



Universidade Estadual Paulista
Campus de Araraquara
Programa de Pós-Graduação em Química

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM ESTERQUAT: UM TIPO DE
SURFACTANTE CATIONICO**

ANDRÉA CARNEIRO DE OLIVEIRA

Dissertação de Mestrado
2007

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE
MESQUITA FILHO”
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

Andréa Carneiro de Oliveira

*SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM ESTERQUAT: UM TIPO DE
SURFACTANTE CATIÔNICO*

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Araraquara

2007

Dedicatória

Dedico este trabalho a Deus,

Aos meus pais pelo exemplo, incentivo, amor e carinho.

Aos meus amigos pela convivência, apoio e atenção nos momentos alegres e tristes.

Esta Dissertação foi desenvolvida graças ao apoio da **CAPUANI DO BRASIL** que me deu a oportunidade cedendo o tempo necessário e me concedendo o total e indispensável apoio laboratorial e institucional.

Agradecimentos

Agradeço de modo muito especial aos Senhores: JOSÉ DIOGO JÚNIOR, diretor presidente, MARÍLIA LEITE DE ARAÚJO SOUZA, responsável química da divisão de surfactantes, e demais colaboradores da empresa CAPUANI DO BRASIL que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço muito ao INSTITUTO DE QUÍMICA – UNESP / ARARAQUARA, pelas análises e infra-estrutura oferecida para a realização deste trabalho. Em especial ao meu Orientador, Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro e equipe, pelos ensinamentos e amizade.

O autor agradece, também, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para que fosse possível este trabalho: A CADA UM NA PROPORÇÃO DIRETA DO SEU MÉRITO.

Resumo

Este trabalho descreve o estudo de um certo tipo de surfactante catiônico, mais especificamente classificado como *esterquat*, uma designação genérica atribuída a espécies formadas pela reação de esterificação de trietanolamina com ácidos carboxílicos de cadeia longa, tais como, ácido hexadecanóico, ácido oléico e ácido octadecanóico. As condições de síntese (com e sem efeitos de catálise) foram investigadas previamente. Avaliaram-se as propriedades típicas de substâncias tensoativas, tais como a concentração micelar crítica (CMC), energia livre de formação de micelas. O material sintetizado foi caracterizado quimicamente por titulação em duas fases (uso de indicador misto) e fases clorofórmio/água, caracterização por FTIR e estudos preliminares de adsorção (estudo da cinética de adsorção do surfactante na celulose, papel de filtro). Também, foi avaliado o Balanço Lipofílico - Hidrofílico (HLB) do surfactante

Abstract

This experimental work describes investigations carried out of a certain kind of cationic surfactant generically classified as *esterquat* due to the reaction occurred by ester formation using long chain fatty acid (as oleic and hexadecanoic acids). Catalyzed and non catalyzed reactions were characterized previously. The typical properties of the surfactant were also measured as Critical Micellar Concentrations (CMC) as well as the free energy on micelles formation. The synthesized material was characterized chemically by mean of biphasic titration procedures (water chloroform solvents) using mixed indication of end point, and also the FTIR characterization of the surfactant material and the preliminary statements of the kinetics adsorption on cellulose substracts (paper filter). The HLB (hydrophilic lypophilic balance) of the surfactant investigated was also estimated.

Lista de Figuras

Figura 1 – Modelo de um tensoativo	1
Figura 2 – Ação Solubilizante / dispersante / molhante de um tensoativo	7
Figura 3 – Estrutura de um material tensoativo na superfície da água ou de um solvente “forte” polar.	7
Figura 4 – Diagrama Representativo das principais categorias de aditivos Surfactantes	8
Figura 5 – Efeitos de molhagem em relação à energia de superfície	11
Figura 6 – Angulo de contato – molhamento de superfícies sólidas pelos líquidos	12
Figura 7 – Tensão Interfacial	14
Figura 8 – Preparação de compostos quaternários de amônio	19
Figura 9 – Síntese de Esterquats	20
Figura 10 - Fluxograma da parte experimental: síntese do esterquat	25
Figura 11 – Ilustração da titulação em duas fases para a determinação da concentração de surfactantes catiônicos	28
Figura 12 – Tensiômetro DuNouy	32
Figura 13 – % de Acidez em função do tempo na reação de esterificação	34
Figura 14 – Espectro de Absorção no Infravermelho (1ª Síntese)	38
Figura 15 – Espectros de Absorção no Infravermelho	39
Figura 16 – Difratoograma de raios X do esterquat	42
Figura 17 – Difratoograma de raios X do ácido esteárico	43
Figura 18 – Estrutura molecular do esterquat obtido através da reação do monoester com o sulfato de dietila	45
Figura 19 – Estrutura molecular do esterquat obtido através da reação do diester com o sulfato de dietila	45
Figura 20 – Estrutura molecular do esterquat obtido através da reação do triester com o sulfato de dietila	46
Figura 21 – Gráfico da Tensão Superficial versus o log natural da concentração da solução de Esterquat usadas para determinar a concentração micelar crítica	49

Figura 22 – Gráfico da Tensão Superficial versus o log natural da concentração da imidazolina usado para determinar a concentração micelar crítica (CMC)	49
Figura 23 – Curva de calibração para o experimento de adsorção	47
Figura 26 – Curva da Cinética de Adsorção do Esterquat	47
Figura 27 – Representação esquemática da isoterma de adsorção típica de quatro regiões	58

Lista de Tabelas

Tabela I – Balanço Hidrofílico-Lipofílico (ou Hidrofílico-Hidrofóbico). Valores de H e L para o cálculo do HLB.	17
Tabela II – Atribuição provável das principais bandas de absorção da 2ª síntese de esterquat	40
Tabela III – Atribuição provável das principais bandas de absorção da 1ª Síntese do Esterquat	40
Tabela IV – Atribuição provável das principais bandas de absorção do ácido esteárico	41
Tabela V - Atribuição provável das principais bandas de absorção da trietanolamina	41
Tabela VI – Nomes Químicos dos esterquats sintetizados neste trabalho	44
Tabela VII – Valores de HLB e Áreas de aplicação	47
Tabela VIII – Soluções de Esterquat e suas respectivas tensões superficiais	48
Tabela IX – Soluções de Imidazolina e as suas respectivas tensões superficiais	50

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Revisão Histórico Bibliográfica	3
2.2	Os Surfactantes e os Modificadores de Superfície	5
2.3	Tensões Superficial e Interfacial	9
2.4	Tensão Interfacial Sólido-Líquido	10
2.5	Tensão Interfacial Líquido-Líquido	13
2.6	O balanço hidrofílico – lipofílico (HLB) como critério de seleção de surfactantes.....	15
2.7	Amaciantes Têxteis.....	18
2.8	Esterquats	19
3	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO EXPERIMENTAL	22
4	PARTE EXPERIMENTAL	24
4.1	Materiais.....	24
4.2	Métodos.....	25
4.2.1.	Síntese do Surfactante	25
4.2.2.	Métodos para Análises do Éster e Esterquat	26
4.2.3.	Experimentos de Adsorção	30
4.2.4.	Difração de Raios-X (DRX)	30
4.2.5.	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR)	31
4.2.6.	Determinação da Concentração Micelar Crítica.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Estudo da Reação de Síntese do Esterquat	34

5.2	Caracterização Por FTIR do Esterquat.....	36
5.3	Difração de Raios X (DRX).....	42
5.4	Determinação do Balanço Hidrofílico-Lipofílico para os compostos sintetizados neste trabalho.	44
5.5	Determinação da Concentração Micelar Crítica para o Esterquat	48
5.6	Cálculo da Energia Livre Padrão para a formação da micela para o Esterquat	50
5.7	Determinação da Concentração Micelar Crítica para a Imidazolina	50
5.8	Cálculo da Energia Livre Padrão para a formação da micela para a Imidazolina.	52
5.9	Experimentos de Adsorção.....	53
6	CONCLUSÃO	57
7	PERSPECTIVAS	58
8	REFERÊNCIAS	59

1 Introdução

Os surfactantes ou tensoativos, esquematizados nas Figuras 1, são espécies químicas ativas, superficialmente, capazes de alterar a tensão interfacial, promovendo dissolução ou estabilização de suspensões e são de grande utilidade em formulação de tintas e vernizes, bem como de alimentos, fármacos e cosméticos.

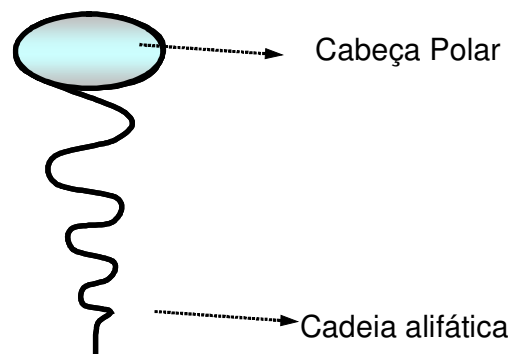


Figura 1. Modelo de um Tensoativo. (POLITO, 2004)

Em algumas aplicações, a tensão interfacial entre duas superfícies (ou de líquido-líquido ou sólido-líquido) pode ser tão alta que inviabiliza uma determinada formulação. Exemplo disso pode ser a adição de uma substância oleosa em água em que gotas de óleo se separam e o óleo forma uma camada superior estratificada (flutua, pois o óleo é menos denso que a água). Os modificadores de superfície que são adicionados no líquido e designados de Agentes Surfactantes ou Tensoativos, fazem com que o óleo se disperse em água.

Os Agentes Surfactante ou simplesmente surfactantes agem por redução da Tensão Superficial, estabilizando superfícies muito ativas. No caso do óleo na água (suspensões WO) ou água no óleo (suspensões OW) e impede a reaglomeração das gotas, formando a suspensão de óleo ou água (descontinuamente) em uma fase aquosa (oleosa) contínua. O fenômeno é de emulsificação do óleo em água e da água em óleo e tem aplicações diversas de grande importância. A grande família das substâncias caracterizadas como tensoativos (ou surfactantes) é bastante abrangente e

provavelmente, a que tem a perspectiva de um grande desenvolvimento em diversas áreas da tecnologia, quer seja na indústria de revestimentos, de alimentos, de fármacos e da nutracêutica.

Quimicamente, os Agentes Surfactantes podem ser:

1. Iônicos:
 - a. Catiônicos
 - b. Aniônicos
2. Não Iônicos, e
3. Anfóteros

O surfactante investigado neste trabalho se caracteriza como catiônico, ou seja, um éster quaternário de amônio. Sua ação surfactante ocorre em meio ácido.

O delineamento da redação deste trabalho constou de uma Introdução ao tema e uma ampla revisão com um breve histórico do tema e uma revisão fundamental mais detalhada do tema.

A Parte Experimental, quarta parte deste trabalho, descreve os reagentes e métodos bem como a instrumentação empregada.

A parte 5 mostram-se os resultados e a discussão do trabalho experimental. A última parte mostra a Conclusão e as perspectivas de trabalhos futuro.

Deve-se destacar que todo o desenvolvimento dos experimentos foi realizado nos laboratórios da *CAPUANI DO BRASIL*.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Revisão Histórico Bibliográfica

Há registros históricos do uso de sabões na Mesopotâmia, há mais de 2000 a.C. Já nos primeiros anos da era cristã, os gauleses ferviam sebo e cinzas para fabricar uma forma primitiva de sabão. Conhecido pelos romanos e fenícios e artigo de luxo na Idade Média, o sabão tornou-se produto de uso generalizado a partir do século XIX. Desde a segunda guerra mundial, a fabricação de sabão a partir de materiais naturais vem diminuindo em benefício do detergente sintético.

Em 1890, o químico alemão A. Kraft observou que pequenas cadeias de moléculas ligadas ao álcool funcionavam como sabão. Kraft produziu o primeiro detergente do mundo. Mas a novidade não passou na época de uma curiosidade química. Durante a Primeira Guerra Mundial, o bloqueio dos aliados cortou o suprimento de gorduras naturais, utilizadas para produzir lubrificantes. As gorduras de sabão foram substituídas e o produto tornou-se um artigo raro no país. Outros dois químicos alemães, H. Gunther e M. Hetzer retomaram as pesquisas de Kraft e lançaram em 1916 um detergente com fins comerciais, o Nekal, acreditando que seria usado apenas nos tempos de guerra. Mas as vantagens do detergente sintético sobre o sabão foram logo aparecendo.

(http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad2005_2/detergentes/detergentes.htm 11/06/2007 às 00:43)

Ao longo das décadas, embora o sabão se tenha mantido popular no que se refere à higiene pessoal, a sua utilização na lavagem da roupa e da louça foi diminuindo. E meados da II Guerra Mundial, foi substituído por detergentes sintéticos devido ao seu baixo custo e elevada eficácia. O primeiro detergente para lavar roupa foi o Tide, lançado nos Estados Unidos, em 1946.

No início dos anos 50, o alquilbenzeno, de origem petroquímica, tornou-se disponível, sendo transformado no alquilbenzeno sulfonado de sódio. O alquil benzeno inicialmente desenvolvido tinha cadeia lateral ramificada, o que dificultava sua

degradação no meio ambiente. Por volta dos anos 60, foi desenvolvido o alquilbenzeno com cadeia lateral linear, mais prontamente biodegradável, ainda utilizado atualmente.

Com um arranque modesto, o uso de detergentes ligeiramente se popularizou.

Desde então, a busca de métodos de lavagem rápida e eficaz, levou os fabricantes a investir na pesquisa e desenvolvimento de novos produtos que facilitassem as tarefas domésticas.

Durante o ano de 1955, o produto da marca Omo foi lançado em Portugal. Sendo o primeiro detergente para a roupa, adotou a difícil tarefa de tentar inverter a tendência de compra das tradicionais barras de sabão e levar as donas de casa a optar pelo detergente. Com a introdução das máquinas de lavar roupa em Portugal, as várias marcas de detergentes alastram-se a outros segmentos.

É importante ressaltar que aspectos econômicos e ambientais primam por produzir surfactantes que sejam eficientes nas suas funções específicas e que sejam facilmente degradáveis. A preocupação com o meio ambiente é um fator importante e cada vez mais cogitado, o que justifica a produção de surfactantes não tóxicos e biodegradáveis.

Em 1963, nascia uma nova geração de detergentes em pó. Pela primeira vez, a protease comercializada pela Nordisk - divisão de enzimas, hoje Novozymes, uma empresa do mesmo grupo, porém independente, foi introduzida num sabão em pó.

De uma maneira crescente, o mercado para produtos de limpeza tem vindo a evoluir nos últimos anos, registrando índices de crescimento constante, em resultado do desenvolvimento e lançamento de novos produtos. Fórmulas mais eficazes, embalagens atrativas e recicláveis, aberturas direcionadas, são fatores de extrema importância no mercado de produtos de higiene doméstica.

Também as questões ecológicas têm vindo a desempenhar um papel cada vez mais importante na evolução do mercado dos detergentes. As recentes preocupações com meio ambiente impostas pelas legislações ambientais, levou à proliferação de produtos de limpeza doméstica baseados em ingredientes biodegradáveis e considerados menos nocivos para a natureza.

(http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad2005_2/detergentes/detergentes.htm 11/06/2007 às 00:43)

2.2 Os Surfactantes e os Modificadores de Superfície

Os conceitos ligados a propriedades de superfícies desde a pele dos animais e humanos, paredes de células e até de substratos (madeiras, metais e outros materiais) são descritos pela CIÊNCIA DA MOLHAGEM.

A “Ciência da Molhagem” remonta do início do século XIX (\cong 1805) com os estudos de THOMAS YOUNG (Médico e depois Geômetra e Físico Inglês) e PIERRE SIMON de LAPLACE (Matemático, Físico e Astrônomo, francês que usava Equações Diferenciais). Associa-se o conceito de energia de interfaces e equilíbrios de gotas sobre superfícies a serem “molhadas”. (POLITO, 2004)

A uma concentração baixa o surfactante é uniformemente distribuído, enquanto que se estiver em concentrações elevadas, o surfactante forma micelas. A concentração a partir da qual se inicia o processo de formação das micelas, ao qual se dá o nome de micelização é chamada de CMC (Concentração Micelar Crítica) que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante. A formação das micelas pode ser vista como um mecanismo alternativo à adsorção em interfaces, mediante o isolamento do contacto com a água dos grupos hidrofóbicos, reduzindo-se assim, a energia livre do sistema. É um fenômeno considerado de grande importância uma vez que as moléculas de surfactante se tornam muito diferentes quando presentes em micelas ou unidades livres em solução. (PORTER, 1994)

As micelas são esferas de agregados de moléculas caracterizadas por um núcleo hidrofóbico e uma superfície externa hidrofílica. Numa micela, a parte da cabeça (grupo hidrofílico) encontra-se em contato com a água enquanto que a parte da cauda, como é hidrofóbica, encontra-se no interior da micela. Assim, quando um surfactante, em solução aquosa, é adsorvido, a superfície hidrofóbica normalmente orienta o grupo hidrofóbico para a superfície e expõe o grupo polar à água. A superfície torna-se assim hidrofílica e, como resultado, a tensão superficial entre a superfície e a água é reduzida.

