico com grau de etoxilação maior que aquele citado nos estudos de Cox [83, 98], o que poderia ter prejudicado a detergência.

LESS e sua interação com LAS não mostraram influência significativa na detergência, segundo o critério de avaliação utilizado. Este resultado está em acordo com aqueles obtidos por Matson [26]. O autor explica que LESS possui excelente solubilidade em água e boa tolerância a dureza de água, sendo importante como co-surfactante para o LAS, pelo seu efeito sinérgico de aumento da detergência e espuma para formulações com baixa quantidade ou isentas de STPP.

A tabela XLIV mostra os níveis das variáveis e interações estimados para melhor performance de detergência da formulação, a qual contém o máximo de LAS (15%), de STPP (10%) e de Na_2CO_3 (4%) independente dos teores de AE e de LESS, embora a melhor contribuição destas matérias primas seja o uso de 2% de AE (considerando o efeito da interação LAS/ AE) e de 2% de LESS.

Para a verificação do experimento foram realizados 3 ensaios variando-se os teores de AE e LESS e mantendo-se LAS, STPP e Na_2CO_3 nas suas quantidades máximas. O primeiro, considerando a formulação isenta de AE com 5% de LESS, conforme reportado na tabela XLIV, obtendo-se como resultado da medida de reflectância 23.1 ± 1.7 . O segundo, considerando-se a formulação isenta de LESS e com 2% de AE, obtendo-se como resultado 22.8 ± 2.8 . E finalmente, o terceiro ensaio, considerando-se a formulação isenta de LESS e AE, obtendo-se como resultado 23.4 ± 1.5 . Esses resultados são muito próximos ao valor estimado estatisticamente reportado na tabela XLIV. Assim, os valores obtidos para detergência em tecido EMPA 101, para condições de baixa dureza de água, evidenciaram que a formulação com melhor performance pode ser obtida com LAS, STPP e Na_2CO_3 nas suas quantidades máximas, independente dos teores de AE e LESS. A otimização do custo/ benefício pode ser conseguida com a retirada de AE e LESS da formulação.

V. 4. 2. Detergência em tecido de poliéster/ algodão 65/ 35 EMPA 104: remoção de sujeira

Do tratamento estatístico dos valores médios de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência em tecido EMPA 104 (tabelas XLVIII e XLIX e figura LIII) observou-se que os componentes STPP e Na_2CO_3 contribuíram significativamente para a detergência.

AE, LESS e suas interações com LAS não mostraram influência significativa na detergência, segundo o critério de avaliação utilizado. A interação LAS/ STPP é significativa, mas no nível de confiança de 90%.

Quanto maiores os teores de STPP e Na_2CO_3 , melhor é o poder de remoção da sujeira das formulações, sendo o efeito do Na_2CO_3 muito mais significativo (tabela XLIX e figura LIV). Suas formas de ação já foram comentadas na discussão sobre a detergência do tecido EMPA 101.

A figura LVI mostra que o uso de STPP foi importante para todas as concentrações de LAS, principalmente para baixo teor deste (5%), para o qual o aumento da detergência foi significativo na presença de 10% de STPP.

A tabela XLIX mostra os níveis das variáveis e interações estimados para melhor performance de detergência da formulação, a qual contem o máximo de LAS (15%), de STPP (10%) e de Na_2CO_3 (4%) independente dos teores de AE e de LESS, embora a melhor contribuição destes componentes seja 2% de AE (considerando o efeito da interação LAS/ AE) e 5% de LESS.

Para a verificação do experimento foram realizados 3 ensaios da mesma forma que para o tecido EMPA 101, conforme reportado no capítulo V.4.1. Para o primeiro experimento foi obtido o valor de detergência de 8.3 ± 1.5 . Para o segundo, o valor de 8.7 ± 1.9 e para o terceiro, 7.4 ± 1.2 . Considerando os resultados obtidos para a avaliação estatística da diferença mínima significativa entre formulações reportados na tabela XXXIX, que para o tecido EMPA 104 esta diferença não deve ultrapassar 1.9 unidades de reflectância, pode ser concluído que os 3 ensaios são estatisticamente semelhantes. Entretanto, utilizando o mesmo critério da diferença mínima significativa, os dois primeiros ensaios foram estatisticamente semelhantes ao valor estimado reportado na tabela XLIX, mas o valor do terceiro ensaio foi estatisticamente diferente. Assim, os valores obtidos para detergência em tecido EMPA 104, para condições de baixa dureza de água, evidenciaram que a formulação com melhor performance pode ser obtida com LAS, STPP e Na_2CO_3 nas suas quantidades máximas, na presença de 2% de AE ou 5% de LESS. A otimização do custo/ benefício pode ser conseguida com a retirada de LESS da formulação, visto que este produto possui um ativo de 27% frente ao AE de 99% aproximadamente.

V.4 3. Detergência em tecido de algodão branco: redeposição de sujeira

A realização do teste de detergência em tecido de algodão branco avalia a redeposição de sujeira durante a lavagem.

Do tratamento estatístico dos valores médios de reflectância das triplicatas do ensaio de detergência em tecido de algodão branco (tabelas LIII e LIV e figura LX) observou-se que o componente AE contribuiu significativamente para a detergência.

A interação LAS/ AE apresentou uma probabilidade de não ser significativa de 12% (tabela LIII), o que nos leva a crer que este fator pode influenciar a redeposição de sujeira. Esta interação mostrou ser significativa nas duas primeiras repetições do teste no nível de 95% de confiança, conforme mostrado nas tabelas L e LI. A presença de AE na formulação prejudicou a performance de redeposição de sujeira frente ao resultado obtido para as formulações que não contemplavam o uso deste componente (figura LXI), o que está em desacordo com a literatura [60, 75]. Isto pode estar relacionado ao tratamento realizado no tecido branco antes da lavagem, sendo interessante manter o uso de AE na formulação. Entretanto, levando-se em conta os resultados da diferença mínima significativa entre formulações (tabela XXXIX), o qual foi extremamente grande devido a grande variância dos dados, aquelas contendo AE são estatisticamente semelhantes aquelas isentas deste componente.