A classificação primária dos surfactantes é feita de acordo com a natureza iônica do grupo cabeça polar, sendo designados de aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfotéricos, conforme esse grupo da cabeça seja um anion, cátion, não tenha carga ou contenha dois grupos de carga de diferente sinal, respectivamente. (PORTER, 1994)

Os surfactantes mais utilizados são os surfactantes aniônicos e catiônicos. Ambos têm um papel na desinfecção pois podem inativar células vivas e alterar as propriedades da superfície de adesão e, por este motivo, contribuir para prevenir a adesão e promover o destacamento de células aderidas. Os surfactantes aniônicos reduzem a permeabilidade da parede celular e podem dissolver a membrana celular. Os surfactantes catiônicos adsorvem à superfície da membrana celular e reagem com os fosfolípidos que compõem a membrana citoplasmática e, também, reagem quimicamente com a carga negativa dos íons associados à parede celular. A força eletrostática estabelecida entre o químico e a célula cria “stress” na parede levando à lise celular e conseqüentemente à morte da célula.

Os compostos quaternários de amônio representam (QAC's) o grupo dos surfactantes catiônicos e manifestam, normalmente, atividade antimicrobiana. Os QAC's causam a morte celular por desnaturação das proteínas, alterando a permeabilidade da parede celular e reduzindo a entrada normal de nutrientes na célula. Conseqüentemente, há liberação de K^+ intracelular e de outros constituintes intracelulares e induzindo-se a autólise celular.

A atividade antimicrobiana do QAC's depende da sua estrutura e tamanho, mas depende, especialmente, do comprimento da cadeia longa do grupo alquila. A eficácia dos QAC's aumenta com a temperatura e o pH, sendo as condições alcalinas as mais favoráveis. A $pH < 3$ os QAC's são praticamente ineficientes. (PORTER, 1994)

Os Estudos de YOUNG: Energia associada a interações mútuas sólido-líquido, explicam como uma “partícula ou gota de óleo” hidrofóbica não molhada pela água, provoca um aglomerado de moléculas de surfactantes e a partícula sai para água, se solubiliza, como indica a Figura 2. (POLITO, 2004)

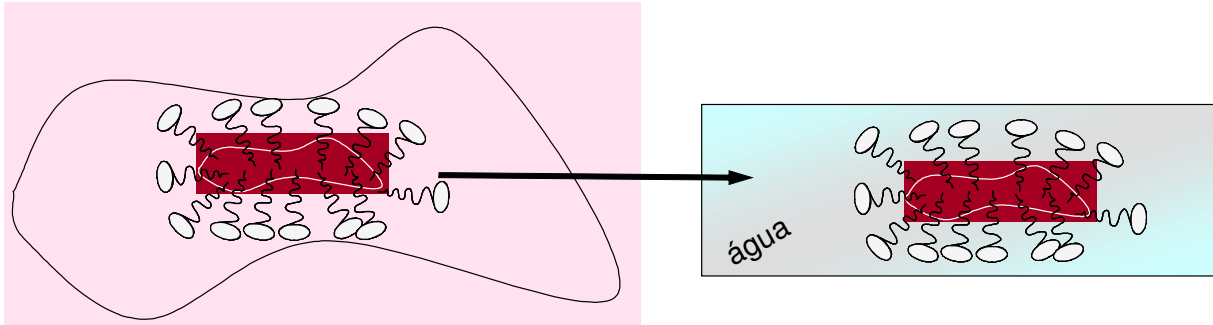


Figura 2. Ação solubilizante/dispersante/molhante de um Tensoativo (POLITO, 2004)

Uma melhor visualização da ação surfactante está descrita na Figura 3. A Figura 4 descreve melhor os tipos de agentes surfactantes (classificação dos tensoativos)

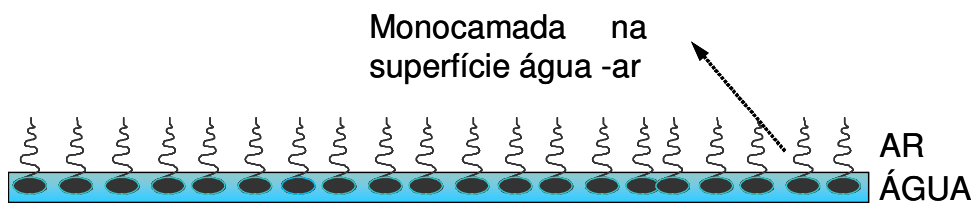


Figura 3. Estrutura de um material tensoativo na superfície da água ou de um solvente "forte"(polar). (PORTER, 1994)

SURFACTANTE (TIPO)	SÍMBOLO	
	TERMINAÇÃO HIDROFÓBICA	TERMINAÇÃO HIDROFÍLICA
1. IÔNICO	1(A). ANIÔNICO $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_x-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}^- \end{array} \text{NH}_4^+$ PORÇÃO ANIÔNICA CONTRA ÍON	
	1(B). CATIÔNICO $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_x-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_3^+ \end{array} \text{Cl}^-$ PORÇÃO CATIÔNICA CONTRA ÍON	
2. NÃO IÔNICO	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{OH}$	
3. ANFÓTERO	$(\text{NH}_2-\text{CH}_2)_x-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	

Figura 4: Diagrama representativo das principais categorias de aditivos surfactantes. (POLITO, 2004)

2.3 Tensões Superficial e Interfacial

A existência de forças de atração de curto alcance tipo van der Waals entre as moléculas, responsáveis pela existência do estado líquido, é um fato bastante conhecido. Os fenômenos de tensão superficial e tensão interfacial são prontamente explicáveis em termos dessas forças. As moléculas situadas no interior de um líquido estão, em média, sujeitas a força de atração iguais em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas, por exemplo, numa superfície de separação líquido-ar estão submetidas a forças de atração não balanceadas ou não equilibradas, do que resulta uma força em direção ao interior do líquido. O maior número possível de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido; a superfície tenderá, por isso, a contrair-se espontaneamente. Isso também explica por que gotículas de um líquido ou bolhas de um gás tendem a adquirir uma forma esférica.

A tensão superficial exerce um papel importantíssimo na físico-química das superfícies. A tensão superficial de um líquido é definida muitas vezes como a força que atua ortogonalmente a qualquer segmento unitário imaginado na superfície do líquido. Entretanto, essa definição (embora apropriada aos casos de filmes líquidos, como nas espumas) conduz a erros, pois não existe uma membrana elástica ou uma força tangencial como tal numa superfície de um líquido puro. É mais conveniente definir tensão superficial e energia livre superficial como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo isotérmico reversível.

As mesmas considerações são válidas para a superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis. Novamente teremos forças intermoleculares não em equilíbrio, mas agora de intensidade menor. As tensões interfaciais normalmente se situam entre as tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão.

O modelo descrito acima implica numa situação estática. Entretanto, devemos constatar que uma superfície líquida aparentemente em repouso se encontra na realidade em estado de grande turbulência, ao nível molecular, como resultado do movimento de partículas entre o interior e a superfície, e entre a superfície e a fase vapor. A permanência de uma molécula na superfície de um líquido é, em média, cerca de 10^{-6} segundos (SHAW, 1975).

Os líquidos tendem a adotar formas que tornem mínima a área superficial, de modo que o número máximo de moléculas fique no interior da fase líquida envolvidas com as moléculas vizinhas e interagindo entre si. Levando-se em consideração que a esfera é a forma que tem menor área superficial para um dado volume, as gotículas de líquido tendem a ser esféricas. A superfície atua como uma membrana elástica, com forças agindo tangencialmente à mesma. Para trazer moléculas do interior para a superfície é necessário que se realize trabalho entre as forças coesivas do líquido. Segue-se que as porções superficiais do líquido têm maior energia livre que a massa do mesmo. Esta energia livre superficial extra é mais comumente descrita dizendo que existe uma Tensão Superficial agindo paralelamente à superfície, opondo-se a qualquer tentativa de estendê-la. Tensão superficial é uma força por unidade de comprimento. Se tensão superficial é γ , o trabalho realizado sobre a superfície para ampliá-la de um valor dA é $dW = \gamma dA = dG$, então:

$$\gamma = \frac{dG}{dA} = \frac{dW}{dA}$$

Em que dG é a variação de energia livre e a unidade de tensão superficial no sistema CGS é dina.cm^{-1} .

2.4 Tensão Interfacial Sólido-Líquido

Um sólido, a não ser que seja pastoso, tem menor grau de liberdade que o líquido. Ele não pode se encolher para satisfazer sua tensão superficial, compulsivamente. Mas, mesmo assim, existem forças que tendem a puxar sua superfície para dentro do volume. Essas forças de superfície não balanceadas resultam em energia livre de superfície. Uma das características ao estado sólido, é não ter tanta regularidade (como no caso dos líquidos) superficial. Sua Energia Livre pode variar de um ponto para outro, dentro de um espaço (área) que delimita um volume. Os métodos

diretos para determinar tensão superficial de sólidos não são tão acessíveis, existindo, apenas, como viáveis, os métodos indiretos. As avaliações de tensão superficial evidenciam que os sólidos têm valores consideravelmente maiores que os líquidos (GREG, 1991).

As superfícies de metais limpos (ou óxidos metálicos) têm grande energia de superfície (atingindo valores de centenas de dinas por centímetro, usualmente). São facilmente “molháveis”, por polímeros ou soluções poliméricas que têm baixa energia livre de superfície (ou baixa tensão superficial). Uma das maiores dificuldades encontradas são os casos de aplicação de materiais de revestimento sobre superfícies com baixa energia livre. A Figura 5 exemplifica esta situação. (POLITO, 2004)

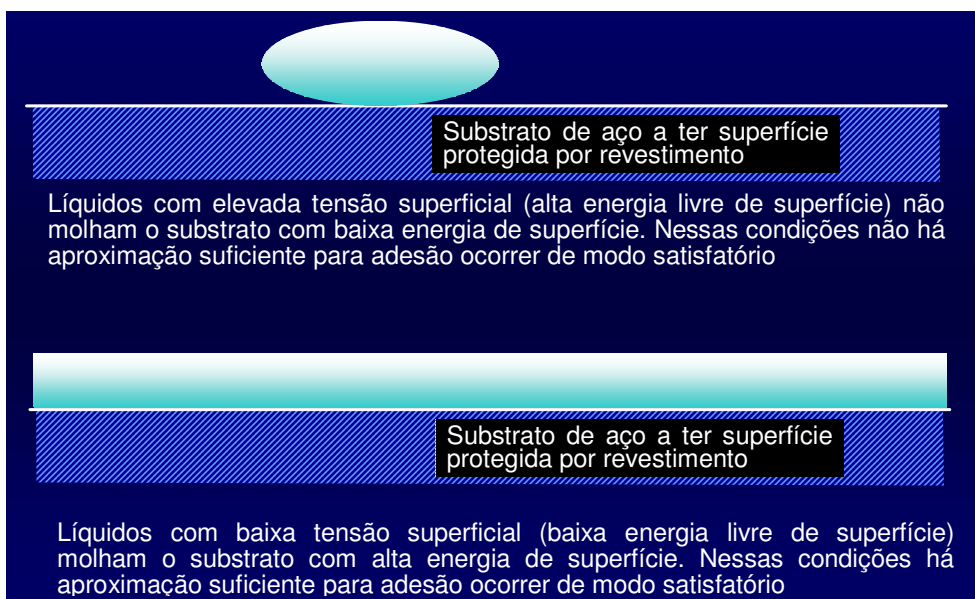


Figura 5. Efeitos de molhagem em relação à energia de superfície.

Quando um volume de um líquido entra em contato com um sólido (Figura 6), a Tensão Superficial do Sólido $\gamma_{\text{SÓLIDO}}$ tenta fazer com que o líquido se espalhe pela

superfície. Essa Força é oposta à Tensão superficial do líquido $\gamma_{\text{LÍQUIDO}}$ que tenta reduzir a superfície do líquido sobre o sólido. O resultado é um balanceamento entre as várias forças envolvidas (POLITO, 2004). A tensão Interfacial: $\gamma_{\text{SÓLIDO-LÍQUIDO}}$ pode ser assim expressa:

$$\gamma_{\text{LÍQUIDO}} = \gamma_{\text{SÓLIDO-LÍQUIDO}} + \gamma_{\text{LÍQUIDO}} \cdot \text{COSENO } \theta$$

Se a tensão superficial de um líquido é muito grande, a gota do líquido tende a ficar com a forma elipsoidal, como no caso da gota de água sobre uma pintura de um carro, polida, limpa e encerada. Ou seja, a gota de água tem elevada tensão superficial e molha a menor área possível da pintura. Isso porque a cera de polir forma uma película fina sobre a tinta, com um valor muito pequeno de energia de superfície.

Se a superfície tiver alta energia (por exemplo um metal polido e desengraxado) um filme de revestimento, com energia livre de superfície abaixo de 20 dinas por centímetro, molha bastante a superfície metálica, facilitando a adesão do filme no metal.

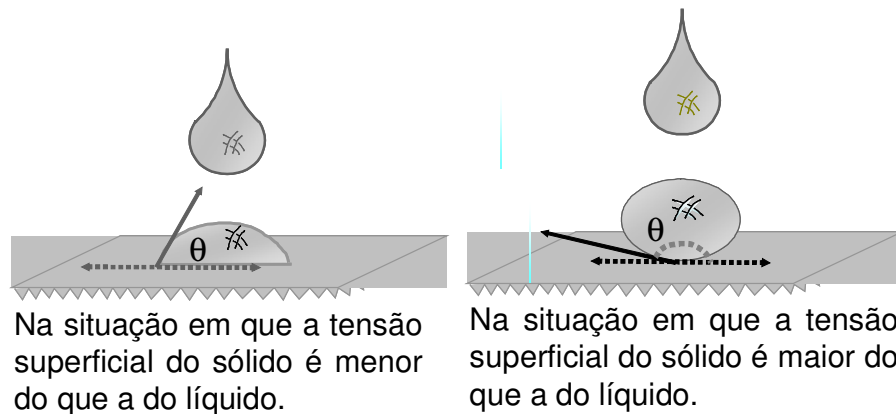


Figura 6. Ângulo de contato-molhamento de superfícies sólidas pelos líquidos

2.5 Tensão Interfacial Líquido-Líquido

A Tensão Interfacial de dois líquidos em contato entre si (L_1 e L_2) está descrita na Figura 7, com os comentários pertinentes. Deve-se destacar o fato de que as moléculas na superfície dos dois líquidos não sofrem apenas a atração pelas moléculas internas (do próprio líquido), mas, também, a atração das moléculas do outro líquido imiscível. É o que se mostra em relação à M_1 sendo atraída por M_2 e M_2 sendo atraída por M_1 . Devido a essa condição de forças, enquanto que ambos os líquidos mantêm sua tendência de contrair a área da superfície, a capacidade de atração entre os dois líquidos provoca alteração (para menos) na magnitude dos efeitos contráteis de área (comparativamente àqueles existentes para os dois líquidos em relação ao ar). O fato é que a magnitude das Forças Interfaciais entre os dois líquidos é reduzido, comparativamente às suas respectivas Tensões Superficiais.

A interface entre dois líquidos, contém uma certa quantidade de energia, que é designada de *Tensão Interfacial*. Essa Tensão Interfacial é a *Medida da Energia Livre de Superfície*, por unidade de área, contida na interface entre dois líquidos não miscíveis. Essa “Tensão Interfacial” é a equivalente medida de Energia Livre de Superfície Líquido-Gás aplicada à Interfaces Líquido-Líquido.

Na maior parte dos casos, a tensão interfacial entre dois líquidos é igual à diferença entre suas Tensões de Superfície.

Quanto maior for a atração entre dois líquidos, menor será o valor da tensão interfacial.

Quando as forças de atração intermoleculares entre os dois líquidos são maiores do que as forças de atração intramoleculares, os dois líquidos se tornam miscíveis (ou seja, um deles se mistura no outro e desaparecem as interfaces líquido-líquido). Quando há atração entre as duas interfaces de dois líquidos, uma certa quantidade de energia é necessária para separá-los (ou seja, realiza-se trabalho). Quanto mais baixa for a Tensão Interfacial, mais fortemente unida estão as duas interfaces e maior será a adesão entre essas duas interfaces. (POLITO, 2004)

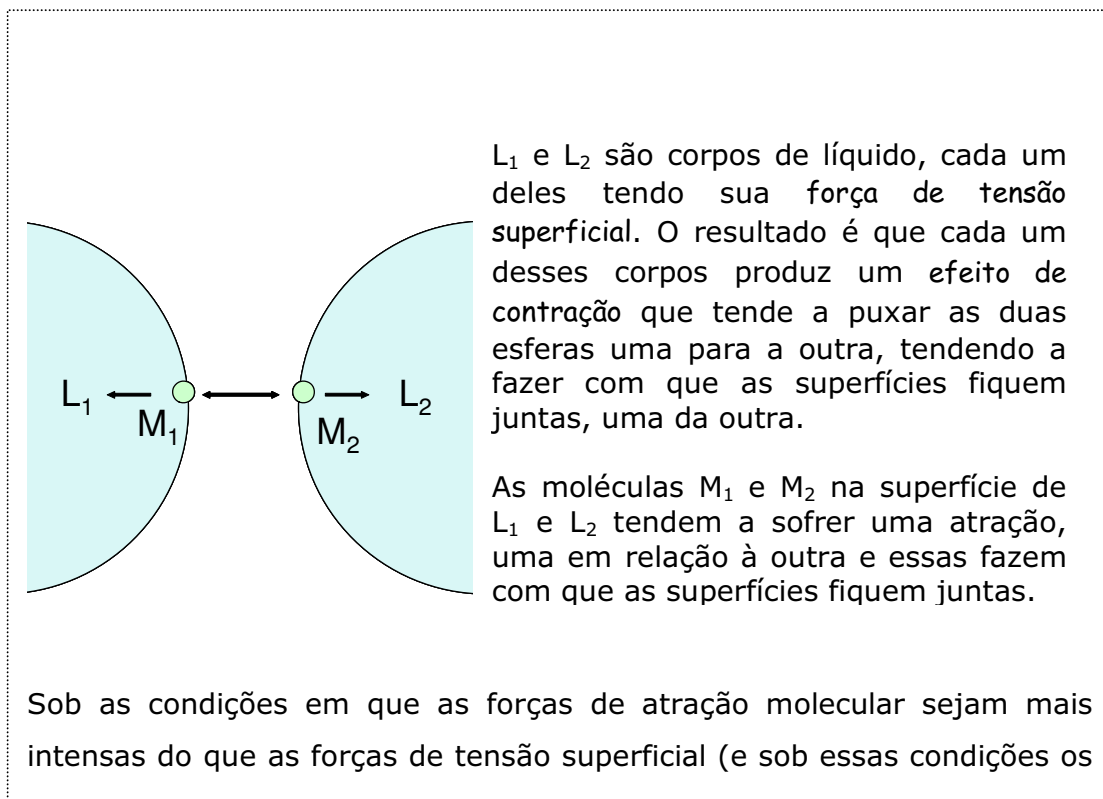


Figura 7. Tensão Interfacial

2.6 O balanço hidrofílico – lipofílico (HLB) como critério de seleção de surfactantes

Um tema extremamente importante que serve de guia na seleção do agente surfactante, é a aplicação do Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB), que estabelece uma classificação para os surfactantes. Essa classificação foi sugerida na década de 1950, sendo que cada surfactante recebe um número que estabelece relações quantitativas entre o tamanho relativo da cadeia e a influência da porção hidrofílica em contraposição à influência da porção hidrofóbica (lipofílica). A Tabela I ilustra o Significado do Balanço Hidrofílico-Lipofílico. (POLITO, 2004)

Este método se correlaciona bem com a regra de Bancroft's, que afirma que a fase externa de uma emulsão (contínua) será aquela em que o agente emulsificante (surfactante) é o mais solúvel. Cada surfactante é então classificado de acordo com esta escala. As misturas de surfactantes são atribuídos um número de HLB com base no peso proporcional. Aos grupos moleculares funcionais (por exemplo, -OH, -COONa, -CH₂-, etc) tem também sido atribuídos números de HLB. O número de HLB empírico é calculado adicionando 7 à soma algébrica dos números dos grupos funcionais dados na Tabela I.

A aproximação empírica do HLB é ainda muito popular em função da sua extrema simplicidade, mas ele não leva em conta os efeitos do tipo e concentração do eletrólito, temperatura e outros fatores. (KANICKY et al, 2001; MACEDO et al, 2005)

Surfactantes hidrofílicos tem alto valor de HLB (geralmente acima de 10), enquanto surfactantes lipofílicos tem valores que se estendem de 1 a 10. Surfactantes que tem um balanço entre suas porções lipofílicas e hidrofílicas são extremamente eficientes como agentes emulsificantes por causa de sua tendência a concentrar-se na interface óleo água.

Por outro lado, o sistema HLB nunca provém informações no que se refere a quantidade de agentes emulsionantes que uma emulsão deve conter. Depois de determinar a mistura correta dos surfactantes necessários para gerar o HLB ideal para um sistema emulsificado, denominado HLB crítico [cHLB], formulações diferentes devem ser preparadas com o mesmo cHLB, mas com a concentração variada dos

componentes da fórmula. O sistema escolhido deve ser uma combinação de maior estabilidade e uma menor quantidade de surfactantes. (MACEDO et al, 2005)

A estabilidade de uma emulsão deve ser realizada por dois métodos: estudos de estabilidades longo e curto. A análise de estabilidade longa consiste em observar as variações visuais e microscópicas durante um longo período pré-estabelecido. Já a análise de estabilidade curta, consiste em submeter às emulsões a testes de centrifugação a diferentes rotações. (MACEDO et al, 2005)

Tabela I. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (ou Hidrofílico-Hidrofóbico). Valores de H e L para o cálculo de HLB

GRUPO HIDROFÍLICO		GRUPO LIPOFÍLICO	
FÓRMULA	VALOR DE H	FÓRMULA	VALOR DE L
$\begin{array}{c} \text{ONa} \\ \\ \text{S} - \end{array}$	39,0	$-\text{CH}-$	0,47
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{K}-\text{O}-\text{C}-\left[\text{CH}_2\right]_2-\text{CH}_3 \end{array}$	21,0	$-\text{CH}_2-$	0,47
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{Na}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	19,0	$-\text{CH}_3-$	0,47
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	2,1	$=\text{CH}-$	0,47
$\text{HO}-$	1,9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left[\text{CH}_2-\text{C}\right] \\ \\ \text{HO} \end{array}$	0,47
$-\text{O}-$	1,3		
$\left[\text{OCH}_2-\text{CH}_2\right]-$	0,36		

Fórmula para o Cálculo de HLB:
$$\text{HLB} = 7 + \sum \text{H} - \sum \text{L}$$

Exemplo: Estearato de Sódio (Sabão Metálico) que pode ser calculado como:

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{Na}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\left[\text{CH}_2\right]_{16}-\text{CH}_3 \end{array}$$

$$\sum \text{H} = (19 \times 1) \quad \sum \text{L} = (0,47 \times 16) + 0,47 \times 1$$

$$\text{HLB} = 7 + (19 \times 1) - (0,47 \times 16) + 0,47 \times 1 =$$

$$\text{HLB} = 7 + 19 - (7,52 + 0,47) = 18,01$$

2.7 Amaciantes Têxteis

Amaciantes oferecem uma variedade de características desejáveis às roupas, a mais óbvia sendo uma sensação de melhoria no tato, quando o tecido é friccionado sobre pele. O uso de perfumes ou agentes mascarantes, podem proporcionar uma percepção de frescor aos consumidores.

A história dos amaciantes têxteis está associada com a conversão dos detergentes a base de sabões. Desde épocas antigas, as roupas eram lavadas com sabões (sabões de ácidos graxos de sódio) a mão, e posteriormente com uma máquina de lavar roupas. Por volta de 1945, detergentes sintéticos, primeiramente baseados em alquilbenzenossulfonatos tão bem quanto outros surfactantes, começam a surgir em função das máquinas de lavar roupas na América do norte. A nova geração dos detergentes foi formulada com “builders”, isto é, agentes sequestrantes tais como, fosfato, carbonato, ou citrato, com o objetivo de reduzir a deposição dos sabões e alquilbenzenossulfonatos de sais de cálcio e magnésio insolúveis.

A presença de agentes sequestrantes resultou numa redução significativa na quantidade de sabões de cal deixados sobre as roupas. Contudo, máquinas de lavar roupas, associadas com formulações de detergentes otimizadas, conduziu a uma melhoria na remoção de óleos, barro e outros lubrificantes de fibra natural. Todos estes resíduos contribuía para o amaciamento do tecido e sua remoção aumentou a sensação mais áspera conferida aos tecidos. (ACKERMAN, 1983)

O grande uso de surfactantes baseados em quaternários de amônio é como ativo em formulações de amaciantes de tecidos para uso doméstico. Quaternários de amônio podem ser feitos num equipamento simples sobre condições brandas pela reação de uma amina terciária com um haleto orgânico ou sulfato orgânico. A Figura 8 mostra a síntese de quaternários de amônio.

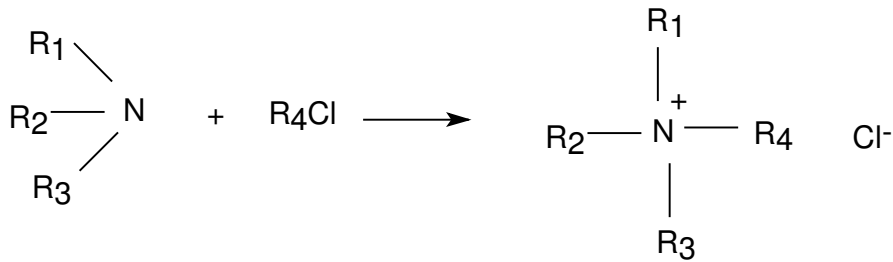


Figura 8: Preparação de compostos quaternários de amônio

2.8 Esterquats

Em anos recentes, surfactantes catiônicos do tipo esterquat tiveram um crescimento importante como matéria-prima não apenas porque tem boa compatibilidade dermatológica e também condicionam a pele e o cabelo, mas especialmente porque eles melhoram as propriedades sensoriais de amaciamento das fibras têxteis. Os esterquat usados para este propósito são ésteres quaternizados com ácidos graxos de cadeia longa (faixa de C12-C20) que, infelizmente, algumas vezes mostram algumas desvantagens nas formulações, e separação das emulsões são observados quando as formulações são estocadas por um período longo de tempo, particularmente sobre altas temperaturas, que são indesejáveis para o consumidor. (CHUNG, 1998)

Os esterquats são produzidos pela quaternização de ésteres com sulfato de dimetila (DMS). Os ésteres são preparados pela esterificação de trietanolamina com ácidos carboxílicos de cadeia longa, tais como ácido palmítico, ácido oléico e ácido esteárico. Sua toxicidade (LD_{50} é 2.000 ppm) contra alga e peixe, sendo significativamente menor que quaternários de amônio tais como cloreto de hexadeciltrimetilamonio [LD_{50} (LD_{50} = Dose letal (Lethal Dose 50%) (mg/kg) é 475 ppm)] (CHUNG, 1998).

A síntese do esterquat (Figura 09) envolve uma reação de esterificação seguido de uma reação de quaternização com sulfato de dimetila ou sulfato de dietila.

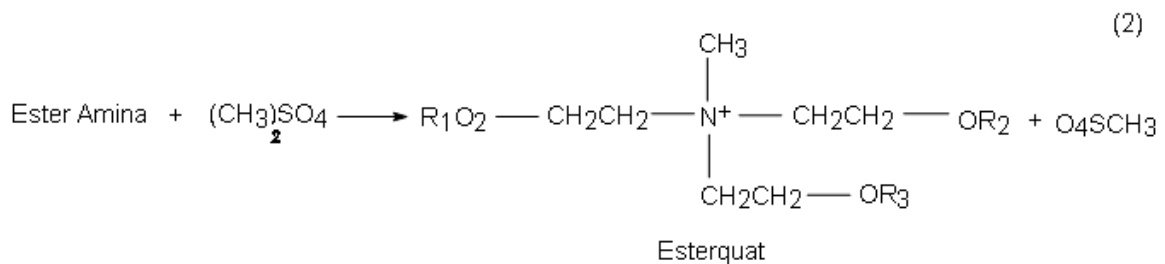
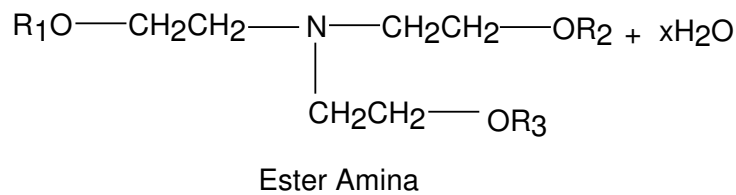
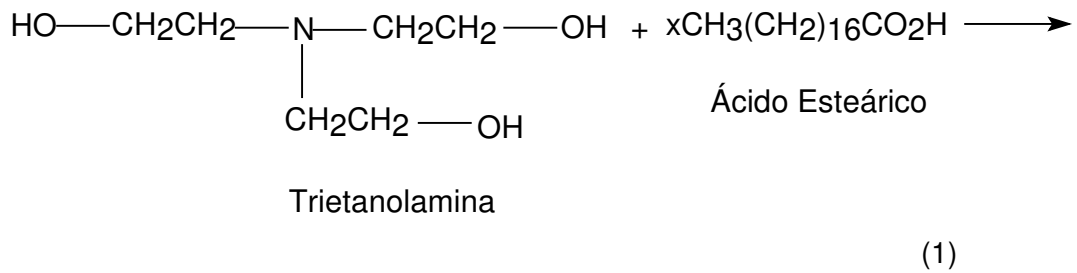


Figura 9: Síntese de Esterquats.

Em que: $R_1 = C_{17}H_{35}CO$, R_2 e $R_3 = H$ no monoéster, R_1 e $R_2 = C_{17}H_{35}CO$, $R_3 = H$ no diéster, R_1 , R_2 e $R_3 = C_{17}H_{35}CO$ no triéster.

A biodegradabilidade anaeróbica tão bem quanto à toxicidade numa bactéria anaeróbia de surfactantes catiônicos comerciais tem sido investigados aplicando o sistema teste proposto pelo ECETOC. O método ECETOD de teste de degradação anaeróbica se baseia no conteúdo de carbono da substância teste. Este método avalia a extensão da biodegradação anaeróbica final resultante na produção de CH_4 e CO_2 . (Garcia et al, 2000)

Estudo foi realizado por Garcia e seus colaboradores em 2000, sobre a biodegradação anaeróbica e toxicidade de cloreto de dimetil amônio de sebo hidrogenado e dois esterquats. Um sistema teste contendo sólidos do município

digeridos como fonte de bactéria anaeróbia, baseada no método proposto ECETOC, foi aplicado. Para os esterquats estudados, alto nível de biodegradação foi obtido e nenhum efeito tóxico na bactéria anaeróbia foi observado, a não ser em concentrações maiores testadas. Ao contrário, cloreto de dimetil amônio de sebo hidrogenado não foi degradado nas mesmas condições teste proposta no método ECETOC. (Garcia et al, 2000).

Os esterquats tem um alto grau de biodegradabilidade, e também um alto grau de eficácia em amaciamento de fibras naturais e sintéticas, tais como cabelo, fibras têxteis e papel. (MISHRA, 2006)

3 Objetivos e Justificativas do Trabalho Experimental

O trabalho desenvolvido visou investigar a síntese de um material tensoativo especial empregando-se como matéria prima ácidos graxos (especialmente esteárico) a alcanolamina (trietanolamina -TEA). Este tensoativo foi devidamente caracterizado visando aplicação sob diferentes condições especialmente visando segmentos tecnológicos industriais tais como:

- Indústrias têxtil (amaciante de tecidos)
- Indústria de Cosméticos,
- Flotação (como agente de separação da calcita) em mineração

Do ponto de vista químico, o material surfactante investigado neste trabalho é do Tipo Catiônico, ou seja, materiais surfactantes que, como o próprio nome diz, dissociam-se em solução, formando cátions. O arranjo molecular é que atribui ao surfactante as características hidrofílicas e hidrofóbicas que se devem a grupos ou sítios hidrofílicos, tais como hidroxilas e éteres.