Também a presença de STPP nas formulações pode ter sido suficiente para evitar a redeposição de sujeira. De fato, a figura LXIII mostra que para menores teores de LAS na formulação (5 e 10%), quanto maior o teor de STPP, menor é a redeposição de sujeira sobre o tecido. Analogamente aos surfactantes aniônicos, os íons polifosfatos causam um aumento na carga negativa do tecido, aumentando a repulsão por adsorção sobre a sujeira e tecido, evitando a redeposição. A mais importante contribuição dos seqüestrantes e trocadores de íons para melhorar a remoção e antiredeposição de sujeira é a substituição de íons cálcio e magnésio da solução de lavagem e da superfície dos tecidos e da sujeira por íons sódio. Isto resulta num aumento da repulsão entre as superfícies da sujeira e do tecido, evitando a redeposição de sujeira, visto que a compressão da dupla camada elétrica exercida por íons monovalentes é menor que por íons bivalentes. [58, 67, 69, 80].

Os demais componentes e suas interações com LAS não mostraram influência significativa na redeposição de sujeira (tabelas LIII e LIV). Este resultado pode também estar associado a grande variância dos dados conforme comentado no capítulo V.4.

A tabela LIV mostra os níveis das variáveis e interações estimados para melhor capacidade da formulação de evitar a redeposição de sujeira, a qual pode ser obtida isenta de AE independente dos teores de LAS, LESS e STPP, embora a melhor contribuição destas matérias primas seja a quantidade máxima de LAS (15%), LESS (5%) e STPP (10%) e isenta de Na_2CO_3 .

Para a verificação do experimento foram realizados 3 ensaios da mesma forma que para o tecido EMPA 101, conforme reportado no capítulo V.4.1, acrescido de um quarto ensaio onde foi considerada a formulação isenta de Na_2CO_3 e AE, com LAS, LESS e STPP nas suas quantidades máximas (conforme estimado pelo tratamento estatístico representado na tabela LIV). Para o primeiro experimento foi obtido o valor de detergência de -2.9 ± 0.8 . Para o segundo, o valor de -4.5 ± 1.1 , para o terceiro, -3.6 ± 0.8 e para o quarto, -4.9 ± 1.8 . Considerando os resultados obtidos para a avaliação estatística da diferença mínima significativa entre formulações (tabela XXXIX), que para o tecido branco não deve ultrapassar 5.22 unidades de reflectância, pode ser concluído que os 3 ensaios são estatisticamente semelhantes. Utilizando o mesmo critério da diferença mínima significativa, os três ensaios foram estatisticamente semelhantes ao valor estimado reportado na tabela LIV. Desta forma não foi confirmada a formulação estimada pelo tratamento estatístico (tabela LIV), não havendo necessidade de excluir AE e Na_2CO_3 .

Assim, os valores obtidos para detergência em tecido branco, para condições de baixa dureza de água, evidenciaram que a formulação com melhor performance pode ser obtida com LAS e STPP nas suas quantidades máximas, independente dos teores de AE, LESS e Na_2CO_3 . A otimização do custo/ benefício pode ser conseguida com a retirada de AE e LESS da formulação, mantendo LAS, STPP e Na_2CO_3 nas suas quantidades máximas.

V.4.4. Avaliação global das formulações quanto a remoção e redeposição de sujeira.

Considerando os resultados de remoção de sujeira dos tecidos de algodão e poliéster/ algodão pode-se concluir que:

- os componentes que contribuem para melhorar a remoção de sujeira são LAS, STPP e Na_2CO_3 . As interações de LAS com AE e com STPP são também importantes;
- o efeito do Na_2CO_3 é maior que o dos demais componentes;
- STPP mostrou sinergia com LAS para o aumento da detergência;
- LESS e AE não mostraram influência significativa na detergência em tecido de algodão;
- para o tecido poliéster/ algodão deve ser mantido uma quantidade maior de surfactante na formulação para melhorar a remoção de sujeira, independente de ser AE ou LESS. Em razão do custo/ benefício, AE torna-se mais viável;
- a formulação de melhor detergência para ambos os tecidos contem o máximo de LAS (15%), de STPP (10%) e de Na_2CO_3 (4%), pequena quantidade AE (2%), independente do teor de LESS, embora a melhor contribuição desta matéria prima seja 2%.

Considerando os resultados de redeposição de sujeira em tecido branco, pode-se concluir que:

- não foi confirmada a influência de AE quanto a redeposição de sujeira. Na verificação do experimento, formulações contendo AE e LESS foram estatisticamente semelhantes aquelas isentas destes componentes.
- a interação LAS/ STPP contribui para diminuir a redeposição de sujeira sobre o tecido;
- Os demais componentes não mostraram efeito significativo;
- A melhor formulação para evitar a redeposição de sujeira em tecido de algodão branco contem as quantidades máximas de LAS (15%) e STPP (10%), independente dos teores de AE, LESS e Na_2CO_3 , embora a melhor contribuição destas matérias primas seja 2% de AE, 5% de LESS e 4% de Na_2CO_3 . Visando o custo/ benefício, a formulação pode ser processada com as quantidades máximas de LAS, STPP e Na_2CO_3 .