No trabalho desenvolvido a programação experimental foi feita de acordo com a composição da mistura, na proporção de 3 mols do ácido esteárico para 1 mol de TEA (mistura 3:1) cuja reação é uma esterificação. Neste tipo de reação ocorrerá a formação de espécies esteramínicas.

Um dos objetivos do trabalho desenvolvido foi submeter o material tensoativo sintetizado a uma caracterização química por métodos clássicos e por análise instrumental (FTIR) e avaliar propriedades que atendem aos requisitos de surfactantes e que atendam à especificação de aplicação em termos de Balanço Hidrofílico/Hidrofóbico. Para tanto, o tensoativo sólido tem suas propriedades dependentes dos reagentes empregados, e sua massa molar média correlacionada com a massa molar do ácido graxo empregado e da razão molar utilizada.

Essas e outras características serão avaliadas em associação com o conceito de HLB para a perfeita indicação do surfactante visando uma determinada aplicação industrial.

4 Parte Experimental

4.1 Materiais

- Surfactante catiônico, esterquat, sintetizado neste trabalho;
- Adsorvente usado foi o papel de filtro Whatman-125 mm de diâmetro cat^o1002125;
- Azul de dissulfina ($C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$);
- Brometo dimidium P.A. ($C_{20}H_{18}BrN_3$);
- Solução de metanol a 10% v/v;
- Água destilada;
- Lauril Sulfato de Sódio 99,9%;
- Indicador misto;
- Clorofórmio P. A;
- Ácido Sulfúrico 98%;
- Fenolftaleína;
- Tensiômetro de Nouy Modelo A. Kruss-2m (Instrumento N^o 847720) tipo K8451.
- Equipamento Infravermelho Nicolet Impact 400
- Espectrofotômetro Infravermelho:Thermo Nicolet IR 200;
- Equipamento UV-Vis Perkin Elmer Spectrometer Lambda 14 P;
- Difratorômetro Raios X Siemens D5000.

4.2 Métodos

4.2.1. Síntese do Surfactante

Na síntese do esterquat (Figura 10), a proporção estequiométrica adotada foi 3:1 (ácido esteárico: trietanolamina), na ausência e presença de catalisador ácido (ácido hipofosforoso).

801 g de ácido esteárico foram introduzidos num balão de vidro sob atmosfera de nitrogênio e 224 g de trietanolamina sob agitação. A mistura foi aquecida por 4 h a 170°C para remover a água da reação. O produto (989g) resultou num esteramina de cor amarela, que consiste basicamente de ésteres mono, di e triesterificados.

A reação de quaternização da esteramina foi feita com sulfato de dietila, que foi adicionado 130 g para reagir com a esteramina. Durante a quaternização a temperatura não ultrapassou os 85°C por 2 h. O produto resultante foi uma esteramina 80% (1.129g).

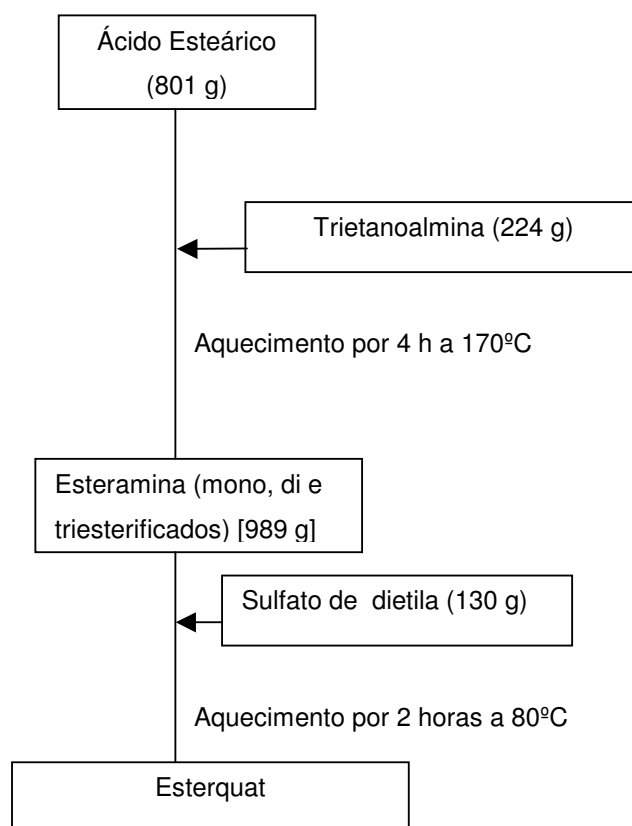


Figura 10: Fluxograma da parte experimental da síntese do Esterquat

4.2.2. Métodos para Análises do Éster e Esterquat

Durante a primeira reação (trietanolamina + ácido esteárico), foi acompanhado-se a % de acidez. Segue abaixo método de análise adotado.

Análise do Índice de Acidez

Índice de acidez é o número em miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos contidos em um grama de amostra.

Reagentes:

- i. Solução de Hidróxido de Sódio 0,1N
- ii. Etanol

Vidraria:

- i. Erlenmeyer de 125 mL
- ii. Bureta de 25 mL

Cálculos:

$$\% \text{ de acidez} = \frac{V \times Fc \times N \times 56,10}{m \text{ Amostra} \times 10}$$

Sendo:

V = volume de KOH 0,1N gasto na titulação (mL)

Fc = fator de correção da solução de KOH 0,1N

N = normalidade da solução de hidróxido de potássio

m Amostra = massa da amostra (gramas)

Determinação do Conteúdo de Matéria Ativa Catiônica

Vidraria

- i. Proveta de 100 mL;
- ii. Bureta de 25 mL;
- iii. Pipeta de 10mL

Reagentes

- i. Clorofórmio
- ii. Solução padronizada de Lauril Sulfato de Sódio (0,004 mol/L): Pesou-se entre 1,14 a 1,16 g de lauril sulfato de sódio e dissolveu em 200 mL de água. A massa pesada foi transferida analiticamente para balão volumétrico e acertado o menisco com água.
- iii. Solução padronizada de cloreto de benzetônio (0,004 mol/L): O cloreto de benzetônio foi seco a 105°C, pesado 1,792, dissolvido em água , diluído para 1 L
- iv. Solução de Indicador Misto.

O indicador misto foi preparado através da adição de 0,25 gramas de azul de dissulfina em 25 mL de metanol 10% v/v sendo aquecido a temperatura de 40°C. Em outro béquer pesou-se 0,50 gramas de brometo de dimídio e dissolveu-se em 25 mL de metanol 10% sendo aquecido a temperatura de 40°C. As duas soluções foram transferidas para um balão volumétrico de 250 mL e completou-se o volume com metanol 10%.

Num balão volumétrico de 500 mL adicionou-se 20 mL da solução concentrada de indicador misto. Em seguida foi adicionado lentamente 3 mL de ácido sulfúrico concentrado. Completou-se o volume com água destilada.

Procedimentos

Padronização da solução de lauril sulfato de sódio

Foi pipetado 10 mL de solução padrão de benzetônio numa proveta de 100 mL. Adicionou-se 15 mL de clorofórmio e 10 mL de indicador misto e agitou-se por 30 segundos. A solução de Lauril Sulfato de Sódio da bureta foi adicionada lentamente inicialmente em porções de 0,5 mL. Depois de cada adição, agitava-se por 30 segundos a proveta e em seguida aguardava a fase clorofórmica separar-se, sendo que inicialmente sua cor era azul. No ponto final da titulação a fase clorofórmica é acinzentada. A Figura 11 ilustra uma titulação em duas fases, sendo que o titulante é o Hyamine e o analito é o Lauril Sulfato de Sódio.

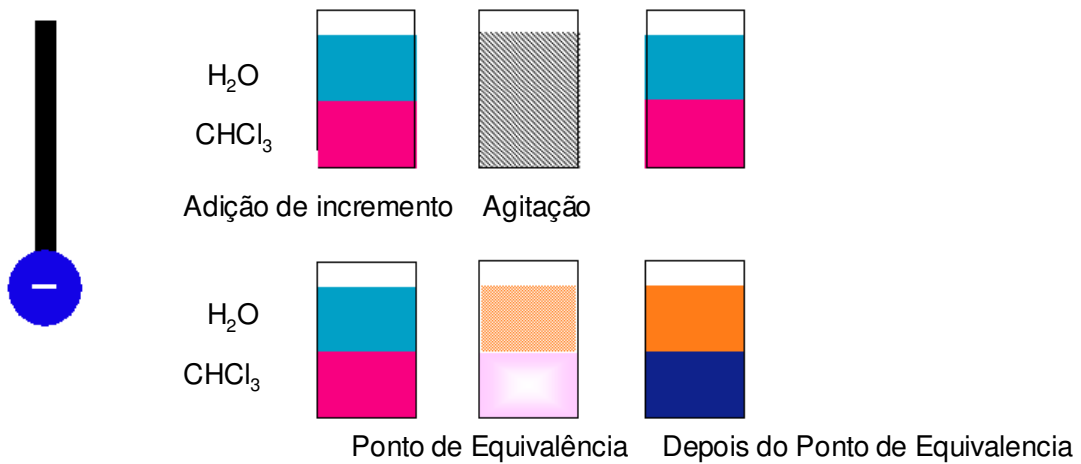


Figura 11: Ilustração da titulação em duas fases para a determinação da concentração de surfactantes aniônicos e catiônicos

Determinação do Teor de Amina Livre

A característica mais importante das aminas é a sua basicidade onde as aminas mais comuns são suficientemente básicas para reagir com ácidos minerais e formar sais que são solúveis em água ou álcool. Neste caso a % de amina livre é determinada através da neutralização com ácido clorídrico, utilizando azul de bromofenol como indicador.

Pesou-se em torno de 5 g do surfactante a ser analisado, adicionou-se aproximadamente 50mL de etanol ao erlenmeyer, 3 gotas do indicador azul de bromofenol e titulou-se com solução de ácido clorídrico 0,1N até o aparecimento de uma coloração levemente verde. Foi anotado o volume gasto de titulante.

$$\% \text{ de amina livre} = \frac{V \times Fc \times N \times PM}{\text{Mamostra} \times 10}$$

Sendo:

V = volume de HCl 0,1N gasto na titulação (mL)

Fc = fator de correção da solução de HCl 0,1N

N = normalidade da solução de ácido clorídrico

PM = peso molecular da amina

Mamostra = massa da amostra (gramas)

Medida de pH

Mediu-se o pH do esterquat sintetizado, em solução aquosa 5%.

4.2.3. Experimentos de Adsorção

No estudo de adsorção, as soluções de surfactante foram preparadas por diluição da solução estoque concentrada. Volume de solução foi mantido constante em cada seqüência de experimentos. Para cada seqüência de experimentos, foram usados papéis de filtro previamente pesados e de tamanhos iguais. 25 mL da solução de surfactante foi usado para cada seqüência de experimentos. Todos os experimentos foram feitos a temperatura ambiente (25°C). A quantidade de surfactante adsorvido foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$X_s = (C_{b0} - C_t)M.V/1000.m \quad (\text{Equação 2})$$

Onde X_s é a concentração do surfactante na fase sólida (quantidade adsorvida) em g/g, C_t e C_{b0} são as concentrações do surfactante em mol/L no tempo t e inicialmente, respectivamente. M é o peso molecular do surfactante, V é o volume de solução usada e m é a massa do papel de filtro. Após os testes de adsorção as soluções foram analisadas por meio da técnica de espectroscopia no UV-Vis.

4.2.4. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X (XRD) das amostras foram obtidos em difratômetro de raios X SIMENS D5000, no intervalo de 2θ de 4 a 70°, utilizando-se radiação K_{α} do Cu, com monocromador curvo de grafite, gerada a 30 mA e 40 kV, tempo de integração de 1 s e resolução de 0,020 graus. As amostras foram colocadas em suporte de vidro Pyrex®, tomando-se o cuidado de compactá-las evitando orientação espontânea de partículas. Os difratogramas finais das amostras foram obtidos fazendo-se a subtração dos difratogramas do suporte e das amostras. Essa condição foi utilizada para a caracterização do esterquat e ácido esteárico.

Pelos difratogramas obtidos com os picos de difração, calculou-se as distâncias interplanares, d_{hkl} . Através das distâncias interplanares dos possíveis compostos esperados pôde-se obter informações sobre as fases componentes das amostras.

As distâncias interplanares d_{hkl} são calculadas através da seguinte equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

onde: n = número inteiro;

λ = comprimento de onda de raios X, $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de difração.

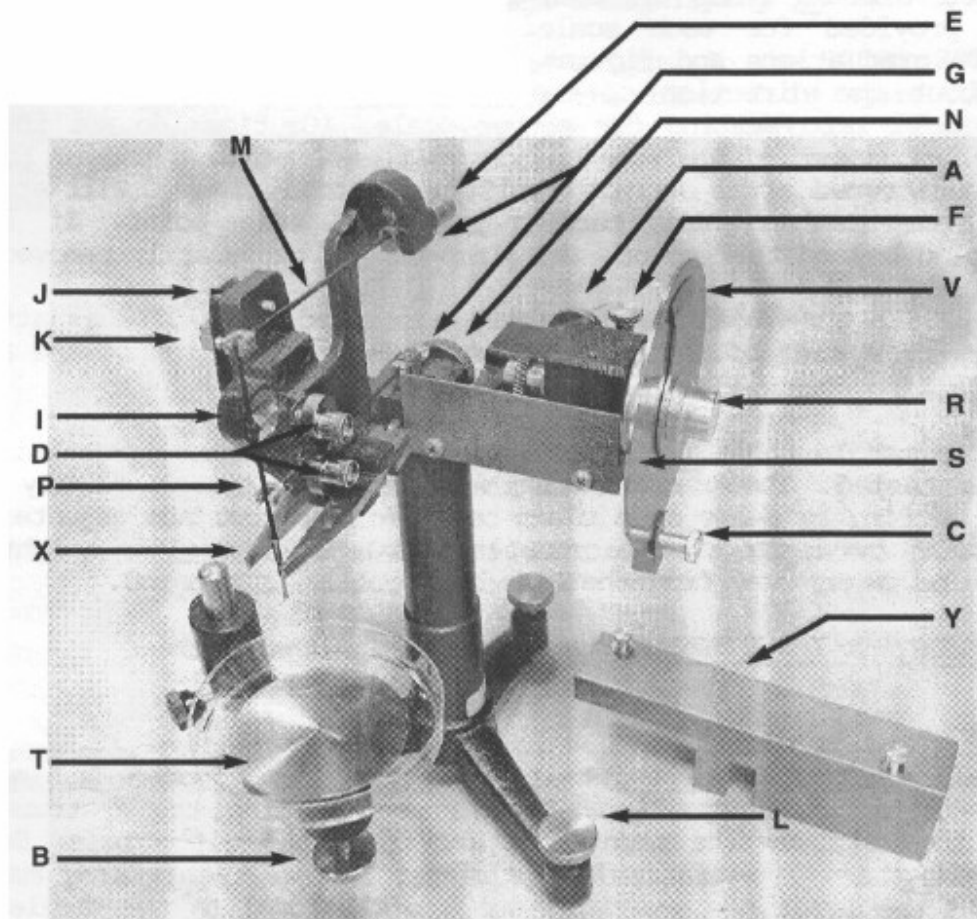
Os dados de Difração de Raios-X (DRX) foram obtidos em um difratograma Siemens D5000 sob as seguintes condições experimentais: $2\theta = 4^\circ - 70^\circ$, passo de $0,05/1s$, e radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

4.2.5. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR para as amostras de esterquat provenientes das duas sínteses realizadas neste trabalho foram feitas por meio de um espectrometro Espectrofotômetro Infravermelho: Thermo Nicolet IR 200.

4.2.6. Determinação da Concentração Micelar Crítica

As medidas das tensões superficiais foram feitas no tensiômetro conforme ilustra Figura 22



A	Parafuso de torção do fio	L	Parafuso do ajuste do nível
B	Parafuso de ajuste da altura da plataforma	M	Braço horizontal de torção
C	fixador da escala	N	Parafuso para abrir e fechar o grampo do braço vertical
D	Batentes ajustáveis	P	Braço vertical
E	Contra peso	S	Escala
F	Parafuso de ajuste fino do zero da escala	T	Plataforma da amostra
G	Parafusos de ajuste do comprimento dos braços horizontais	V	Vernier
I	Ponteiro indicador da posição de equilíbrio	X	Grampo do braço vertical
J	Parafuso de fixação do fio de torção	Y	Cobertura do fio de torção
K	Grampo traseiro		

Figura 12: Tensiômetro Dunouy

O tensiômetro DuNouy (Figura 12) é uma balança de torção. Utiliza um fino fio de torção para aplicar a força necessária para remover um anel de platina da superfície do líquido a ser testado. O fio de torção é fixado por um grampo (K) em uma das extremidades e por uma cabeça giratória acoplada à escala (S) na outra extremidade. A escala graduada possui 90 divisões, cada divisão correspondendo a 1 dina.

O sistema de braços da balança deste modelo de tensiômetro é construído na forma de um paralelograma articulado, tendo um braço vertical (P) e dois braços horizontais. Esta estrutura confere estabilidade ao sistema, mantendo o anel alinhado durante medidas de tensão interfacial entre água e líquidos mais densos que a água, nas quais o anel deve ser movido de cima para baixo durante a medida. Tensiômetros nos quais o anel é simplesmente suspenso no extremo do braço horizontal de uma balança de torção simples, não permitem este tipo de medida. O comprimento dos dois braços horizontais pode ser ajustado independentemente através de parafusos, permitindo que o instrumento seja adaptado para leituras diretas. Uma garra (x) cuja abertura é controlada pelo parafuso (N) permite a fixação do sistema de braços para a colocação ou retirada do anel. O anel é fixado na extremidade inferior do braço vertical.

Tensiômetro de Du Nouy é equipado com anel de platina de 4 cm. O mesmo foi colocado num suporte, livre de vibrações. O fio do anel estava livre de inclinações ou irregularidades. O instrumento foi ajustado de modo que o anel ficasse paralelo à superfície a ser testada. O vaso que continha a amostra tinha mais que 6 cm para garantir que o ângulo de contato entre o anel e a interface fosse zero. Tanto o fio de platina quanto o frasco que continha a amostra foram lavados cuidadosamente com água destilada em abundância, sendo que o fio de platina posteriormente foi aquecido na zona oxidante da chama do bico de gás.

5 Resultados e Discussão

5.1 Estudo da Reação de Síntese do Esterquat

A formação do esterquat envolve uma reação de esterificação seguida por uma reação de substituição nucleofílica com o produto da primeira reação com sulfato de dietila.

A reação de formação da esteramina foi acompanhada pela análise de % de acidez a cada 30 min. O resultado no final da síntese foi 2. A reação de formação do esterquat foi acompanhada por meio da análise da amina livre, sendo que no final da síntese atingiu-se o valor de 0,20%.

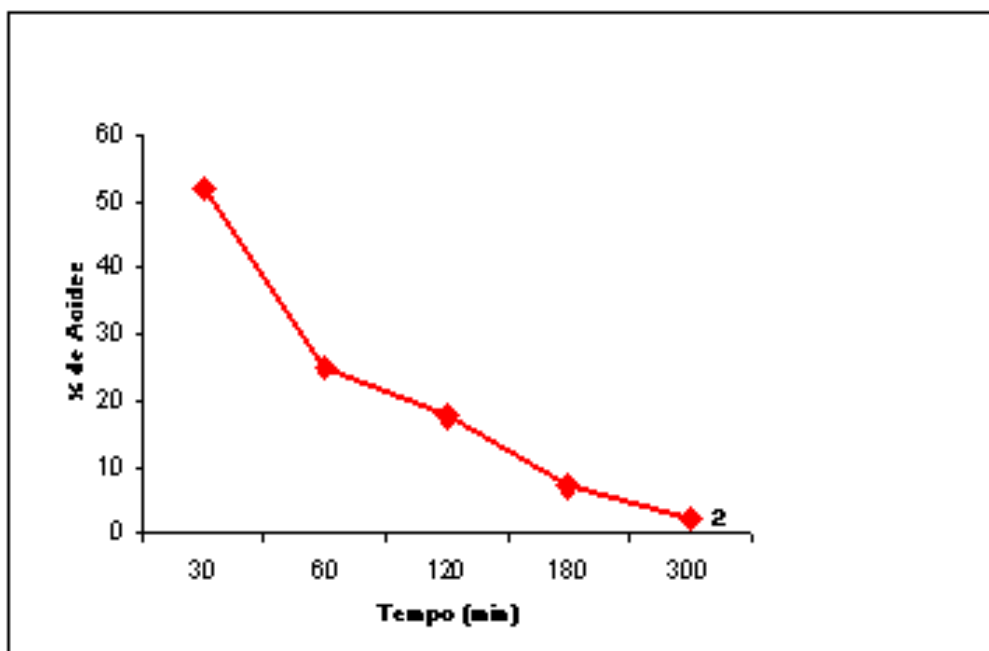


Figura 13: % de Acidez em função do tempo da reação de esterificação : formação da esteramina

Massa molecular média:

Estimou-se a massa molecular de cada uma das três moléculas obtidas na síntese:

Esterquat a partir do monoéster = 569,65 g / mol

Esterquat a partir do diéster = 820,11 g / mol

Esterquat a partir do triéster = 1070,5752 g / mol

Chung e colaboradores (1998) determinaram por cromatografia líquida de alta eficiência a porcentagem de cada um destes ésteres na mistura. Portanto, a massa molecular média encontrada é:

$$0,54 \times 1070,5752 + 0,33 \times 820,1127 + 0,12 \times 569,65 = \underline{917,1052 \text{ g / mol}}$$

Determinação da Pureza de Esterquat

A concentração do esterquat foi determinada por meio de titulação em duas fases, utilizando-se clorofórmio.

Concentração da Solução de Lauril Sulfato de Sódio = 0,004 mol/L

Fator de correção da solução de Lauril Sulfato de Sódio = 0,9892

Massa pesada = 0,2142

Volume gasto de Lauril Sulfato de Sódio = 1,20 mL

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$M_1 \times 25 = 1,20 \times 0,004 \text{ mol/L} \times 0,9892$$

$$M_1 = 1,8993 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

Sendo:

M_1 = Concentração de Esterquat (mol/L)

V_1 = Volume da alíquota analisada

M_2 = Concentração da Solução de Lauril Sulfato de Sódio

V_2 = Volume gasto Lauril Sulfato de Sódio na titulação

% Pureza

$$C = \frac{m}{M.V}$$

Sendo

m = massa pesada

M = Massa Molecular

V = Volume da Solução

Rearranjando a equação, temos que:

$$m = C \cdot M \cdot V$$

$$m = 1,8993 \times 10^{-4} \text{ mol / L} \cdot 917,1052 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}$$

$$m = 0,1742$$

Portanto, a % de pureza estimada do esterquat sintetizado neste trabalho é **81,32%**

5.2 Caracterização Por FTIR do Esterquat

A posição relativa dos átomos numa molécula não é exatamente fixa, oscila constantemente, devido aos vários estados vibracionais e rotacionais existentes ao redor das ligações, ou seja, é a “elasticidade da ligação química” que determina o movimento dos átomos em torno de uma posição média.

A distribuição de carga ao redor de uma molécula polar não é simétrica, e portanto, esta molécula deverá apresentar um momento dipolar, determinado pela diferença de carga entre os dois centros. Essa vibração acarreta uma flutuação regular no momento dipolar, permitindo a um campo estabilizado interagir com o campo elétrico associado à radiação. Caso a frequência da radiação seja exatamente igual a frequência vibracional característica da molécula, ocorrerá uma transferência líquida de

energia, resultando numa mudança de amplitude da vibração. Consequentemente, poderá ocorrer uma absorção de energia. As radiações no infravermelho (entre 10000 e 100 cm^{-1}), quando absorvidas por uma molécula, convertem-se em energia vibracional. Esse processo é quantizado e o espectro deve aparecer como uma série de bandas, pois, cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças nos níveis rotacionais.

Os modos de vibração-rotação, que ocorrem na região entre 4000 e 200 cm^{-1} caracterizam o espectro infravermelho. (SÓCRATES, 1997)

Os modos vibracionais podem ser de estiramento e deformação. As vibrações de estiramento ocorrem quando a distância entre dois átomos aumenta ou diminui, mas são mantidos no mesmo eixo de ligação, podendo ser classificadas em assimétricas ou simétricas. As vibrações de deformação ocorrem quando a posição entre dois átomos unidos entre si através de uma ligação química, podem ser excitados a níveis mais elevados de energia através da absorção de uma quantidade definida de energia, numa dada frequência.

As Figuras 14 e 15 mostram o espectro FTIR do surfactante sintetizado neste trabalho. Assim, confirmaram-se as presenças de grupos S=O, CH₃, e C=O (carbonila) como esperado de acordo com os componentes presentes na mistura. contendo o os três ésteres. Com a análise da Figura 14, é possível confirmar a formação do esterquat, onde está destacado as bandas de maior importância para o mesmo e também a análise das bandas dos reagentes de partida, mostrando que após a síntese novas bandas se formaram.

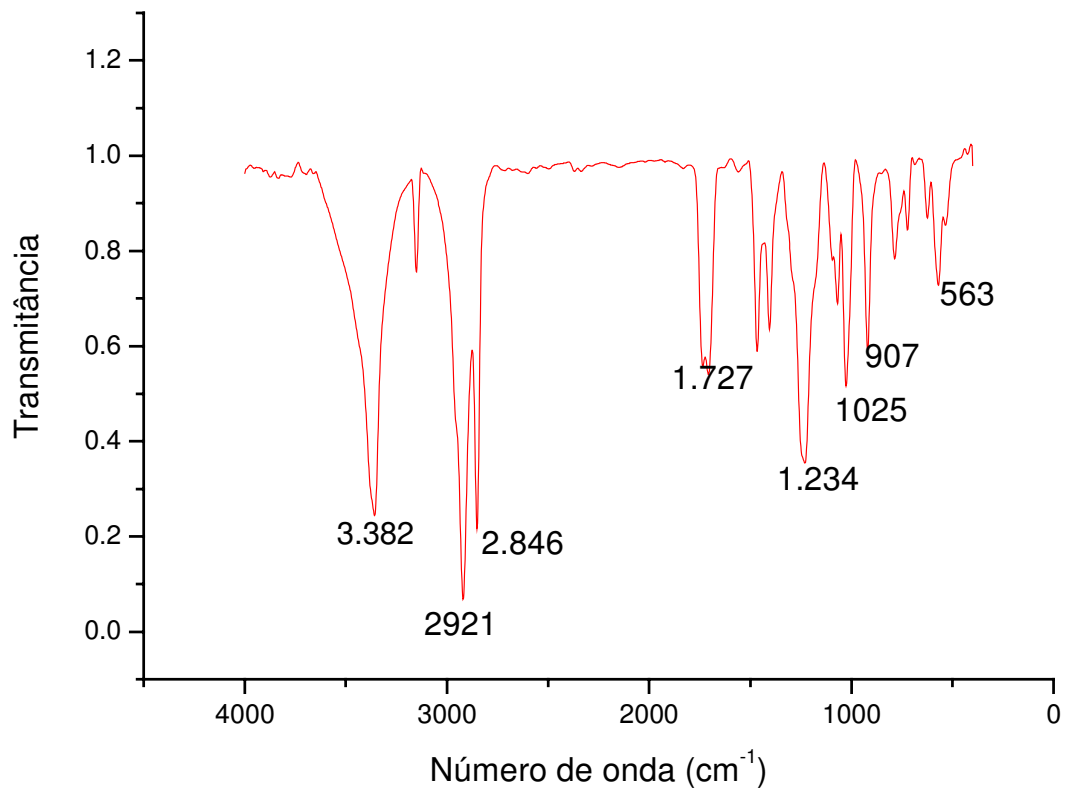


Figura 14: Espectro de Absorção no Infravermelho do 1^a síntese do Esterquat.

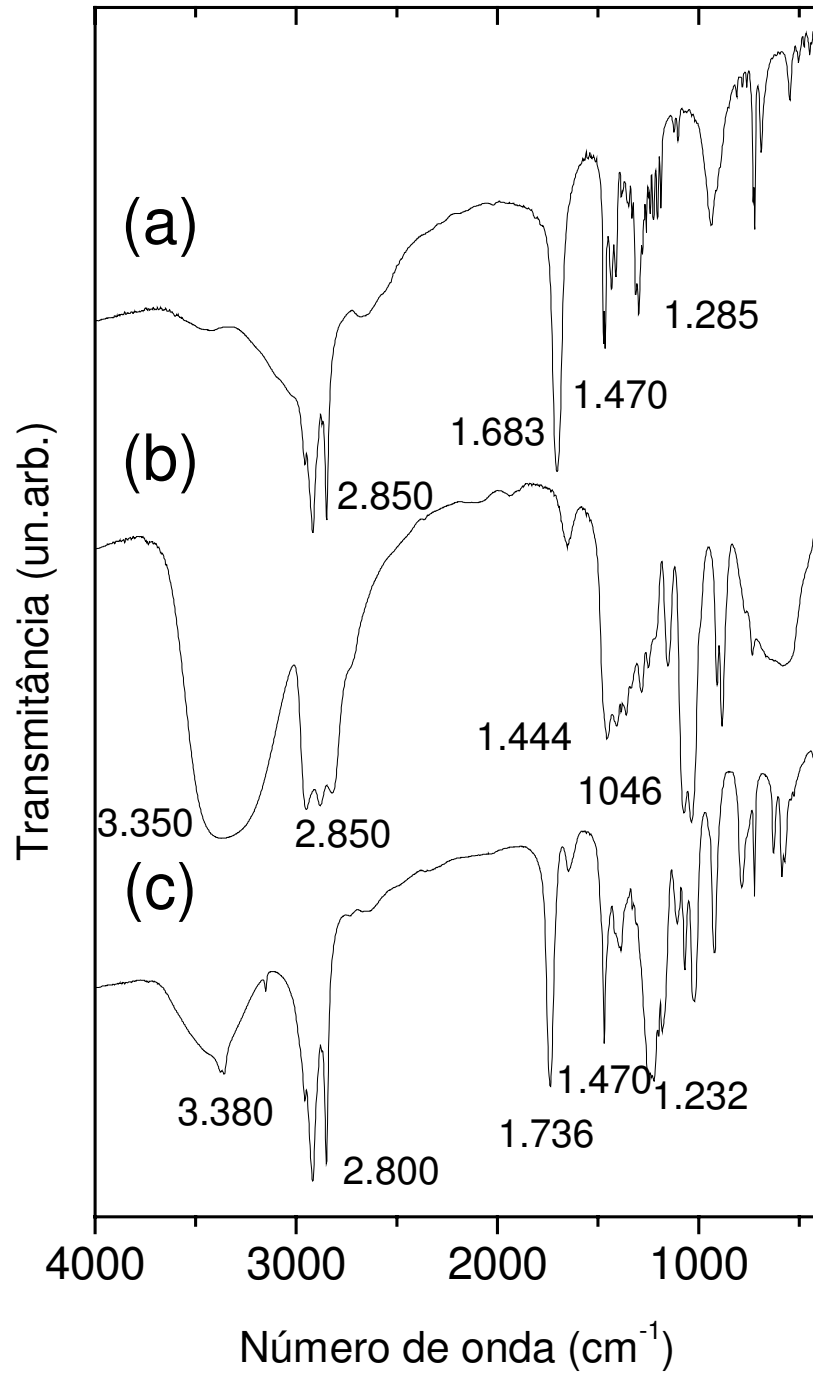


Figura 15: Espectros de Absorção no Infravermelho: (a) ácido esteárico; (b) trietanolamina e (c) esterquat (2^a síntese).