Um resumo dos resultados da verificação do experimento é apresentado na tabela LVIII, onde foram realizados testes de detergência considerando-se a presença e ausência de AE, LESS (visando os resultados de remoção de sujeira) e Na_2CO_3 (visando os resultados de redeposição de sujeira). Os resultados para cada tipo de tecido estão reportados na tabela LIX. Segundo os resultados da diferença mínima significativa entre formulações para cada tipo de tecido (tabela XXXIX), todas são estatisticamente semelhantes. Utilizando esse mesmo critério para o tecido EMPA 104, as formulações III e IV foram estatisticamente diferentes do valor estimado pelo experimento (tabela XLIX), sendo necessário neste caso uma quantidade maior de surfactante na formulação, independente de ser AE ou LESS.

Tabela LVIII: Formulações testadas para verificação do experimento

Componentes	Teor do componente (%)			
	I	II	III	IV
LAS	15	15	15	15
AE	0	2	0	0
LESS	5	0	0	5
STPP	10	10	10	10
Na ₂ CO ₃	4	4	4	0

Tabela LIX: Valores de detergência obtidos na verificação do experimento.

Tecidos	Detergência (unidades de reflectância)			
	I	II	III	IV
EMPA 101	23.1 ± 1.7	22.8 ± 2.8	23.4 ± 1.5	21.3 ± 2.2
EMPA 104	8.3 ± 1.5	8.7 ± 1.9	7.4 ± 1.2	7.7 ± 1.9
BRANCO	-2.9 ± 0.8	-4.5 ± 1.1	-3.6 ± 0.8	-4.9 ± 1.8

LAS é o único componente de formulação que pode ser empregado isoladamente em produtos detergentes para lavagem de roupas dentro dos níveis estudados. Neste caso quanto maior sua quantidade na formulação, melhor é o resultado global de detergência e redeposição de sujeira.

Visando a otimização do custo/ benefício e tendo em vista que a carga de roupa na lavagem doméstica é constituída por tecidos de algodão e de poliéster/ algodão, a formulação com melhor performance para detergência e anti-redeposição de sujeira contem as quantidades máximas de LAS (15%), STPP (10%) e Na₂CO₃ (4%) e quantidade mínima de AE (2%).

V.4.5. A correlação entre detergência e as demais propriedades físico-químicas estudadas.

A avaliação estatística dos valores obtidos para as medidas das propriedades físico-químicas permitiu a definição dos componentes com efeito significativo (tabela LV) e das suas quantidades na formulação para melhor performance (tabela LVI). Estas seleções foram diferentes para cada propriedade, evidenciando que as determinações de tensão superficial, molhabilidade e espuma não substituem a medida de detergência.

No início deste trabalho foram formuladas algumas questões para serem respondidas com o trabalho experimental, as quais serão comentadas a seguir.

1. Há benefício no uso de AE e LESS nas condições empregadas? Se houver, podemos reduzir os teores dos adjuvantes (STPP e Na_2CO_3) nas formulações de detergentes líquidos para lavagem de roupas?

A resposta para esta pergunta está relacionada à propriedade físico-química em estudo. Através da avaliação estatística, foi concluído que todos os componentes de formulação influenciaram significativamente uma ou mais das propriedades físico-químicas estudadas (tabela LV):

- LESS foi importante para o aumento do volume e estabilidade de espuma e seu efeito foi maior que o dos adjuvantes, podendo substituir parte do STPP em formulações com teores de LAS acima de 10%. Isto porque o STPP foi importante para o aumento da espuma de formulações com baixo teor de LAS. Porém, LESS não mostrou efeito significativo sobre a molhabilidade e detergência e teve um efeito negativo sobre a tensão superficial.
- AE promoveu um excelente abaixamento da tensão superficial e molhamento do tecido. Não mostrou efeito significativo no aumento da espuma e na remoção da sujeira de tecido de algodão, podendo ser importante para remoção de sujeira de tecido de poliéster/ algodão. Não foi confirmado seu efeito com relação a redeposição de sujeira. Sua interação com LAS foi importante para a remoção da sujeira, molhamento do tecido, redução da tensão superficial e, provavelmente, para a estabilidade de espuma. O efeito desta interação foi menor que os efeitos do STPP e do Na_2CO_3 para a remoção de sujeira, evidenciando que o aumento deste componente não substitui a utilização dos adjuvantes, o que está em desacordo com a literatura que menciona que derivados de álcoois graxos podem substituir parte do STPP em regiões com restrição de uso deste componente. O resultado obtido nesta tese pode estar relacionado à baixa quantidade de íons cálcio e magnésio adicionados a solução de lavagem para simular as condições brasileiras de lavagem. Em condições de lavagem com alta quantidade de íons cálcio e magnésio a introdução de AE é benéfica [51, 80, 83, 87, 98, 99].

2. A influência dos adjuvantes STPP e do Na_2CO_3 é mais significativa que a do AE e do LESS? Quais propriedades são mais sensíveis a influência destes componentes?

- STPP tem efeito significativo sobre a altura de espuma e remoção de sujeira e quanto maior seu teor na formulação, melhor a performance destas propriedades. Seu efeito não é significativo para melhorar a molhabilidade e para diminuir a redeposição de sujeira e prejudica o abaixamento da tensão superficial. Mostra sinergismo com o LAS quanto ao aumento da espuma e remoção da sujeira, o que pode estar relacionado a sua ação seqüestrante de dureza de água, alcalinizante e eletrolítica. Seu efeito sobre a remoção de sujeira é maior que o efeito dos surfactantes. As propriedades mais sensíveis a presença de STPP são tensão superficial, espuma e remoção de sujeira.

- O Na_2CO_3 apresenta o efeito mais positivo na remoção de sujeira, o que pode estar relacionado à sua ação de alcalinizante e precipitante de íons cálcio e magnésio. Prejudica a tensão superficial e não mostra efeito significativo sobre a molhabilidade e espuma.

Assim, STPP e Na_2CO_3 apresentam efeitos mais significativos que os demais componentes da formulação somente para o aumento da remoção de sujeira. Entretanto esta é a propriedade mais importante do detergente para lavagem de roupas, motivo pelo qual não é recomendada a redução das quantidades destes adjuvantes dentro dos teores de surfactantes estudados nas formulações, a não ser por outros fatores que não os considerados nesta tese.

3. Quais são as contribuições dos surfactantes aniônicos (LAS e LESS) e do não iônico (AE) para o desempenho da formulação detergente?

- LAS tem efeito significativo na redução da tensão superficial e no aumento da remoção de sujeira, do molhamento do tecido e do volume e estabilidade de espuma, sendo que quanto a estas duas últimas propriedades, mostrou maior efeito que os demais componentes de formulação. Foi o único surfactante com efeito significativo sobre todas as propriedades estudadas, dentro das condições de lavagem estipuladas e usadas neste trabalho.
- LESS contribui para o aumento do volume e estabilidade de espuma , o que pode ser um atributo importante para lavagem manual de roupas, mas é altamente prejudicial na lavagem automática de roupas.
- AE em combinação com LAS contribui para o aumento da remoção de sujeira, do molhamento do tecido e do abaixamento da tensão superficial, especialmente para baixa concentração de LAS. Além disso, em maiores concentrações de LAS, o uso de AE pode vir a ser interessante para o controle de espuma na lavagem automática de roupas, já que reduz a espuma do LAS.

4. Há sinergismo no uso conjunto de LAS e derivados de álcoois graxos (LESS e AE) na performance da formulação detergente?

- A interação LAS/ AE foi significativa no aumento da remoção de sujeira, do molhamento do tecido e do abaixamento da tensão superficial, especialmente em baixa concentração de LAS.
- LESS mostrou efeito significativo no aumento do volume e estabilidade de espuma das formulações.

Assim, AE pode ser um componente de melhor custo/ benefício que LESS, para ser incorporado na formulação detergente.

5. Quais os melhores níveis de surfactantes para formulações detergentes? Como se minimiza a relação custo/ benefício no uso de derivados de álcoois graxos em formulações detergentes?

- As composições das formulações selecionadas pela análise estatística para melhor performance das propriedades de tensão superficial, molhabilidade, volume e estabilidade de espuma e detergência estão relacionadas na tabela LVI, de onde se conclui que a melhor performance pode ser atingida com a quantidade máxima de LAS para todas as propriedades estudadas. Para os demais componentes da formulação, as quantidades necessárias para a otimização do desempenho de cada propriedade são diferentes, revelando que não há uma formulação que otimize todas as propriedades estudadas. No global, o desenvolvimento de uma formulação detergente é complexo, já que para ser atingido seu principal objetivo, a limpeza do tecido, o sistema deve promover o molhamento do tecido sujo, emulsionar e remover a sujeira, mantendo-a em suspensão, no que as diferentes propriedades dos surfactantes, suas características e adjuvantes influenciam diretamente. Os hábitos do consumidor, como a lavagem manual ou automática, temperatura de lavagem, expectativa quanto ao poder espumante, entre outros, influenciam diretamente nos resultados de detergência. Assim, tendo como base o rápido molhamento do tecido e o alto grau de remoção da sujeira, pode ser selecionada a formulação que contem o máximo de LAS, STPP e Na_2CO_3 e 2% de AE, independente da quantidade de LESS. Estes resultados são concordantes com aqueles obtidos nas condições de lavagem dos EUA, Europa e Japão, porem com baixa dureza de água [28, 51, 83, 87, 91, 92].
- A relação custo/ benefício pode ser minimizada retirando-se LESS da formulação, pois este produto foi eficiente apenas para aumento da espuma, mantendo LAS, STPP e Na_2CO_3 nos seus teores máximos e AE em quantidade mínima (2%). Neste caso, o alto teor de LAS torna-se responsável pelo poder espumante. Esta formulação tem como propriedade principal a rápida umectação do tecido e detergência, sendo interessante tanto para lavagem manual de roupas, na qual é desejado alto volume de espuma para evitar o atrito causado pela esfregação do tecido e flotar a sujeira removida, como para lavagem automática, na qual é desejável controle da espuma gerada pela agitação para melhorar a eficiência da lavagem.

6. As formulações selecionadas poderão ser utilizadas em soluções de lavagem com maior quantidade de íons cálcio e magnésio, responsáveis pela dureza da água?

- Este assunto foi extensivamente abordado na literatura [26, 28, 51, 80, 83, 87, 98, 99] mostrando que derivados de álcoois graxos (AE e LESS) mostram maior eficiência na lavagem na presença de quantidade maior que 150 ppm de íons cálcio. Nas condições estudadas, 10% de STPP na formulação (que foi dosada na solução de lavagem a 2 g/l) pode seqüestrar aproximadamente 53 ppm de íons cálcio, o que está acima da quantidade adicionada nos ensaios (25 ppm). Como a formulação selecionada na questão 5 contempla o uso de 15% de LAS, 2% de AE e 4% de Na_2CO_3 , esta pode ser eficiente em soluções de lavagem com quantidade de íons cálcio próximas a 50 ppm.