Tabela II. Atribuição provável das *principais* bandas de absorção da 2ª Síntese do Esterquat. (SÓCRATES, 1997)

Frequência cm^{-1}	Grupo Funcional	Modo Vibracional
3382	-N-H Amínico	Estiramento Assimétrico
2906	-C-H olefínico / -CH ₂ -S-	Estiramento Assimétrico
2800	-C-H (olefínico) / N-C-H	Estiramento Simétrico
1736	-C=O carbonila	Estiramento assimétrico
1.470	-CH ₂	Estiramento Simétrico
1232	-C-O-C / S=O	Estiramento Simétrico

Tabela III. Atribuição provável das *principais* bandas de absorção da 1ª Síntese do Esterquat. (SÓCRATES, 1997)

Frequência cm^{-1}	Grupo Funcional	Modo Vibracional
3382	-N-H Amínico	Estiramento Assimétrico
2921	-C-H olefínico	Estiramento Assimétrico
2846	-C-H (olefínico)	Estiramento Simétrico
1727	-C=O carbonila	Estiramento assimétrico
1598	-C-C (Aromático)	Estiramento Simétrico
1535	-C-N	Deformação angular
1234	-C-O-C (Éster) / S=O	Estiramento Assimétrico
1025	-C-O-C (Éster)	Estiramento Simétrico

Tabela IV. Atribuição provável das *principais* bandas de absorção do ácido esteárico (SÓCRATES, 1997)

Frequência cm⁻¹	Grupo Funcional	Modo Vibracional
2912	-C-H olefínico	Estiramento Assimétrico
2853	-C-H (olefínico)	Estiramento Simétrico
1683	-C=O carbonila	Estiramento assimétrico
1470	-C-C -O	Deformação Angular
1285	-C-O	Deformação axial

Tabela V. Atribuição provável das *principais* bandas de absorção da Trietanolamina (SÓCRATES, 1997)

Frequência cm⁻¹	Grupo Funcional	Modo Vibracional
3400	-O-H	Deformação Axial
2940	-C-H alifático	Estiramento Assimétrico
2880	-C-H (alifático)	Estiramento Simétrico
1480	-C-N	Deformação angular
1280	-C-N (Amina)	Deformação Axial
1080	-C-O (Alcool)	Deformação Axial

5.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise por difratometria de raios X (Figura 16) foi feita com o objetivo de analisar a cristalinidade dos surfactantes sintetizados.

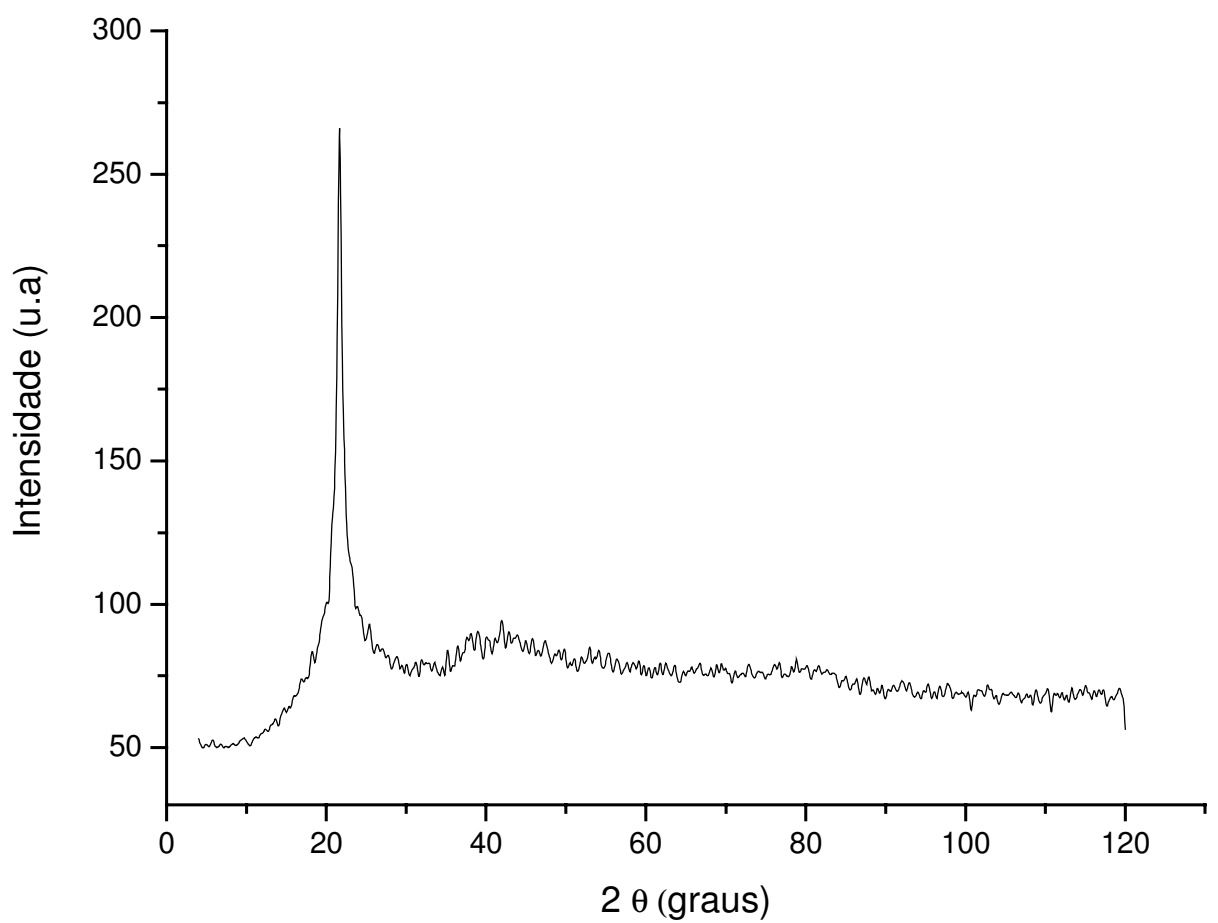


Figura 16: Difratograma de raios X do Esterquat.

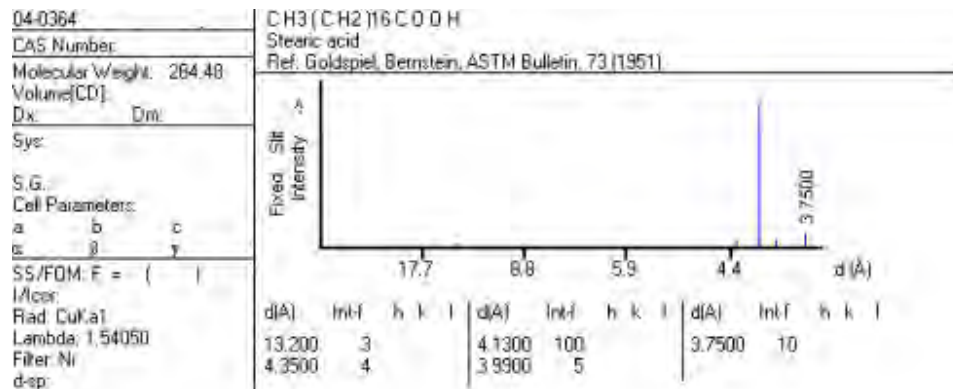


Figura 17: Difratoograma de raios X do Ácido esteárico.

No difratograma foi verificado apenas um único pico cujo valor da distância interplanar (d_{hkl}) é 4,099. Por meio d consulta na literatura do difratograma de raios X dos reagentes de partida dos produtos sintetizados, foi possível concluir que esta fase é característica dos reagente ácido esteárico. Segue na Figura 17 o difratograma de raios X do ácido esteárico para comparação.

5.4 Determinação do Balanço Hidrofílico-Lipofílico para os compostos sintetizados neste trabalho.

$$\text{Equação do HLB}_{\text{Médio}} = \frac{HLB1 + HLB2 + HLB3}{\frac{HLB1}{\text{fração1}} + \frac{HLB2}{\text{fração2}} + \frac{HLB3}{\text{fração3}}}$$

Sendo:

$$HLB = 7 + \sum H - \sum L$$

A reação de esterificação forneceu uma mistura de ésteres, conforme esquematizado nas Figuras 18, 19 e 20.

A Tabela VI fornece os Nomes Químicos de acordo de com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e os seus respectivos valores de HLB das estruturas das Figuras 18, 19 e 20, respectivamente:

Tabela VI: Nomes Químicos dos esterquats sintetizados neste trabalho.

Estrutura Química	Nome Químico	HLB
Figura 18	Etil sulfato de dietil-estearato de etila-dietanol-etil amônio	49
Figura 19	Etil sulfato de diestearato de etila-etanol-etil-amônio	42
Figura 20	Etil sulfato de etanol-triestearato de etila-amônio	35

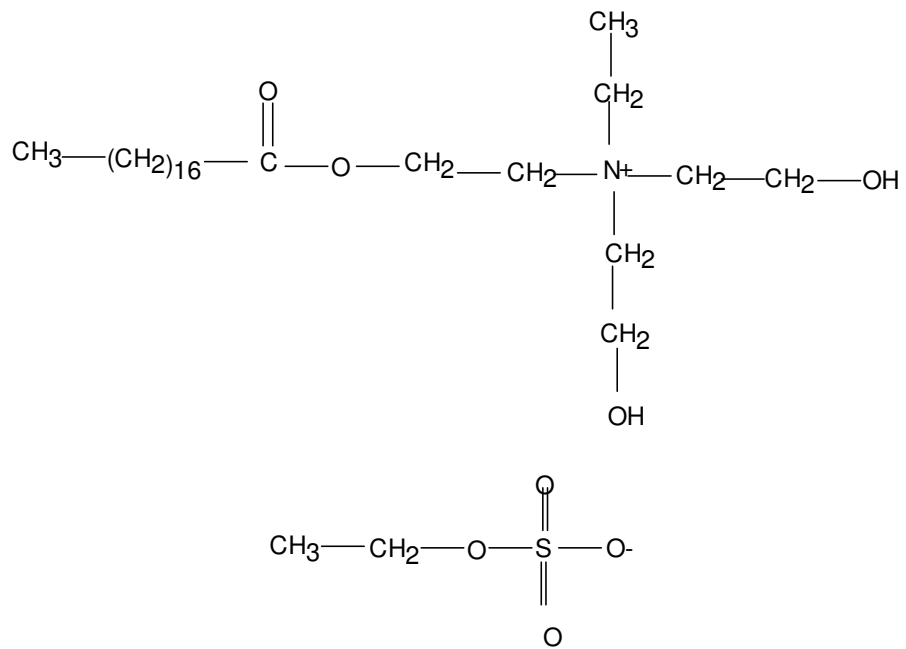


Figura 18: Estrutura molecular do esterquat obtido através da reação do monoéster com o sulfato de dietila

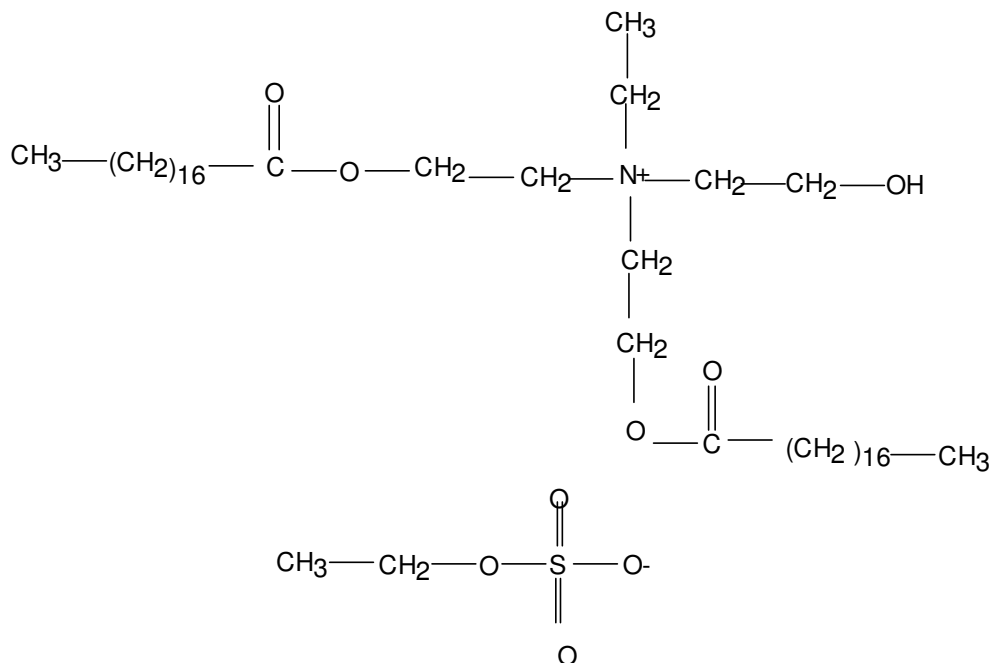


Figura 19: Estrutura molecular do esterquat obtido através da reação do diéster com o sulfato de dietila

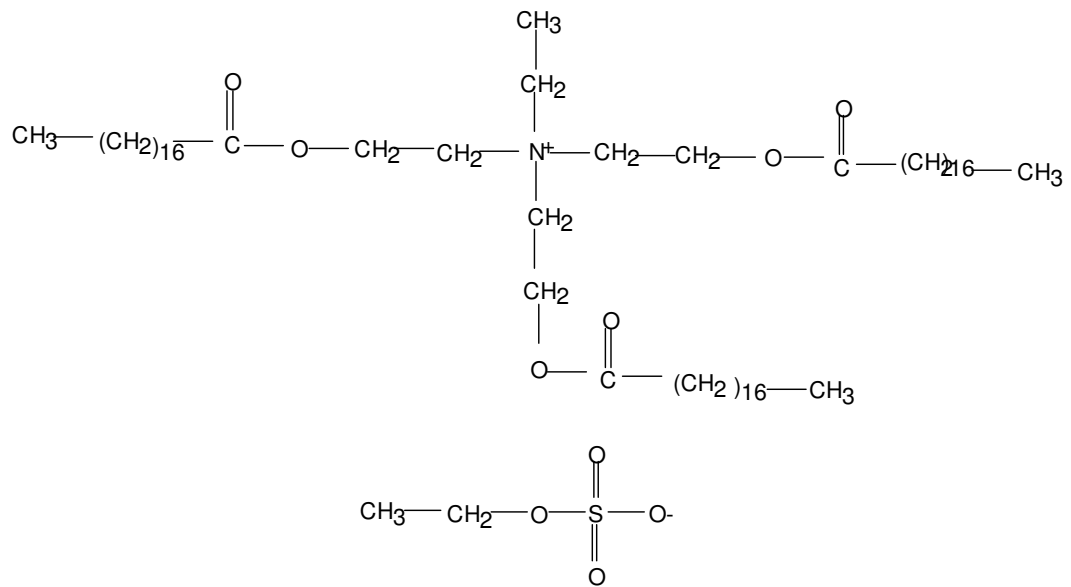


Figura 20: Estrutura molecular do esterquat obtido através da reação do triéster com o sulfato de dietila

Tabela VII. Valores de HLB e Áreas de Aplicação.

Valor	Emprego
1 a 3	Antiespumante
3 a 8	Emulsionante (W/O)
7 a 9	Molhante
8 a 16	Emulsionante (O/W)
13 a 16	Detergente
16 a 19	Solubilizante

A Tabela I mostra um exemplo de aplicação do HLB para um tipo de substância que tem características tenso-ativas (é surfactante), tratando-se do caso de estearato de sódio, bastante comum em sabões comuns, que são feitos à base de gordura animal, rica no ácido graxo esteárico (saturado).

O uso correto desse número (HLB) permite uma boa seleção de surfactantes sem que se necessitem testes de ensaios e erros. Com base nessa Tabela e com os valores de L e H propostos, é possível dar um número a um surfactante. Quando se tem substância não iônica, os valores são atribuídos com base em porcentagem relativa da porção hidrofílica. A Tabela VII mostra empregos de agentes tensoativos relacionando com os seus respectivos valores de HLB.

Por outro lado, existem surfactantes com valor de HLB que não se enquadram nessa escala. O exemplo é o do Lauril Sulfonato de Sódio, que tem um HLB de 40, em função da elevadíssima hidrofília da carga aniônica. Isto sugere que a escala de DAVIES (1957) só se aplica a surfactantes não iônicos.

5.5 Determinação da Concentração Micelar Crítica para o Esterquat

A Tabela VIII mostra os resultados das medidas de tensão superficial das soluções de esterquat. A CMC foi obtida conforme mostra a Figura 21.