7. Os resultados obtidos para detergentes líquidos são também válidos para detergentes em pó para lavagem de roupas?

- De acordo com os resultados encontrados na literatura [51, 80, 83, 87, 98, 99], (i) os detergentes em pó podem apresentar maior eficiência na lavagem que os detergentes líquidos devido a possibilidade de incorporação na formulação de maior quantidade de seqüestrantes de íons e alcalinizantes (STPP, Na_2CO_3 e silicato de sódio) e de surfactante aniônico (LAS), e (ii) os efeitos destes componentes são significativos no desempenho de ambos os produtos, o que está de acordo com o que foi obtido neste trabalho para detergentes líquidos. Assim, com relação ao efeito de cada componente sobre as propriedades físico-químicas, os resultados obtidos neste trabalho para detergentes líquidos são também válidos para detergentes em pó.

8. O aumento da dosagem de detergente na solução de lavagem pode melhorar a performance das formulações?

- O aumento da dosagem do detergente favorece a limpeza do tecido em lavagem manual. Entretanto, na lavagem em máquina, forma-se também uma quantidade elevada de espuma com o aumento da dosagem do detergente, o que pode comprometer o desempenho do produto.

As respostas encontradas para as questões acima descritas nos permitem concluir que nem sempre o melhor agente de abaixamento da tensão superficial, ou o melhor agente molhante e espumante promove a melhor detergência, sendo necessário um balanço das propriedades que se aproximem mais dos atributos desejáveis para a formulação detergente. Propriedades físico-químicas como a tensão superficial, podem ser importantes para a compreensão do desempenho do produto, mas não substituem as propriedades como detergência ou a capacidade de inibir a redeposição de sujeira, na avaliação do produto.

VI. Conclusões

Dois resultados importantes obtidos neste trabalho foram (1) a seleção dos componentes de formulação que mostraram efeitos significativos na performance das propriedades tensão superficial, molhabilidade, detergência, volume/ estabilidade de espuma e (2) a seleção das formulações de melhor performance para cada uma destas propriedades.

A avaliação estatística mostra que todos os componentes de formulação influenciam significativamente as diferentes propriedades examinadas. As formulações que otimizam cada propriedade são diferentes, evidenciando que as determinações de tensão superficial, molhabilidade e volume/ estabilidade de espuma não substituem a medida de detergência.

Dodecilbenzeno sulfonato de sódio linear (LAS) tem efeito significativo sobre todas as propriedades estudadas, dentro das condições estipuladas. Quanto maior sua quantidade na formulação, melhor é o desempenho desta com relação a detergência, volume/ estabilidade de espuma, molhabilidade e abaixamento da tensão superficial.

Álcool laurílico etoxilado com 8 moles de óxido de eteno (AE) promove um excelente abaixamento da tensão superficial e molhamento do tecido, mas não mostra efeito significativo para o aumento de espuma e remoção de sujeira. Sua interação com LAS foi importante para a remoção e anti-redeposição da sujeira, molhamento do tecido, redução da tensão superficial e provavelmente, para o controle da espuma, especialmente para baixa concentração de LAS na formulação. AE pode ser considerado o componente de melhor custo/ benefício para ser incorporado na formulação detergente em combinação com LAS.

Lauril éter sulfato de sódio (LESS) foi importante somente para o aumento do volume e estabilidade de espuma. Porém, o efeito do LAS foi mais significativo, mesmo quanto a essas duas propriedades.

Quanto a detergência, determinada através da limpeza do tecido, que é a principal propriedade da formulação detergente, o efeito do tripolifosfato de sódio (STPP) e do carbonato de sódio (Na_2CO_3) sobre o aumento da performance foi maior que o efeito dos surfactantes, motivo pelo qual não é recomendado a redução da quantidade destes adjuvantes dentro dos teores de surfactantes estudados nas formulações.

A relação custo/ benefício pode ser minimizada retirando-se LESS da formulação, visto que este produto foi eficiente apenas para o aumento da espuma.

A melhor performance para todas as propriedades estudadas pode ser atingida, com a quantidade máxima de LAS. Para os demais componentes da formulação, as quantidades necessárias para a otimização do desempenho de cada propriedade são diferentes, revelando que não há uma formulação que otimize todas as propriedades estudadas.

Assim, tendo como base o rápido molhamento do tecido e o alto grau de remoção da sujeira, a formulação de melhor performance contém o máximo de LAS (15%), STPP (10%) e Na_2CO_3 (4%) e quantidade de AE (2%) suficiente para promover a interação com LAS. A esta formulação podem ser acrescentados o corante e o branqueador óptico.

Esta formulação tem como propriedade principal a alta umectação do tecido e detergência, passando a ser interessante tanto para lavagem manual de roupas, onde é desejado alto volume de espuma, como para lavagem em máquina, onde é desejável o controle da espuma gerada pela agitação.

VII. Bibliografia

- 1 Matson, T.P., Barretz, M. - The Formulation of Non-Built Heavy-Duty Liquids - Soap/ Cosmetics/ Chemical Specialties, November, December (1979); January, February (1980).
2. Brenner, T. E. - Soap and Detergents: North American Trends - JAOCS, **64** (2): 251 (1987).
3. Hidalgo, A. F. - Detergents in Latin America - JAOCS, **64** (2): 264 (1987).
4. Davidsohn, A. S., Milwidsky, B., Synthetic Detergents, Longman Scientific & Technical, 1987.
5. Jacobi, G., Löhr, A., Detergents and Textile Washing, VCH, 1987.
6. Segalas, H. A., - Synthetic Detergents - 1975 - Hydrocarbon Processing, **54** (3): 71 (1975).
7. Kerfoot, O. C., Flammer, H. R. - Synthetic Detergents: Basics - Hydrocarbon Processing, **54** (3): 74 (1975).
8. Hatch, L. F. - Synthetic Detergents: Chemistry - Hydrocarbon Processing, **54** (3): 79 (1975).
9. Leist, G. G. - Synthetic Detergents: liquids - Hydrocarbon Processing, **54** (3): 83 (1975).
10. Derr, P. F. - Phosphates: use in Detergents - Hydrocarbon Processing, **54** (3): 85 (1975).
11. Richmond, R. C. - Synthetic Detergents: Specialties - Hydrocarbon Processing, **54** (3): 88 (1975).
12. Rieck, H. P. - Builders: Ecology, Cost and Performance - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 161-167, 1993.
13. Coons, D., Dankowski, M., Diehl, M., Jacobi, G. Kuzel, P. Sung, E., Trabitzsch, U. - Performance in Detergents, Cleaning Agents and Personal Care Products - em Surfactants in Consumer Products, J. Falbe Ed., Springer-Verlag, Germany, 1987
14. Lee, A. E. - Technology Developments in Laundry Products: Powders/ Liquids in Europe - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 71 - 74, 1993.

15. Graffmann, H. D., - Product Trends in the European Detergent and Cleaner Market - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 43 - 49, 1993.
16. Shon, M. - Detergents' 93 Ultras Keep Bubbling - Chemical Marketing Reporter, January 25, SR3 (1993).
17. Croy, C. - Miami Beach Meeting Blends Basic, Trends at the Soaps and Detergents Technology Today Conference and Exhibit - Inform, 5 (12): 1313 (1994).
18. Hovelmann, P. - The Basis of Detergents: Basic Oleochemicals - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 117 - 122, 1993.
19. Schirber, C. A. - Use of "Synthetic" vs "Natural" Feedstocks - Inform, 2 (12): 1062 (1991).
20. SRI - International, Specialty Chemicals (1989 e 1992)
21. Oxiteno S. A. Indústria e Comércio, Av. das Indústrias , 367, Mauá, SP.
22. Grime, J. K. - Laundry Technology Trends in the Americas - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 64 - 70, 1993.
23. Houston, J. H. - Detergents: the Scene is Changing - Hydrocarbon Processing, 73 (5): 66U (1994).
24. Himpler, H. A. - Properties and Performance Characteristics of Linear, Branches and Aryl Nonionic Surfactants, Inform, 6 (1): 22 (1995).
25. Rosen, M. J. - The Relationship of Structure to Properties in Surfactants - JAOCS, 2: 293 (1972).
26. Matson, T. P. - The Workhorse Surfactants: LAS, Alcohol Sulfates and Ether Sulfates - JAOCS, 55: 66 (1978)
27. Schambil, F. and Schwuger, M. J. - Correlation Between Phase Behavior of Ternary Systems With Fatty Alcohol Ethoxylate and Oil Removal in Textile Washing Process - Colloid and Polymer Science, 265: 1009 (1987).
28. Cox, M. F., Matson, T. P., Berna, J. L, Moreno, A., Kawakami, S., Suzuki, M. - Worldwide Studies of Mixed Active Laundry Detergency - JAOCS, 61 (2): 330 (1984).

29. Raney, K. H., Benson, H. L. - The Effect of Polar Soil Components on a Phase Inversion Temperature and Optimum Conditions of Detergency - JAOCS, **67** (11): 722 (1990).
30. Wingrave, J. A., Matson, T. P., - Are Theoretical Surface Chemistry Measurements Really Practical - JAOCS, **58** (4): 347 (1981).
31. Tsushima, R. - Surfactants and Related Products from Natural Raw Materials - Proceedings of 4th World Surfactants Congress, A.E.P.S.A.T. Ed., 43 - 56, 1996.
32. Bircher, H. R. - European Environmental and Regulatory Trends - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 14 - 18, 1993.
33. Tsumadori, M. - Soap and Detergents Products Trends in Asian and Pacific Countries - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 32 - 37, 1993.
34. Wright, D. R. - An Overview of Environmental and Regulatory Trends in the Americas - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 19 - 24, 1993.
35. Leikhim, J. W. - Progress and Change: Industry Drivers in the Americas - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 38 - 42, 1993.
36. Swift, G. - Definitions and Tests Methods for Cleaning Product Ingredients - Happi, **30** (5): 106 (1993).
37. Britton, L. N. - External Points of View Regarding Biodegradability - Happi, **30** (5): 112 (1993).
38. Fischer, W. K. - Important Aspects of the Ecological Evaluation of Fatty Alcohols and their Derivatives - em Fatty Alcohols: Raw Materials, Methods and Uses (Henkel KGaA Ed.), Düsseldorf, 1981.
39. Berna, J. L., Moreno, A., Banerji, A.; Tritsch, T. R., Vora, B. V. - Growth and Developments in Linear Alkylbenzene Technologies: Thirty Years of Innovation and More to Come - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 127 - 134, 1993.
40. Gilbert, P. A. - Environmental Safety Assessment of Detergents - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 50 - 53, 1993.