Tabela VIII: Soluções esterquat e suas respectivas tensões superficiais

Código da Amostra	[Esterquat] mol/L	[Esterquat] mol/cm³	ln [esterquat]	Tensão Superficial (dina/cm)
EST-0	$7,14 \cdot 10^{-5}$	$7,14 \cdot 10^{-8}$	-16,46	50,00
EST-1	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-9}$	-18,06	59,85
EST-2	$7,14 \cdot 10^{-6}$	$7,14 \cdot 10^{-9}$	-18,76	62,50
EST-5	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-9}$	-19,67	67,50
EST-6	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-9}$	-20,37	68,00
EST-7	$2,86 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-10}$	-21,98	66,00

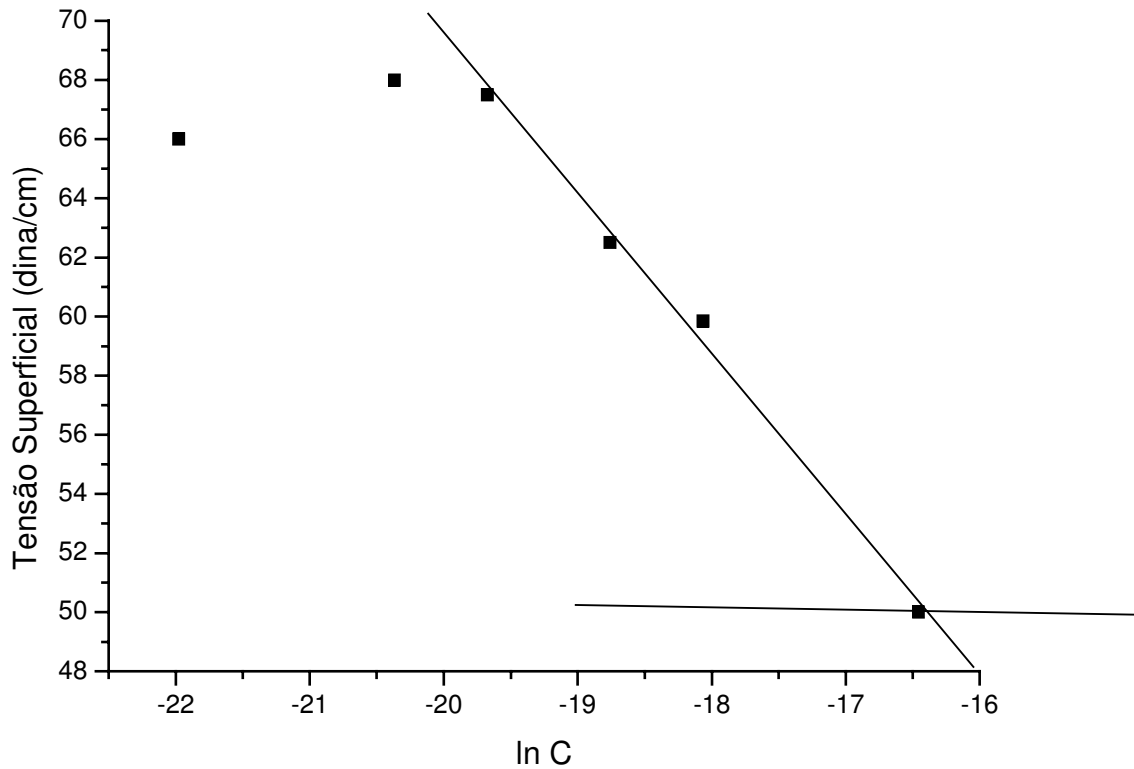


Figura 21: Gráfico da Tensão Superficial versus o log natural da concentração do surfactante esterquat usado para determinar a concentração micelar crítica (CMC).

Fazendo a extrapolação no gráfico (Figura 21), as duas retas se interceptaram no ponto $(-16,39; 50,03)$ que resulta numa CMC de $7,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. As medidas das tensões superficiais foram feitas na temperatura de 21°C .

5.6 Cálculo da Energia Livre Padrão para a formação da micela para o Esterquat

$$\Delta_{mic}G = RT \ln CMC_{esterquat}$$

Onde $R = 8,314 \text{ KJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 21^{\circ}\text{C}$ (294,15 K) e $CMC = 7,5882 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$\Delta_{mic}G = 8,314 \times 294,15 \times \ln 7,5882 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta_{mic}G = -23199 \text{ KJ}$$

O resultado da energia livre padrão para a formação da micela nos mostra que a sua formação é um fenômeno termodinamicamente espontâneo.

5.7 Determinação da Concentração Micelar Crítica para a Imidazolina

A Tabela IX mostra os resultados das medidas de tensão superficial das soluções de esterquat. A CMC foi obtida conforme mostra a Figura 22.

Tabela IX: Soluções de Imidazolinas e as suas respectivas tensões superficiais

Código da Amostra	[Imidazolina] mol/L	[Imidazolina] mol/cm³	ln [Imidazolina]	Tensão Superficial dina/cm
CHI-0	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	-15,52	40,50
CHI-50	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$	-17,82	45,80
CHI-10	$7,30 \cdot 10^{-6}$	$7,29 \cdot 10^{-9}$	-18,74	55,50
CHI-5	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$3,65 \cdot 10^{-9}$	-19,43	66,50
CHI-2	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$	-20,34	66,07
CHI-1	$7,30 \cdot 10^{-7}$	$7,30 \cdot 10^{-10}$	-21,04	68,50

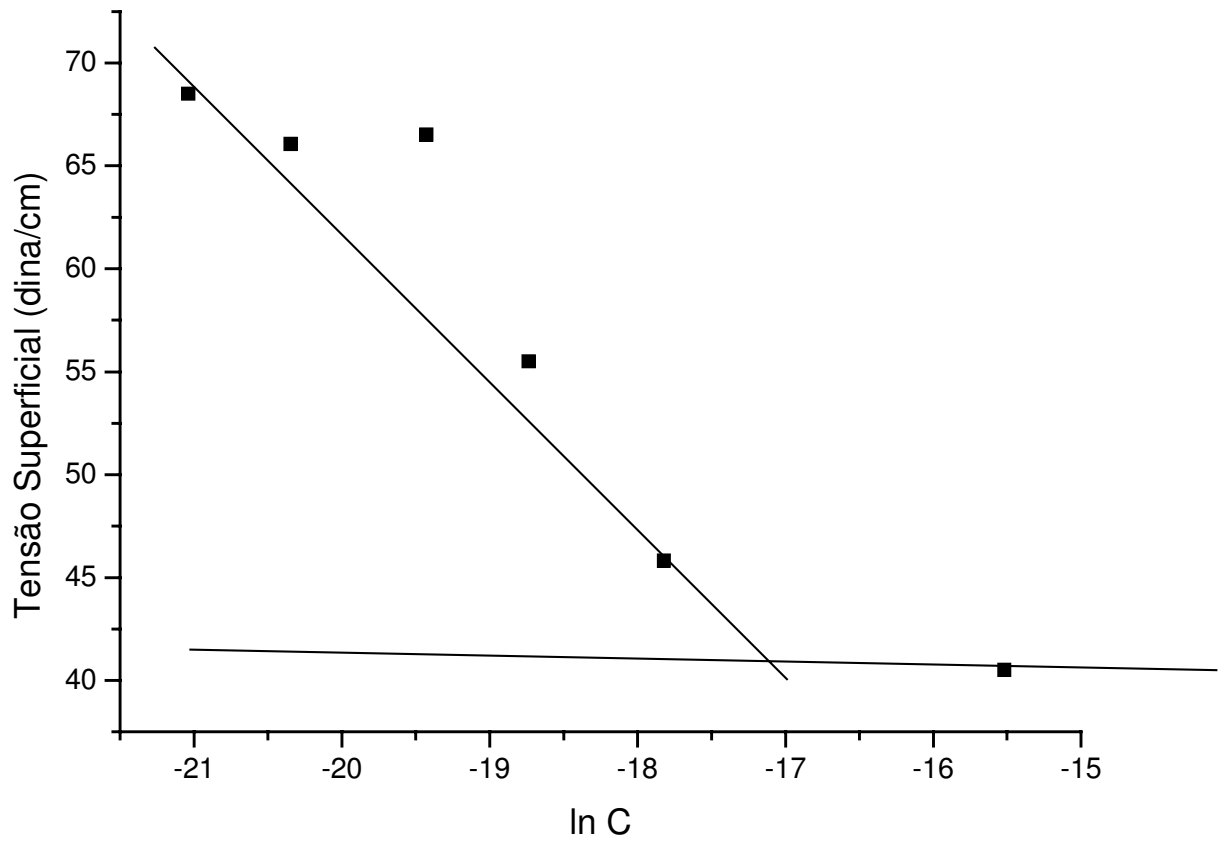


Figura 22: Gráfico da Tensão Superficial versus o log natural da concentração da imidazolina usado para determinar a concentração micelar crítica (CMC).

Fazendo a extrapolação no gráfico (Figura 22), as duas retas se interceptaram no ponto $(-17,1; 41,0)$ que resulta numa CMC de $3,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. As medidas das tensões superficiais foram feitas na temperatura de 21°C .

5.8 Cálculo da Energia Livre Padrão para a formação da micela para a Imidazolina.

$$\Delta_{\text{mic}}G = RT \ln \text{CMC}_{\text{Imidazolina}}$$

$$\Delta_{\text{mic}}G = 8,314 \times 294,15 \times \ln 3,67 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta_{\text{mic}}G = -24976 \text{ KJ}$$

O resultado da energia livre padrão para a formação da micela nos mostra que a sua formação é um fenômeno termodinamicamente espontâneo.

5.9 Experimentos de Adsorção

Foram feitas as análises UV-Vis em $\lambda = 230$ nm das soluções $7,04 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $2,81 \cdot 10^{-4}$ mol/L. A Figura 23 apresenta o gráfico referente a curva de calibração para o experimento de adsorção que foi realizado com a solução de concentração $7,04 \cdot 10^{-4}$ mol/L referente a 10 min., 20 min., 30 min. e 3 dias de imersão do papel de filtro na solução.

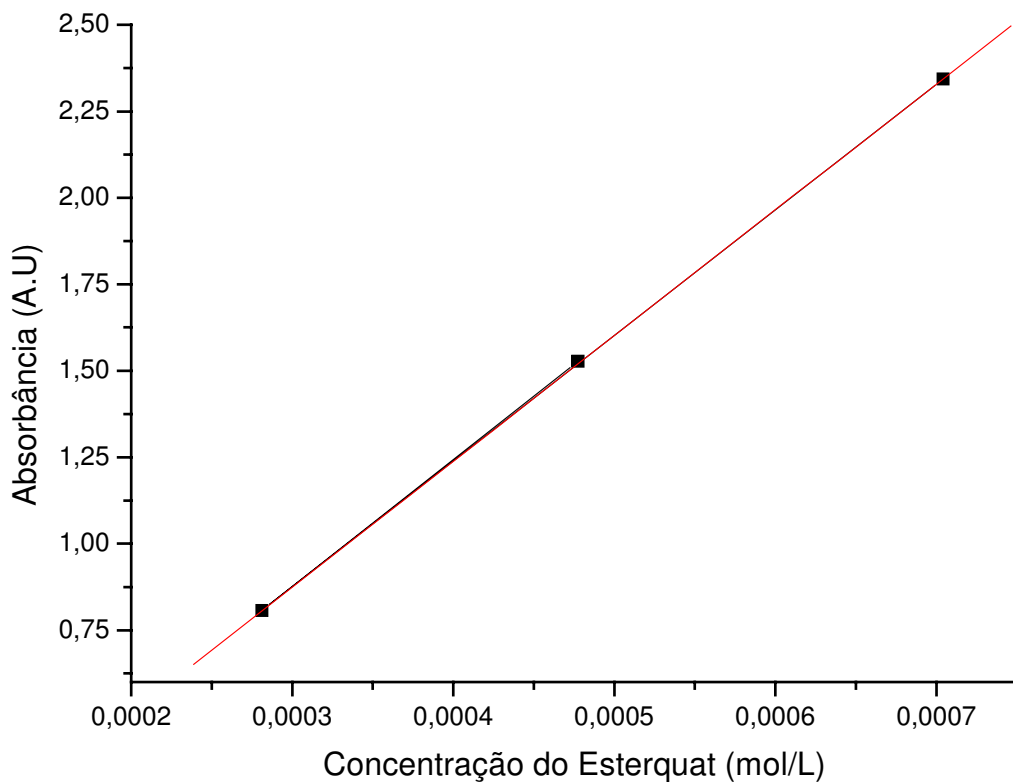


Figura 23: Curva de calibração para o experimento de adsorção.

Equação da Curva de Calibração do Experimento de Adsorção:

$$Y = -0,2156 + 3634,51537X$$

Foi feita a leitura no UV-Vis das soluções após a imersão no papel de filtro. Por meio da medida da absorbância das soluções, foi possível obter a concentração da fase sólida nos diferentes tempos de adsorção.

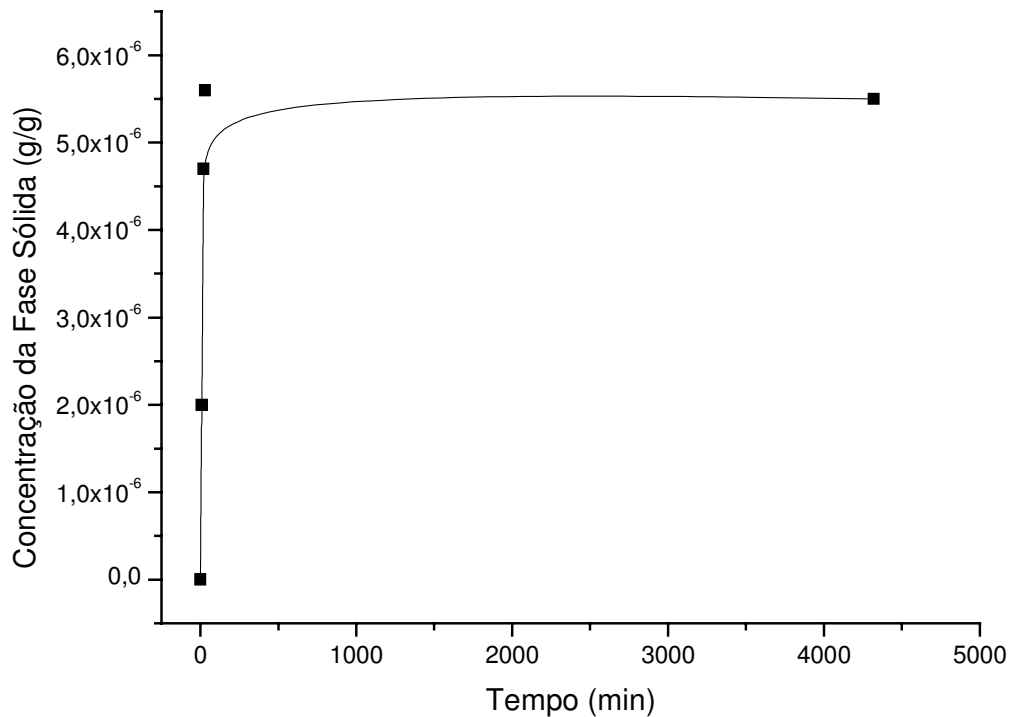


Figura 24: Curva da Cinética de adsorção do esterquat.

A Cinética de Adsorção do Surfactante Catiônico foi estudada na interface celulose-água. A Figura 7 representa graficamente a Cinética de Adsorção do Esterquat a uma concentração de $7,04 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Ocorre um aumento não-linear na quantidade de adsorção seguido por um nítido patamar de estabilização indicando equilíbrio. A adsorção pode ser explicada como um processo em duas etapas, onde a primeira etapa é a difusão do interior da solução à sub-superfície (transferência de massa) e a segunda etapa é o transporte da sub-superfície até a superfície e a adsorção concomitante. A explicação para a adsorção do surfactante catiônico no material celulósico reside no fato de que o papel de filtro é carregado negativamente (potencial zeta $\cong 28$ mV) no meio aquoso neutro. Há dois tipos de sítios presentes na superfície

celulósica, sítios hidrofílicos carregados negativamente e sítios hidrofóbicos neutros. O esterquat, sendo um surfactante catiônico adsorve rapidamente nos sítios carregados negativamente.