41. Almeida, J. L. G., Dufaux, M., Ben Taarit, Y., Naccache, C. - Linear Alkylbenzene, JAOCS, **71** (7): 675 (1994).
42. Vogel, W. J. B. - Trends in Surfactants Raw Materials Petrochemicals - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 123 - 126, 1993.
43. Miewi, J. P., Trehy, M. L., Kimerle, R. A. - Factors that Influence Surfactant (LAS) Toxicity in Aquatic Ecosystems - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 245 - 247, 1993.
44. Satsuki, T. - Methyl Ester Sulfonates: A Surfactant Based on Natural Fats - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 135 - 140, 1993.
45. Potokar, M., Gloxhuber, Cr. - Toxicology of Fatty Alcohols and Their Derivatives - em Fatty Alcohols: Raw Materials, Methods and Uses (Henkel KGaA Ed.), Düsseldorf, 1981.
46. Suzuki, A. - Laundry Detergents in Asian and Pacific Countries - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 75 - 81, 1993.
47. Murata, M. - Trends in the Soap and Detergent Industry in Japan - JAOCS, **64** (2):260 (1987).
- 48 Perner, J. - Detergent Polymers - Proceedings of the AOCS 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, Arno Cahn Ed., 169 - 173, 1993.
49. Scowen, R. V., Welch, G. J. - European Laundry Powders - Trends Affecting Active Composition and Performance - Proceedings of the AOCS 2nd World Conference on Detergents: Looking Toward the 90's, A. R. Baldwin Ed., 81 - 88, 1987.
50. Matheson, K. L., Cox, M. F., Smith, D. L. - Interactions Between Linear Alkylbenzene Sulfonates and Water Hardness Ions - (I) Effect of Calcium Ion on Surfactant Solubility and Implications for Detergency Performance - JAOCS, **62**: 1391 (1985).
51. Cox, M. F. and Matson, T. P. - The Selection of Surfactants for Specific Household Applications - Soap/ Cosmetics/ Chemical Specialties, (November 1982).
52. Matson, T. P., Cox, M. F. - Surfactants for Laundry Liquids - Proceedings of the AOCS 2nd World Conference on Detergents: Looking Toward the 90' s, A. R. Baldwin Ed., 106 - 108, 1987.

53. Olmedo, R., Aguinaga, R. - New Studies on Detergency in Laundering Process Used in Asia and Latin America - Proceedings of 4th World Surfactants Congress, A.E.P.S.A.T. Ed., 164 - 176, 1996.
54. Del Nunzio, M.J. - Tenso-ativos e Suas Aplicações Práticas - *Aerosol & Cosméticos*, **10**: 14 (1980).
55. Schick, M. J. - Introduction - em *Nonionic Surfactants*, (M. J Schick. Ed.), Marcel Dekker, Inc, New York, 1966.
56. N.Schonfeldt, Ph. D., *Surface Active Ethylene Oxide Adducts*, Pergamon Press, Oxford 1966.
57. Lange, H. - Surface Films - em *Nonionic Surfactants*, (M. J Schick. Ed.), Marcel Dekker, Inc, New York, 1966.
58. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
59. ASTM D 1331 - 56 (1980).
60. Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N. Y., 1989.
61. Attwood, D., Florence, A. T., *Surfactant Systems, Their Chemistry, Pharmacy and Biology - Micellization*, 1st Ed., Chapman and Hall Ltda. Ed., New York, 1983.
62. Möhle L., Opitz, S., Ohlerich, V. - Zum Grenzflächenverhalten Von Alkansulfonaten - *Tenside Surfactants Detergents*, **30**, (1993).
63. Behler, A., Hensen, H., Raths, H. C., Tesmann, H., *New Thickening Agents for Surfactants*, *Henkel-Referate*, **27**, 1991.
64. Kissa, E. - Wetting and Detergency - *Pure & Appl. Chem.*, **53**: 2255 (1981).
65. ASTM D 2281 - 68 (1979).
66. Rosen, M. J., Zhen Huo Zhu - Enhancement of Wetting Properties of Water-insoluble Surfactants via Solubilization - *JAOCS*, **70** (1): 65 (1993).

67. Schick, M. J. - Detergency - em Nonionic Surfactants Physical Chemistry, V. 23, (M. J Schick., Ed.), Marcel Dekker, Inc, New York, 1987.
68. Gantz, G. M. - Foams - em Nonionic Surfactants (M. J Schick. Ed.) Marcel Dekker, Inc, New York, 1966.
69. Schambil, F., Schwuger, M. J. - Interfacial and Colloidal Properties - em Surfactants in Consumer Products, J. Falbe Ed., Springer-Verlag, Germany, 1987
70. Schick, M. J. and Schmolka, I. R. - Foaming - em Nonionic Surfactants Physical Chemistry, Surfactants Science Series, V. 23, M. J. Schick Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.
71. Kouloheris, A. P. - Foams - Chemical Engineering Science, (1987).
72. Sucassen, J. - Dynamic Properties of Free Liquid Films and Foams - em Anionic Surfactants, Physical Chemistry of Surfactant Action, Surfactant Science Series, V. 11, E. H. Lucassen & Reynders Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1981.
73. Garret, P. R. - Recent Developments in the Understanding of Foam Generation and Stability- Chemical Engineering Science, **48** (2): 367 (1993).
74. Wingrave, J. A. - Foam Stability: Optimization of LDL Formulations by LAS Molecular Weight and LAS/ AES Ratio from Interfacial Tension Measurement.
75. Rosen, M.J. and Zhen Huo Zhu - Synergism in Binary Mixtures of Surfactants 7: Synergism in Foaming and its Relation to other Types of Synergism - JAOCS, **65** (4): 663 (1988).
76. ASTM D 1173 - 53 (1980).
77. Hough, D. B., Rendall, H. M. - Adsorption of Ionic Surfactants - em Adsorption from Solution at the Solid/ Liquid Interface, G. D. Parfitt & C. H. Rochester Ed., Academic Press, London, 1983, p.p. 247-319.
78. Rosen, M.J. - Relationship of Structure to Proprieties in Surfactants III - Adsorption at the Solid-Liquid Interface from Aqueous Solution - JAOCS, **52**: 431 (1975).
79. Krüssmann, H. - Evaluation of Detergents for Washing Fabrics - JAOCS, **55**: 165 (1978).