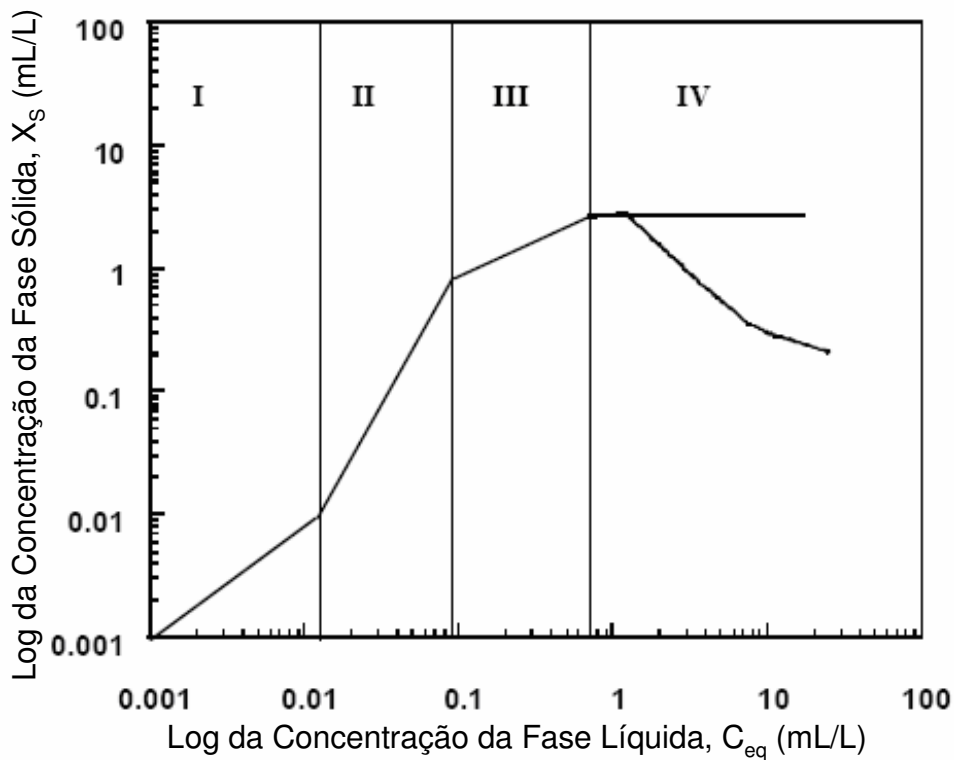


Figura 25: Representação esquemática de isoterma de adsorção típica de quatro regimes.

Trabalho realizado por Paria (2003) e seus colaboradores, mostra que adsorção na interface sólido líquido de um surfactante, Figura 25, pode ser subdividida em quatro regiões. Na região I, a adsorção obedece a Lei de Henry, a adsorção aumenta linearmente com a concentração. A Região II mostra um aumento repentino na adsorção devido à agregação na superfície de surfactantes, enquanto a região III

mostra uma taxa menor de adsorção que a região II. Região IV é a região platô acima da CMC. Todavia, o mecanismo de adsorção nas primeiras três regiões é bem conhecido, mas o da região quatro não. (PARIA , 2003) Idealmente a adsorção é esperada permanecer sem variação além da CMC e as micelas formadas não adsorvem na superfície. A ocorrência deste máximo foi atribuído a presença de traços de impurezas ativas de superfície nos surfactantes. A força iônica da solução reduz a repulsão elétrica entre os íons adsorvidos e a interação repulsiva entre íons adsorvidos e a interação repulsiva torna-se menor entre as cadeias parafínicas, conduzindo a formação de superfícies micelares. Dessorção de ambos íons monoméricos e micelas de superfície ocorrem na colisão das micelas na solução com a superfície adsorvida e desta forma aumentando a quantidade de adsorção na superfície. A observação de um máximo no caso da superfície do algodão tem sido atribuído a presença de cera, que se solubiliza além da CMC. (RABOCKAI, 1979)

6 Conclusão

- Neste trabalho foi possível estudar a síntese do esterquat. A síntese é relativamente simples e reprodutível. A primeira reação é uma reação de esterificação e por último reagimos a mistura de ésteres com sulfato de dietila, ocorrendo uma reação de substituição nucleofílica.
- A Caracterização dos esterquats foi feita por métodos químicos clássicos e por espectroscopia vibracional no Infravermelho.
- Por meio da determinação do balanço Hidrofílico Lipofílico foi possível avaliar que este tipo de parâmetro é aplicável com grande precisão aos surfactantes não iônicos, ocorrendo grandes desvios com os surfactantes iônicos.
- Foi feito experimento preliminares de adsorção, de acordo com Paria, 2003.
- Com as medidas de tensão superficial de soluções aquosas do esterquat, foi determinada a concentração micelar crítica. Os resultados da CMC para o esterquat e o surfactante imidazólico estão de acordo com o esperado, em virtude destes compostos apresentarem em sua estrutura longas cadeias graxas e quanto maior a cadeia hidrocarbônica, menor a CMC;
- Foi determinado experimentalmente o valor da energia padrão de formação da micela para o esterquat e a imidazolina.

7 Perspectivas

- Estudo estrutural;
- Cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação dos percentuais de cada composto;
- Testar formulações para amaciantes têxteis e condicionadores. Acompanhar por meio de testes de estabilidade.

8 Referências

ACKERMAN, J. A. How to choose cationics for fabric softener. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 6, p. 1166-1169, 1983.

AKZO NOBEL (United States). R. Franklin; R. Mendello; P. A. Lacobucci; D. Steichen; P. Trinh; M. Dery. **High di (alkyl fatty ester) quaternary ammonium compounds in fabric softening and personal care compositions**. US 6,323,167 B1, 20 Dez. 1999, 27 Nov. 2001.

ALILA, S.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; BENEVENTI, D. Adsorption of a cationic surfactant onto cellulosic fibers. I Surface charge effects. **Langmuir**, v. 21, n. 18, p. 8106-8113, 2005.

ALLOULOU, F.; BOUFI, S.; GANDINI, A. Adsorption of cationic surfactants and subsequent adsolubilization of organic compounds cellulose fibers. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, p. 344-350, 2004.

AMELINA, E. A.; VIDENSKII, I. V.; IVANOVA, N. I.; PARFENOVA, A. M.; PELEKH, V. V.; ALTUKHOVA, N. V.; SHCHUKIN, E. D. Contact interactions between individual fibers of cellulose and its derivatives: mechanism of cationic surfactant action. **Colloid Journal**, v. 63, n. 5, p. 527-531, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **Standard test method for synthetic anionic ingredient by cationic titration**. West Conshohocken: ASTM, 1996. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1331-89**: standard test methods for surface and interfacial tension of solutions of surface-active agents. Philadelphia: ASTM, 1989. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5237-92**: standard guide for evaluating fabric softener. Philadelphia: ASTM, 1992. 5 p.

ATKIN, R.; CRAIG, V. S. J.; WANLESS, E. J.; BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 103, p. 219-304, 2003.

BISWAS, S. C.; CHATTORAJ, D. K. Kinetics of adsorption of cationic surfactants at silica-water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 205, p. 12-20, 1998.

BISWAS, S. C.; CHATTORAJ, D. K. Polysaccharide surfactant interaction. Adsorption of cationic surfactant at the cellulose water interface. **Langmuir**, v. 13, n. 17, p. 4505-4511, 1997.

BONFILLON, A.; SICOLI, F.; LANGEVIN, D. Dynamic surface tension of ionic surfactant solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 168, p. 497-504, 1994.

CARRION, F. J.; DÍAZ, R. R. Deposición de impureza sólida en el lavado de tejidos de algodón suavizado con esterquat: influencia de los copolímeros acrílico/maléico. **Boletín Intexter (U.P.C.)**, n. 115, p. 21-26, 1999.

CHAND, S. Lipase-catalyzed esterification of ethylene glycol to mono- and diesters. The effect of process parameters on reaction rate and product distribution. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 20, n. 1, p. 102-106, 1997.

CHUNG, Y.; PARK, S. Reversed phase high performance liquid chromatographic separation of esterquats with indirect spectrophotometric detection. **Microchemical Journal**, v. 60, p. 42-50, 1998.

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY (United States). J. P. Grandmaire; A. Hermosilla. **Aqueous composition comprising oligomeric esterquats**. US2005/0037944A1, 4 Mar. 2004, 17 Feb. 2005.

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY (United States). M. Peeters; J. P. Grandmaire; D. More, N. Mineo. **Concentrated fabric softening composition containing esterquat with specific ester distribution and an electrolyte**. US 2004/0097396 A1, 14 Nov. 2002, 20 May 2004.

DAVIDSOHN, A. S.; MILWILWIDSKY, B. **Synthetic detergents**. New York: Longman Scientific & Technical, 1987.

DIZ, M.; INFANTE, M. R.; ERRA, P.; MANRESSA, A. Antimicrobial activity of wool treated with a new thiol cationic surfactant. **Textile Research Journal**, v. 71, n. 8, p. 695-700, 2001.

EUROPEAN PAT OFF (Germany). H. J. Weissen; N. Porta. **Biodegradable fabric softening composition**. US5543066, 29 July 1994, 6 Aug. 1996.

FRAS-ZEMLJIC, L.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHEK, K. The effect of adsorbed carboxymethyl cellulose on the cotton fibre adsorption capacity for surfactant. **Cellulose**, v. 13, p. 655-663, 2006.

GARCÍA, M. T.; CAMPOS, E.; SÁNCHEZ-LEAL, J.; RIBOSA, I. **Chemosphere**, v. 41, p. 705-710, 2000.

GAWISH, S. M.; HAZZAA, A. A. B.; ZOURAB, S.; GEBRIL, E. Synthesis and properties of amphoteric surfactants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, n. 159, p. 757-760, 1981.

GÓRALEZYK, D.; HAC-WYDRO, K.; WYDRO, P. Thermodynamic study of adsorption of homologous anionic and cationic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 202-205, 2004.

GREGG, S. J. **The surface chemistry of solids**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1961.

HENKEL CORPORATION (United States). O. P. Obiols; N. Bonastre; J. B. Llosas. **Esterquats**. US 5,880,299, 24 Oct. 1996, 9 Mar. 1999.

HENKEL KOMMANDITGESELL AUF AKTIEN (Germany). R. P. Subirana; J. B. Llosas; A. T. Oliva. **Process for the production of esterquats**. US5869716, 9 Mar. 1995, Feb. 1999.

INTRODUÇÃO e história. Disponível em:
<http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad2005_2/detergentes/detergentes.htm>. Acesso em: 25 jul. 2007.

KANICKY, J. R.; LOPEZ-MONTILLA, J.; PANDEY, S.; SHAH, D. O. Surface chemistry in the petroleum industry. In: HOLMBERG, K. (Ed). **Handbook of applied surface and colloid chemistry**. Gainesville: John Wiley & Sons, 2001. cap. 11, p. 251-267.

KIM, I.; KONO; KENJI, K.; TAKAGISHI, T. Influence of alkyl chain length of dialkyldimethylammonium bromide on disperse dyeing of nylon 6 fibers. **Textile Research Journal**, v. 67, p. 664-670, 1997.

KOOPAL, L. K.; LEE, E. M.; BOHMER, M. R. Adsorption of cationic and anionic surfactants on charged metal oxide surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 170, p. 85-97, 1995.

KRALCHEVSKY, P. A.; RADKOV, Y. S.; DENKOV, N. D. Adsorption from surfactant solutions under diffusion control. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 161, p. 361-365, 1993.

LEE, J. F.; HSU, M. H.; CHAO, H. P.; HUANG, H. C.; WANG, S. P. The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 123-130, 2004.

LEVINSON, M. I. Rinse-added fabric softener technology at the close of the twentieth century. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 2, n. 2, p. 223-235, 1999.

MACEDO, J. P. F.; FERNANDES, L. L.; FORMIGA, F. F.; REIS, M. F.; NAGASHIMA, T. Jr.; SOARES, L. A. L.; EGITO, S. T. Micro-emultocrit technique: a valuable tool for determination of critical HLB value of emulsions. **AAPS PharmSci Tech**, v. 7, n. 1, p. E1-E7, 2006.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MISHRA, S.; TYAGI, V. K. Ester quats: the novel class of cationic fabric softeners. **Journal of Oleo Science**, v. 56, n. 6, p. 269-276, 2007.

MORELLI, J. J.; SZAJER, G. Analysis of surfactants: part II. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 4, n. 1, p. 75-83, 2001.

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

PARIA, S. **Studies on surfactant adsorption at the cellulose-water interface**. 2003. 159 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Bombay, 2003.

PARIA, S.; MANOHAR, C.; KHILAR, K. C. Effect of cationic surfactant on the adsorption characteristics of anionic surfactant on cellulose surface. **Colloids and Surfaces A: physicochemical engineering aspects**, v. 232, p. 139-142, 2004.

PARIA, S.; MANOHAR, C.; KHILAR, K. C. Kinetics of adsorption of anionic, cationic, and nonionic surfactants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 3091-3098, 2005.

PEYREE, V.; LAKHAL, A.; FRONTEAU, A.; NZANG-EMANE, M.; LETELLIER, P. Kinetics and isotherms of adsorption of alkyldimethylamine oxide on a porous hydrophobic polymer: a thermodynamic approach to a langmuir-like phenomenon. **Colloids and Surfaces A: physicochemical engineering aspects**, v. 281, p. 261-270, 2006.

PISARCIK, M.; DEVINSKY F.; LACKO, I. Critical micelle concentration, ionisation degree and micellisation energy of cationic dimeric (gemini) surfactants in aqueous solution and in mixed micelles with anionic surfactant. **Acta Facultatis Pharmaceuticae Universitatis Comenianae**, v. 50, p. 119-131, 2003.

POLITO, W. L. **Química dos materiais de revestimentos**. São Carlos: USP, 2004.

PORTER, M. R. **Handbook of surfactants**. London: Blackie Academic e Professional, 1994.

PREVIDELLO, B. A. F.; CARVALHO, F. R.; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R.; HIOKA, N. O pK_A de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 600-606, 2006.

RABINOVICH, Y. I.; PANDEY, S.; SHAH, D. O.; MOUDGIL, M. Effect on the chain-length compatibility of surfactants and mechanical properties of mixed micelles on surfaces. **Langmuir**, v. 22, n. 16, p. 6858-6862, 2006.

RIBISTSCH, V.; STANA-KLEINSCHECH, K. Characterizing textile fiber surfaces with streaming potential measurements. **Textile Research Journal**, v. 68, n. 10, p. 701-707, 1998.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. São Paulo: USP, 1979.

RIEGER, M. Tensoativos em shampoos. **Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)**, v. 1, p. 45-50, 1989.

ROCHA, P. A.; FREDERICO, G. B. Misturas de tensoativos aniônicos e catiônicos. **Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)**, v. 1, p. 51-54, 1989.

RUBINGH, D. N.; HOLLAND, P. M. **Cationic surfactants**: physical chemistry. New York: [s. n.], 1990. (Surfactants Science Series, v. 37).

SATOSHI, T.; TSUJI, K. Analysis of cationic and amphoteric surfactants: III. Structural analysis of imidazolinium cationic surfactants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 4, p. 870-874, 1983.

SEGANFREDO, M. A. Agentes tensoativos e suas aplicações na indústria cosmética. **Cosmetic & Toiletries**, v. 6, p. 28-35 jul/ago. 1994.

SERVO DELDEN B. V. (Netherlands). M. Brock; M. Enneking; K. Kosswing. **Quaternized triethanolamine difatty acid esters**. US 5,705,663, 7 Dec. 1995, 6 Jan. 1998.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Tradução Juergen Hunrech Maar. São Paulo: Blücher : EDUSP, 1975.

SILVA, M. J. da; AUGUSTI, R.; DA SILVA, K. A.; ROBLES-DUTNHEFNER, P. Esterificação de ácidos graxos em fase líquida catalisada pelo heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ em sistemas homogêneos. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Graxos22.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2007.

SÓCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltda., 1997. 249 p.

STEPAN CHEMICAL COMPANY (United States). H. H. Kang; R. G. Peters; A. Heights. **Domestic laundry fabric softener**. US 3,915,867, 28 Oct. 1975, 5 July 1969.

STEPAN EUROPE (France). J. Contet; S. J. Moirans; S. C. Duprat; L. G Godefroy; P. Nivollet; D. Ray; Y. Storet; J. Vindret. **Quaternary ammonium surfactants derived from tertiary amines and fabric softeners containing quaternary ammonium surfactants**. US 5,637,743, 10 June 1997, Sept. 1988.

SURADKAR, Y. R.; BHAGWAT, S. S. CMC determination of a odd carbon chain surfactant ($C_{13}E_{20}$) mixed with other surfactants using a spectrophotometric technique. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 6, p. 2026-2031, 2006.

TAKANO, S.; TSUJI, K. Analysis of cationic and amphoteric surfactants:V. structural analysis of the amphoteric surfactants obtained by the reaction of 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl-2-imidazoline with sodium monochloroacetate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 10, p. 1807-1815, 1983.

TRIVEDI, B. C.; DIGIOIA, A. J.; MENARDI, P. J. Quaternization of imidazoline: unequivocal structure proof. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 754-756, 1981.

TULPAR, A.; DUCKER, W. A. Surfactant adsorption at solid-aqueous interfaces containing fixed charges: experiments revealing the role of surface charge density and surface charge regulation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 5, p. 1667-1676, 2003.

VERRAL, R. E.; MILIOTO, S.; ZANA, R. Ternary water-in-oil microemulsions consisting of cationic surfactants and aromatic solvents. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 13, p. 3939-3943, 1988.