80. Kissa, E. - Evaluation of Detergency - em Detergency - Theory and Technology, W. Gale Cutler & Erik Kissa Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1987
81. Linfield, W. M., Jungermann, E., Sherril, J. C. - Establishment of a Standardized Detergency: Evaluation Method - JAOCS, **39**: 47 (1962).
82. ASTM D 3050 - 75 (1980).
83. Cox, M.F., Borys, N. F., Matson, T. P. - Interactions Between LAS and Nonionic Surfactants - JAOCS, **62** (7): 1139 (1985).
84. Leal Sanches, J., Ribosa, I., Gonzalez, J. J., Salvia R., Dalmau, M. - Solubility Diagrams and Washing Efficiency of Builder/ Surfactant Mixtures - Tenside Surfactant Detergents, **32** (3): 272 (1995).
85. Kud, A. - Quantifying Whashing Efficiency in Terms of Detergency and Anti-redeposition. Tenside Surfactant Detergents, **28** (6): 497 (1991).
86. EMPA Testmaterials, Mövenstrasse 12, CH - 9015 ST. Gallen
87. Cohen, L., Moreno, A, Berna, J. L.; Vergana, R., Detergency of Mixed Surfactant Systems, Proceedings of "3rd. Cesio International Surfactants, Congress & Exhibition - a World Market", 43-54, 1992.
88. Leal Sanchez, J., Perez, L., Ribosa, I., Garcia, M. T., Gonzalez, J. J. - Comparative Study of Conventional and Compact Detergents - JAOCS, **73** (1): 27 (1996).
89. Croy, C. - New Surfactants Needed for New Century - Inform, **6** (1): 6 (1995).
90. Kumar, R., Bhat, S. G T. - Studies on Surface Activity of Linear Alkylbenzene Sulfonates II: Effect of Water Hardness - JAOCS, **64** (4): 556.
91. Cohen, L.; Moreno, A. and Berna, J. L. - Influence of Anionic Concentration and Water Hardness on Foaming Properties of a Linear Alkylbenzene Sulfonate - JAOCS, **70** (1): 75 (1993).
92. Cohen, L.; Moreno, A. and Berna J. L. - Influence of Calcium Concentration in Washing Liquor on Detergency Peformance of Linear Alkylbenzene Sulfonate - JAOCS, **70** (1): 79 (1993).

93. Nagarajan, M. K., Paine, H. L. - Water Hardness Control by Detergent Builders - JAOCS, **61** (9): 1475 (1984).
94. Kandler, J. - Phosphates as Detergents Builders - Proceedings of the AOCS 2nd World Conference on Detergents: Looking Toward the 90' s, A. R. Baldwin Ed., 135 - 137, 1987.
95. Houston, C. A. - Builders in Liquid Laundry Detergents - Proceedings of the AOCS 2nd World Conference on Detergents: Looking Toward the 90' s, A. R. Baldwin Ed., 161 - 164, 1987.
96. Morgenthaler, W. W. - Builders Trends in North American Detergent Products - Proceedings of the AOCS 2nd World Conference on Detergents: Looking Toward the 90' s, A. R. Baldwin Ed., 165 - 170, 1987.
97. Cohen, L.; Moreno, A.; Berna, J, L. - Detergency of Binary Mixtures of LAS/ STPP and LAS/ Zeolitos: Influence of Calcium on the Washing Liquor - JAOCS, **69** (7): 678 (1992).
98. Cox, M. F., Matheson, K. L. - Interactions Between Linear Alkylbenzene Sulfonates and Water Hardness Ions II - Reducing Hardness Sensitivity by the Addition of Micelle Promotion Agents - JAOCS, **62**: 1396 (1985).
99. Smith, D. L.; Matheson, K. L., Cox, M. F. - Interactions Between Linear Alkylbenzene Sulfonates and Water Hardness Ions III: Solubilization and Performance Characteristics of Ca(LAS)₂ - JAOCS, **62**: 1399 (1985).
100. Komp, H. D., Kubersky, H. D. - Technical Processes for the Manufacture of Fatty Alcohols - em Fatty Alcohols: Raw Materials, Methods and Uses (Henkel KGaA Ed.), Düsseldorf, 1981.
101. Peters, R. A. - Fatty Alcohol Production and Use - Inform, **7**(5): 502 (1996).
102. Teupel, M., Schütt, H. - Analysis and Characteristics of Fatty Alcohols - em Fatty Alcohols: Raw Materials, Methods and Uses (Henkel KGaA Ed.), Düsseldorf, 1981.
103. Satkowski, W. B., Huang, S. K. , Liss, R. L. - Polyoxyethylene Alcohols - em Nonionic Surfactants (M. J Schick., Ed.), Marcel Dekker, Inc, New York, 1966.
104. Glasl, J. - Applications of Fatty Alcohols and their Derivatives - em Fatty Alcohols: Raw Materials, Methods and Uses (Henkel KGaA Ed.), Düsseldorf, 1981.

105. Lange, H., Schwuger, M. J.- Physico-chemical Properties of Fatty Alcohols and their derivatives - em Fatty Alcohols: Raw Materials, Methods and Uses (Henkel KGaA Ed.), Düsseldorf, 1981.
106. Raney, K. H. - Optimization of Nonionic/ Anionic Surfactant Blends for Enhanced Oily Soil Removal - JAOCS, **68** (7): 525 (1991).
107. Barros Neto, B., Bruns, R. E., Scarminio, I. S., Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora da Unicamp, Campinas, SP (1995).
108. Taguchi, G., System of Experimental Design, Kraus International Publications, New York., (1988).
109. Ross, P. J., Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia de Qualidade, Mc Grawhill (1991)
110. Box, G. E. P., hunter, W. G., hunter, J. S., Statistics for Experimenters, an Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1978.
111. Artega, G. E., Li-Chan, E., Vazquez-Artega, M. C., Nakai, S. - Systematic Experimental Designs for Product Formula Optimization - Trends in Food Science & Technology, **5**, (8): 243 (1994).
112. WFK - Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V., Adlerstrabe 42 D-47798 Krefeld.